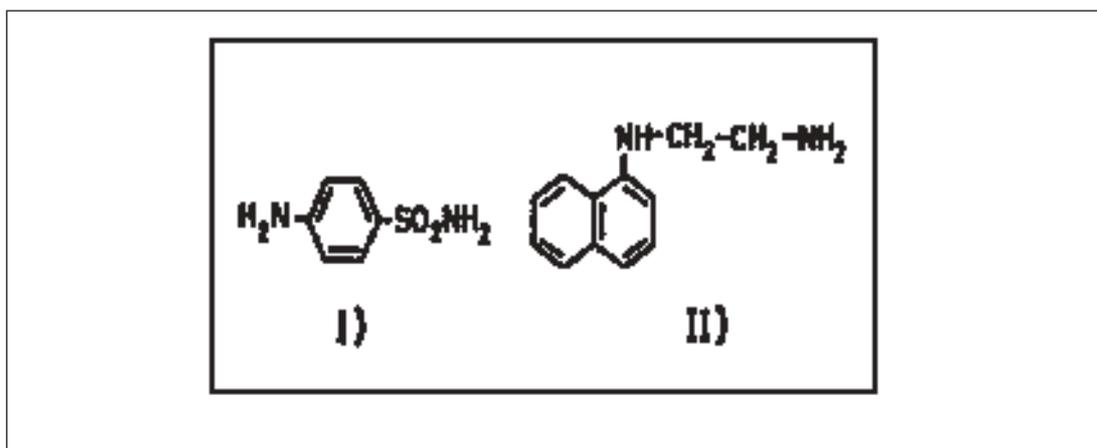


## 4050. Azoto nitroso

I nitriti (azoto nitroso) rappresentano uno stadio intermedio nel ciclo dell'azoto. Generalmente si originano dall'ossidazione dell'ammoniaca proveniente da processi di biodegradazione di sostanze proteiche; più raramente possono derivare da processi di riduzione di nitrati. Poiché i nitriti sono trasformati facilmente e rapidamente in nitrati, la loro presenza, anche in tracce, è indizio di processo biologico in atto nell'acqua. Inoltre, i nitriti possono essere veicolati nelle acque superficiali da scarichi di particolari industrie in cui vengono impiegati come inibitori di fenomeni di corrosione.

### 1. Principio del metodo

A pH 2,0-2,5 la solfanilammide (I) viene diazotata dall'acido nitroso ed il diazocomposto che ne risulta viene copulato con la N-(1-naftil)-etilendiammina (II); si ottiene così un azocomposto di colore rosso porpora la cui assorbanza viene misurata a 543 nm.



### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque naturali, acqua di mare compresa, ed a quelle di scarico nell'intervallo 0,001-0,2 mg/L di N-NO<sub>2</sub>, utilizzando celle di cammino ottico opportuno (1-10 cm). Concentrazioni di azoto nitroso più elevate possono essere determinate dopo appropriata diluizione del campione.

### 3. Interferenze e cause di errore

Il metodo non è influenzato dalla salinità e da variazioni limitate della temperatura (15÷30°C).

Interferiscono, tra le sostanze organiche, il tricloruro di azoto, l'urea e le ammine; tra quelle inorganiche interferiscono: il rame (II) se presente in concentrazione superiore a 0,5 mg/L, in quanto catalizza la decomposizione del sale di diazonio provocando risultati in difetto; lo ione ioduro se presente in concentrazione superiore a 0,1 mg/L; ed infine i forti agenti ossidanti e riducenti.

$Sb^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $PtCl_6^{2-}$ ,  $VO_3^{2-}$  possono interferire nelle condizioni del saggio in quanto precipitano, pertanto dovrebbero risultare assenti.

Un'alcalinità dell'acqua maggiore di 600 mg/L come  $CaCO_3$  interferisce perchè non consente, con le quantità dei reattivi indicate, di ottenere il pH richiesto. La preventiva neutralizzazione dell'acqua in esame può ovviare a questo inconveniente.

Nel caso di campioni torbidi (come tali o che lo diventino durante l'analisi per la presenza di metalli o specie metalliche che al pH di reazione danno luogo alla formazione di precipitati) e nel caso di campioni colorati che assorbano alla lunghezza d'onda di misura, si deve operare come indicato al Paragrafo 7.2.

#### 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". In particolare, si consiglia di analizzare il campione il più presto possibile, allo scopo di prevenire una eventuale trasformazione dei nitriti a nitrati o ammoniaca ad opera di batteri presenti nell'acqua.

È consigliabile evitare l'aggiunta di conservanti che potrebbero creare problemi di interferenze. Inoltre le bottiglie vanno riempite completamente senza lasciare aria tra l'acqua ed il tappo e conservate al riparo dalla luce e dal calore.

#### 5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro* per il visibile munito di celle aventi cammino ottico di 1-10 cm.

5.2 *Normale vetreria di laboratorio*

Tra i vari sistemi proponibili per il lavaggio della vetreria risulta conveniente quello che impiega acido cloridrico. Comunque, qualunque sia la soluzione di lavaggio adottata, è necessario successivamente sciacquare abbondantemente con acqua deionizzata.

#### 6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di grado analitico e l'acqua usata deve essere deionizzata ad elevato grado di purezza.

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

Sciogliere, subito dopo la pesata, 1 g di solfanilammide ( $C_6H_8N_2O_2S$ , p-aminobenzensolfonammide) in una soluzione formata da 10 mL di acido cloridrico (6.4) 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.

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

Sciogliere 0,1 g di dicloridrato di N-(1-naftil)-etilendiammina ( $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ ) in 100 mL di acqua e conservare in bottiglia scura. Rinnovare la soluzione ogni mese e comunque quando assume una colorazione bruna.

6.3 *Soluzione concentrata di N-NO<sub>2</sub> (1 mL = 0,25 mg/L di N-NO<sub>2</sub>)*

Il prodotto solido va conservato al riparo dell'aria e dell'umidità perché può ossidarsi. Pesare 1,232 g di nitrito di sodio anidro ( $NaNO_2$ ) seccato a 110°C per un'ora; sciogliere con ac-

qua e diluire esattamente a 1 litro con acqua in matraccio tarato. Conservata al buio con l'aggiunta di 1 mL di cloroformio la soluzione è stabile per almeno un mese.

Il titolo della soluzione (6.3) può essere controllato nel modo seguente:

Introdurre in una beuta a tappo smerigliato 50 mL di una soluzione a titolo noto di permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) 0,05 N, aggiungere 5 mL di acido solforico concentrato e 50 mL della soluzione di nitrito immergendo la punta della pipetta a doppia tacca o della buretta nella soluzione acida di permanganato.

Chiudere la beuta, agitare e scaldare a  $70 \div 80^\circ\text{C}$ . Decolorare la soluzione con 50 mL di soluzione a titolo noto di ossalato di sodio 0,05 N ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , standard primario secco, 3,350 g/L). Titolare l'eccesso di ossalato con la soluzione di  $\text{KMnO}_4$  0,05 N fino a lieve colorazione rosa. Calcolare la concentrazione della soluzione 6.3 nel modo seguente:

$$C(\text{mg/L}) = \frac{[(V_a + V_b)N_1 - (V_c N_2)] \cdot 7 \cdot 1000}{V_a}$$

dove:

$V_a$  = mL di soluzione a titolo noto di permanganato prelevati;

$V_b$  = mL di soluzione di nitrito aggiunti;

$V_c$  = mL di soluzione a titolo noto di ossalato di sodio aggiunti;

$V_d$  = mL di soluzione di permanganato a titolo noto impiegati nella titolazione;

$N_1$  e  $N_2$  = normalità del permanganato e dell'ossalato rispettivamente;

7 = è il peso equivalente dell'azoto nitroso.

Ogni mL di  $\text{KMnO}_4$  0,05 N consumato dalla soluzione di nitrito corrisponde a 0,35 mg di N- $\text{NO}_2$ .

#### 6.4 Soluzione di acido cloridrico concentrato (HCl) ( $d=1,18$ )

### 7. Procedimento

#### 7.1 Taratura

Preparare le soluzioni di taratura nel campo di applicabilità del metodo, prelevando volumi opportuni della soluzione (6.3) e portando a volume a 50 mL.

Aggiungere 1 mL di soluzione di SA (6.1) e, dopo  $2 \div 3$  minuti, 1 mL di soluzione di NEDA (6.2). Lasciar sviluppare il colore per 15 minuti e misurare l'assorbanza a 543 nm.

Riportare in grafico le assorbanze corrette per il bianco dei reattivi (BR) in funzione delle corrispondenti concentrazioni di N- $\text{NO}_2$ .

#### 7.2 Dosaggio del campione

Aggiungere a 50 mL di campione, preventivamente filtrato attraverso un filtro da  $0,45 \mu\text{m}$  e portato ad un pH intorno alla neutralità con volumi noti di soluzioni di acido cloridrico o di idrossido di sodio 1 M, o ad una sua aliquota diluita a 50 mL con acqua, 1 mL di soluzione di SA (6.1) e, dopo  $2 \div 3$  minuti, 1 mL di soluzione di NEDA (6.2). Lasciar sviluppare il colore per 15 minuti e misurare l'assorbanza ( $A_m$ ) a 543 nm.

Se dopo la filtrazione permane una torbidità e/o un colore con un'assorbanza non eccessiva a 543 nm e/o se dopo l'aggiunta dei reattivi si ha una modesta torbidità si può fare un «bianco dell'acqua in esame non trattata» (BA), misurando l'assorbanza dopo aggiunta soltanto della soluzione di SA (6.1). In tal caso l'assorbanza corretta ( $A_c$ ) sarà dato dalla seguente relazione  $A_c = A_m - (BA + BR)$ .

## 8. Calcoli

Attraverso il «grafico di taratura» (o mediante l'equazione della «curva di taratura»), si risale dall'assorbanza corretta alla concentrazione di N-NO<sub>2</sub>.

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

## 9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=3) da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata hanno fornito i seguenti valori del coefficiente di variazione [CV(%) = (scarto tipo/valore medio)·100]:

concentrazione (mg/L)	CV (%)	Cammino ottico cella (cm)
0,002	5,0	10
0,02	2,2	1
0,2	1,5	1

L'accuratezza è risultata compresa entro il 5% nell'intervallo di concentrazioni 0,002-0,02 mg/L di N-NO<sub>2</sub> ed entro il 2% nell'intervallo 0,02-0,2 mg/L di N-NO<sub>2</sub>. Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento certificati, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

## BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 4-112/4-114.

BARNES H. & FOLKARD A.R. (1951): "The determination of nitrites", *Analyst*, **76**, 599.

BENDSCHNEIDER K. & ROBINS R.J. (1952) "Determination of nitrite in sea water", *J. Marine Research*, **11**, 87.

EPA (1974): "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", EPA-625/6-74-003a (Cincinnati, Environmental Research Center) p. 215.

FAO (1975): "Manual of methods in aquatic environment research", Fisheries Technical Paper, 137 (part. 1), 154.

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

KERSHAW N.F. & CHAMBERLIN N.S. (1942): "Determination of nitrites. Discussion of the Shinn method as applied to examination of water", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 312.

MATSUNAGA K. & NISHIMURA M. (1974): "A rapid and sensitive method for determination of submicrograms amounts of ammonia in fresh and sea water", *Anal. Chim. Acta*, **7**, 204.

SHNN M.S. (1941): "Colorimetric method for determination of nitrite", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 33.

STRICKLAND J.D.H. & PARSONS T.R. (1968): "A practical handbook: of seawater analysis", Fisheries Research Board Canada Bulletin, **167**, 77.