

## 4030. Azoto ammoniacale

Nel seguito vengono descritti quattro metodi per la determinazione dell'azoto ammoniacale nelle acque:

- metodo A1 - Determinazione spettrofotometrica all'indofenolo;
- metodo A2 - Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler;
- metodo B - Determinazione potenziometrica;
- metodo C - Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler o titrimetrica con acido solforico, previa distillazione.

La scelta del metodo più indicato dipende dalle concentrazioni attese e dalla presenza di eventuali sostanze interferenti. In generale, i metodi A1 e B si applicano ad acque superficiali e sotterranee, mentre per le acque di scarico è consigliabile utilizzare il metodo A2.

Nel caso in cui si sospetti la presenza di sostanze interferenti è necessario ricorrere ad una preliminare distillazione del campione (metodo C).

### METODO A1 - Determinazione spettrofotometrica all'indofenolo

#### 1. Principio del metodo

L'ammoniaca per reazione con salicilato sodico e cloro forma un derivato dell'indofenolo, il quale, in ambiente nettamente alcalino ed in presenza di nitroprussiato sodico che agisce da catalizzatore, assume una colorazione verde-blu, misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 690 nm. L'aumento delle concentrazioni dei reagenti può determinare la reazione di composti organici azotati labili ed una diminuzione dei tempi di reazione. La reazione che porta alla formazione dell'indofenolo è caratterizzata da un meccanismo complesso; probabilmente si forma una cloroimide chinonica in uno step intermedio.

#### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque naturali, dolci, salmastre o marine e alle acque sotterranee. L'intervallo di concentrazione utile è compreso tra 0,05 e 2,00 mg/L di  $\text{NH}_4^+$ , utilizzando celle di 1 cm di cammino ottico. Il campo può essere esteso a concentrazioni superiori a 2 mg/L previa diluizione del campione.

Nel caso di concentrazioni molto basse si possono impiegare celle di cammino ottico superiore. A titolo esemplificativo, per celle da 4 cm l'intervallo di concentrazione utile è compreso tra 0,01 e 0,2 mg/L.

#### 3. Interferenze e cause di errore

Sali di rame, zinco e ferro interferiscono se i rispettivi ioni sono presenti in concentrazione 100 volte superiore a quella dell'ammoniaca. Lo ione mercurio dà interferenza negativa in quanto viene complessato dall'ammoniaca.

La complessazione degli ioni calcio e magnesio mediante aggiunta della soluzione di citrato

di sodio (6.4) elimina l'interferenza prodotta dalla precipitazione di questi ioni al pH nettamente alcalino richiesto dal metodo.

Non interferiscono i comuni sali di sodio, potassio e bario (ad esempio: cloruro di sodio, solfato di sodio, nitrato di potassio, cloruro di bario).

I bromuri danno interferenza a concentrazione superiore a 150 mg/L (espresso come KBr). L'urea non interferisce fino ad una concentrazione di 1 g/L. Fino alle concentrazioni indicate tra parentesi, le seguenti sostanze danno interferenza trascurabile: morfolina (10 mg/L), cicloesilammina (80 mg/L), idrazina (40 mg/L), n-ottadecilammina (8 mg/L).

Idrossilammina, o-amminofenolo, m-fenilendiammina danno interferenze trascurabili. Le ammine alifatiche invece interferiscono se presenti in quantità 100 volte superiore a quella dell'ammoniaca.

L'eventuale eccesso di acidità dell'acqua in esame si elimina con la preventiva neutralizzazione del campione.

La torbidità, il colore e l'idrogeno solforato possono interferire; tali interferenze si eliminano o per semplice diluizione oppure mediante distillazione.

Altre eventuali interferenze possono essere eliminate ugualmente mediante diluizione o distillazione.

In campioni ricchi di CO<sub>2</sub> (es.: acque gasate naturali) si possono avere difficoltà nell'ottenere un pH nettamente alcalino come richiesto dal metodo. In questi casi è necessario controllare il pH del campione dopo aggiunta dei reattivi, portando eventualmente una nuova aliquota di campione a neutralità con idrossido di sodio prima di procedere all'esecuzione del metodo. Poiché l'idrossido di sodio può contenere ammoniaca come impurezza, il controllo dell'eventuale contaminazione può essere eseguito aggiungendo gli stessi volumi di soluzione di idrossido di sodio alle soluzioni di taratura e al bianco dei reattivi.

#### 4. Campionamento e conservazione del campione

Il campione di acqua deve essere prelevato in bottiglie di vetro conformemente a quanto disposto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, il campione deve essere conservato alla temperatura di 4°C ed analizzato possibilmente entro le 24 ore, oppure congelato a -20°C. In alternativa, il campione, filtrato su filtri da 0,45 µm, deve essere mantenuto ad un pH inferiore a 2, mediante aggiunta di acidi sufficientemente concentrati in modo da non diluire significativamente il campione, e conservato ad una temperatura di 4°C. In questo caso il campione deve essere neutralizzato con idrossido di sodio prima dell'analisi. Poiché l'acido e l'idrossido utilizzati possono contenere ammoniaca come impurezza, è opportuno evitare la loro aggiunta, se non strettamente necessario, nel caso di determinazioni di ammoniaca in tracce. In questo caso assicurarsi che i prodotti utilizzati siano di caratteristiche tali da minimizzare i rischi di contaminazione.

Il controllo dell'eventuale contaminazione dovuta all'aggiunta dei suddetti reattivi può essere eseguito misurando l'assorbanza di un bianco preparato con le stesse aggiunte di acido o di idrossido di sodio effettuate sul campione.

#### 5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro*, munito di celle aventi cammino ottico di 1 cm o superiore.

5.2 *Vetreria normale di laboratorio*

Lavare accuratamente tutta la vetreria con acqua ultrapura e, periodicamente (ogni 2-3 mesi), eseguire un lavaggio con acido solforico concentrato seguito da un risciacquo con acqua deionizzata. Evitare contaminazioni da parte dell'ambiente.

## 6. Reattivi

### 6.1 Acqua deionizzata ultrapura

### 6.2 Soluzione di nitroprussiato di sodio e salicilato di sodio

Sciogliere 0,5 g di pentacianonitrosilferrato (III) di sodio diidrato [ $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] (nitroprussiato di sodio) e 42,5 g di sodio salicilato in 250 mL di acqua (6.1).

La soluzione va conservata in bottiglia di vetro scuro ed è stabile per due settimane.

### 6.3 Soluzione di dicloroisocianurato di sodio (5,8 g/L)

Sciogliere 0,116 g di dicloroisocianurato di sodio in 20 mL di acqua. La soluzione va preparata di fresco al momento dell'analisi.

### 6.4 Soluzione alcalina di citrato di sodio (200 g/L)

Sciogliere in acqua 100 g di citrato trisodico diidrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e 10 g di idrossido di sodio (NaOH) e diluire a 500 mL con acqua. Conservare in bottiglia di plastica. La soluzione è stabile per sei mesi.

### 6.5 Soluzione ossidante

Mescolare 80 mL di soluzione alcalina di citrato di sodio (6.4) e 20 mL di soluzione di dicloroisocianurato di sodio (6.3). La soluzione va preparata al momento dell'uso.

### 6.6 Soluzione di idrossido di sodio 0,1 M

Sciogliere in acqua 4 g di idrossido di sodio (NaOH) e diluire a 1 litro con acqua. Conservare in bottiglia di plastica.

### 6.7 Soluzioni di riferimento di cloruro di ammonio

#### 6.7.1 Soluzione concentrata (1 mL=0,5 mg $\text{NH}_4^+$ )

Pesare, con l'approssimazione di 1 mg, 1,483 g di cloruro di ammonio anidro ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), essiccato per 2 ore a  $100^\circ\text{C}$ ; sciogliere in acqua e diluire a 1 litro con acqua in matraccio tarato.

#### 6.7.2 Soluzione diluita (1 mL=0,005 mg $\text{NH}_4^+$ )

Introdurre 10 mL della soluzione concentrata (6.7.1) in un matraccio tarato da 1 litro e diluire a volume con acqua.

## 7. Procedimento

### 7.1. Taratura

Costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di lavoro scelte nel campo di indagine analitico, preparate trasferendo, avendo cura di evitare il contatto con l'atmosfera del laboratorio, volumi opportuni di soluzione diluita di cloruro di ammonio (6.7.2) in matracci tarati da 100 mL e portando a volume con acqua. Trasferire, con pipetta tarata, 50 mL di queste soluzioni in beute con tappo a vite ed aggiungere nell'ordine (*operare sotto cappa*), agitando dopo ogni aggiunta, 2 mL di soluzione di nitroprussiato e salicilato di sodio (6.2) e 2 mL di soluzione ossidante (6.5). Lasciare ciascun campione a riposo per almeno 4 ore a  $20\text{-}22^\circ\text{C}$  e misurare allo spettrofotometro entro le 24 ore le assorbanze delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 690 nm.

## 7.2 Dosaggio del campione

In una beuta da 100 mL introdurre 50 mL di campione, oppure una aliquota minore, eventualmente neutralizzata con NaOH 0,1 M (6.6) e diluita a 50 mL con acqua, e procedere come descritto per le soluzioni di taratura.

## 8. Calcoli

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni (mg/L) in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco dei reattivi, in ordinata. I valori di assorbanza dei bianchi sono solitamente compresi tra 0,010 e 0,035 per le celle da 4 cm e tra 0,002 e 0,010 per quelle da 1 cm. La regressione può essere considerata accettabile se la deviazione standard della retta stimata è inferiore al 10%. Calcolare quindi la concentrazione di  $\text{NH}_4^+$  nel campione utilizzando l'equazione ottenuta, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

## 9. Qualità del dato

Per valutare le caratteristiche di precisione e accuratezza sono state effettuate misure su soluzioni di  $\text{N-NH}_4^+$  in acqua deionizzata (2-3 litri), opportunamente stabilizzate, preparate secondo la metodologia delle carte di controllo. Dati acquisiti su periodi lunghi di esercizio della carta (2-3 mesi) hanno consentito di calcolare i valori medi e le ripetibilità, espresse come coefficiente di variazione (CV) = (scarto tipo/valore medio)·100, riportati in tabella.

concentrazione (mg/L)	CV (%)
0,046	8,2
0,177	2,1
0,32	3,4
0,475	2,0
0,94	2,4
1,055	1,5

L'accuratezza del metodo è dell'ordine del  $\pm 10 \div 15\%$ .

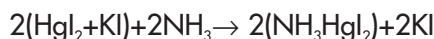
**Nota:** si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti su materiali di riferimento certificati, prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Caratterizzato il materiale di riferimento non certificato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, è possibile verificare gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

## METODO A2 – Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler

### 1. Principio del metodo

L'ammoniaca, (libera o idrolizzata) presente in un'acqua, reagisce con una soluzione alcalina di iodo-mercurato di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato secondo la reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm.

## 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile nell'intervallo 0,4–4 mg/L.

## 3. Interferenze e cause di errore

Il calcio, il magnesio, il ferro e i solfuri possono provocare un intorbidimento in presenza del reattivo di Nessler; pertanto è opportuno precipitarli preventivamente aggiungendo al campione in esame del solfato di zinco ed una base.

La presenza del flocculante  $Zn(OH)_2$  è particolarmente utile nel caso di acque torbide o colorate per la rimozione delle sostanze in sospensione e delle sostanze colorate.

Inoltre, affinché gli ioni calcio e magnesio rimasti in soluzione non precipitino in presenza del reattivo di Nessler alcalino, si aggiunge al campione in esame una soluzione stabilizzante di EDTA o di sale di Seignette.

Ammine alifatiche e aromatiche, cloroammine, chetoni, aldeidi, alcool possono produrre una colorazione anormale (giallastra o verdastra) o un intorbidimento dopo l'aggiunta del reattivo di Nessler. Tali interferenze sono difficilmente trattabili, in quanto non si conosce alcun procedimento specifico per la loro rimozione totale; tuttavia, se dovessero manifestarsi, si consiglia di ricorrere alla distillazione del campione.

Alcune sostanze volatili interferenti, come la formaldeide, possono essere rimosse mediante ebollizione a basso pH prima dell'aggiunta del reattivo.

## 4. Campionamento e conservazione del campione

Nel dosaggio dell'ammoniaca, i risultati più attendibili si ottengono su campioni prelevati di fresco, in quanto la concentrazione di tale sostanza può variare rapidamente in seguito alla sua utilizzazione da parte dei consorzi batterici presenti nell'acqua.

Pertanto, nell'eventualità che non sia possibile effettuare subito il dosaggio, è opportuno aggiungere 0,8 mL di  $H_2SO_4$  concentrato per litro di campione o comunque un volume tale da realizzare un pH compreso tra 1,5 e 2 e conservare il campione a 4°C al fine di bloccare l'attività biologica.

Se il campione è stato stabilizzato in ambiente acido, neutralizzare il campione aggiungendo NaOH o KOH immediatamente prima della determinazione.

Il cloro residuo eventualmente presente deve essere rimosso immediatamente dopo il prelievo, aggiungendo al campione una quantità equivalente di una soluzione riducente (6.5).

## 5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro* per misure nel campo del visibile dotato di celle con cammino ottico di 1 cm.

5.2 *pHmetro*, con elettrodo di vetro per misure di pH alcalino.

## 6. Reattivi

Tutti i reagenti devono essere puri per analisi e l'acqua deionizzata ad elevato grado di purezza.

6.1 *Soluzione di solfato di zinco*

Sciogliere 100 g di  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  in acqua bidistillata e diluire a 1 litro.

## 6.2 Soluzione di idrossido di sodio 6 M

Sciogliere 120 g di NaOH in 500 mL di acqua e diluire a 1 litro.

## 6.3 Soluzioni stabilizzanti

Allo scopo di impedire la precipitazione del calcio e del magnesio quando si aggiunge ad un'acqua il reattivo di Nessler, viene impiegata una soluzione di EDTA oppure una soluzione di sale di Seignette.

### 6.3.1 Soluzione di EDTA

Sciogliere 50 g di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico in 60 mL di acqua contenente 10 g di NaOH pura. Se necessario, scaldare debolmente per ottenere la solubilizzazione completa della sostanza. Lasciar raffreddare a temperatura ambiente e diluire a 100 mL.

### 6.3.2 Soluzione sale di Seignette

Sciogliere 50 g di tartrato di sodio e potassio tetraidrato ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) in 100 mL di acqua. L'ammoniaca generalmente presente nel sale di Seignette può essere allontanata portando all'ebollizione 30 mL di soluzione; dopo raffreddamento a temperatura ambiente riportare la soluzione a 100 mL con acqua.

## 6.4 Reattivo di Nessler

## 6.5 Soluzione ad azione dechlorante

Sciogliere 3,5 di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in acqua e diluire a 1 litro.

## 6.6 Soluzione concentrata di cloruro di ammonio (1 mL=1 mg di N-NH<sub>3</sub>)

Sciogliere 3,819 g di cloruro di ammonio anidro ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), seccato a 110°C, in acqua e diluire a 1 litro.

## 6.7 Soluzione diluita di cloruro di ammonio (1 mL=0,01 mg di N-NH<sub>3</sub>)

Prelevare 1 mL della soluzione (6.6) e diluire a 1 litro con acqua.

## 7. Procedimento

### 7.1 Taratura

Prelevare, ad esempio, 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL di soluzione (6.7) e portare a volume a 50 mL. Aggiungere la soluzione stabilizzante (1 goccia di reattivo EDTA o 2 gocce di sale di Seignette) e miscelare bene.

Aggiungere 2 mL di reattivo di Nessler (se si è utilizzata la soluzione di EDTA) o 1 mL (se si è utilizzata la soluzione di sale di Seignette), miscelare bene, attendere 15 minuti e misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 420 nm. Il tempo di attesa di 15 minuti, prima della lettura allo spettrofotometro, risulta sufficiente a garantire lo sviluppo completo del colore prima che inizi la flocculazione del complesso colorato  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$ .

### 7.2 Dosaggio del campione

Se il campione in esame contiene cloro residuo, questo deve essere preventivamente rimosso

aggiungendo al campione una quantità equivalente di una soluzione ad azione deodorante. Utilizzare 0,2 mL di soluzione 6.5 per rimuovere 1 mg/L di cloro residuo in 100 mL di campione.

Aggiungere 1 mL di soluzione di  $ZnSO_4$  a 100 mL del campione in esame: miscelare bene, e quindi aggiungere 0,4-0,5 mL di una soluzione idrossido di sodio (6.2) fino ad ottenere un pH di 10,5 avendo cura di controllare tale valore con un pHmetro.

Lasciar riposare per pochi minuti il campione trattato: nel frattempo si avrà la formazione di un precipitato che rende il liquido soprastante limpido ed incolore.

Chiarificare per centrifugazione o per filtrazione. Se si utilizza il processo di filtrazione, il filtro di carta non deve contenere ammoniaca. A tal fine è opportuno lavare accuratamente il filtro con acqua deionizzata fino a quando il filtrato non dia più reazione con il reattivo di Nessler. A questo punto filtrare il campione trattato, scartando la prima porzione di 25 mL di filtrato.

Prelevare 50 mL di filtrato o una aliquota inferiore diluita a 50 mL con acqua deionizzata. Aggiungere la soluzione stabilizzante (1 goccia di reattivo EDTA o 2 gocce di soluzione di sale di Seignette) e miscelare bene.

Aggiungere 2 mL di reattivo di Nessler (se si è utilizzata la soluzione di EDTA) o 1 mL ( se si è utilizzata la soluzione di sale di Seignette), miscelare bene, attendere 15 minuti e misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 420 nm.

## 8. Calcoli

Dal valore dell'assorbanza, corretto del valore del bianco, risalire alla concentrazione di azoto ammoniacale utilizzando la curva di taratura.

Nel caso sia stata eseguita una diluizione del campione, moltiplicare il risultato per il fattore di diluizione.

## 9. Qualità del dato

Vedi Paragrafo 9 del metodo C.

## METODO B - Determinazione potenziometrica con elettrodo a membrana a diffusione gassosa

### 1. Principio del metodo

Il metodo si basa sull'impiego dell'elettrodo specifico del tipo a diffusione gassosa per la determinazione dell'ammoniaca in campioni di acqua previamente alcalinizzati. Una membrana permeabile al gas consente il passaggio dell'ammoniaca dalla soluzione in esame alla soluzione interna all'elettrodo; l'entità di tale passaggio dipende dalla concentrazione dell'ammoniaca nella soluzione in esame ed è quantitativamente misurata attraverso una variazione del pH dello strato di elettrolita a più stretto contatto con la parete interna della membrana. Il metodo è di facile manualità e rapida esecuzione.

### 2. Campo di applicazione

Il metodo può essere applicato alle acque naturali, dolci, salmastre e di mare; alle acque sotterranee e, con gli opportuni accorgimenti, agli scarichi industriali e domestici. La determinazione può anche essere effettuata in soluzioni colorate o torbide.

L'intervallo di concentrazione utile è compreso tra 0,5 e 1000 mg/L di N-NH<sub>3</sub>(\*) per determinazione diretta.

### 3. Interferenze e cause di errore

Metilammina ed etilammina interferiscono fornendo valori in eccesso di ammoniaca ed inoltre per concentrazioni maggiori di 6 e 9 mg/L rispettivamente, corrispondenti a circa 3 mg/L di N-NH<sub>3</sub>, l'elettrodo non si stabilizza; anche idrazina, cicloesilammina ed ammine alifatiche a 6, 7 o 8 atomi di carbonio interferiscono per concentrazioni maggiori di 1 mg/L.

Il mercurio e l'argento formano complessi che interferiscono negativamente. L'aggiunta della soluzione di idrossido di sodio/EDTA (6.2) consente di eliminare l'interferenza.

Urea, cloroammina e amminoacidi inferiori, in particolare l'acido amminoacetico e l'acido aspartico, non interferiscono.

Tra i tensioattivi, interferiscono soltanto quelli ionici. In particolare i tensioattivi cationici forniscono valori in eccesso se presenti a concentrazione maggiore di 1 mg/L, mentre gli anionici, se presenti a concentrazione maggiore di 50 mg/L, provocano lo sfaldamento della membrana, avvertibile da un suo viraggio al colore giallo. Questa interferenza può essere eliminata per distillazione.

La temperatura deve essere la stessa entro  $\pm 1^\circ\text{C}$  per tutte le operazioni. Analogamente, ai fini di una maggiore precisione e accuratezza delle misure è opportuno che anche la forza ionica vari entro limiti modesti, eventualmente con l'impiego di un tampone di forza ionica. Comunque la determinazione non viene pregiudicata dalla impossibilità di operare secondo questo accorgimento. Discorso analogo può farsi per la pressione osmotica, per la quale, se possibile, deve evitarsi una differenza troppo marcata di valori per le due soluzioni a contatto con le due facce della membrana.

Particolare attenzione infine deve essere posta nel controllo dell'integrità della membrana.

### 4. Campionamento e conservazione del campione

Il campione di acqua deve essere prelevato in bottiglie di vetro conformemente a quanto disposto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".

Il campione deve essere conservato alla temperatura di 4°C. Nel caso in cui l'analisi non possa essere eseguita entro le 24 ore dal campionamento, il campione deve essere portato ad un pH inferiore a 2 mediante aggiunta di acido solforico (1 mL/L di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato).

### 5. Apparecchiature

#### 5.1 Elettrometro con scala espansa

L'elettrometro deve essere in grado di apprezzare variazioni di  $\pm 0,5$  mV e deve essere possibilmente fornito di sistema a compensazione (controcorrente) e di registratore grafico.

#### 5.2 Elettrodo a membrana

Elettrodo a membrana a diffusione gassosa per "ammoniaca". L'elettrodo deve essere conservato seguendo rigorosamente le istruzioni della ditta costruttrice.

Prima dell'uso l'efficienza dell'elettrodo deve essere verificata eseguendo i seguenti controlli: pendenza (è funzione della temperatura), tempo di risposta (è funzione della concentrazione di ammoniaca), riproducibilità, intervallo di concentrazione con risposta lineare.

(\*) Se la concentrazione deve essere espressa in mg/L di NH<sub>4</sub>, tutti i valori di concentrazione espressi in mg/L di N vanno moltiplicati per il fattore di conversione 1,2879.



Prove eseguite con un elettrodo commerciale di buona qualità, conservato in una soluzione  $10^{-4}$  M in cloruro di ammonio e  $10^{-1}$  M in idrossido di sodio, hanno fornito i seguenti risultati:

- tempo di risposta: per concentrazioni dell'ordine di 1 mg/L di N-NH<sub>3</sub> il tempo di risposta è dell'ordine dei 20÷30 s e comunque non superiore ai 60÷80 s;
- ripetibilità dei dati: intorno al 5%;
- intervallo di concentrazione in cui il diagramma potenziale dell'elettrodo-logaritmo della concentrazione è lineare: 1÷1000 mg/L; il limite inferiore può essere abbassato fino a 0,1 mg/L a condizione di operare con ambientamento dell'elettrodo in tampone a pH=4 per qualche ora, con grandi volumi di campione (dell'ordine del litro) e tempi più lunghi di stabilizzazione.
- coefficiente angolare del tratto lineare del suddetto grafico (esso è funzione della temperatura):
  - 57,5 mV per decade di concentrazione a 18°C,
  - 59,5 mV per decade di concentrazione a 25°C.

### 5.3 Agitatore

Agitatore meccanico, possibilmente ad acqua; in sua mancanza, agitatore elettromagnetico.

### 5.4 Termostato

Le misure devono essere preferibilmente eseguite in termostato a  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## 6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e le soluzioni preparate con acqua deionizzata ad elevato grado di purezza.

### 6.1 Soluzione di idrossido di sodio 10 M

Sciogliere 400 g di idrossido di sodio (NaOH, esente da ammoniaca) in 800 mL di acqua, lasciare raffreddare e diluire ad 1 L con acqua.

### 6.2 Soluzione di idrossido di sodio/EDTA

Sciogliere 400 g di idrossido di sodio (NaOH, esente da ammoniaca) in 800 mL di acqua. Raffreddare, aggiungere 45,2 g di sale sodico dell'acido etilendiamminotetracetico (Na<sub>4</sub>EDTA·4H<sub>2</sub>O) e portare a volume a 1000 mL.

### 6.3 Soluzione concentrata di cloruro di ammonio (1,0 mL=1,0 mg N-NH<sub>3</sub>)

Trasferire 3,819 g di cloruro di ammonio anidro (NH<sub>4</sub>Cl), seccato a 110°C, in matraccio tarato da 1000 mL e portare a volume con acqua.

### 6.4 Acqua di mare sintetica

Qualora si analizzino campioni di acqua marina, la soluzione (6.3) deve essere preparata sciogliendo il cloruro di ammonio in acqua di mare sintetica preparata sciogliendo in 1 L di acqua i seguenti sali esenti da ammoniaca:

NaCl	24,53 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	11,1 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,09 g
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,54 g
KCl	0,69 g
NaHCO <sub>3</sub>	0,2 g
KBr	0,1 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,03 g
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,05 g
NaF	0,003 g

## 7. Procedimento

Si possono applicare tanto il metodo della retta di taratura che quello delle aggiunte. In ogni caso la soluzione in esame deve essere preliminarmente alcalinizzata a pH intorno a 12.

### 7.1 Metodo della retta di taratura

Preparare soluzioni a concentrazione nota di ammoniaca nell'intervallo 0,5÷1000 mg/L diluendo opportunamente la soluzione 6.3. Aggiungere 1 mL della soluzione di NaOH (6.1) - o 1 mL di NaOH/EDTA (6.2) nel caso siano presenti ioni argento o mercurio - a 1000 mL di soluzione; immergere l'elettrodo nella soluzione, chiudere il beaker contenitore con parafilm e agitare la soluzione energicamente, ma non tanto da provocare vortici.

A stabilizzazione raggiunta leggere il potenziale dell'elettrodo a membrana contro un elettrodo di riferimento(\*) procedendo dalle soluzioni più diluite a quelle più concentrate.

Costruire la retta di taratura riportando in ascissa il logaritmo della concentrazione di N-NH<sub>3</sub> e in ordinata il potenziale dell'elettrodo.

Procedere all'analisi del campione seguendo le modalità descritte per le soluzioni di taratura.

### 7.2 Metodo delle aggiunte

Aggiungere a 100 mL di campione 1 mL della soluzione di NaOH (6.1) - o 1 mL di NaOH/EDTA (6.2) nel caso siano presenti ioni argento o mercurio - e 10 mL di soluzione di cloruro di ammonio avente una concentrazione C quanto più possibile vicina a dieci volte quella della soluzione incognita, leggendo il potenziale prima e dopo l'aggiunta.

Dal valore della differenza di potenziale (ΔE) è possibile ricavare la concentrazione incognita C<sub>x</sub>, nota quella della soluzione di riferimento C<sub>s</sub>, utilizzando i dati tabulati di ΔE e Q riportati nei manuali forniti dalle case costruttrici a corredo delle singole apparecchiature.

## 8. Calcoli

### 8.1 Metodo della retta di taratura

Ricavare dalla retta di taratura  $E=f(\log C_{N-NH_3})$  la concentrazione dell'ammoniaca nel campione in esame.

### 8.2 Metodo delle aggiunte

Definiti ΔE il valore in mV della differenza di potenziale (E<sub>1</sub>-E<sub>2</sub>) a 18°C, prima e dopo l'aggiunta della soluzione di cloruro di ammonio, e Q il rapporto fra la concentrazione da determinare e la concentrazione della soluzione impiegata per l'aggiunta, C<sub>x</sub>/C<sub>s</sub>, la relazione fra ΔE e Q è la seguente:

$$E_1 = a + b \log C_s$$

$$E_2 = a + b \log \left( C_s \frac{V}{V+v} + C_x \frac{v}{V+v} \right)$$

$$\Delta E = b \log \frac{C_s}{C_s \frac{V}{V+v} + C_x \frac{v}{V+v}} = b \log \frac{Q}{Q \frac{V}{V+v} + \frac{v}{V+v}}$$

(\*) Il potenziale viene misurato registrando il segnale fino alla stabilizzazione. La curva di stabilizzazione può essere utilizzata come criterio per la valutazione dell'integrità dell'elettrodo.

essendo  $a$  e  $b$  due grandezze caratteristiche dell'elettrodo, delle quali soltanto  $b$ , coefficiente angolare del tratto lineare del diagramma potenziale-logaritmo della concentrazione, deve essere noto (vedi 5.2) per applicare la suddetta equazione, ed essendo  $V$  il volume iniziale della soluzione da analizzare e  $v$  il volume aggiunto della soluzione a concentrazione  $C_s$ .

## 9. Qualità del dato

La riproducibilità è dell'ordine di  $\pm 4\%$ ; l'accuratezza varia tra il 3 ed il 7% nell'intervallo di concentrazione  $1 \div 100$  mg/L di N-NH<sub>3</sub>.

## METODO C - Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler o titrimetrica con acido solforico, previa distillazione

### 1. Principio del metodo

L'ammoniaca, essendo una base debole facilmente volatile, può essere separata quantitativamente da una soluzione acquosa mediante distillazione ad un pH intorno a 9,5.

Poiché le acque naturali hanno in genere differenti valori di pH e diverse proprietà tampone, al fine di mantenere il pH necessario durante il processo di distillazione, viene aggiunta al campione in esame una soluzione tampone di borato.

L'ammoniaca raccolta nel distillato, viene determinata per via spettrofotometrica con il reattivo di Nessler (metodo A2) o per titolazione con una soluzione di riferimento di un acido minerale forte, utilizzando un indicatore con viraggio intorno a pH 5.

Si raccomanda di raccogliere il distillato in una soluzione di acido borico quando la concentrazione di ammoniaca supera i 50  $\mu\text{g/L}$  al fine di evitare eventuali perdite. Per un recupero totale è opportuno impiegare 50 mL di soluzione di acido borico per ogni mg di ammoniaca contenuto nel campione.

### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile nell'intervallo 0,04-5 mg/L se l'ammoniaca presente nel distillato viene determinata per via spettrofotometrica mediante impiego del reattivo di Nessler; (7.4.1); nell'intervallo tra 5 e 100 mg/L è necessario ricorrere al dosaggio titrimetrico (7.4.2).

### 3. Interferenze e cause di errore

Glicina, urea, acido glutammico, cianati e acetammide si idrolizzano molto lentamente in soluzione; a pH=9,5 l'urea e i cianati si idrolizzano, rispettivamente, nella misura del 7 e del 5%. Le ammine interferiscono anche nel dosaggio per titolazione, in quanto come sostanze alcaline possono reagire con la soluzione di acido.

I composti organici neutri non danno luogo ad alcuna interferenza nel metodo per titolazione. L'H<sub>2</sub>S, nel dosaggio colorimetrico, può produrre intorbidimento. Tale fenomeno può essere evitato aggiungendo nel pallone, prima della distillazione, del carbonato di piombo.

Alcune sostanze volatili interferenti, come la formaldeide, possono essere rimosse mediante ebollizione a basso pH prima di procedere alla distillazione del campione e al successivo trattamento con reattivo di Nessler.

### 4. Campionamento e conservazione del campione

Nel dosaggio dell'ammoniaca, i risultati più attendibili si ottengono sui campioni prelevati di

fresco, in quanto il contenuto di tale sostanza può variare rapidamente in seguito alla sua utilizzazione da parte dei consorzi batterici presenti nell'acqua.

Pertanto, nell'eventualità che non sia possibile effettuare subito il dosaggio, è opportuno aggiungere 0,8 mL di  $H_2SO_4$  concentrato per litro di campione o comunque un volume tale da realizzare un pH compreso tra 1,5 e 2 e conservare il campione a 4°C al fine di bloccare l'attività biologica.

Se il campione è stato stabilizzato in ambiente acido, neutralizzare il campione aggiungendo NaOH o KOH immediatamente prima della determinazione.

Il cloro residuo eventualmente presente deve essere rimosso immediatamente dopo il prelievo, aggiungendo al campione una quantità equivalente di una soluzione riducente (6.9).

## 5. Apparecchiature

5.1 *Distillatore* comprendente un pallone della capacità di 1000÷1500 mL e un refrigerante. Tutto costruito in vetro Pyrex (Fig. 1).

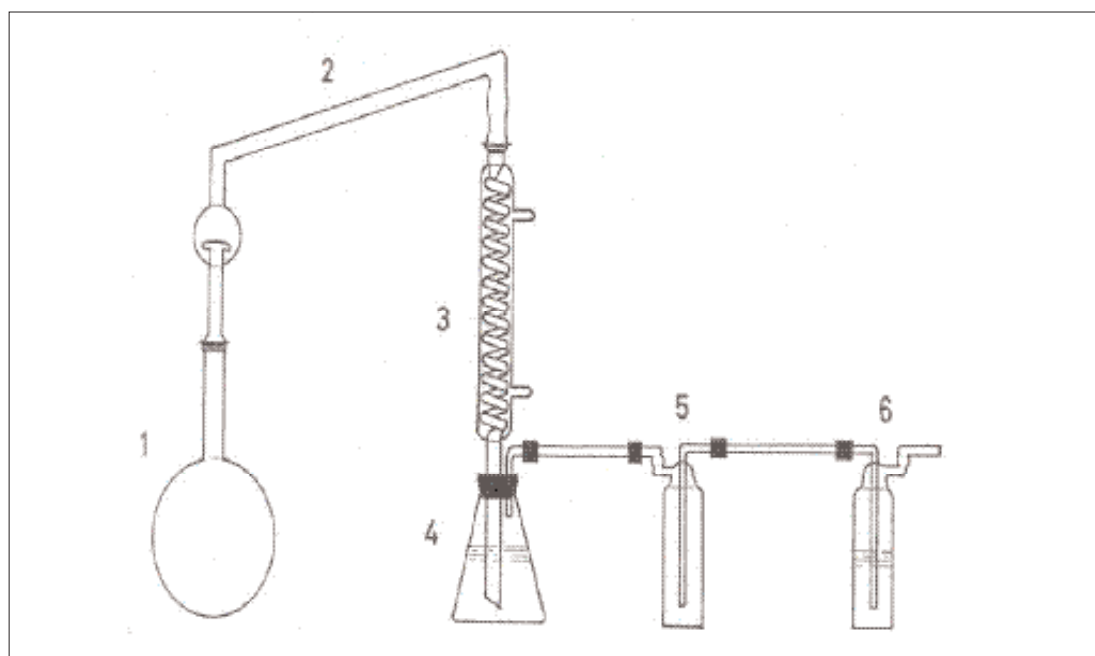


Figura 1: Apparecchiatura di distillazione dell'ammoniaca. 1 - Pallone da 1000÷1500 mL; 2 - Raccordo con bolla di Kjeldahl; 3 - Refrigerante; 4 - Beuta di raccolta del distillato; 5 - Bottiglia di Drechsel (funge da polmone contro i risucchi); 6 - Bottiglia di Drechsel (contiene una soluzione di acido solforico 1 N con metilarancio).

5.2 *Spettrofotometro* per misure nel campo del visibile dotato di celle da 1 cm.

## 6. Reattivi

È opportuno che tutte le soluzioni vengano preparate con prodotti puri per analisi e con acqua deionizzata ad elevato grado di purezza.

6.1 *Soluzione tampone di borato (pH 9,5)*

Sciogliere 9,5 g di tetraborato di sodio ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) in 500 mL di acqua; aggiungere 88 mL di NaOH 0,1 M e diluire a 1 litro con acqua. È opportuno eseguire la determinazione del bianco della soluzione tampone.

6.2 *Soluzione di acido borico con indicatore*

Sciogliere 20 g di acido borico anidro ( $H_3BO_3$ ) in acqua, aggiungere 10 mL di soluzione di indicatore (6.7) e diluire a 1 litro.

6.3 *Soluzione concentrata di cloruro d'ammonio (1 mL = 1 mg N-NH<sub>3</sub>)*

Sciogliere in acqua 3,819 g di cloruro d'ammonio anidro ( $NH_4Cl$ ), seccato a 110°C, e diluire a 1 litro.

6.4 *Soluzione diluita di cloruro d'ammonio (1 mL = 0,01 mg N-NH<sub>3</sub>)*

Diluire 10 mL di soluzione (6.3) a 1 litro con acqua.

6.5 *Soluzione di NaOH 6 M*

Sciogliere 24 g di NaOH in acqua e diluire a 100 mL.

6.6 *Acido solforico 0,02 N*

Preparare una soluzione di acido solforico 0,02 N per diluizione della soluzione 1 N (6.8.2) con acqua; determinarne quindi il titolo esatto con una soluzione di  $Na_2CO_3$  (vedi metodo 2010 "Acidità ed alcalinità").

6.7 *Indicatore misto rosso di metile-blu di metilene*

Sciogliere 0,2 g di rosso metile in 100 mL di alcool etilico (95%). Sciogliere 0,1 g di blu di metilene in 50 mL alcool etilico (95%). Miscelare le due soluzioni.

6.8 *Soluzioni neutralizzanti*

6.8.1 *Idrossido di sodio 1 M*

Sciogliere 40 g di NaOH in acqua bidistillata e diluire a 1 litro.

6.8.2 *Acido solforico 1 N*

Aggiungere cautamente 28 mL di  $H_2SO_4$  concentrato ( $d=1,84$ ) a 500 mL di acqua e diluire a 1 litro.

6.9 *Soluzione di tiosolfato di sodio (3,5 g/L)*

Sciogliere 3,5 g di  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  in acqua e diluire a 1 litro.

6.10 *Reattivo di Nessler*

**7. Procedimento**

7.1 *Preparazione dell'apparecchio distillatore*

Una fonte d'inquinamento può essere costituita da vapori d'ammoniaca presenti nell'aria del laboratorio. In tal senso, si suggerisce di proteggere la beuta di raccolta del distillato dal contatto diretto dell'aria con una trappola ad acido solforico, come illustrato in Fig. 1.

Per eliminare tracce di ammoniaca nell'apparecchio di distillazione, introdurre nel pallone 500 mL di acqua deionizzata e 20 mL di soluzione tampone di borato; aggiustare il pH a 9,5

con NaOH 6 M (6.5) e distillare fino a quando un saggio eseguito su 10 mL di distillato non dia più alcuna reazione con il reattivo di Nessler.

### 7.2 Preparazione del campione

Dopo il lavaggio del distillatore introdurre nel pallone 500 mL del campione di acqua, o un'aliquota diluita a 500 mL con acqua deionizzata. Per contenuti di ammoniaca inferiori a 0,05 mg/L è opportuno impiegare volumi maggiori di acqua (750/1000 mL).

Rimuovere il cloro residuo, eventualmente presente nel campione, mediante addizione di una quantità equivalente di soluzione ad azione decolorante. Utilizzare 1 mL di soluzione di tiosolfato di sodio (6.9) per rimuovere 1 mg/L di cloro residuo in 500 mL di campione. Se necessario, neutralizzare il campione in esame a pH 7 con acido (6.8.2) o base (6.8.1), quindi aggiungere 25 mL di soluzione tampone di borato (6.1) e aggiustare il pH a 9,5 con NaOH 6 M (6.5) utilizzando un pHmetro.

### 7.3 Distillazione

Dopo il lavaggio dell'apparecchio distillatore si deve evitare qualsiasi possibilità d'inquinamento. Svuotare il pallone avendo cura di lasciarvi le palline di vetro. Quindi introdurre nel distillatore il campione di acqua, preparato secondo le modalità descritte in 7.2, e procedere alla distillazione ad una velocità di 6-10 mL/minuto, raccogliendo il distillato (almeno 200 mL) in una beuta contenente 50 mL di soluzione di acido borico (6.2). Lavare il refrigerante con un piccolo volume (5÷10 mL) di acqua da unire al distillato. Diluire a 500 mL con acqua.

### 7.4 Determinazione

La determinazione può essere effettuata sia per via spettrofotometrica che per via titrimetrica.

#### 7.4.1 Dosaggio spettrofotometrico

Prelevare 50 mL di soluzione proveniente dal trattamento 7.3, oppure un'aliquota diluita a 50 mL con acqua, aggiungere la soluzione stabilizzante (1 goccia di reattivo EDTA o 2 gocce di soluzione di sale di Seignette) e miscelare bene.

Aggiungere 2 mL di reattivo di Nessler (se si è utilizzata la soluzione di EDTA) o 1 mL (se si è utilizzata la soluzione di sale di Seignette), miscelare bene, attendere 15 minuti e misurare l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 420 nm.

#### 7.4.2 Dosaggio titrimetrico

Prelevare 50 mL di soluzione proveniente dal trattamento 7.3, oppure un'aliquota diluita a 50 mL con acqua, aggiungere tre gocce dell'indicatore misto rosso di metile-blu di metilene e titolare l'ammoniaca con una soluzione titolata di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N fino al viraggio dell'indicatore. Determinare il bianco su uno stesso volume di acqua deionizzata e di soluzione di acido borico impiegati nel processo di distillazione al fine di apportare le dovute correzioni.

## 8. Calcoli

### 8.1 Dosaggio spettrofotometrico

Dal valore dell'assorbanza, corretto del valore del bianco, risalire alla concentrazione di azoto ammoniacale utilizzando una curva di taratura costruita secondo le modalità indicate al Paragrafo 7.1 del metodo A2. Nel caso sia stata eseguita una diluizione del campione, moltiplicare il risultato per il fattore di diluizione.

## 8.2 Dosaggio titrimetrico

L'ammoniaca presente nel campione può essere calcolata nel modo seguente:

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = \frac{(a-b) \cdot N \cdot 18 \cdot 1000}{V}$$

dove:

a = mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizzati per il campione;

b = mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizzati per il bianco;

V = mL di campione di acqua posti a distillare;

N = normalità dell'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6.6);

18 = peso equivalente di NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

L'azoto ammoniacale N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> si ricava con la seguente formula:

$$\text{N} - \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4^+ \cdot 0,78$$

## 9. Qualità del dato

In uno studio pubblicato dall'EPA, relativo alla determinazione, da parte di 16 laboratori, di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in campioni di acque naturali, a cui sono state aggiunte concentrazioni note di un sale d'ammonio, vengono riportati i seguenti valori di precisione e accuratezza:

N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> aggiunta (mg/L)	Precisione espressa come CV (%)	Accuratezza (%)
0,21	58,1	-5,54
0,26	26,9	-18,12
1,71	3,84	+0,46
1,92	14,5	-2,01

## BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 4-104/4-108.

ASTM (1989): "Book of Standards", Section 11-Water and environmental technology, **11**, 01, 257-263.

BOOTH R.L. & THOMAS, R.F. (1973): "Selective electrode measurements of ammonia in water and wastes", *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 523.

CEBEDEAU (1966): "Libre de l'eau", Vol. **2**, CEBEDOC (Liegi).

EPA (1979): "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Method 350.2, EPA-600/4-79-020, Environmental Monitoring and Support, Cincinnati OH 45268.

FRESENIUS W., QUENTIN K.E. & SCHNEIDER W. (Eds.) (1988): "Water Analysis", Springer-Verlag, Berlin, 804 pp.

GILBERT T.R. & CLAY A.M. (1973): "Determination of ammonia in aquaria and in sea using the ammonia electrode", *Anal. Chem.*, **45**, 1757.

GRASSHOFF K. & JOHANNSEN H. (1972): "A new sensitive and direct method for the determination of ammonia in sea water", *J.Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, **34**, 516-521.

HAMPSON B.L. (1977): "The analysis of ammonia in polluted seawater", *Wat. Res.*, **11**, 305.

MIDGLEY D. & TORRANCE K. (1972): "Determination of ammonia in condensed steam and boiler feed water with a potentiometric ammonia probe", *Analyst*, **97**, 626.

REUSCH BERG B. & ABDULLAH M.I. (1977): "An automatic method for the determination of ammonia in seawater", *Wat. Res.*, **11**, 637.

TARTARI G.A. & MOSELLO. R. (1997): "Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia del Consiglio Nazionale delle Ricerche", *Documenta Ist. Ital. Idrobiol.*, **60**, 160 pp.

TETLOW J.A. & WILSON A.L. (1964): "An absorption method for determining ammonia in boiler feed-water", *Analyst*, **89**, 453.

WAGNER E.C. (1940): "Titration of ammonia in the presence of acid boric", *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 711.