

4040. Azoto nitrico

I nitrati rappresentano l'ultimo stadio di ossidazione dei composti azotati provenienti dai processi di decomposizione biologica di sostanze organiche.

Possono essere presenti in tracce nelle acque superficiali e negli scarichi domestici "freschi", mentre possono raggiungere concentrazioni significative nelle acque sotterranee.

Gli effluenti di impianti di trattamento possono contenere fino a 50 mg/L di azoto nitrico in relazione al contenuto di azoto totale e alle condizioni e temperatura degli scarichi; raramente si trovano, invece, negli scarichi in ingresso agli impianti (influenti) in quanto costituiscono una fonte di ossigeno per gli scarichi biologicamente instabili.

METODO A1 - Determinazione spettrofotometrica mediante salicilato di sodio

1. Principio del metodo

Il metodo si basa sulla reazione tra i nitrati e il salicilato di sodio in soluzione acida per acido solforico.

Il composto ottenuto ha, in soluzione alcalina, un colore giallo stabile misurabile spettrofotometricamente alla lunghezza d'onda di 420 nm.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque naturali, alle acque trattate ed agli scarichi domestici ed industriali nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 5,0 mg/L di azoto nitrico.

3. Interferenze e cause di errore

Se il campione è torbido, ad un'aliquota di campione aggiungere qualche pastiglia di idrossido di sodio per portare il pH a circa 8,5; agitare dopo aver aggiunto 0,5 g di carbone attivo, filtrare ed eseguire sul filtrato il dosaggio dell'azoto nitrico secondo il procedimento descritto in (7.1). Se sono presenti sostanze colorate, a 50 mL di campione aggiungere 1 g di carbone attivo (6.9) ed agitare energicamente per 5 minuti. Filtrare e sul filtrato eseguire il dosaggio dell'azoto nitrico applicando il procedimento descritto in (7.1).

Se è presente sostanza organica a basse concentrazioni (per esempio $BOD_5=25$ mg/L; $COD=110$ mg/L e $TOC=40$ mg/L) i risultati non dipendono dal pretrattamento con carbone attivo. Il metodo fornisce valori in leggero difetto rispetto al metodo UV e a quello che utilizza la colonna di cadmio.

I cloruri non interferiscono fino ad una concentrazione di 400 mg/L. Se la concentrazione di cloruri è più alta si ha una interferenza negativa. In questo caso, dopo aver determinato a parte il contenuto di cloruri nell'acqua in esame, trattare 100 mL di campione con una quantità equivalente di soluzione di solfato di argento (6.8); lasciare coagulare il cloruro di argento e, se necessario, favorirne la coagulazione con un leggero riscaldamento.

Eliminare il precipitato per filtrazione o centrifugazione ed eseguire il dosaggio dell'azoto nitrico nella fase liquida applicando il procedimento descritto in (7.1), tenendo conto della diluizione durante le operazioni di calcolo.

Il ferro interferisce per concentrazioni superiori a 5 mg/L; in questo caso agitare una quantità definita di campione con ossido di zinco (6.7) e filtrare. Sul filtrato limpido eseguire il dosaggio dell'azoto nitrico secondo il procedimento descritto in (7.1).

I nitriti interferiscono positivamente per concentrazioni superiori a 2 mg/L; in questo caso aggiungere al campione prelevato per l'analisi, prima dell'evaporazione a secco, 0,05 g di solfato di ammonio (6.6).

4. Campionamento e conservazione del campione

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

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro* per misure a 420 nm, munito di celle aventi cammino ottico di 1 cm.

5.2 *Vetreteria normale di laboratorio*

5.3 *Capsule di porcellana da 60 mL*

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi. L'acqua indicata nel metodo deve essere distillata o deionizzata.

6.1 *Soluzione di salicilato di sodio*

Sciogliere 0,5 g di salicilato di sodio e portare a 100 mL con acqua. La soluzione va preparata al momento dell'uso.

6.2 *Soluzione di tartrato di sodio e potassio (Sale di Seignette) e di idrossido di sodio*

Sciogliere 400 g di NaOH e 60 g di tartrato di sodio e potassio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), raffreddare e portare a 1000 mL con acqua. La soluzione va conservata in contenitore di polietilene.

6.3 *Acido solforico concentrato al 96% ($d=1,84$)*

6.4 *Soluzione di idrossido di sodio 1 M*

Sciogliere 40 g di NaOH e portare a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

6.5 *Soluzione di idrossido di sodio 0,1 M*

Introdurre 10 mL della soluzione di NaOH 1 M (6.4) in matraccio tarato da 100 mL e portare a volume con acqua.

6.6 *Solfato di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$*

6.7 *Ossido di zinco (ZnO)*

6.8 *Soluzione di solfato di argento*

Sciogliere 4,4 g di solfato di argento (Ag_2SO_4) e portare a 1000 mL con acqua in matraccio tarato (1 mL di questa soluzione corrisponde ad 1 mg di Cl).

6.9 *Carbone attivo*

6.10 *Soluzione di concentrata di nitrato di potassio (0,1 mg N/mL)*

Sciogliere 0,722 g di nitrato di potassio anidro (KNO_3), aggiungere 1 mL di cloroformio e portare a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

6.11 *Soluzione diluita di nitrato di potassio (0,005 mg N/mL)*

Introdurre 25 mL della soluzione concentrata di nitrato di potassio (6.10) in matraccio tarato da 500 mL e portare a volume con acqua distillata.

7. Procedimento

7.1. *Taratura*

La taratura va effettuata all'inizio di ogni ciclo di analisi.

Prelevare, ad esempio, 1 mL; 2 mL; 5 mL e 10 mL di soluzione diluita di azoto nitrico (6.11) corrispondenti rispettivamente a 5 μg ; 10 μg ; 25 μg e 50 μg di azoto nitrico ed introdurli in capsule di porcellana da 60 mL; portare al volume di 10 mL con acqua. Preparare inoltre un bianco con 10 mL di acqua deionizzata. Aggiungere alle soluzioni di taratura e al bianco 1 mL di soluzione di salicilato di sodio (6.1) ed evaporare a secco su bagno ad acqua bollente.

Lasciare raffreddare e riprendere il residuo con 2 mL di H_2SO_4 concentrato (6.3), inclinando e ruotando la capsula in modo da inumidire completamente il residuo.

Lasciare a riposo 10 minuti, aggiungere 15 mL di acqua e poi 15 mL di soluzione di idrossido di sodio e tartrato di sodio e potassio (6.2) che provoca lo sviluppo della colorazione gialla, stabile almeno 1 ora.

Miscelare bene il tutto con una bacchetta di vetro ed effettuare le letture alla lunghezza d'onda di 420 nm, utilizzando celle da 1 cm di cammino ottico.

Tracciare la curva di taratura ponendo in ascisse le quantità di N-nitrico in μg ed in ordinate i corrispondenti valori di assorbanza.

7.2 *Determinazione*

Portare il campione di acqua, incolore, a pH 7 circa. Introdurre 10 mL, od un volume minore «V» diluito a 10 mL con acqua, in capsula di porcellana da 60 mL.

Alcalinizzare debolmente con una goccia di soluzione di NaOH 0,1 M (6.5) e procedere come descritto al Paragrafo 7.1.

8. Calcoli

Dal valore di assorbanza rilevato sul campione, utilizzando la retta di taratura, risalire alla concentrazione di N-nitrico nel campione di acqua in esame mediante la seguente espressione:

$$\text{N-nitrico (mg/L)} = \frac{a}{V}$$

dove:

a = quantità (μg) di azoto nitrico ricavata dalla curva di taratura;

V = volume (mL) di campione utilizzato per l'analisi.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da cinque laboratori su campioni reali hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, inferiori al 5%, in accordo con i valori riportati in letteratura. Su campioni di acque sotterranee i recuperi sono stati del 100%; recuperi più bassi, compresi tra l'80 e il 90%, sono stati ottenuti su campioni di acque superficiali.

METODO A2 - Determinazione spettrofotometrica mediante solfanilammide e α -naftiletildiammina

1. Principio del metodo

Il nitrato viene ridotto a nitrito in modo pressochè quantitativo (90-95%) facendo percolare l'acqua da analizzare attraverso una colonna di cadmio metallico ramato ad un pH iniziale di circa 5,5. Successivamente si misura per via spettrofotometrica, a 543 nm, l'assorbanza del prodotto colorato che si ottiene a pH 1,5-2 dalla diazotazione con solfanilammide dell'acido nitroso formatosi e dalla successiva copulazione con N-(1-naftil)-etilendiammina. Il dosaggio fornisce la concentrazione del nitrato ridotto più quella del nitrito eventualmente già presente; per ottenere quindi la concentrazione del solo «azoto nitrico» occorre sottrarre la concentrazione dell'«azoto nitroso», dosando quest'ultimo in un altro campione di acqua non sottoposto al processo di riduzione.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque naturali (dolci, salmastre e marine) e alle acque di scarico previo pretrattamento del campione (vedi Capitolo 3). In dette acque la concentrazione dell'azoto nitroso si può spesso trascurare rispetto a quello dell'azoto nitrico. Eseguendo il dosaggio su 100 mL di campione e 50 mL del percolato, il metodo può essere impiegato tra 0,002 e 0,02 mg/L di N, usando vaschette con un cammino ottico pari a 10 cm, e tra 0,02 e 0,2 mg/L di N usando vaschette con cammino ottico pari a 1 cm. Per concentrazioni di «azoto nitrico+nitroso» più elevate, analizzare un campione di acqua opportunamente diluito.

3. Interferenze e cause di errore

Il metodo, applicato all'analisi di acque naturali, non è affetto da interferenze significative. Nel caso di acque di scarico interferiscono materiali sospesi, ferro, rame ed altri metalli, cloro residuo oltre a oli e grassi. Le interferenze dovute ai solidi sospesi possono essere eliminate variando le dimensioni della colonna, quelle dovute ai metalli mediante aggiunta di EDTA al campione. L'interferenza di oli e grassi può essere eliminata sottoponendo il campione ad un'estrazione con solvente organico. Il cloro residuo viene rimosso per aggiunta di tiosolfato sodico.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Comunque si precisa che, se non è possibile effettuare l'analisi entro alcune ore dal prelievo mantenendo i campioni a 4°C e al riparo dalla luce, i campioni devono essere conservati a -20°C usando contenitori di polietilene o di polipropilene.

5. Apparecchiature

5.1 Colonne in vetro per la riduzione del nitrato (Fig. 1)

5.2 Spettrofotometro per misure nel campo del visibile, munito di celle aventi cammino ottico di 1-10 cm.

5.3 Normale vetreria di laboratorio

La vetreria deve essere ben sgrassata e lavata con acido cloridrico e poi con acqua.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e l'acqua, indicata nel metodo, deve essere bidistillata o distillata e deionizzata.

6.1 *Cadmio metallico granulare* (purezza minima 99,9%) con granuli di diametro compreso tra 0,5 e 2 mm.

6.2 *Soluzione di solfato di rame al 2% (m/V)*

Sciogliere 20 g di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e diluire a 1000 mL con acqua.

6.3 *Soluzione concentrata di cloruro di ammonio al 25% (m/V)*

Sciogliere 125 g di cloruro di ammonio (NH_4Cl) e diluire a 500 mL con acqua.

6.4 *Soluzione diluita di cloruro di ammonio allo 0,625% (m/V)*

Diluire 50 mL della soluzione (6.3) a 2 litri con acqua.

6.5 *Soluzione di solfanilammide (SA) all'1% (m/V)*

Sciogliere, subito dopo la pesata, 1 g di solfanilammide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, p-aminobenzensolfonammide) in una soluzione formata da 10 mL di acido cloridrico (6.11) e 70 mL di acqua e diluire a 100 mL sempre con acqua.

Il prodotto solido può alterarsi all'aria e alla luce. La soluzione, conservata in bottiglia scura, è stabile per molti mesi.

6.6 *Soluzione di naftiletildiammina (NEDA) allo 0,1% (m/V)*

Sciogliere 0,1 g di dicloridrato di N-(1-naftil)-etilendiammina ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$) in 100 mL di acqua e conservare in bottiglia scura. Rinnovare la soluzione ogni mese e comunque quando assume una colorazione bruna.

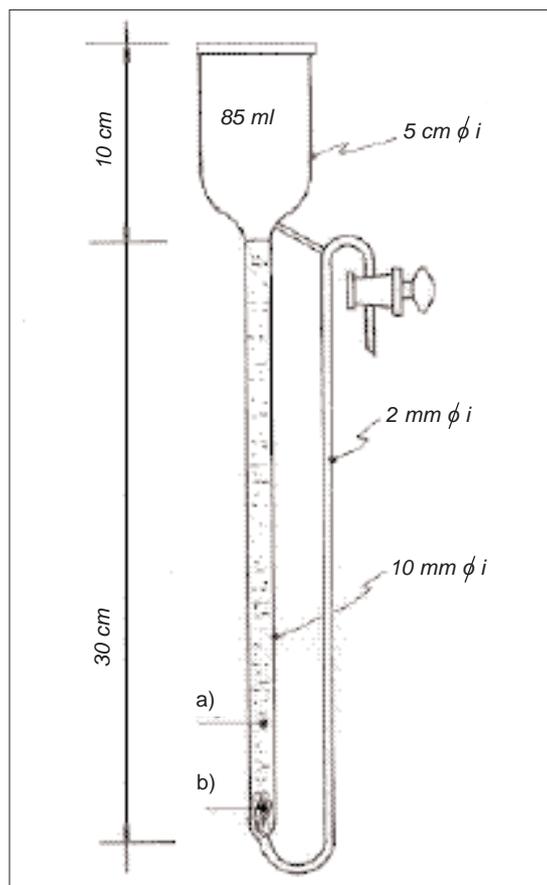


Figura 1: Colonna in vetro per la riduzione del nitrato. a = cadmio ramato; b = fili di rame o lana di vetro.

6.7 *Soluzione concentrata di N-NO₃ (140 mg/L)*

Pesare 1,011 g di nitrato di potassio anidro (KNO₃) e secco; sciogliere in acqua e diluire esattamente a 1 litro in matraccio tarato.

Questa soluzione è stabile per almeno sei mesi.

6.8 *Soluzione diluita di N-NO₃ (0,14 mg/L)*

Introdurre 1,00 mL di soluzione concentrata di N-NO₃ (6.7) in un matraccio tarato da 1 litro e diluire a volume con acqua di mare (6.9) nel caso di analisi di acque marine oppure con acqua nel caso di analisi di acque dolci. La soluzione va preparata immediatamente prima dell'uso.

6.9 *Acqua di mare di diluizione*

L'acqua di mare di diluizione può essere preparata per via sintetica oppure impiegando acqua di mare naturale. L'importante è che in entrambi i casi il contenuto di nitrato e nitrito sia molto basso.

6.9.1 *Acqua di mare sintetica*

Sciogliere 310 g di cloruro di sodio (NaCl), 100 g di solfato di magnesio eptaidrato (MgSO₄·7H₂O) e 0,5 g di idrogenocarbonato di sodio monoidrato (NaHCO₃·H₂O) in 10 litri di acqua.

6.9.2 *Acqua di mare naturale*

Acqua di mare naturale a bassissimo contenuto di nitrato+nitrito come, ad esempio, l'acqua superficiale prelevata in mare aperto al largo della costa nel periodo estivo eventualmente invecchiata per un tempo opportuno, e filtrata attraverso un filtro da 0,45 µm.

6.10 *Acetone (C₃H₆O)*

6.11 *Soluzione di acido cloridrico concentrato (HCl) (d=1,18)*

6.12 *Soluzione di acido cloridrico 2 M*

Diluire 167 mL di acido cloridrico concentrato (6.11) a 1 litro con acqua.

7. Procedimento

7.1 *Preparazione della colonna di riduzione*

Il cadmio granulare impiegato è la frazione che passa attraverso un setaccio con maglie da 2 mm ed è trattenuta da un setaccio con maglie da 0,5 mm. 110 g di cadmio setacciato vengono preliminarmente sgrassati più volte con porzioni fresche di acetone (6.10) e poi lavati con HCl 2 M (6.12) e con acqua fino a che il pH dei lavaggi è maggiore di 5. Successivamente i granuli vengono trattati, sotto agitazione, con 500 mL di soluzione al 2% di solfato di rame (6.2) fino a scomparsa del colore azzurro e comparsa di un precipitato colloidale bruno. Decantare la soluzione e lavare infine i granuli ramati con acqua (almeno dieci volte) per asportare tutto il precipitato di rame colloidale. Con tale quantità si possono preparare tre colonne delle dimensioni indicate in Fig. 1, riempiendole con la soluzione di cloruro di ammonio diluito (6.4) e versandovi il cadmio ramato, un poco per volta in modo che sedimenti bene, dopo aver inserito sul fondo un batuffolo di lana di vetro o meglio di rame in fili molto fini.

Lavare con 200 mL della soluzione diluita di cloruro d'ammonio (6.4), facendo defluire 8-12 mL al minuto.

Le colonne non in uso vanno mantenute piene di soluzione diluita di cloruro d'ammonio (6.4) e riposte al buio o ricoperte con foglio di alluminio per evitare l'esposizione del cadmio ramato alla luce.

Prima dell'uso lavare abbondantemente la colonna facendo defluire acqua distillata.

7.2 *Controllo dell'efficienza della colonna di riduzione*

Controllare l'efficienza della colonna facendo percolare una soluzione di nitrato in acqua (6.8) secondo le modalità indicate al Paragrafo 7.3.

Dalla concentrazione C in mg/L della soluzione percolata (0,14 mg/L) e dall'assorbanza corretta del valore del bianco dei reagenti (A_c), per 1 cm di cammino ottico si ricava un fattore F dalla relazione:

$$F = \frac{C}{A_c}$$

dove A_c rappresenta «l'assorbanza corretta media» delle 2 o 3 repliche eseguite.

Il fattore F dovrebbe avere un valore vicino a 0,31 per un'efficienza del 100%; un fattore intorno a 0,37, corrispondente a circa 84%, è comunque ritenuto adeguato. Poichè la colonna si disattiva in caso di prolungato impiego o, al contrario, di non utilizzo per un lungo periodo tempo, la sua efficienza deve essere misurata almeno all'inizio e alla fine di ciascun giorno di lavoro. Una colonna preparata di fresco può ridurre circa il 15% del nitrato a stati di ossidazione più bassi del nitrito. Si consiglia pertanto di far passare 2 litri circa di una soluzione 0,85 mg/L di N-NO₃ e 50 mL di soluzione concentrata di NH₄Cl (6.3). Il controllo dell'eventuale eccessiva riduzione a stati di ossidazione più bassi del nitrito può essere effettuato facendo percolare attraverso la colonna una soluzione a titolo noto di N-NO₂ nelle stesse condizioni e quantità indicate al Paragrafo 7.3 per la taratura.

Qualora l'efficienza della colonna scenda al di sotto dell'80% procedere alla sua riattivazione nel modo seguente:

estrarre il cadmio ramato dalla colonna e lavarlo con acido cloridrico 2 M (6.12) (80-100 mL) agitando vigorosamente; lavare con acqua per eliminare l'acido e ripetere il trattamento acido ancora una volta. Lavare quindi ripetutamente con piccole porzioni di acqua distillata fino ad ottenere il valore di pH 5 nelle acque di lavaggio; decantare bene il supernatante fino a lasciare la polvere quasi asciutta e ripetere il trattamento con soluzione al 2% di solfato di rame (6.2).

7.3 *Taratura*

Poichè in questo metodo vi è un piccolo effetto sale, la taratura andrebbe fatta usando un'acqua a forza ionica simile a quella dell'acqua da analizzare; nel caso dell'acqua di mare si deve utilizzare l'acqua di diluizione (6.9).

Preparare soluzioni di riferimento trasferendo volumi opportuni della soluzione concentrata di nitrato (6.7) in matracci tarati da 100 mL e portando a volume con acqua. Aggiungere nei matracci 2 mL di soluzione concentrata di NH₄Cl e far percolare attraverso la colonna di riduzione, ad un flusso di 8-12 mL/min, 5 mL di queste soluzioni, che vengono scartati.

Riempire il serbatoio con altri 40 mL, che vengono a loro volta fatti passare in colonna e scartati. Far passare quindi il rimanente volume di soluzione in colonna (8-12 mL/min) e raccogliere 50 mL in pallone tarato. Aggiungere 1 mL di soluzione di SA (6.5) e miscelare; dopo 2-3 minuti aggiungere 1 mL di soluzione di NEDA (6.6). Miscelare bene e dopo 10-15 minuti misurare l'assorbanza delle soluzioni a 543 nm utilizzando celle con cammino ottico di 1 cm.

L'assorbanza di 100 mL di acqua deionizzata o di mare, sottoposta all'intera procedura impiegata per le soluzioni di riferimento fornisce il bianco dei reattivi.

7.4 Dosaggio del campione

Prelevare 100 mL di campione, eventualmente filtrati attraverso un filtro da 0,45 μm , o un'aliquota diluita a 100 mL con acqua deionizzata o di mare; aggiungere poi 2 mL di soluzione concentrata di NH_4Cl (6.3): il pH deve essere circa 5,5. Procedere quindi come per la taratura (7.3) utilizzando celle con cammino ottico opportuno.

8. Calcoli

Dal valore dell'assorbanza, corretto del valore del bianco dei reattivi, risalire alla concentrazione di azoto nitrico+nitroso ($\text{N-NO}_3+\text{N-NO}_2$) utilizzando la curva di taratura.

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

Ricavare la concentrazione di azoto nitrico, sottraendo la concentrazione di azoto nitroso ottenuta dosando quest'ultimo in un altro campione di acqua non sottoposto al processo di riduzione (Sezione 4050).

9. Qualità del dato

Prove effettuate ($n=7$) da sei laboratori su acque di scarico a concentrazioni di $\text{N-NO}_3+\text{N-NO}_2$ comprese tra 0,04 e 0,2 mg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%)=(scarto tipo/valore medio) $\cdot 100$, inferiori al 12% e recuperi intorno al 100%.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed. (Washington, APHA), 4-117/4-118.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (1975): "Manual of Methods in Aquatic Environment Research", FAO Fisheries Technical Paper N. 137, Roma, 156-161.

IRSA (1986): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", Quad. Ist. Ric. Acque, **75**, 485-488.

NYDAHL F. (1976): "On the optimum conditions for the reduction of nitrate by cadmium", *Talanta*, **23**, 349.

RODIER J. (1975): "L'analyse de l'Eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer", 5° ed. (Dunod, Paris).

STRICKLAND J.D.H. & PARSONS T.R. (1968): "A practical handbook of seawater analysis", Fisheries Research Board of Canada Bulletin, **167**, 71.