

5180. Tensioattivi non ionici

Introduzione

I tensioattivi non ionici sono costituenti fondamentali dei formulati impiegati nella detergenza domestica ed industriale. La loro presenza in acque superficiali e sotterranee è sempre indice di inquinamento antropico.

Con il termine di tensioattivi non ionici si intende l'insieme delle molecole organiche caratterizzate dalla presenza di una componente idrofobica (catena idrocarburica lineare o ramificata) e di una idrofila non carica (gruppo etossilato etero, estereo o ammidico).

1. Principio del metodo

I tensioattivi non ionici formano con il reattivo di Dragendorff ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2$ in acido acetico glaciale) un precipitato nel quale il rapporto di combinazione Bi-tensioattivo è circa 1:1. Il precipitato viene disciolto e il bismuto presente viene titolato per via potenziometrica con pirroli-dinditiocarbammato di sodio (NaPDC) che lo complessa nel rapporto 3:1 (3 NaPDC:1 Bi).

2. Campo di applicazione

Questo metodo permette la determinazione dei tensioattivi non ionici etossilati (BIAS)* contenuti da 6 a 30 gruppi ossietilenici, in acque di scarico e naturali nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,05 mg/L e 0,50 mg/L.

L'estensione del campo di applicazione del metodo alle basse concentrazioni (0,01-0,05 mg/L) è possibile pur comportando una diminuzione della precisione del metodo stesso.

3. Interferenze e cause di errore

Nelle condizioni del metodo i tensioattivi cationici interferiscono positivamente poichè danno luogo alla formazione di un precipitato con lo iodobismutato di bario. Il ricorso a saggi di ricerca qualitativa (es. blu di disulfine) non è sempre sufficiente ad accertare la loro presenza in campioni ambientali in quanto la contemporanea presenza di tensioattivi anionici può mascherarli.

L'interferenza di tensioattivi anionici è stata verificata in campioni di effluenti da impianti di trattamento biologico caratterizzati da concentrazioni elevate (≥ 1 mg/L) di tensioattivi anionici.

Sulla base delle considerazioni esposte, è assolutamente indispensabile nel caso di campioni di acqua di scarico procedere alla purificazione dell'estratto su resina cationica. In questi stessi campioni anche il passaggio su resina anionica diventa importante qualora siano presenti in quantità apprezzabili interferenze anioniche.

In campioni di acque superficiali a concentrazioni di BIAS comprese tra 0,01 mg/L e 0,05 mg/L, la variazione di BIAS ottenuta dopo passaggio su resine è paragonabile allo scarto tipo dei valori stessi. Nel contempo le procedure di purificazione rendono il metodo più laborioso e possono determinare una diminuzione della qualità del dato. In questo caso è opzionale procedere alla purificazione dell'estratto.

* Sostanze attive allo iodio-bismutato

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".

Il campione deve essere stabilizzato con l'1% (v/v) di formaldeide al 37% e conservato a 4°C allo scopo di ridurre al minimo l'attività batterica. L'analisi deve essere condotta preferibilmente entro le 24 ore successive al prelievo.

5. Apparecchiature

5.1 Normale vetreria di laboratorio

5.2 Apparecchio di estrazione (sublatore) in vetro da 1000 mL (Fig. 1).

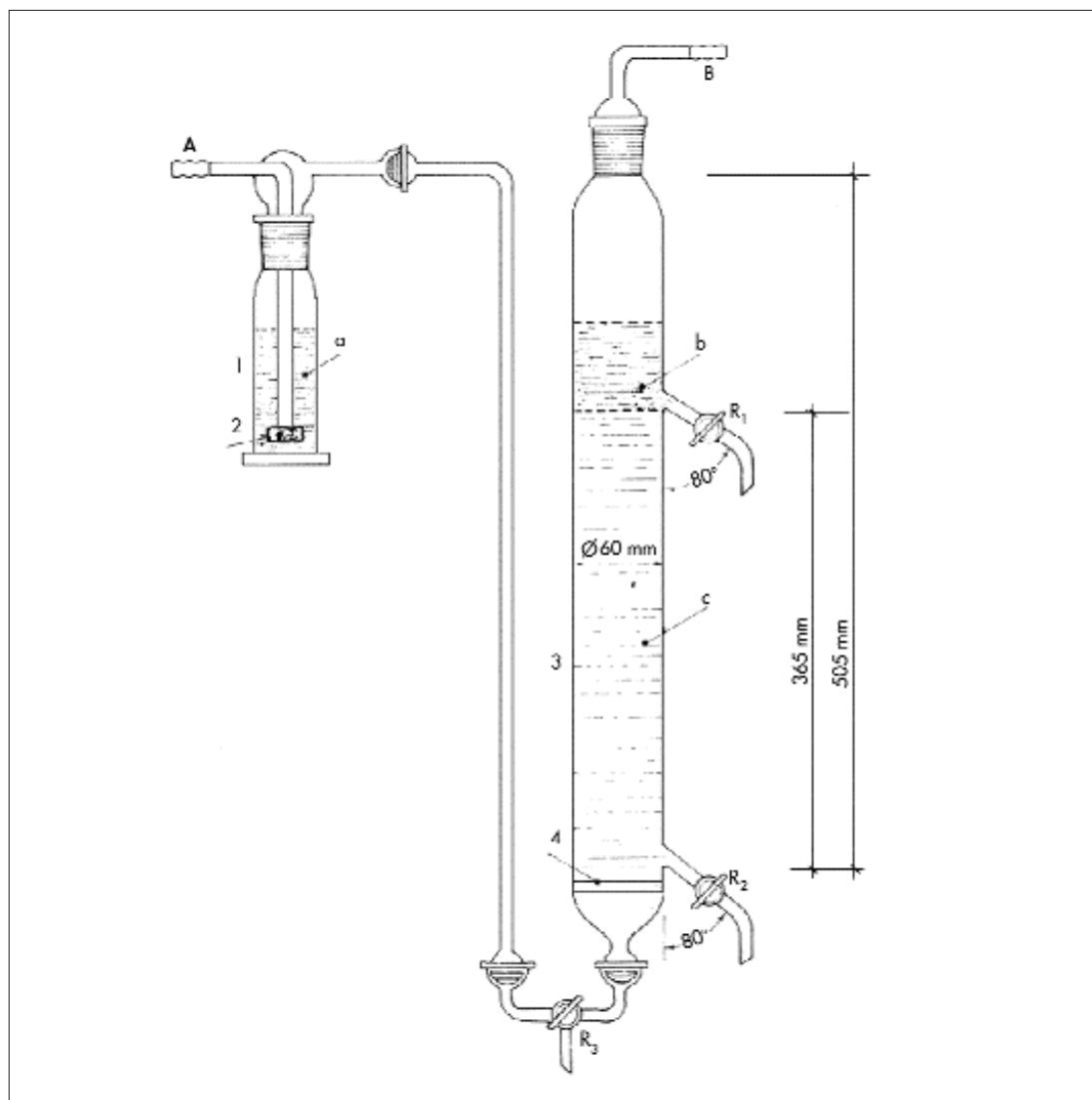


Figura 1: Apparecchio di estrazione per tensioattivi (1: Bottiglia di lavaggio; 2: Setto poroso; 3: Colonna di strip-paggio; 4: Setto di vetro sinterizzato; a e b: Acetato di etile; c: campione in esame (soluzione acquosa); A: Ingresso azoto; B: Uscita azoto; R: Rubinetti).

5.3 *Colonne a scambio ionico in vetro* (d=10 mm; h=150 mm), provviste di setto poroso in vetro sinterizzato, rubinetto di teflon nella parte inferiore, serbatoio (capacità 80 mL) e tappo smerigliato nella parte superiore.

5.4 *Buretta da 25 mL graduata* in 0,05 mL.

5.5 *Buretta da 5 mL graduata* in 0,01 mL.

5.6 *Crogiolo filtrante in vetro*, diametro 47 mm, porosità 3÷15 µm.

5.7 *Titolatore potenziometrico* con sensibilità di 1 mV, munito di elettrodi di platino e di calomelano.

5.8 *Agitatore elettrico* regolabile ad alta velocità.

Nota 1: *in alternativa a 5.4 e 5.5 si può utilizzare un dosatore automatico. In alternativa a 5.4, 5.5, 5.7 e 5.8 si può utilizzare un titolatore automatico.*

Nota 2: *tutta la vetreria deve essere scrupolosamente pulita ed accuratamente risciacquata con acqua distillata e deionizzata. Metanolo ed acetato di etile possono essere impiegati per lavare vetreria e sublatori tra un'analisi e l'altra. Per evitare più lunghe e laboriose operazioni di pulizia è consigliabile disporre di sublatori, colonne a scambio ionico e, in generale, di vetreria dedicata ai diversi tipi di campioni da analizzare (bianco, acqua di scarico, acqua superficiale).*

6. Reattivi

Tutte le soluzioni devono essere preparate impiegando acqua distillata o deionizzata.

6.1 *Idrogeno carbonato di sodio*

6.2 *Cloruro di sodio*

6.3 *Acetato di etile*

6.4 *Metanolo*

6.5 *Soluzione metanolica di porpora bromocresolo (1 g/L)*

6.6 *Soluzione acquosa di acido cloridrico (d=1,19) all'1% (v/v)*

6.7 *Soluzione A*

Sciogliere 1,7 g di nitrato basico di bismuto [$4\text{BiNO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$] in 20 mL di acido acetico glaciale e portare a 100 mL con acqua. Sciogliere 65 g di ioduro di potassio in 200 mL di acqua e travasarli, unitamente alla prima soluzione, in un matraccio tarato da 1000 mL. Aggiungere 200 mL di acido acetico glaciale e portare a volume con acqua. Preparare questo reattivo settimanalmente e conservarlo in bottiglia di vetro scuro.

6.8 *Soluzione B*

Introdurre 290 g di cloruro di bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in un matraccio tarato da 1000 mL, sciogliere con acqua e portare a volume.

6.9 *Reattivo di precipitazione* formato da due volumi di soluzione A e un volume di soluzione B.

6.10 *Acido acetico glaciale*6.11 *Soluzione di tartrato di ammonio*

Introdurre 20 g di tartrato di ammonio in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

6.12 *Soluzione di ammoniaca al 16%*6.13 *Soluzione tampone*

Porre 40 g di idrossido di sodio in un matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 500 mL di acqua fino a completa dissoluzione, 120 mL di acido acetico glaciale e, dopo raffreddamento, portare a volume con acqua.

6.14 *Alcool amilico*6.15 *Soluzione 0,0005 N di NaPDC*

Porre 103 mg di NaPDC e 0,5 g di idrogeno carbonato di sodio, 10 mL di alcool amilico in un matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua. Controllare il fattore (f) della soluzione settimanalmente utilizzando la soluzione di solfato di rame 0,0005 N.

6.16 *Soluzione acquosa di acido solforico 1 M*6.17 *Soluzione 0,0005 N di solfato di rame*

Pesare 1,249 g di solfato di rame ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), aggiungere 50 mL di acido solforico 1 M e portare a volume in un matraccio tarato da 1000 mL con acqua. Travasare 50 mL di questa soluzione in un matraccio tarato da 1000 mL, aggiungere 10 mL di acido solforico 1 M e portare a volume con acqua.

6.18 *Resina a scambio cationico (Amberlite IR-120 Plus o equivalente).*6.19 *Resina a scambio anionico (Amberlite IRA-910 o equivalente).*6.20 *Soluzione metanolica di HCl 0,1 M*6.21 *Soluzione metanolica di NaOH 0,1 M***7. Procedimento**7.1 *Estrazione dei tensioattivi*

Effettuare l'estrazione su un'aliquota di campione contenente da 0,05 mg/L a 0,5 mg/L di tensioattivo non ionico etossilato espresso come BIAS, utilizzando il sublattore (5.2) descritto in Fig. 1.

Qualora il contenuto di solidi sospesi nel campione da sottoporre a sublazione sia tale da compromettere un efficiente funzionamento (attraverso l'occlusione dei pori del setto del sublattore) o da richiedere una successiva laboriosa operazione di pulizia del sublattore, si consiglia la preventiva rimozione dei solidi sospesi mediante filtrazione sotto vuoto su filtri (0,80 μm) in fibra di vetro prelavati con metanolo. I tensioattivi adsorbiti sul materiale sospeso vengono recuperati lavando il filtro stesso con 10 mL di metanolo, che si aggiungono all'acqua filtrata.

Aggiungere ad un litro di campione, o a un volume inferiore portato ad un litro con acqua, 100 g di cloruro di sodio e 5 g di idrogeno carbonato di sodio. Trasferire quindi il campio-

ne nel sublatore aggiustandone eventualmente il volume con acqua fino al livello del rubinetto superiore di scarico R₁.

Introdurre successivamente 100 mL di acetato di etile e procedere alla sublazione con un flusso di azoto fatto preliminarmente passare in una bottiglia di lavaggio contenente acetato di etile. Regolare il flusso dell'azoto ad una portata di 30-40 L/h, innalzando gradualmente il flusso fino a raggiungere il massimo consentito dalla condizione di non turbolenza all'interfaccia tra i due fluidi. Protrarre la sublazione per dieci minuti.

Lasciar separare le due fasi e recuperare quindi la fase organica da R₁ trasferendola in un imbuto separatore da 250 mL. Ripetere l'estrazione con 100 mL di acetato di etile operando come precedentemente indicato e trasferire la fase organica nello stesso imbuto separatore da 250 mL.

Se durante il processo di estrazione la fase organica diminuisce di oltre il 20%, l'operazione deve essere ripetuta. Lavare con una spruzzetta adibita allo scopo la parte superiore del sublatore con 25 mL di acetato di etile ed unirli alle frazioni precedentemente raccolte. Dopo aver scaricato la fase acquosa che nel frattempo si è separata, porre la fase organica in un pallone da 250 mL ed evaporarla mediante evaporatore rotante (T=35°C).

7.2 Preparazione del bianco

Riempire un secondo sublatore riservato al bianco fino al livello del rubinetto superiore con acqua deionizzata preventivamente addizionata di NaCl e NaHCO₃ in quantità pari a quelle usate per il campione. Procedere alla sublazione secondo le modalità già indicate per il campione. Sottoporre il residuo ottenuto dalla rotoevaporazione a tutte le fasi previste dalla procedura per l'analisi del campione.

7.3 Eliminazione dei tensioattivi cationici e anionici

7.3.1 Utilizzare le colonne a scambio ionico (5.3). Sono necessarie due colonne per ciascuna apparecchiatura di estrazione. Per preparare la colonna di scambio cationico trasferire circa 7 g di resina cationica forte (6.18) in 50 mL di metanolo e versare la sospensione in colonna in modo da trasferirvi quantitativamente la resina. Far defluire il solvente senza far andare a secco la resina, quindi attivarla attraverso la percolazione di 20 mL di una soluzione metanolica di HCl (6.20) e successivo lavaggio con metanolo, fino a pH neutro (verificato con cartina indicatore universale).

Per preparare la colonna di scambio anionico, utilizzare la resina a scambio anionico forte (6.19), seguendo le indicazioni sopra riportate per la colonna a scambio cationico. Attivare la colonna con 20 mL di soluzione metanolica di NaOH (6.21) e successivo lavaggio con metanolo fino a pH neutro. Mantenere sempre le colonne in metanolo.

7.3.2 Purificazione dell'estratto. Far scorrere sulle pareti interne del pallone 20 mL di metanolo e favorire la ridissoluzione del residuo sul fondo del pallone mediante vigorosa agitazione manuale o su piano oscillante, o immersione in bagno ad ultrasuoni per dieci minuti. Percolare il residuo goccia a goccia dapprima sulla resina cationica e poi su quella anionica. Lavare quindi le due colonne con 60 mL di metanolo preventivamente utilizzati per il risciacquo del pallone contenente l'estratto ed unire la soluzione di lavaggio a quella del campione.

Si consiglia di riservare una colonna cationica ed una anionica esclusivamente alla purificazione del bianco. Rigenerare le colonne dopo ogni uso seguendo le modalità espote in (7.3.1).

7.4 Precipitazione e filtrazione

Tirare a secco in evaporatore rotante (T=40°C) la soluzione metanolica contenente l'estratto dopo averla raccolta in un pallone da 250 mL. Riprendere il residuo con 5 mL di metanolo secondo le modalità espote in 7.3.2. Versare la soluzione in un beaker, lavare il pallone con 40 mL di acqua e trasferire l'acqua di lavaggio nel beaker.

Acidificare con 0,5 mL di HCl all'1% (6.6) ed agitare con agitatore magnetico. Aggiungere gradualmente 30 mL della soluzione precipitante (6.9) preparata di fresco miscelando 20 mL di soluzione A (6.7) con 10 mL di soluzione B (6.8). Prolungare l'agitazione per dieci minuti e poi lasciare decantare il precipitato formatosi per altri dieci minuti.

Per la filtrazione del precipitato utilizzare un crogiolo filtrante sul cui setto è posto un filtro in fibra di vetro (Whatman GF-F, porosità 0,8 μm) dello stesso diametro. Porre il crogiolo su una beuta da vuoto da 500 mL collegata alla linea da vuoto. Bagnare preventivamente il filtro con pochi millilitri di acido acetico glaciale e premerlo lungo i bordi con una bacchetta di vetro per farlo aderire al setto del crogiolo filtrante. Versare quindi la soluzione contenente il precipitato al centro del filtro, con regolarità, in modo che non possa aggirare il filtro passando direttamente sul setto sottostante.

Una volta filtrata tutta la soluzione, lavare il precipitato con cinque aliquote da 30 mL di acido acetico glaciale, ciascuna delle quali viene utilizzata preventivamente per sciacquare accuratamente il beaker di precipitazione ed è poi fatta percolare sul filtro secondo le modalità precedentemente espote. Staccare, con l'ausilio di una pinzetta, il filtro dalla superficie del setto e porlo in un beaker da 250 mL.

Lavare il crogiolo filtrante, sul quale può comunque essersi depositato un poco di precipitato, con 20 mL di soluzione calda (80°C) di tartrato ammonico (6.11), che viene fatta percolare attraverso il setto e raccolta nel beaker contenente il filtro. Aggiungere nel beaker, sotto agitazione, altri 20 mL di soluzione calda di tartrato ammonico per sciogliere completamente il precipitato (si ha la completa decolorazione del filtro).

Spostare il filtro con una bacchetta di vetro facendolo aderire alla parete laterale del beaker e lavarlo abbondantemente con acqua usando una spruzzetta, portando il volume finale della soluzione a 200 mL.

7.5 *Titolazione potenziometrica finale del bismuto*

Aggiungere alla soluzione poche gocce di porpora bromocresolo (6.5) e, sotto agitazione, una soluzione di NH_3 al 16% (6.12) fino al viraggio dell'indicatore dal giallo al porpora. Aggiungere quindi 10 mL di soluzione tampone (6.13) e procedere alla titolazione sotto agitazione con NAPDC 0,0005 N (6.15), facendo attenzione che la punta della buretta contenente il titolante risulti immersa nella soluzione da titolare.

È necessario aspettare che il potenziale si stabilizzi prima di iniziare la titolazione. Se non si dispone di un sistema automatico di erogazione del titolante, aprire il rubinetto della buretta molto lentamente e regolare il flusso a un valore costante (20-50 $\mu\text{L}/\text{min}$ per BIAS intorno a 50 $\mu\text{g}/\text{L}$). Campionare il potenziale a tempi regolari, infittendo la frequenza di misura quando il potenziale comincia a variare più velocemente (prossimità del punto equivalente). Il punto equivalente viene determinato in maniera soddisfacente attraverso il diagramma dei rapporti incrementali (DV/Dv) in funzione del volume di titolante (v).

Dispositivi costituiti da un sistema automatico di erogazione del titolante, titolatore potenziometrico e gestione dati automatizzato possono ridurre notevolmente i tempi di analisi nonché aumentare la qualità delle stesse.

Allo scopo di ridurre la deriva di potenziale durante le titolazioni risulta di fondamentale importanza una frequente pulizia dell'elettrodo di platino. Tale pulizia va effettuata con apposita carta smeriglio.

8. Calcoli

Per calcolare i tensioattivi non ionici etossilati, espressi come BIAS, utilizzare la seguente relazione:

$$C = \frac{(a-b) \cdot F \cdot f}{v}$$

dove:

C = concentrazione (mg/L) di tensioattivi non ionici etossilati (BIAS);

a = volume (mL) di soluzione di NaPDC 0,0005 N utilizzati per la titolazione del campione;

b = volume (mL) di soluzione di NaPDC 0,0005 N utilizzati per la titolazione del bianco;

F = fattore di conversione specifico per ogni tensioattivo non ionico etossilato (54 per NP-10EO);

f = fattore di correzione del titolo della soluzione di NaPDC (6.15);

v = volume (mL) di campione.

9. Qualità del dato

Per quanto concerne la precisione, analisi effettuate da sei laboratori su 5 repliche di campioni reali aventi concentrazioni comprese nel campo di applicazione del metodo (0,05-0,5 mg/L) hanno fatto registrare valori del coefficiente di variazione, $CV(\%) = (\text{scarto tipo/valore medio}) \cdot 100$, compresi tra il 10% e il 20%. Per concentrazioni di BIAS inferiori a 0,05 mg/L, valori del coefficiente di variazione compresi tra il 25% e il 35% si possono ritenere soddisfacenti.

Per quanto riguarda l'accuratezza, determinazioni eseguite su soluzioni sintetiche a basso contenuto di BIAS (0,05 mg/L) hanno evidenziato una sovrastima dei tensioattivi non ionici del 10-20%. Per concentrazioni superiori a 0,1 mg/L, lo scostamento dal valore vero è risultato del 5%.

Risultati ottenuti analizzando campioni di acqua di scarico (influenti ed effluenti di impianti di depurazione) nonché quelli riportati in letteratura evidenziano un'accuratezza inferiore a quella trovata per campioni sintetici.

BIBLIOGRAFIA

ARPINO A., CALATRONI C. & IACINI G. (1974): "La microdeterminazione dei tensioattivi non ionici etossilati", *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, **51**, 140-145.

BROWN D., DE HENAU H., GARRIGAN J.T., GERIKE P., HOLT M., KECK E., KUNKEL E., MATTHIJS F., WATERS J. & WATKINSON R.J. (1986): "Removal of Nonionics in a Sewage Treatment Plant", *Tenside Detergents*, **23**, (4), 190-195.

BROWN D., DE HENAU H., GARRIGAN J.T., GERIKE P., HOLT M., KECK E., KUNKEL E., MATTHIJS F., WATERS J. & WATKINSON R.J. (1987): "Removal of Nonionics in a Sewage Treatment Plant II", *Tenside Detergents*, **24**, (1), 14-19.

CAPRI S., ZANETTE S., MARCOMINI A. & PATROLECCO L. (1996): "Determinazione di tensioattivi non ionici nelle acque", *Notiziario dei Metodi Analitici IRSA*, marzo 1996, 14-23.

ISO (1984): "Determination of non ionic surfactants", ISO 7875/2.

O.C.D.E. (1976): "Methode proposee pour la determination de la biodegradabilite des agents de surface utilises dans le detergents synthetiques", Direction de l'environnement, Paris.

WATERS J., GARRIGAN J.T. & PAULSON M. (1986): "Investigation into the scope and limitations of the bismuth active substances procedure (Wickbold) for the determination of nonionic surfactant in environmental samples", *Wat. Res.*, **20**, (2), 247-253.

WICKBOLD R. (1972): "Zur Bestimmung nichtionischer Tenside Fluss und Abwasser", *Tenside Detergents*, **9**, 173-177.