

## 4110. Fosforo

Il fosforo, nelle acque naturali e di scarico, è presente quasi esclusivamente come fosfato, in particolare ortofosfato, fosfato condensato (piro-, meta-, polifosfato) e fosfato legato a composti organici. Queste specie possono trovarsi in forma solubile ed in forma particellata. Non è tuttavia da escludere la presenza di composti di fosforo a più basso numero di ossidazione. Ad ogni buon conto, al fine della determinazione del fosforo totale, qualunque sia la specie in cui si viene a trovare, il fosforo deve essere preliminarmente trasformato in ortofosfato. Tale trasformazione viene realizzata con un attacco ossidante per i composti organici e per quelli a numero di ossidazione inferiore a +5 e con l'idrolisi acida per i polifosfati. Per il dosaggio dell'ortofosfato nelle acque viene descritto il metodo spettrofotometrico al blu di molibdeno, usando l'acido ascorbico come riducente.

### METODO A1 - Dosaggio del fosforo come ortofosfato solubile

#### 1. Principio del metodo

Gli ioni ortofosfato reagiscono con il molibdato di ammonio ed il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, formando un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno, intensamente colorato, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 882 nm.

#### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque di scarico urbane ed industriali e ad acque naturali, acqua di mare compresa.

Può essere impiegato per un intervallo di concentrazione di fosforo compreso tra 0,001 e 0,3 mg/L, utilizzando celle di cammino ottico opportuno.

#### 3. Interferenze e cause d'errore

Il rame (II) ed il ferro (III) non interferiscono se presenti in quantità inferiori rispettivamente a 10 e 50 mg/L.

L'arseniato interferisce in quanto fornisce la stessa reazione cromatica del fosfato; tale interferenza può essere significativa quando le concentrazioni dell'arseniato risultano nettamente superiori a quelle del fosfato.

Il cromo (VI) ed il nitrito danno interferenza negativa pari al 3%, se presenti in concentrazione superiore a 1 mg/L, ed al 10÷15%, se superiore a 10 mg/L.

Solfuri e composti del silicio non interferiscono se presenti in concentrazioni inferiori rispettivamente a 1,0 mg/L ( $S^{2-}$ ) e 10,0 mg/L ( $SiO_2$ ); per quanto concerne i composti del silicio, 20 mg/L di  $SiO_2$  corrispondono a circa 0,005 mg/L di P.

#### 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 filtrato, possibilmente subito dopo il prelievo, su filtro a membrana da 0,45  $\mu\text{m}$  esente da fosfati.

Quando il fosforo deve essere determinato a livello di tracce (ad esempio in acque superficiali) è indispensabile effettuare la determinazione nel più breve tempo possibile. In caso contrario il campione deve essere conservato in bottiglie di polietilene e congelato.

#### 5. Apparecchiature

##### 5.1 Normale attrezzatura di laboratorio

Nella determinazione del fosforo è consigliabile utilizzare vetreria dedicata; essa va accuratamente lavata con acido cloridrico diluito, a caldo, risciacquata con acqua deionizzata e conservata, piena di acqua, fino al momento dell'uso. Non impiegare detergenti contenenti fosfato.

5.2 *Spettrofotometro* dotato di celle con cammino ottico di 1 cm (o superiore a seconda delle esigenze) adatto per misure intorno a 882 nm.

#### 6. Reattivi

Tutti i reattivi debbono essere di grado analitico, e l'acqua usata deve essere bidistillata o deionizzata e distillata.

##### 6.1 Soluzione di molibdato di ammonio

Sciogliere 9,5 g di eptamolibdato (VI) di esammonio tetraidrato  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  in 100 mL di acqua.

La soluzione, conservata in bottiglia di polietilene fuori del contatto con la luce, è stabile per molti mesi.

##### 6.2 Soluzione di acido solforico 4,5 M

Versare cautamente e sotto raffreddamento 250 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato ( $d=1,84$ ) in un matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 600 mL di acqua; lasciar raffreddare e quindi portare a volume. La soluzione viene conservata in bottiglia di vetro.

##### 6.3 Soluzione di acido ascorbico

Sciogliere 7 g di acido ascorbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) in 100 mL di acqua. La soluzione deve essere conservata in bottiglia di polietilene ed in frigorifero quando non è utilizzata. In tal modo è stabile per una settimana.

##### 6.4 Soluzione di potassio antimonil tartrato

Sciogliere 3,25 g di potassio antimonil tartrato emiidrato  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$  in 100 mL di acqua, scaldando se necessario. La soluzione, conservata in bottiglia di vetro o di plastica, è stabile per molti mesi.

### 6.5 *Reagente misto*

Aggiungere 45 mL della soluzione di molibdato di ammonio (6.1) a 200 mL di acido solforico (6.2) e 5 mL di potassio antimonil tartrato (6.4). Agitare dopo ogni aggiunta.

### 6.6 *Soluzione concentrata di fosforo (1 mL = 0,1 mg di P)*

Sciogliere con acqua 0,4393 g di diidrogenofosfato di potassio anidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) seccato a  $105^\circ\text{C}$  e diluire con acqua a 1000 mL in matraccio tarato. Conservare la soluzione in bottiglia scura, previa aggiunta di 1 mL di cloroformio. La soluzione è stabile per molti mesi.

### 6.7 *Soluzione diluita di fosforo (1 mL = 0,001 mg di P)*

Prelevare 10,0 mL della soluzione concentrata (6.6) e diluire a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

## 7. Procedimento

### 7.1 *Taratura*

In una serie di matracci tarati da 50 mL introdurre, ad esempio, 1 mL; 2,5 mL; 5 mL e 10 mL della soluzione diluita di fosforo (6.7) e portare a volume con acqua. In questo modo si ottengono soluzioni contenenti 0,02 mg/L; 0,05 mg/L; 0,100 mg/L e 0,200 mg/L di fosforo. Preparare inoltre un bianco con 50 mL di acqua deionizzata.

Aggiungere 1,5 mL di reagente misto (6.5), quindi 1,5 mL di acido ascorbico (6.3), agitando adeguatamente. Dopo 5 minuti ed entro due ore dall'aggiunta dei reattivi misurare, a temperatura non inferiore a  $20^\circ\text{C}$ , le assorbanze delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 882 nm.

### 7.2 *Dosaggio del campione*

Prelevare 50 mL di campione e introdurli in un matraccio tarato da 50 mL. Aggiungere 1,5 mL di reagente misto (6.5), quindi 1,5 mL di acido ascorbico (6.3), agitando adeguatamente. Dopo 5 minuti ed entro due ore dall'aggiunta dei reattivi misurare, a temperatura non inferiore a  $20^\circ\text{C}$ , l'assorbanza del campione alla lunghezza d'onda di 882 nm.

### 7.3 *Controllo del bianco dei reattivi*

In genere il valore del bianco è dell'ordine di 0,010 unità di assorbanza, utilizzando celle con cammino ottico di 10 cm. Qualora si trovino valori di bianco troppo alti, si devono controllare la vetreria e i reattivi utilizzati, in particolare la soluzione di molibdato di ammonio (6.1).

## 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. La regressione può essere considerata accettabile se la deviazione standard della retta stimata è inferiore al 10%. Calcolare quindi la concentrazione di ortofosfato nel campione utilizzando l'equazione ottenuta, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

## 9. Qualità del dato

Su campioni di acque naturali aventi concentrazioni di fosforo comprese tra 30 e 120  $\mu\text{g/L}$

di fosforo, analizzati in quintuplicato da tre laboratori, si sono ottenuti valori del coefficiente di variazione,  $CV (\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$ , intorno al 5%.  
 Prove di recupero effettuate sugli stessi campioni hanno fornito rese superiori al 98%.

## METODO A2 - Dosaggio del fosforo totale

### 1. Principio del metodo

Il metodo si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti del fosforo, organici ed inorganici, a ortofosfati mediante mineralizzazione acida con persolfato di potassio. Eventuali fosfati di metalli pesanti presenti in composti particolarmente resistenti all'attacco dei reagenti potrebbero non essere solubilizzati.

Gli ioni ortofosfato vengono quindi fatti reagire con il molibdato d'ammonio ed il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, in modo da formare un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 882 nm.

### 2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile a campioni di acque naturali, incluse le acque di mare, di scarichi industriali e urbani, nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,001 e 0,4 mg/L, utilizzando un'aliquota di 50 mL di acqua in esame e celle di opportuno cammino ottico. Per concentrazioni più elevate occorre diluire opportunamente il campione.

### 3. Interferenze a cause di errore

Vedi Capitolo 3 metodo A1.

### 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".

La determinazione del fosforo totale viene generalmente effettuata sul campione tal quale; qualora si sia interessati al fosforo totale disciolto il campione deve essere filtrato, possibilmente subito dopo il prelievo, su filtro a membrana da 0,45  $\mu\text{m}$  esente da fosfati.

Quando il fosforo deve essere determinato a livello di tracce (ad esempio in acque superficiali) è indispensabile effettuare la determinazione nel più breve tempo possibile. In caso contrario il campione deve essere conservato in bottiglia di polietilene e congelato.

### 5. Apparecchiature

5.1 *Normale attrezzatura di laboratorio*

5.2 *Spettrofotometro* dotato di celle con cammino ottico di 1 cm (o superiore a seconda delle esigenze), adatto per misure intorno a 882 nm.

5.3 *Beute Pyrex da 250 mL*, con tappo a vite e guarnizione di politetrafluoroetilene (teflon).

#### 5.4 Autoclave o stufa termostata

Per ragioni di sicurezza si consiglia di effettuare l'ossidazione con la soluzione di persolfato di potassio (6.8) in autoclave. L'utilizzo della stufa termostata può comportare rotture ed esplosioni delle beute con possibili rischi per l'incolumità degli operatori. In questo caso utilizzare beute di vetro Pyrex spesso o recipienti in teflon ed attendere un tempo sufficiente al raffreddamento delle soluzioni prima dell'apertura della stufa.

### 6. Reattivi

Tutti i reagenti debbono essere di grado analitico e l'acqua usata deve essere bidistillata o deionizzata e distillata.

#### 6.1 Soluzione di molibdato di ammonio

Sciogliere 9,5 g di eptamolibdato (VI) di esammonio tetraidrato  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  in 100 mL di acqua.

La soluzione, conservata in bottiglia di polietilene fuori del contatto con la luce, è stabile per molti mesi.

#### 6.2 Soluzione di acido solforico 4,5 M

Versare cautamente e sotto raffreddamento 250 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato ( $d=1,84$ ) in un matraccio tarato da 1000 mL contenente circa 600 mL di acqua; lasciar raffreddare e quindi portare a volume. La soluzione viene conservata in bottiglia di vetro.

#### 6.3 Soluzione di acido ascorbico

Sciogliere 7 g di acido ascorbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) in 100 mL di acqua. La soluzione deve essere conservata in bottiglie di polietilene ed in frigorifero quando non è utilizzata. In tal modo è stabile per una settimana.

#### 6.4 Soluzione di tartrato di ossido di antimonio e potassio

Sciogliere 3,25 g di potassio antimonil tartrato emiidrato  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$  in 100 mL di acqua, scaldando se necessario. La soluzione, conservata in bottiglia di vetro o di plastica, è stabile per molti mesi.

#### 6.5 Reagente misto

Aggiungere 45 mL della soluzione di molibdato di ammonio (6.1) a 120 mL di acido solforico (6.2) e 5 mL di potassio antimonil tartrato (6.4). Agitare dopo ogni aggiunta.

#### 6.6 Soluzione concentrata di fosforo (1 mL = 0,1 mg di P)

Sciogliere con acqua 0,4393 g di diidrogenofosfato di potassio anidro ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) seccato a  $105^\circ\text{C}$  e diluire con acqua a 1000 mL in matraccio tarato. Conservare la soluzione in bottiglia scura, previa aggiunta di 1 mL di cloroformio. La soluzione è stabile per molti mesi.

#### 6.7 Soluzione diluita di fosforo (1 mL = 0,001 mg di P)

Prelevare 10,0 mL della soluzione concentrata (6.6) e diluire a 1000 mL con acqua in matraccio tarato.

### 6.8 Soluzione di persolfato di dipotassio

Sciogliere 5 g di persolfato di potassio ( $K_2S_2O_8$ ) in 100 mL di una soluzione contenente 15 mL di acido solforico 4,5 M (6.2). La soluzione, conservata in recipienti di polietilene, protetti dalla luce, è stabile per una settimana.

### 6.9 Soluzione di fenoltaleina

Sciogliere 0,5 g di fenoltaleina in una miscela di 50 mL di etanolo e 50 mL di acqua.

## 7. Procedimento

### 7.1 Taratura

In una serie di 5 beute con tappo a vite (5.3) introdurre, ad esempio, 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL della soluzione diluita di fosforo (6.7), che vengono portati a volume di 50 mL con acqua. In questo modo si ottengono soluzioni contenenti 0,1 mg/L; 0,2 mg/L; 0,3 mg/L e 0,4 mg/L. Preparare inoltre un bianco con 50 mL di acqua deionizzata. Sottoporre queste soluzioni allo stesso trattamento previsto per il campione (7.2), a partire dall'aggiunta del persolfato di potassio.

### 7.2 Dosaggio del campione

Omogeneizzare il campione e prelevare esattamente 50 mL. Per concentrazioni elevate prelevare un'aliquota di campione inferiore a 50 mL, diluire con acqua ad un volume opportuno e prelevare 50 mL. Introdurre nella beuta Pyrex con tappo a vite (5.3) i 50 mL. Aggiungere una goccia di fenoltaleina (6.9); se la soluzione si colora in rosso, aggiungere acido solforico 4,5 M (6.2), goccia a goccia, fino a decolorazione della soluzione. Quindi aggiungere 2 mL di soluzione di persolfato di potassio (6.8) e trasferire le beute ben tappate in autoclave. Procedere all'ossidazione a 120°C per 30 minuti.

Lasciar raffreddare le soluzioni e quindi aggiungere 1,5 mL di reagente misto (6.5), quindi 1,5 mL di acido ascorbico (6.3), agitando adeguatamente. Dopo 5 minuti ed entro due ore dall'aggiunta dei reattivi misurare, a temperatura non inferiore a 20°C, l'assorbanza del campione alla lunghezza d'onda di 882 nm.

### 7.3 Controllo del bianco dei reattivi

Per la valutazione del bianco dei reattivi occorre procedere esattamente come descritto al paragrafo 7.2, dove al posto del campione si prelevano 50 mL di acqua.

In genere il valore del bianco è dell'ordine di 0,010 unità di assorbanza, utilizzando celle con cammino ottico di 10 cm. Qualora si trovino valori di bianco troppo alti, si devono controllare la vetreria e i reattivi utilizzati, in particolare la soluzione di molibdato di ammonio (6.1).

## 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. La regressione può essere considerata accettabile se la deviazione standard della retta stimata è inferiore al 10%. Calcolare quindi la concentrazione di ortofosfato nel campione utilizzando l'equazione ottenuta, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

## 9. Qualità del dato

Determinazioni effettuate (n=5) da un singolo laboratorio su campioni di acque naturali a concentrazioni comprese tra 20 e 100 µg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, intorno al 5%.

Prove di recupero effettuate sugli stessi campioni hanno fornito rese intorno al 100%.

### BIBLIOGRAFIA

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

ASTM (1988): *"Annual Book of ASTM Standard"*, vol. 11.01, d 515-82A, (Philadelphia).

GRASSHOF K. (1976): *"Methods of Seawater Analysis"*, Verlag Chemie (New York, Weinheim).

FAO (1975): *"Manual of Methods in Aquatic Research"*, FIRI/T 137 (Roma).

IRSA (1982): *"Metodi di analisi per acque di mare"*, *Quad. Ist. Ric. Acque*, **59**, 330.1, 340.1

STRICKLAND J.D.H. & PARSONS T.R. (1972): *"A Practical Handbook of Sea Water Analysis"*, Fisheries Research Board of Canada.