

4160. Solfuro

Tra i principali solfuri presenti in natura, particolare menzione meritano alcuni minerali di importante uso come materie prime per l'estrazione di metalli: blenda (ZnS), galena (PbS), pirite (FeS_2), calcopirite ($Cu_2Fe_2S_4$) e cinabro (HgS). In natura esiste libero anche l'acido solfidrico, esso viene prodotto nei processi anaerobici di decomposizione del materiale organico e costituisce uno dei principali componenti volatili emessi nei processi vulcanici. Elevate concentrazioni di solfuri si possono trovare nelle acque di falda di zone vulcaniche, generalmente in associazione al ferro.

Accanto ai prodotti di scarto della lavorazione dei minerali per uso metallurgico, alcuni processi industriali costituiscono importanti sorgenti di solfuri (produzione di gas di città, del raion e desolforazione dei prodotti dell'industria petrolchimica). I reflui di diverse industrie (alimentari, carta, ecc.) sono, infine, fra le principali fonti di solfuri nelle acque naturali.

I solfuri possono formare composti ionici e non ionici. Normalmente i solfuri metallici formano composti a carattere covalente, dotati di una spiccata insolubilità in acqua; solo i solfuri dei metalli alcalini ed alcalino terrosi, composti a carattere ionico, sono solubili in acqua.

Nelle acque lacustri ossigenate non si riscontrano ioni solfuro, la loro presenza, determinata dalla riduzione dei solfati, si riscontra solo in condizioni anossiche nelle acque ipolimniche di laghi ad elevata trofia. In acque fluviali la presenza di solfuri può essere legata ad occasionali immissioni industriali o a situazioni di elevato carico organico in grado di rendere anossiche le acque.

1. Principio del metodo

Il metodo prevede l'ossidazione dello ione solfuro mediante una soluzione di iodio in presenza di acido cloridrico concentrato. L'eccesso di iodio viene titolato con una soluzione di tiosolfato di sodio.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del solfuro disciolto e del solfuro totale (disciolto+sospeso sotto forma di solfuro metallico) in acque sotterranee, superficiali (comprese le acque di mare), in scarichi domestici e industriali nell'intervallo di concentrazione 1-100 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Interferiscono sostanze riducenti che reagiscono con lo iodio come tiosolfati, solfiti e composti organici. L'interferenza può essere rimossa trattando il campione con una soluzione di acetato di zinco (1,5 mL/L di campione) e una soluzione di idrossido di sodio 6 M (1 mL/L di campione) a $pH > 9$. Si ottiene la precipitazione dei solfuri come ZnS , si filtra il precipitato su filtro in fibra di vetro, si recupera il precipitato con acqua e si porta al volume originario del campione. Si procede alla determinazione come descritto nel Paragrafo 7.1.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

All'atto del prelievo del campione occorre limitare al massimo il contatto con l'aria sia perché l'acido solfidrico è volatile sia perché esso può venire ossidato dall'ossigeno. I campioni destinati all'analisi del solfuro totale (che possono quindi contenere anche solidi sospesi) vanno stabilizzati con acetato di zinco (2 mL di soluzione 2 M per litro di campione) che causa la precipitazione di solfuro di zinco, mentre quelli relativi alla determinazione del solfuro disciolto devono essere analizzati entro tre minuti dal momento del prelievo.

5. Apparecchiature

5.1 Normale attrezzatura di laboratorio

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e l'acqua indicata nel seguito deve essere deionizzata e distillata.

6.1 Soluzione di acetato di zinco 2 M (220 g/L)

Sciogliere 220 g di acetato di zinco diidrato $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ in acqua e portare a volume in matraccio tarato da 1 litro.

6.2 Acido solforico concentrato (H_2SO_4 , $d=1,84$)

6.3 Soluzione di iodio 0,025 N

Sciogliere 20-25 g di ioduro di potassio (KI) in poca acqua e aggiungere 3,174 g di iodio (I_2). Dopo che lo iodio si è sciolto, diluire ad 1 litro e titolare con tiosolfato di sodio 0,025 N usando salda d'amido come indicatore.

6.4 Acido cloridrico concentrato (HCl, $d=1,19$)

6.5 Soluzione di tiosolfato di sodio 0,025 N

Sciogliere 6,205 g di tiosolfato di sodio pentaidrato ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) in acqua e diluire a 1 L. La soluzione può essere stabilizzata con 5 mL di cloroformio o 0,4 g di NaOH e quindi titolata con $KH(IO_3)_2$.

Per tale titolazione preparare una soluzione 0,0021 M di $KH(IO_3)_2$ pesando 0,8124 g del sale seccato a 110°C e sciogliendoli in 1 L di acqua; introdurre in un beaker 1-2 g di ioduro di potassio sciogliendoli in poca acqua; aggiungere alcune gocce di H_2SO_4 concentrato e 20 mL della soluzione di idrogenoiodato di potassio. Diluire a 200 mL e titolare lo iodio sviluppato con la soluzione di tiosolfato (6.5) fino ad ottenere un colore giallo paglierino. Aggiungere la salda d'amido e continuare a titolare fino a scomparsa del colore azzurro.

6.6 Salda d'amido

Preparare in un mortaio una emulsione di salda solubile (5-6 g) con poca acqua e travasare il tutto in un litro di acqua bollente. Dopo qualche minuto di ebollizione, lasciare a riposo tutta una notte e quindi utilizzare il liquido limpido sovrastante, al quale come antifermantativo possono aggiungersi 1,25 g di acido salicilico o poche gocce di toluene.

6.7 Soluzione di cloruro di alluminio (694 g/L)

Sciogliere 694 g di cloruro di alluminio esaidrato ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) (contenuto in recipiente sigillato, poiché il prodotto è molto igroscopico) in 1 L di acqua.

6.8 Soluzione di idrossido di sodio 6 M

Sciogliere 24 g di idrossido di sodio (NaOH) in pasticche in acqua e diluire a 100 mL.

7. Procedimento

7.1 Determinazione del solfuro totale

Porre in una beuta da 500 mL un eccesso noto di iodio (1,00 mL di soluzione di iodio 0,025 N è equivalente a 0,400 mg di solfuro), e aggiungere, se necessario, acqua fino ad ottenere un volume di circa 20 mL.

Acidificare con 1 mL di acido cloridrico concentrato (6.4), tappare ed agitare; aggiungere 200 mL di campione. Se il colore dello iodio scompare aggiungere altro iodio. L'eccesso di iodio è retrotitolato con tiosolfato 0,025 N (6.5) usando salda d'amido come indicatore. Al fine di ottenere una maggiore accuratezza, specie per piccole concentrazioni in solfuro, è opportuno fare una prova in bianco sui reagenti.

7.2 Determinazione del solfuro disciolto

Prima di procedere come descritto nel paragrafo precedente separare per sedimentazione i solfuri sospesi facendoli flocculare per aggiunta di cloruro di alluminio e idrossido di sodio. Riempire pertanto con il campione una bottiglia da un litro, aggiungere 2 mL di soluzione di cloruro di alluminio (6.7), 2 mL di soluzione di idrossido di sodio (6.8) e tappare in modo che non rimangano bolle di aria. Le quantità dei reagenti possono essere variate in base all'esperienza ma il loro rapporto deve rimanere costante.

Agitare vigorosamente per almeno un minuto al fine di realizzare una flocculazione completa. Lasciare poi sedimentare fino a che il liquido sovrastante è ragionevolmente chiaro (in genere bastano 15 minuti); sifonare un volume opportuno di tale liquido che viene analizzato come precedentemente descritto (7.1).

7.3 Determinazione dell'acido solfidrico non ionizzato

Dalla determinazione del solfuro disciolto, noto il pH del campione originale, si può risalire facilmente alla concentrazione dell'acido solfidrico non ionizzato. La seguente tabella consente di ottenere rapidamente questa concentrazione, moltiplicando quella del solfuro disciolto per un fattore opportuno (la temperatura deve essere intorno ai 25°C):

pH	Fattore	pH	Fattore	pH	Fattore
5,0	0,99	6,8	0,55	7,7	0,13
5,4	0,97	6,9	0,49	7,8	0,11
5,8	0,92	7,0	0,44	7,9	0,089
6,0	0,89	7,1	0,38	8,0	0,072
6,2	0,83	7,2	0,33	8,2	0,046
6,4	0,76	7,3	0,28	8,4	0,030
6,5	0,71	7,4	0,24	8,8	0,012
6,6	0,66	7,5	0,20	9,2	0,0049
6,7	0,61	7,6	0,16	9,6	0,0019

8. Calcoli

Per calcolare la concentrazione del solfuro totale o del solfuro disciolto utilizzare la seguente formula:

$$S^{2-}(\text{mg/L}) = \frac{(a \cdot N_i - b \cdot N_r) \cdot 16 \cdot 1000}{V}$$

dove:

- a = volume (mL) di soluzione di iodio impiegato nella titolazione;
- b = volume (mL) di soluzione di tiosolfato impiegato nella titolazione;
- N_i = normalità della soluzione di iodio;
- N_r = normalità della soluzione di tiosolfato;
- V = volume (mL) di campione prelevato;
- 16 = peso equivalente del solfuro.

9. Qualità del dato

Determinazioni effettuate (n=7) da un singolo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 10 mg/L di solfuro hanno fornito una precisione, espressa come scarto tipo, pari a 0,1 mg/L.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA).

IRSA (1986): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 495-497.