

Corso di laurea:

Scienze Ambientali e Protezione Civile

Insegnamento:

**Chimica Analitica per
l'Ambiente e la Sicurezza**

Esercitazioni di Laboratorio 2018/19

ISTRUZIONI



Piano Nazionale
Lauree Scientifiche

Progetto: Scienze Naturali e Ambientali

Docenti:

**Giuseppe Scarponi
Cristina Truzzi**

Tutor:

**Matteo Antonucci
Federico Girolametti**

*Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente*

Chimica Analitica per l'Ambiente e la Sicurezza

Programma delle Esercitazioni di laboratorio

2018/2019

Laboratorio didattico LS2

Esercit. n.	Esperienza	Data/Ora
1	Esp. 0: Taratura bilancia, pesata di sali non igroscopici (per aggiunta) e igroscopici (per differenza), preparazione di soluzioni standard	29/05/19 h. 14-18
	Esp. 1: Determinazione gravimetrica della concentrazione del particolato atmosferico (PM10) – pesata del filtro (avvio da concludere durante le successive esercitazioni)	
	Esp. 2: Determinazione volumetrica di HCl mediante titolazione acido forte – base forte con l'uso di indicatori acido/base	
2	Esp. 3: Determinazione dell'acidità della pioggia o della neve mediante titolazione potenziometrica	04/06/19 h. 14-18
	Esp. 4: Titolazione conduttimetrica acido forte – base forte (HCl con NaOH)	
3	Esp. 5: Determinazione dei fluoruri/cloruri/ioduri in acqua di fiume e acqua termale mediante potenziometria diretta (metodo curva di taratura)	05/06/19 h. 14-18
	Esp. 6: Determinazione dei cloruri in acqua di fiume mediante titolazione conduttimetrica per precipitazione	
4	Esp. 7: Determinazione spettrofotometrica dei nitriti in acqua di fiume (metodo curva di taratura)	06/06/19 h. 14-18
	Esp. 8: Determinazione spettrofotometrica di Fe^{3+} in acqua di fiume (metodo aggiunte standard)	

Taratura della bilancia. Pesata di sali non igroscopici (per aggiunta) e igroscopici (per differenza).
Preparazione di soluzioni standard

Attrezzatura Bilancia analitica (Mettler Toledo AL 204) con peso di calibrazione esterno Peso di calibrazione da 200 g (ME 158460) Vetrino da orologio; spatola Pesafiltri; essiccatore Beaker 100 mL Matraccio da 100 mL (o 50 mL) Imbuto per matraccio	Reagenti $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaCl
--	---

A) Bilancia Mettler Toledo AL 204 e sua taratura (calibrazione esterna)

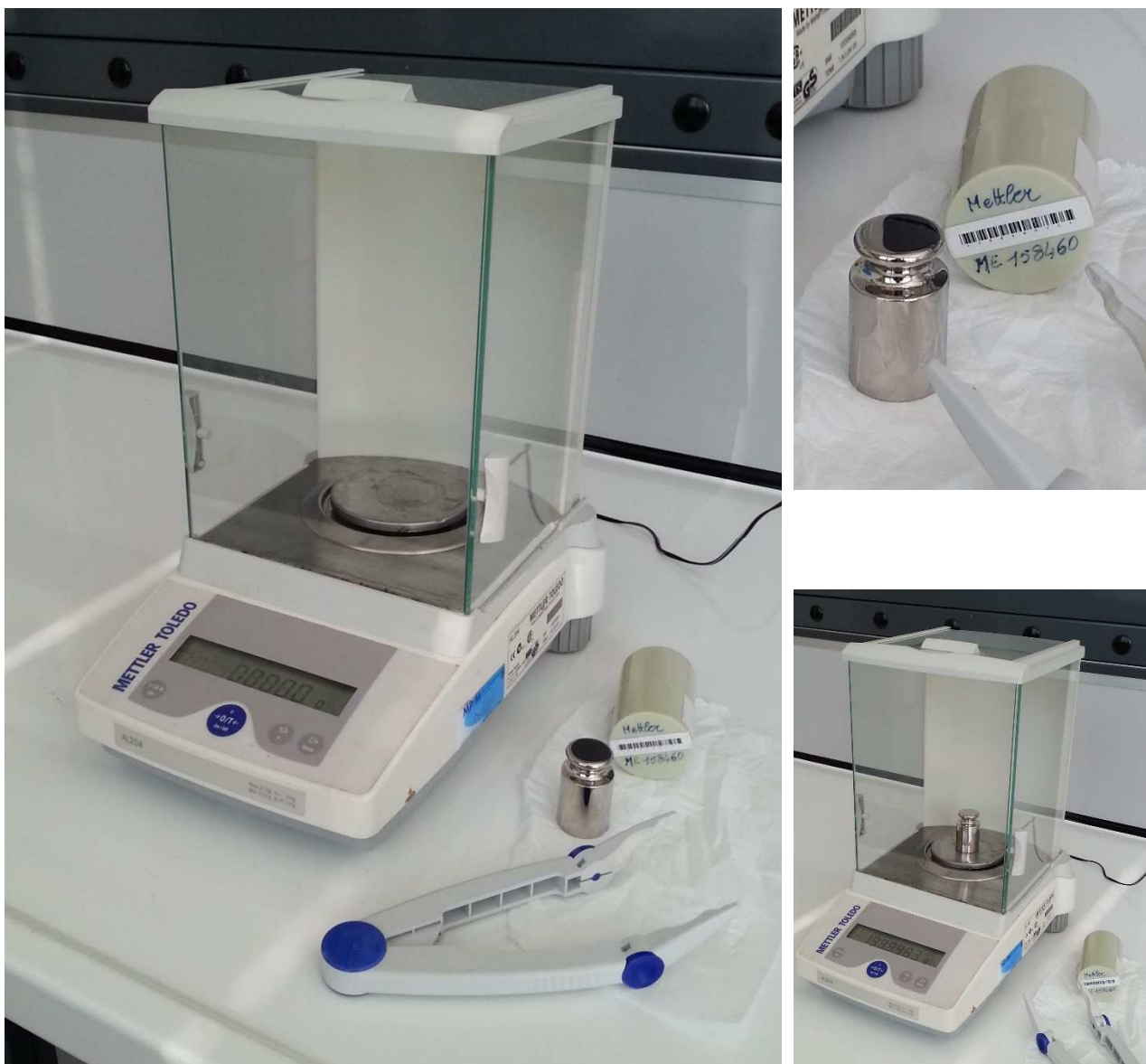


Fig. 1. Bilancia analitica Mettler Toledo AL 204. Richiede peso di taratura esterno.



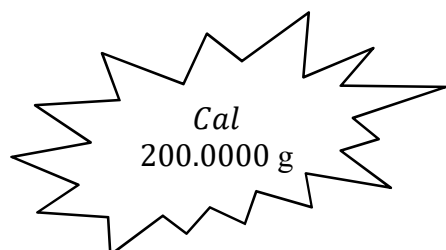
Fig 2. Esempio di bilancia starata (lettura: 199.9982 g).



Fig. 3. Quadro tasti e display.

Taratura della bilancia Mettler Toledo AL 204 con peso esterno

- Assicurarsi che la bilancia sia accesa da almeno ½ ora
- Preparare il peso di taratura da 200 g
- assicurarsi che la bilancia sia “in bolla”
- selezionare CAL (calibration) dal quadro tasti (Fig. 3); premere e tenere premuto finché compare l’indicazione lampeggiante

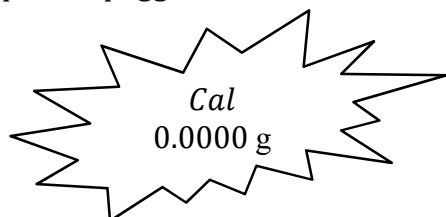


(la bilancia chiede l’inserimento del peso sul piatto)

- rilasciare il tasto
- mettere sul piatto (al centro) il peso di taratura
- attendere; la bilancia procede automaticamente alla taratura; compare

Cal

- poi lampeggia la scritta



(la bilancia chiede di togliere il peso dal piatto)

- togliere il peso di taratura dal piatto
- attendere; la bilancia procede automaticamente; compare

Cal

- compare brevemente la scritta

Cal
CAL donE

- alla fine compare

0.0000 g

- la bilancia è tarata, torna in modalità di pesata

Pesata per aggiunta ~ 0.05 g di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (non igroscopico) (Fig. 4)

- aprire lo sportello della bilancia
- mettere il vetrino da orologio sul piatto della bilancia
- chiudere lo sportello
- attendere la stabilità e fare la tara
- impugnare la spatola come un coltello o una forchetta (Figura 5)
- prelevare una "punta di spatola" di sale $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- versare con la spatola il sale nel vetrino a piccole dosi
- picchiettare con la mano sinistra sul polso della destra per fare scendere pochi granelli alla volta (Fig. 6)
- osservare il peso del sale nel display
- aggiustare il peso intorno a 0.05 g
- chiudere lo sportello della bilancia
- leggere il valore del peso con la precisione del decimo di mg
- versare il sale in un bicchiere e sciogliere con H_2O (Fig. 7)
- lavare il vetrino da orologio versando il liquido di lavaggio nel bicchiere (Fig. 7)

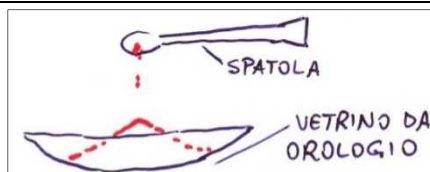
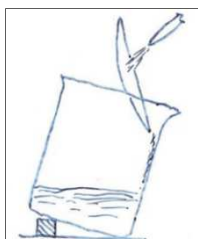
Fig. 4.
Pesata per aggiunta.Fig. 5.
Impugnatura spatola.Fig. 6.
Modalità di pesata.

Fig. 7. Travaso dal vetrino al bicchiere.

Pesata per differenza di ~ 0.05 g di NaCl (igroscopico)

- usare un pesafiltri già portato a peso costante (Fig. 8)
- usare NaCl già seccato in stufa e conservato in essiccatore (Fig. 9)
- indossare i guanti per manipolare il pesafiltri
- aprire lo sportello della bilancia
- mettere il pesafiltri sul piatto e chiudere lo sportello
- attendere la stabilità e fare la tara
- aprire lo sportello e con la spatola inserire NaCl badando di raggiungere un peso un po' superiore a 0.05 g (es. ~ 0.06 - 0.07 g) (Fig. 10)
- chiudere il pesafiltri, chiudere lo sportello
- attendere la stabilità e fare la tara di nuovo
- estrarre il pesafiltri dalla bilancia
- versare il contenuto in un bicchiere nel più breve tempo possibile (senza insistere per un travaso quantitativo) (Fig. 11)

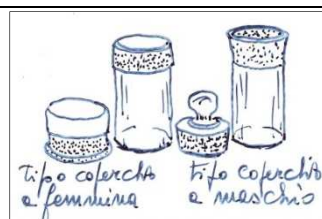


Fig. 8. Pesafiltri.

Fig. 9.
Essiccatore.

Fig. 10. Pesata con pesafiltri.

- richiudere il pesafiltri e metterlo sulla bilancia
- attendere la stabilità a livello del decimo di mg
- il valore letto (negativo) rappresenta, a meno del segno, la massa di NaCl travasato nel bicchiere
- sciogliere con acqua il sale versato nel bicchiere



Fig. 11. Travaso dal pesafiltri.

Preparazione di soluzioni standard di BaCl₂ e di NaCl

- versare in matracci da 100 mL (o 50 mL) le soluzioni preparate nei bicchieri usando un imbuto (Fig. 12)
- lavare con alcuni mL di acqua i bicchieri per 2-3 volte e ogni volta versare il liquido di lavaggio nei matracci
- portare a volume le soluzioni nei matracci
- calcolare le concentrazioni delle soluzioni espresse in mol/l e g/l rispettivamente di BaCl₂, NaCl e Cl sapendo che:
 $M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 244.28 \text{ g/mol}$;
 $M_{\text{BaCl}_2} = 208.27 \text{ g/mol}$;
 $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g/mol}$;
 $M_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g/mol}$.

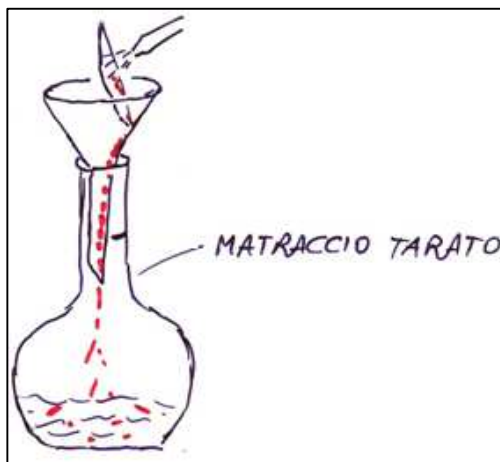


Fig. 12. Travaso della soluzione nel matraccio.

Calcoli

a) Soluzione di cloruro di bario

$$C_{\text{BaCl}_2} (\text{mol/l}) = \frac{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g})}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g/mol})} \cdot \frac{1}{V_{\text{matraccio}} (\text{l})}$$

$$C_{\text{BaCl}_2} (\text{g/l}) = \frac{m_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g})}{M_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} (\text{g/mol})} \cdot \frac{M_{\text{BaCl}_2} (\text{g/mol})}{V_{\text{matraccio}} (\text{l})}$$

$$C_{\text{Cl}} (\text{mol/l}) = 2C_{\text{BaCl}_2} (\text{mol/l})$$

$$C_{\text{Cl}} (\text{g/l}) = C_{\text{Cl}} (\text{mol/l}) \cdot M_{\text{Cl}} (\text{g/mol})$$

b) Soluzione di cloruro di sodio

$$C_{\text{NaCl}} (\text{mol/l}) = \frac{m_{\text{NaCl}} (\text{g})}{M_{\text{NaCl}} (\text{g/mol})} \cdot \frac{1}{V_{\text{matraccio}} (\text{l})} = C_{\text{Cl}} (\text{mol/l})$$

$$C_{\text{NaCl}} (\text{g/l}) = \frac{m_{\text{NaCl}} (\text{g})}{V_{\text{matraccio}} (\text{l})}$$

$$C_{\text{Cl}} (\text{g/l}) = C_{\text{Cl}} (\text{mol/l}) \cdot M_{\text{Cl}} (\text{g/mol})$$

Preparazione reagenti

Esp. 0. *Taratura bilancia. Pesata sali igroscopici e non. Preparazione soluzioni standard*

- preparare analitica con calibrazione esterna
- preparare peso di calibrazione da 200 g e pesi di riferimento da 10 e 100 mg
- predisporre pinza, spatole, vetrino a orologio, essiccatore, 2 pesafiltri, 2 bicchieri da 100 ml, 2 matracci da 100 o 50 ml, 2 imbuto per matracci
- predisporre e seccare **in stufa** i due sali NaCl e $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (per quest'ultimo prendere il sale a cristalli grandi, scorre meglio nella spatola), **conservare in essiccatore**

Determinazione gravimetrica della concentrazione del particolato atmosferico (PM10)

A) Campionatore PM10 (impattore ad alto volume) e sua taratura

Attrezzatura	Campione e reagenti
Campionatore PM10 (impattore ad alto volume) (Fig. 2)	Flusso d'aria misurato sul tetto dell'edificio 2 del Polo di Monte Dago
Filtro in cellulosa	Fluoresceina per manometro
Kit di taratura (Fig. 1)	
Termometro	
Barometro	

Principio (funzione e taratura)

Il particolato atmosferico con diametro aerodinamico $\leq 10 \mu\text{m}$ viene raccolto con impattore ad alto volume (Fig. 2) (flusso $1.13 \text{ m}^3/\text{min} \pm 10 \%$) su un filtro di raccolta a penetrazione (8"x10"; 20.3 cm x 25.4 cm) costituito di cellulosa (altri materiali possibili: fibra di vetro, fibra di quarzo, fibra di vetro ricoperto di teflon).

La taratura consiste nel controllare che il flusso d'aria reale sia esattamente quello previsto, cioè $1.13 \text{ m}^3/\text{min}$ (o 40 CFM, cubic feet per minute) $\pm 10\%$, al variare del grado di intasamento del filtro simulato da un orificio ad apertura variabile (kit di taratura, Fig. 1). Il fine primario è quello di scoprire eventuali perdite dovute a cattiva tenuta delle varie parti nell'assemblaggio dello strumento e nell'installazione del filtro. In caso di risultati discordanti dall'intervallo di valori accettabili ($1.02\text{-}1.24 \text{ m}^3/\text{min}$), ricontrollare la tenuta di tutte le parti assemblate. Se anche dopo questo controllo permane una condizione di non corretta taratura lo strumento va rispedito al costruttore per la ritaratura (non è possibile alcuna regolazione del flusso – cioè la vera e propria calibrazione – da parte dell'utilizzatore).



Fig. 1. Kit di taratura mod. TE5028A.

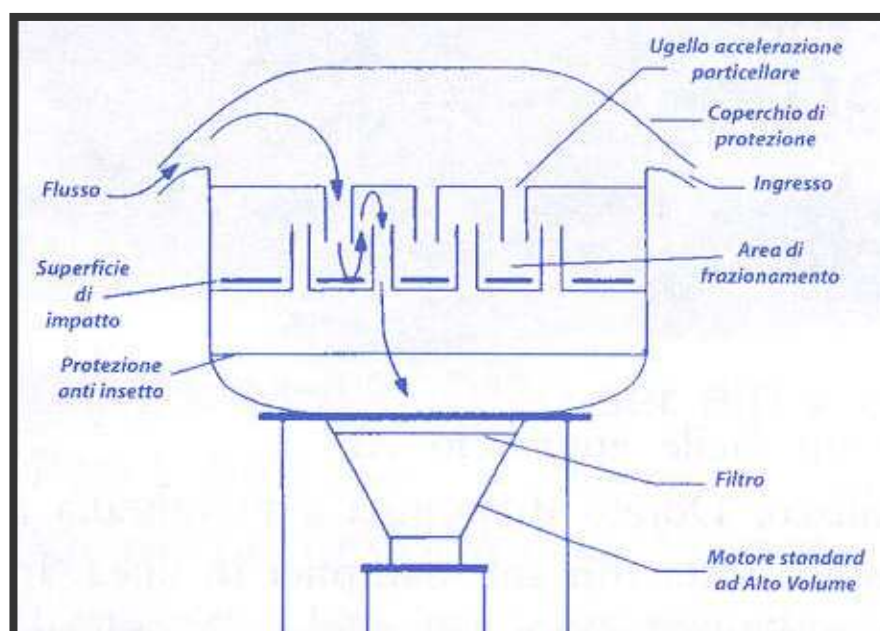
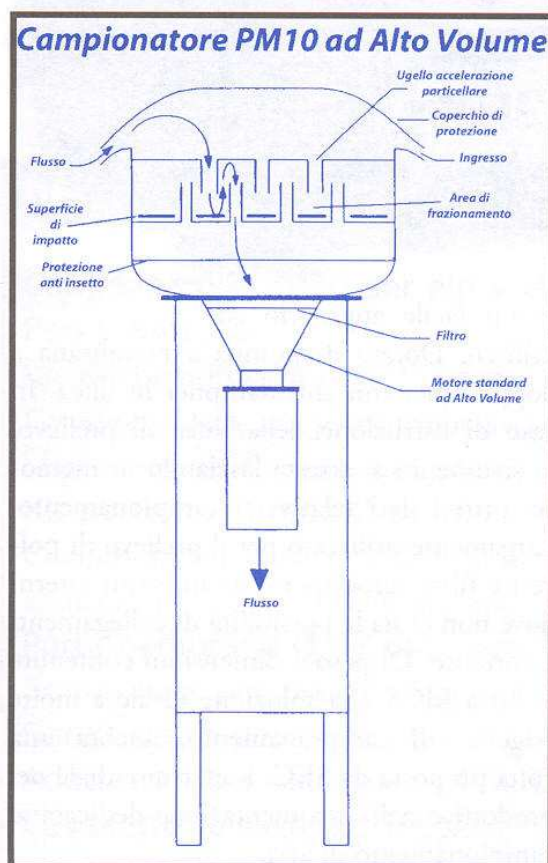


Fig. 2. Campionatore ad alto volume (Mod. TE-6070V-BL) per particolato atmosferico con frazionamento ad impatto per particelle di diametro aerodinamico $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM10).

Procedura di taratura (vedi esempio in Tab. 1)

- montare l'orefizio mod. 5028A sul campionatore al posto del filtro e stringere bene
- accendere il campionatore e lasciarlo riscaldare alla sua normale temperatura operativa (~10 min)

Attenzione! Non fare mai la prova che segue con il manometro attaccato, il liquido del manometro potrebbe entrare nel motore e danneggiarlo

- fare un test delle perdite chiudendo i quattro fori superiori e il tubo d'uscita della pressione con le dita
 - non si deve sentire alcun fischio
 - se si sente un fischio stringere meglio le viti

Attenzione! Con l'orefizio bloccato non lasciare girare per periodi superiori ai 30 s (il motore si può riscaldare)

- collegare un'uscita del manometro ad acqua con il tubo di uscita di pressione dell'orefizio, utilizzando un tubo da vuoto in gomma; lasciare l'altra uscita del manometro libera all'atmosfera
- collocare un secondo manometro ad acqua al tubo di connessione rapida localizzato al fianco del campionatore (questa uscita di connessione rapida è collegata all'uscita di pressione al fianco del supporto del filtro, sotto il filtro stesso)

N.B.: si può utilizzare un solo manometro collegandolo alternativamente nelle due uscite (orefizio e campionatore)

- aprire completamente l'orefizio variabile (girare tutto in senso antiorario) e registrare entrambe le letture, una dall'orefizio, l'altra dal fianco del campionatore (in ciascuna lettura sommare lo spostamento del livello di sinistra a quello del livello di destra del manometro); queste letture sono in pollici di acqua e vanno riportate rispettivamente nelle colonne "H₂O orefizio" e "H₂O campionatore" della Tab. 1.
- ripetere questo processo per altri quattro punti (per sicurezza anche cinque punti) aggiustando la manopola dell'orefizio variabile in quattro (cinque) differenti posizioni successive e prendendo altre quattro (cinque) letture; alla fine si hanno 5 (o sei) serie di letture, 10 (o 12) dati in tutto, riportati nelle due colonne della Tab. 1
- rimuovere l'orefizio variabile e il suo adattatore, inserire un filtro pulito in cellulosa e registrare la lettura del manometro dall'uscita al fianco del campionatore (questa lettura è usata per calcolare il flusso operativo del campionatore)
- registrare la temperatura e la pressione ambiente e prendere anche pendenza (m) ed intercetta (b) dal certificato di taratura dell'orefizio; per l'orefizio serie #0943: m = 0.99110, b = -0.00870, r = 0.99995

Calcoli (vedi esempio in Tab. 1)

Primo stadio

- convertire le letture dell'orefizio (colonna: "H₂O orefizio") all'entità del flusso d'aria attuale che esse rappresentano, mediante l'equazione

$$Q_a = \frac{1}{m} \left[\sqrt{{}^{\circ}\text{H}_2\text{O} \frac{T_a}{P_a}} - b \right]$$

dove

Q_a = flusso attuale come indicato dall'orefizio calibratore, m³/min

${}^{\circ}\text{H}_2\text{O}$ = lettura del manometro con l'orefizio durante la calibrazione, in pollici di H₂O, "H₂O

T_a = temperatura ambiente durante la calibrazione, in K (=273+°C)

P_a = pressione barometrica ambiente durante la calibrazione, mmHg [P_a in mmHg = bar × 750]

m = pendenza dell'orefizio

b = intercetta dell'orefizio

- riportare i dati nella colonna "Flusso calibratore"

Secondo stadio

- controllare che almeno tre dei cinque dati calcolati di Q_a siano compresi fra 1.02 e 1.24 m³/min (36-44 CFM) (linee guida EPA)
- se questo non si verifica il campionatore deve essere ricalibrato (una perdita d'aria nel sistema di calibrazione può essere la causa di questo problema) (in alcuni casi può essere necessario inserire un filtro al suo posto per rispettare questa condizione)

Terzo stadio

- le letture in "H₂O del campionatore (colonna omonima) devono essere convertite in mmHg e registrate come P_f (colonna omonima)
- $$P_f = 25.4 ("H_2O/13.6)$$

Quarto stadio

- per ciascuna delle letture fatte si calcola il rapporto P_0/P_a come $P_0/P_a = 1 - P_f/P_a$ dove P_a = pressione barometrica ambiente in mmHg (come sopra)
- riportare i valori P_0/P_a nella colonna omonima
- questo rapporto è usato per localizzare il flusso d'aria di calibrazione attuale del campionatore nella look-up table attraverso la temperatura ambiente
- registrare questi flussi in un'altra colonna (flusso campionatore)

Quinto stadio

- calcolare la differenza % fra le velocità di flusso del campionatore e la velocità di flusso del calibratore

$$\% \text{ Diff.} = \frac{\text{Flusso campionatore} - Q_a}{Q_a} \cdot 100$$

Sesto stadio

- le linee guida EPA richiedono che questa differenza percentuale sia compresa dentro il $\pm 3-4$ %
- se il valore è più grande può voler dire che può esserci una perdita nel campionatore e che questo deve essere ricalibrato

Flusso operativo

- è il flusso a cui il campionatore opera in realtà (attualmente); esso viene calcolato dalla misura effettuata dalla lettura del manometro al fianco del campionatore quando era inserito il filtro
- con questa lettura P_f e P_0/P_a sono calcolati con le stesse equazioni viste sopra
- la lettura deve essere compresa fra 1.02 e 1.24 m³/min (36-44 CFM)
- [alternativamente si può usare anche la sola misura con il filtro e la look-up table]
- attenzione: nel caso di una P_{atm} molto bassa è necessario riportare il volume d'aria alle condizioni standard, ad es. se $P_a = 762$ mmHg, $T_a = 24$ °C e $Q_a = 1.182$ m³/min (attuale) si determina

$$Q_{std} = 1.182 \text{ m}^3/\text{min} \left(\frac{762 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \right) \left(\frac{298 \text{ K}}{(273 + 24) \text{ K}} \right)$$

$$Q_{std} = 1.189 \text{ m}^3/\text{min}$$

Volume totale (es. 23.8 ore):

$$\text{Volume totale attuale} = 1.183 \times 60 \times 23.8 = 1687.9 \text{ m}^3$$

$$\text{Volume totale standard} = 1.189 \times 60 \times 23.8 = 1697.9 \text{ m}^3$$

Tab. 1. Esempio taratura impattare Tish Serie P6586 BLX in Antartide (Dome C 04/12/05). Lo strumento è stato originariamente tarato in fabbrica il 07/06/04 con Orefizio di calibrazione mod. TE 5028A S/N 0779 a sua volta tarato con sistema di misura di volume a spostamento positivo Roots meter (standard primario riferibile, o tracciabile, al NIST) mod. 5M175 HVC, S/N 9833620. Di questa taratura sono forniti il certificato e le tabelle di trasferimento (Look up table), vedi Tab. 2 per il flusso espresso in m^3/min . In Antartide la taratura è stata effettuata con un orefizio di calibrazione TE 5028A S/N 0943 tarato in fabbrica con Roots meter il 23/08/05 e per il quale si sono ottenuti i seguenti valori: pendenza (m) = 0.99110, intercetta (b) = -0.00870, coefficiente di correlazione (r) = 0.99995.

Condizioni di taratura in Antartide

$$T_{\text{amb}} = T_{\text{a}} = -24.8^\circ\text{C} + 273 = 248.2 \text{ K}$$

$$P_{\text{amb}} = P_{\text{a}} = 0.6695 \text{ bar} \times 750 \frac{\text{mmHg}}{\text{bar}} = 502.2 \text{ mmHg}$$

Prove	"H ₂ O orefizio ^a	Q_{a} , Flusso calibratore ^b m^3/min	"H ₂ O campionatore ^a	P_{f} mmHg	P_0/P_{a}	Flusso campionatore ^c m^3/min	Differenza ^d %
1	2.20	1.06	3.60	6.725	0.9865	1.10 (estrap.)	+3.8
2	2.20	1.06	4.20	7.846	0.9843	1.10 (estrap.)	+3.8
3	2.13	1.04	6.20	11.58	0.9768	1.09	+4.8
4	2.07	1.03	9.64	18.01	0.9639	1.08	+4.9
5	1.90	0.98	16.39	30.62	0.9386	1.05	+7.1
6	1.88	0.98	20.35	38.01	0.9238	1.03 (estrap.)	+5.1
filtro			6.48	12.10	0.9757	1.09	-3.5 ^e

^a somma delle letture braccio di sinistra e braccio di destra del manometro

^b almeno tre valori dovrebbero essere compresi fra 1.02 e 1.24 m^3/min

^c da tabelle di trasferimento o look up table (Tab. 2)

^d i valori dovrebbero essere compresi entro $\pm 3\text{-}4\%$

^e calcolato rispetto al valore teorico 1.13 m^3/min

Tab. 2. Look up Table

Tisch Environmental, Inc. Flow Look-Up Table for PM10 VFC High Volume Air Sampler <i>Importatore Arcova</i> Serial # P6586 BL X Calibrated with Rootsmeter serial # 9833620 Date Calibrated: 06/07/04 145 South Miami Avenue Village of Cleves, Ohio 45002 Toll Free: TSP AND - PM10 (877) 263 - 7610 Direct: (513) 467-9000 FAX: (513) 467-9009 Web Site: Tisch-Env.com Email: sales@tisch-env.com
--

Page 1 of 8		LOOKUP TABLE FOR												VFC S/N P06586	
		TEMPERATURE °C Flow rate m3/min (actual)													
Po/Pa		-32	-30	-28	-26	-24	-22	-20	-18	-16	-14	-12	-10	-8	Po/Pa
0.930		1.029	1.033	1.037	1.041	1.044	1.048	1.052	1.055	1.059	1.063	1.066	1.070	1.074	0.930
0.931		1.031	1.034	1.038	1.042	1.046	1.049	1.053	1.057	1.060	1.064	1.068	1.071	1.075	0.931
0.932		1.032	1.035	1.039	1.043	1.047	1.050	1.054	1.058	1.061	1.065	1.069	1.072	1.076	0.932
0.933		1.033	1.037	1.040	1.044	1.048	1.052	1.055	1.059	1.063	1.066	1.070	1.074	1.077	0.933
0.934		1.034	1.038	1.042	1.045	1.049	1.053	1.056	1.060	1.064	1.067	1.071	1.075	1.078	0.934
0.935		1.035	1.039	1.043	1.047	1.050	1.054	1.058	1.061	1.065	1.069	1.072	1.076	1.080	0.935
0.936		1.036	1.040	1.044	1.048	1.051	1.055	1.059	1.063	1.066	1.070	1.074	1.077	1.081	0.936
0.937		1.038	1.041	1.045	1.049	1.053	1.056	1.060	1.064	1.067	1.071	1.075	1.078	1.082	0.937
0.938		1.039	1.043	1.046	1.050	1.054	1.058	1.061	1.065	1.069	1.072	1.076	1.080	1.083	0.938
0.939		1.040	1.044	1.047	1.051	1.055	1.059	1.062	1.066	1.070	1.074	1.077	1.081	1.084	0.939
0.940		1.041	1.045	1.049	1.052	1.056	1.060	1.064	1.067	1.071	1.075	1.078	1.082	1.086	0.940
0.941		1.042	1.046	1.050	1.054	1.057	1.061	1.065	1.069	1.072	1.076	1.080	1.083	1.087	0.941
0.942		1.043	1.047	1.051	1.055	1.059	1.062	1.066	1.070	1.073	1.077	1.081	1.084	1.088	0.942
0.943		1.045	1.048	1.052	1.056	1.060	1.063	1.067	1.071	1.075	1.078	1.082	1.086	1.089	0.943
0.944		1.046	1.050	1.053	1.057	1.061	1.065	1.068	1.072	1.076	1.080	1.083	1.087	1.091	0.944
0.945		1.047	1.051	1.055	1.058	1.062	1.066	1.070	1.073	1.077	1.081	1.084	1.088	1.092	0.945
0.946		1.048	1.052	1.056	1.059	1.063	1.067	1.071	1.075	1.078	1.082	1.086	1.089	1.093	0.946
0.947		1.049	1.053	1.057	1.061	1.064	1.068	1.072	1.076	1.079	1.083	1.087	1.091	1.094	0.947
0.948		1.050	1.054	1.058	1.062	1.066	1.069	1.073	1.077	1.081	1.084	1.088	1.092	1.095	0.948
0.949		1.052	1.055	1.059	1.063	1.067	1.071	1.074	1.078	1.082	1.086	1.089	1.093	1.097	0.949
0.950		1.053	1.057	1.060	1.064	1.068	1.072	1.076	1.079	1.083	1.087	1.090	1.094	1.098	0.950
0.951		1.054	1.058	1.062	1.065	1.069	1.073	1.077	1.081	1.084	1.088	1.092	1.095	1.099	0.951
0.952		1.055	1.059	1.063	1.067	1.070	1.074	1.078	1.082	1.085	1.089	1.093	1.097	1.100	0.952
0.953		1.056	1.060	1.064	1.068	1.072	1.075	1.079	1.083	1.087	1.090	1.094	1.098	1.101	0.953
0.954		1.057	1.061	1.065	1.069	1.073	1.077	1.080	1.084	1.088	1.092	1.095	1.099	1.103	0.954
0.955		1.059	1.062	1.066	1.070	1.074	1.078	1.082	1.085	1.089	1.093	1.097	1.100	1.104	0.955
0.956		1.060	1.064	1.067	1.071	1.075	1.079	1.083	1.086	1.090	1.094	1.098	1.101	1.105	0.956
0.957		1.061	1.065	1.069	1.072	1.076	1.080	1.084	1.088	1.091	1.095	1.099	1.103	1.106	0.957
0.958		1.062	1.066	1.070	1.074	1.077	1.081	1.085	1.089	1.093	1.096	1.100	1.104	1.108	0.958
0.959		1.063	1.067	1.071	1.075	1.079	1.082	1.086	1.090	1.094	1.098	1.101	1.105	1.109	0.959
0.960		1.064	1.068	1.072	1.076	1.080	1.084	1.087	1.091	1.095	1.099	1.103	1.106	1.110	0.960
0.961		1.066	1.069	1.073	1.077	1.081	1.085	1.089	1.092	1.096	1.100	1.104	1.108	1.111	0.961
0.962		1.067	1.071	1.075	1.078	1.082	1.086	1.090	1.094	1.097	1.101	1.105	1.109	1.112	0.962
0.963		1.068	1.072	1.076	1.080	1.083	1.087	1.091	1.095	1.099	1.102	1.106	1.110	1.114	0.963
0.964		1.069	1.073	1.077	1.081	1.085	1.088	1.092	1.096	1.100	1.104	1.107	1.111	1.115	0.964
0.965		1.070	1.074	1.078	1.082	1.086	1.090	1.093	1.097	1.101	1.105	1.109	1.112	1.116	0.965
0.966		1.071	1.075	1.079	1.083	1.087	1.091	1.095	1.098	1.102	1.106	1.110	1.114	1.117	0.966
0.967		1.073	1.076	1.080	1.084	1.088	1.092	1.096	1.100	1.103	1.107	1.111	1.115	1.119	0.967
0.968		1.074	1.078	1.082	1.085	1.089	1.093	1.097	1.101	1.105	1.108	1.112	1.116	1.120	0.968
0.969		1.075	1.079	1.083	1.087	1.091	1.094	1.098	1.102	1.106	1.110	1.113	1.117	1.121	0.969
0.970		1.076	1.080	1.084	1.088	1.092	1.096	1.099	1.103	1.107	1.111	1.115	1.118	1.122	0.970
0.971		1.077	1.081	1.085	1.089	1.093	1.097	1.101	1.104	1.108	1.112	1.116	1.120	1.123	0.971
0.972		1.078	1.082	1.086	1.090	1.094	1.098	1.102	1.106	1.109	1.113	1.117	1.121	1.125	0.972
0.973		1.080	1.084	1.087	1.091	1.095	1.099	1.103	1.107	1.111	1.114	1.118	1.122	1.126	0.973
0.974		1.081	1.085	1.089	1.093	1.096	1.100	1.104	1.108	1.112	1.116	1.120	1.123	1.127	0.974
0.975		1.082	1.086	1.090	1.094	1.098	1.102	1.105	1.109	1.113	1.117	1.121	1.125	1.128	0.975
0.976		1.083	1.087	1.091	1.095	1.099	1.103	1.107	1.110	1.114	1.118	1.122	1.126	1.130	0.976
0.977		1.084	1.088	1.092	1.096	1.100	1.104	1.108	1.112	1.115	1.119	1.123	1.127	1.131	0.977
0.978		1.085	1.089	1.093	1.097	1.101	1.105	1.109	1.113	1.117	1.121	1.124	1.128	1.132	0.978
0.979		1.087	1.091	1.095	1.098	1.102	1.106	1.110	1.114	1.118	1.122	1.126	1.129	1.133	0.979

Page 2 of 8

LOOKUP TABLE FOR

VFC S/N P06586

TEMPERATURE °C Flow rate m3/min (actual)

Po/Pa	-6	-4	-2	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	Po/Pa
0.930	1.077	1.081	1.084	1.088	1.091	1.095	1.098	1.102	1.105	1.109	1.112	1.116	1.119	0.930
0.931	1.078	1.082	1.085	1.089	1.093	1.096	1.100	1.103	1.107	1.110	1.113	1.117	1.120	0.931
0.932	1.080	1.083	1.087	1.090	1.094	1.097	1.101	1.104	1.108	1.111	1.115	1.118	1.122	0.932
0.933	1.081	1.084	1.088	1.091	1.095	1.099	1.102	1.106	1.109	1.113	1.116	1.119	1.123	0.933
0.934	1.082	1.086	1.089	1.093	1.096	1.100	1.103	1.107	1.110	1.114	1.117	1.121	1.124	0.934
0.935	1.083	1.087	1.090	1.094	1.097	1.101	1.105	1.108	1.112	1.115	1.119	1.122	1.125	0.935
0.936	1.084	1.088	1.092	1.095	1.099	1.102	1.106	1.109	1.113	1.116	1.120	1.123	1.127	0.936
0.937	1.086	1.089	1.093	1.096	1.100	1.104	1.107	1.111	1.114	1.118	1.121	1.125	1.128	0.937
0.938	1.087	1.090	1.094	1.098	1.101	1.105	1.108	1.112	1.115	1.119	1.122	1.126	1.129	0.938
0.939	1.088	1.092	1.095	1.099	1.102	1.106	1.110	1.113	1.117	1.120	1.124	1.127	1.131	0.939
0.940	1.089	1.093	1.097	1.100	1.104	1.107	1.111	1.114	1.118	1.121	1.125	1.128	1.132	0.940
0.941	1.091	1.094	1.098	1.101	1.105	1.108	1.112	1.116	1.119	1.123	1.126	1.130	1.133	0.941
0.942	1.092	1.095	1.099	1.103	1.106	1.110	1.113	1.117	1.120	1.124	1.127	1.131	1.134	0.942
0.943	1.093	1.097	1.100	1.104	1.107	1.111	1.115	1.118	1.122	1.125	1.129	1.132	1.136	0.943
0.944	1.094	1.098	1.101	1.105	1.109	1.112	1.116	1.119	1.123	1.126	1.130	1.133	1.137	0.944
0.945	1.095	1.099	1.103	1.106	1.110	1.113	1.117	1.121	1.124	1.128	1.131	1.135	1.138	0.945
0.946	1.097	1.100	1.104	1.107	1.111	1.115	1.118	1.122	1.125	1.129	1.132	1.136	1.139	0.946
0.947	1.098	1.101	1.105	1.109	1.112	1.116	1.119	1.123	1.127	1.130	1.134	1.137	1.141	0.947
0.948	1.099	1.103	1.106	1.110	1.114	1.117	1.121	1.124	1.128	1.131	1.135	1.138	1.142	0.948
0.949	1.100	1.104	1.108	1.111	1.115	1.118	1.122	1.126	1.129	1.133	1.136	1.140	1.143	0.949
0.950	1.102	1.105	1.109	1.112	1.116	1.120	1.123	1.127	1.130	1.134	1.137	1.141	1.144	0.950
0.951	1.103	1.106	1.110	1.114	1.117	1.121	1.124	1.128	1.132	1.135	1.139	1.142	1.146	0.951
0.952	1.104	1.108	1.111	1.115	1.119	1.122	1.126	1.129	1.133	1.136	1.140	1.143	1.147	0.952
0.953	1.105	1.109	1.112	1.116	1.120	1.123	1.127	1.131	1.134	1.138	1.141	1.145	1.148	0.953
0.954	1.106	1.110	1.114	1.117	1.121	1.125	1.128	1.132	1.135	1.139	1.142	1.146	1.150	0.954
0.955	1.108	1.111	1.115	1.119	1.122	1.126	1.129	1.133	1.137	1.140	1.144	1.147	1.151	0.955
0.956	1.109	1.113	1.116	1.120	1.123	1.127	1.131	1.134	1.138	1.141	1.145	1.149	1.152	0.956
0.957	1.110	1.114	1.117	1.121	1.125	1.128	1.132	1.136	1.139	1.143	1.146	1.150	1.153	0.957
0.958	1.111	1.115	1.119	1.122	1.126	1.130	1.133	1.137	1.140	1.144	1.148	1.151	1.155	0.958
0.959	1.113	1.116	1.120	1.124	1.127	1.131	1.134	1.138	1.142	1.145	1.149	1.152	1.156	0.959
0.960	1.114	1.117	1.121	1.125	1.128	1.132	1.136	1.139	1.143	1.146	1.150	1.154	1.157	0.960
0.961	1.115	1.119	1.122	1.126	1.130	1.133	1.137	1.141	1.144	1.148	1.151	1.155	1.158	0.961
0.962	1.116	1.120	1.124	1.127	1.131	1.135	1.138	1.142	1.145	1.149	1.153	1.156	1.160	0.962
0.963	1.117	1.121	1.125	1.128	1.132	1.136	1.139	1.143	1.147	1.150	1.154	1.157	1.161	0.963
0.964	1.119	1.122	1.126	1.130	1.133	1.137	1.141	1.144	1.148	1.152	1.155	1.159	1.162	0.964
0.965	1.120	1.124	1.127	1.131	1.135	1.138	1.142	1.146	1.149	1.153	1.156	1.160	1.164	0.965
0.966	1.121	1.125	1.128	1.132	1.136	1.140	1.143	1.147	1.150	1.154	1.158	1.161	1.165	0.966
0.967	1.122	1.126	1.130	1.133	1.137	1.141	1.144	1.148	1.152	1.155	1.159	1.162	1.166	0.967
0.968	1.124	1.127	1.131	1.135	1.138	1.142	1.146	1.149	1.153	1.157	1.160	1.164	1.167	0.968
0.969	1.125	1.128	1.132	1.136	1.140	1.143	1.147	1.151	1.154	1.158	1.161	1.165	1.169	0.969
0.970	1.126	1.130	1.133	1.137	1.141	1.144	1.148	1.152	1.155	1.159	1.163	1.166	1.170	0.970
0.971	1.127	1.131	1.135	1.138	1.142	1.146	1.149	1.153	1.157	1.160	1.164	1.168	1.171	0.971
0.972	1.128	1.132	1.136	1.140	1.143	1.147	1.151	1.154	1.158	1.162	1.165	1.169	1.172	0.972
0.973	1.130	1.133	1.137	1.141	1.145	1.148	1.152	1.156	1.159	1.163	1.166	1.170	1.174	0.973
0.974	1.131	1.135	1.138	1.142	1.146	1.149	1.153	1.157	1.160	1.164	1.168	1.171	1.175	0.974
0.975	1.132	1.136	1.140	1.143	1.147	1.151	1.154	1.158	1.162	1.165	1.169	1.173	1.176	0.975
0.976	1.133	1.137	1.141	1.145	1.148	1.152	1.156	1.159	1.163	1.167	1.170	1.174	1.177	0.976
0.977	1.135	1.138	1.142	1.146	1.149	1.153	1.157	1.161	1.164	1.168	1.172	1.175	1.179	0.977
0.978	1.136	1.139	1.143	1.147	1.151	1.154	1.158	1.162	1.165	1.169	1.173	1.176	1.180	0.978
0.979	1.137	1.141	1.144	1.148	1.152	1.156	1.159	1.163	1.167	1.170	1.174	1.178	1.181	0.979

Page 3 of 8

LOOKUP TABLE FOR

VFC S/N P06586

TEMPERATURE °C #Flow rate m3/min (actual)

Po/Pa	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	Po/Pa
0.930	1.116	1.119	1.123	1.126	1.129	1.133	1.136	1.139	1.143	1.146	1.149	1.153	1.156	0.930
0.931	1.117	1.120	1.124	1.127	1.131	1.134	1.137	1.141	1.144	1.147	1.151	1.154	1.157	0.931
0.932	1.118	1.122	1.125	1.128	1.132	1.135	1.139	1.142	1.145	1.149	1.152	1.155	1.159	0.932
0.933	1.119	1.123	1.126	1.130	1.133	1.137	1.140	1.143	1.147	1.150	1.153	1.157	1.160	0.933
0.934	1.121	1.124	1.128	1.131	1.134	1.138	1.141	1.145	1.148	1.151	1.155	1.158	1.161	0.934
0.935	1.122	1.125	1.129	1.132	1.136	1.139	1.143	1.146	1.149	1.153	1.156	1.159	1.163	0.935
0.936	1.123	1.127	1.130	1.134	1.137	1.140	1.144	1.147	1.151	1.154	1.157	1.161	1.164	0.936
0.937	1.125	1.128	1.131	1.135	1.138	1.142	1.145	1.148	1.152	1.155	1.159	1.162	1.165	0.937
0.938	1.126	1.129	1.133	1.136	1.140	1.143	1.146	1.150	1.153	1.157	1.160	1.163	1.167	0.938
0.939	1.127	1.131	1.134	1.137	1.141	1.144	1.148	1.151	1.154	1.158	1.161	1.165	1.168	0.939
0.940	1.128	1.132	1.135	1.139	1.142	1.146	1.149	1.152	1.156	1.159	1.162	1.166	1.169	0.940
0.941	1.130	1.133	1.137	1.140	1.143	1.147	1.150	1.154	1.157	1.160	1.164	1.167	1.171	0.941
0.942	1.131	1.134	1.138	1.141	1.145	1.148	1.152	1.155	1.158	1.162	1.165	1.168	1.172	0.942
0.943	1.132	1.136	1.139	1.143	1.146	1.149	1.153	1.156	1.160	1.163	1.166	1.170	1.173	0.943
0.944	1.133	1.137	1.140	1.144	1.147	1.151	1.154	1.158	1.161	1.164	1.168	1.171	1.174	0.944
0.945	1.135	1.138	1.142	1.145	1.149	1.152	1.155	1.159	1.162	1.166	1.169	1.172	1.176	0.945
0.946	1.136	1.139	1.143	1.146	1.150	1.153	1.157	1.160	1.164	1.167	1.170	1.174	1.177	0.946
0.947	1.137	1.141	1.144	1.148	1.151	1.155	1.158	1.161	1.165	1.168	1.172	1.175	1.178	0.947
0.948	1.138	1.142	1.145	1.149	1.152	1.156	1.159	1.163	1.166	1.170	1.173	1.176	1.180	0.948
0.949	1.140	1.143	1.147	1.150	1.154	1.157	1.161	1.164	1.167	1.171	1.174	1.178	1.181	0.949
0.950	1.141	1.144	1.148	1.151	1.155	1.158	1.162	1.165	1.169	1.172	1.176	1.179	1.182	0.950
0.951	1.142	1.146	1.149	1.153	1.156	1.160	1.163	1.167	1.170	1.173	1.177	1.180	1.184	0.951
0.952	1.143	1.147	1.151	1.154	1.157	1.161	1.164	1.168	1.171	1.175	1.178	1.182	1.185	0.952
0.953	1.145	1.148	1.152	1.155	1.159	1.162	1.166	1.169	1.173	1.176	1.179	1.183	1.186	0.953
0.954	1.146	1.150	1.153	1.157	1.160	1.164	1.167	1.170	1.174	1.177	1.181	1.184	1.188	0.954
0.955	1.147	1.151	1.154	1.158	1.161	1.165	1.168	1.172	1.175	1.179	1.182	1.185	1.189	0.955
0.956	1.149	1.152	1.156	1.159	1.163	1.166	1.170	1.173	1.176	1.180	1.183	1.187	1.190	0.956
0.957	1.150	1.153	1.157	1.160	1.164	1.167	1.171	1.174	1.178	1.181	1.185	1.188	1.191	0.957
0.958	1.151	1.155	1.158	1.162	1.165	1.169	1.172	1.176	1.179	1.183	1.186	1.189	1.193	0.958
0.959	1.152	1.156	1.159	1.163	1.166	1.170	1.173	1.177	1.180	1.184	1.187	1.191	1.194	0.959
0.960	1.154	1.157	1.161	1.164	1.168	1.171	1.175	1.178	1.182	1.185	1.189	1.192	1.195	0.960
0.961	1.155	1.158	1.162	1.165	1.169	1.173	1.176	1.179	1.183	1.186	1.190	1.193	1.197	0.961
0.962	1.156	1.160	1.163	1.167	1.170	1.174	1.177	1.181	1.184	1.188	1.191	1.195	1.198	0.962
0.963	1.157	1.161	1.165	1.168	1.172	1.175	1.179	1.182	1.186	1.189	1.192	1.196	1.199	0.963
0.964	1.159	1.162	1.166	1.169	1.173	1.176	1.180	1.183	1.187	1.190	1.194	1.197	1.201	0.964
0.965	1.160	1.164	1.167	1.171	1.174	1.178	1.181	1.185	1.188	1.192	1.195	1.199	1.202	0.965
0.966	1.161	1.165	1.168	1.172	1.175	1.179	1.182	1.186	1.189	1.193	1.196	1.200	1.203	0.966
0.967	1.162	1.166	1.170	1.173	1.177	1.180	1.184	1.187	1.191	1.194	1.198	1.201	1.205	0.967
0.968	1.164	1.167	1.171	1.174	1.178	1.182	1.185	1.189	1.192	1.196	1.199	1.202	1.206	0.968
0.969	1.165	1.169	1.172	1.176	1.179	1.183	1.186	1.190	1.193	1.197	1.200	1.204	1.207	0.969
0.970	1.166	1.170	1.173	1.177	1.181	1.184	1.188	1.191	1.195	1.198	1.202	1.205	1.209	0.970
0.971	1.168	1.171	1.175	1.178	1.182	1.185	1.189	1.192	1.196	1.199	1.203	1.206	1.210	0.971
0.972	1.169	1.172	1.176	1.180	1.183	1.187	1.190	1.194	1.197	1.201	1.204	1.208	1.211	0.972
0.973	1.170	1.174	1.177	1.181	1.184	1.188	1.191	1.195	1.199	1.202	1.206	1.209	1.212	0.973
0.974	1.171	1.175	1.179	1.182	1.186	1.189	1.193	1.196	1.200	1.203	1.207	1.210	1.214	0.974
0.975	1.173	1.176	1.180	1.183	1.187	1.191	1.194	1.198	1.201	1.205	1.208	1.212	1.215	0.975
0.976	1.174	1.177	1.181	1.185	1.188	1.192	1.195	1.199	1.202	1.206	1.209	1.213	1.216	0.976
0.977	1.175	1.179	1.182	1.186	1.190	1.193	1.197	1.200	1.204	1.207	1.211	1.214	1.218	0.977
0.978	1.176	1.180	1.184	1.187	1.191	1.194	1.198	1.201	1.205	1.209	1.212	1.216	1.219	0.978
0.979	1.178	1.181	1.185	1.189	1.192	1.196	1.199	1.203	1.206	1.210	1.213	1.217	1.220	0.979

B) Determinazione gravimetrica della concentrazione del particolato atmosferico (PM₁₀)

Attrezzatura Campionatore PM ₁₀ (impattore ad alto volume) Filtri in cellulosa Camera climatica Bilancia analitica (risoluzione 0.01 mg)	Campione e reagenti Particellato atmosferico prelevato sul tetto dell'edificio 2 del Polo di Monte Dago -fine settimana -giorni feriali
--	---

Principio

Il particolato atmosferico con diametro aerodinamico $\leq 10 \mu\text{m}$ viene raccolto con impattore ad alto volume (flusso $1.13 \text{ m}^3/\text{min} \pm 10\%$) su filtro di cellulosa a penetrazione, sia nel fine settimana, sia in giorni lavorativi della settimana.

La determinazione viene effettuata per pesata differenziale dei filtri (prima e dopo l'esposizione) con bilancia analitica in camera climatica (temperatura = $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; umidità relativa $50 \% \pm 5 \%$) dopo condizionamento dei filtri nella stessa camera per almeno un giorno. La Fig. 1 mostra una tipica sequenza di pesate di un filtro prima dell'esposizione (misure gennaio 2011). Alcuni risultati relativi a misure di PM₁₀ sono riportati in Tab. 1.

In caso di impossibilità di campionare aerosol per mancanza dello strumento per attività in Antartide, l'esperimento consiste nel pesare due filtri di cui uno lasciato all'interno della camera climatica ed uno tenuto in precedenza in laboratorio fuori dalla camera climatica.

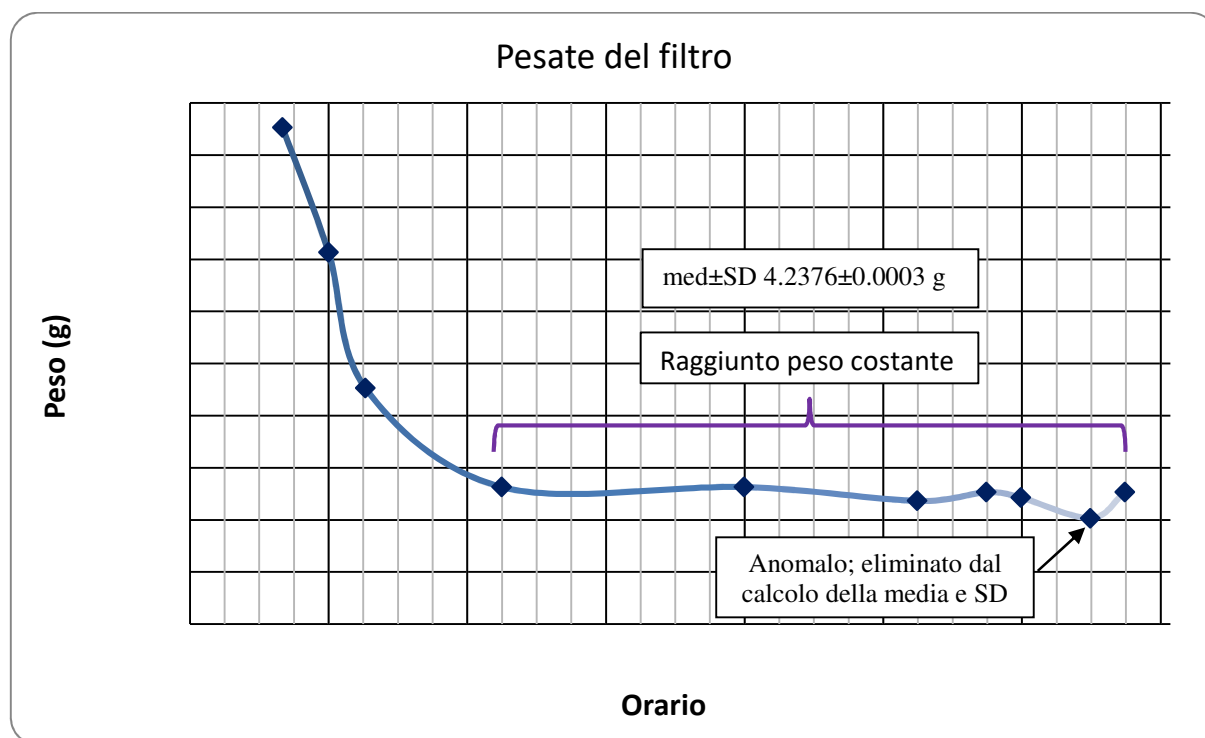


Fig. 1. Pesate filtro in bianco del gennaio 2011

Tab. 1. Campionamento di particolato atmosferico e misura gravimetrica diretta (per pesata differenziale) del PM10.

A.A. 2008-2009

Camp.	Periodo (data, ora, contaore)			$t_{\text{esposiz.}}$ (min)	Peso filtro non esposto (g)	Peso filtro esposto (g)	Massa aerosol (g)	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Note
1	inizio Ven 9/1/09	h 17:00	871.25	4016	4.2259	4.3941	0.1682	37.1	
	fine Lun 12/1/09	h 11:56	938.19						
2	Inizio Mer 14/1/09	h 16:48	938.19	2834	4.4443	4.5647	0.1204	37.6	pioggia
	fine Ven 16/1/09	h 16:02	985.43						

A.A. 2009-2010

Camp.	Periodo (data, ora, conta ore)			$t_{\text{esposiz.}}$ (min)	Peso filtro non esposto (g)	Peso filtro esposto (g)	Massa aerosol (g)	PM10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Note
1	inizio Ven 15/1/10	h 16:45	985.47	4036	4.2196	4.3268	0.1072	23.5	Pioggia e vento
	fine Lun 18/1/10	h 12:02	1052.73						
2	inizio Lun 18/1/10	h 12:13	1052.73	5900	4.3805	4.6353	0.2548	38.2	Pioggia e vento
	fine Ven 22/1/10	h 14:32	1151.06						

Procedura (due campionamenti: uno per fine settimana, l'altro per giorni feriali)

- indossare sempre i guanti (tipo senza polvere all'interno) ogni volta che si toccano i filtri
- introdurre due filtri in camera climatica e lasciar condizionare per almeno 1-2 giorni
- dopo condizionamento pesare il primo filtro non esposto avendo cura di attendere la stabilità (al decimo di milligrammo); continuare con il secondo filtro
- riporre il primo filtro in un sacchetto di plastica per il trasporto
- installare il primo filtro nel campionatore avendo cura di stringere bene le viti (non si devono sentire fischi all'accensione)
- avviare il motore e **prendere nota dell'orario di partenza e del dato del contaore presente all'interno del campionatore**
- lasciar campionare per il tempo previsto (2-3 giorni)
- nel frattempo completare la pesata e portare a peso costante il secondo filtro (come fatto per il primo)
- a fine campionamento del primo filtro spegnere il motore, **prendere l'orario e il numero del contaore**
- prelevare il primo filtro e riporlo in un sacchetto di plastica per il trasporto
- installare il secondo filtro per il campionamento successivo, avviare il motore e **prendere nota dell'orario di partenza e del dato del contaore presente all'interno del campionatore**
- introdurre il primo filtro esposto in camera climatica e lasciar condizionare per almeno 1-2 giorni
- pesare il primo filtro esposto avendo cura di attendere la stabilità (al decimo di milligrammo)
- a fine campionamento del secondo filtro procedere al suo prelievo (spegnere, leggere orario e contaore), condizionamento (camera climatica per 1-2 giorni) e pesata (peso costante entro ± 0.1 mg) come fatto per il primo

- calcolare la concentrazione del PM10 nei due periodi campionati (vedi sotto) e confrontare i risultati fra loro e con il limite di legge

Calcoli

- calcolare la concentrazione di particolato atmosferico in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tenendo conto delle cifre significative, incertezza $\pm 10\%$) come segue

$$\text{PM10} = \frac{(m_e - m_{ne}) \times 10^6}{t_e \times 1.13}$$

dove

PM10 = concentrazione del particolato atmosferico in $\mu\text{g}/\text{m}^3$; m_e = massa filtro esposto in g;
 m_{ne} = massa filtro non esposto in g; 10^6 = conversione g in μg ; t_e = tempo di esposizione in min; 1.13 = flusso in m^3/min .

NB: tenere presente che per un giorno (24 h) di campionamento di aerosol avente $\text{PM10} = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ si depositano 0.081 g di materiale.

Procedura alternativa (assenza del campionatore in sede)

- con le stesse accortezze di cui sopra effettuare pesate (ad intervalli di 15 min circa, e per tutta la durata dell'esercitazione) sia del filtro lasciato all'interno della camera climatica, sia di quello esposto in precedenza all'aria del laboratorio
- per ciascun filtro rilevare l'intervallo di valori per cui si è raggiunto il peso "costante" e calcolare media e deviazione standard (aver cura di eliminare eventuali valori anomali).

Preparazione reagenti

Esp. 1. *Determinazione gravimetrica della concentrazione di particolato atmosferico (PM10)*

- preparare impattore di aerosol
- preparare camera climatica e bilancia all'interno
- preparare filtro in cellulosa e lasciar stabilizzare in camera climatica per almeno mezza giornata

**Determinazione volumetrica di HCl mediante titolazione acido forte – base forte
con l'uso di indicatori acido/base**

Attrezzatura	Campione e reagenti
Buretta da 25 ml (± 0.02 ml)	HCl a concentrazione incognita (~ 0.08 M)
Pipetta da 20 ml (± 0.03 ml)	NaOH 0.1 M standard ($\pm 0.1\%$, cioè ± 0.0001 M)
Beuta a collo stretto da 250 ml	Acqua deionizzata (bollita e raffreddata per preparazione HCl incognito)
Beaker piccolo	Blu di bromotimolo $\sim 0.1\%$ in acqua neutralizzata con NaOH
Beaker grande	Metilarancio $\sim 0.1\%$ in acqua deionizzata
	Fenolftaleina $\sim 1\%$ in etanolo 70%
	α -naftol benzeina $\sim 1\%$ in etanolo 70%
	Rosso metile $\sim 0.1\%$ in acqua deionizzata

Principio

Viene determinato il titolo di una soluzione di HCl ~ 0.08 M mediante titolazione acido forte – base forte (Fig. 1). Il punto finale della titolazione viene rilevato con i seguenti indicatori (e relativi intervalli di viraggio e colore di viraggio acido→base): blu di bromotimolo (pH 6.2-7.6, viraggio giallo→blu), metilarancio (pH 3.1-4.4, viraggio rosso→arancio), fenolftaleina (pH 8.3-9.8, viraggio incolore→rosa), α -naftol benzeina (pH 8.2-10.0, viraggio arancio→verde acqua). In sostituzione del metilarancio si può usare il rosso metile (pH 4.2-6.3, viraggio rosso→giallo). In Fig. 1 è mostrata anche la fenolftaleina (non più usata qui) (pH 8.3-9.8, viraggio incolore→rosa).

Teoricamente l'indicatore più giusto è il blu di bromotimolo. Teoricamente si prevede un risultato in difetto per metilarancio e in eccesso per fenolftaleina o α -naftol benzeina rispetto a quello ottenuto con blu di bromotimolo (accurato) si calcola l'errore dell'indicatore.

Riportare la concentrazione della soluzione incognita di HCl sia in mol/l che in g/l indicando l'incertezza della misura. Evidenziare l'arrotondamento finale. Riportare anche l'errore di titolazione in volume per l'uso di metilarancio e di α -naftol benzeina rispetto al blu di bromotimolo.

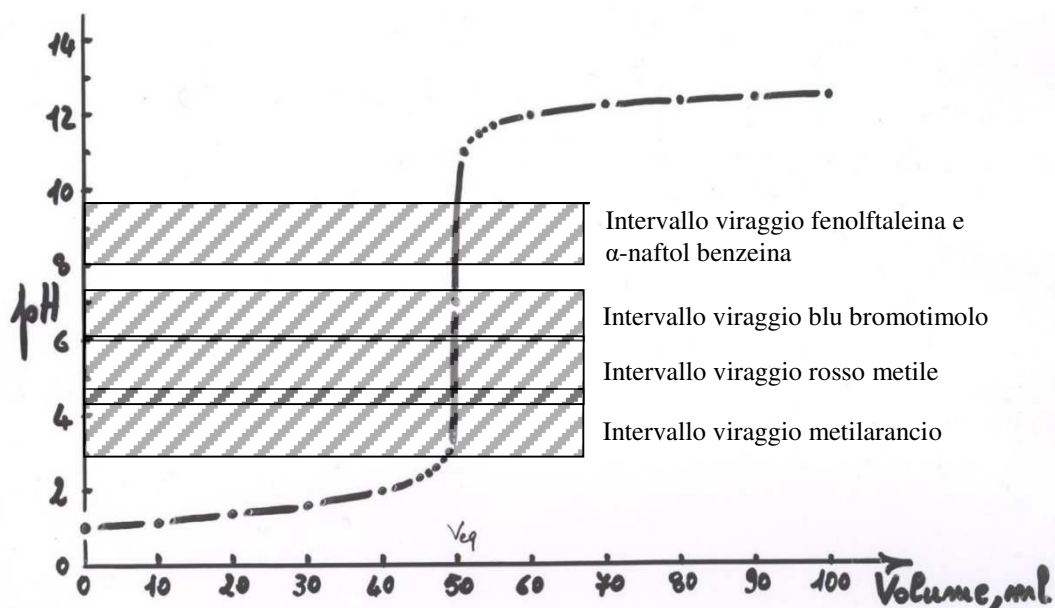


Fig. 1. Curva di titolazione di 50 ml di HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M. In evidenza gli intervalli di viraggio per metilarancio (pH 3.1–4.4), blu di bromotimolo (pH 6.2-7.6) e fenolftaleina (pH 8.3-9.8) o α -naftol benzeina (pH 8.2-10.0)

Procedure **N. B. Usare sempre la stessa preparazione del campione nelle tre esperienze seguenti; tener presente che V_{eq} risulta intorno a 16 ml.**

Indicatore blu di bromotimolo

- prelevare con pipetta 20 ml di soluzione incognita di HCl (~0.08 M) e versarli nella beuta
- aggiungere 2-3 gocce di indicatore blu di bromotimolo 0.4%
- titolare con NaOH 0.1 M fino al viraggio giallo→blu
- prendere nota del volume di NaOH aggiunto al punto finale
- calcolare la concentrazione dell'HCl espressa in mol/l e in g/l ($PM_{HCl} = 36.461$ g/mol)
- usare il corretto numero di cifre significative

Indicatore metilarancio

- prelevare con pipetta 20 ml di soluzione incognita di HCl (~0.08 M) e versarli nella beuta
- aggiungere 2-3 gocce di indicatore metilarancio 0.1%
- titolare con NaOH 0.1 M fino al viraggio rosso→arancio
- prendere nota del volume di NaOH aggiunto al punto finale
- calcolare la concentrazione dell'HCl espressa in mol/l e in g/l ($PM_{HCl} = 36.461$ g/mol)
- usare il corretto numero di cifre significative
- calcolare l'errore dell'indicatore (espresso in % rispetto al risultato ottenuto con indicatore blu di bromotimolo)

Indicatore fenolftaleina [Attenzione: reattivo cancerogeno! Non usare]

- prelevare con pipetta 20 ml di soluzione incognita di HCl (~0.08 M) e versarli nella beuta
- aggiungere 2-3 gocce di indicatore fenolftaleina 1%
- titolare con NaOH 0.1 M fino a un debole ma definito colore rosa
- prendere nota del volume di NaOH aggiunto al punto finale
- calcolare la concentrazione dell'HCl espressa in mol/l e in g/l ($PM_{HCl} = 36.461$ g/mol)
- usare il corretto numero di cifre significative
- calcolare l'errore dell'indicatore (espresso in % rispetto al risultato ottenuto con indicatore blu di bromotimolo)

Indicatore α -naftol benzeina

- prelevare con pipetta 20 ml di soluzione incognita di HCl (~0.08 M) e versarli nella beuta
- aggiungere 2-3 gocce di indicatore α -naftol benzeina 1%
- titolare con NaOH 0.1 M fino al viraggio giallo arancio → verde acqua
- prendere nota del volume di NaOH aggiunto al punto finale
- calcolare la concentrazione dell'HCl espressa in mol/l e in g/l ($PM_{HCl} = 36.461$ g/mol)
- usare il corretto numero di cifre significative
- calcolare l'errore dell'indicatore (espresso in % rispetto al risultato ottenuto con indicatore blu di bromotimolo)

Calcoli

Calcolare le concentrazioni in mol/l e in g/l

$$C_{\text{HCl}} (\text{mol/l}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{eq NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$C_{\text{HCl}} (\text{g/l}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{eq NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \cdot M_{\text{HCl}}$$

dove

C_{HCl} = concentrazione soluzione incognita HCl in mol/l o g/l;

C_{NaOH} = concentrazione soluzione standard NaOH (0.1 M $\pm$ 0,1%);

$V_{\text{eq NaOH}}$ = volume equivalente della soluzione standard di NaOH (in ml);

V_{HCl} = volume di soluzione di HCl prelevato per analisi (20 ml);

M_{HCl} = 36.461 (g/mol);

Calcolare l'incertezza del risultato tenendo presente che, per la propagazione delle incertezze vale

$$i_{C_{\text{HCl}}} = C_{\text{HCl}} \sqrt{\left(\frac{i_{C_{\text{NaOH}}}}{C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{eq}}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{HCl}}}}{V_{\text{HCl}}}\right)^2}$$

dove

$$i_{C_{\text{NaOH}}} = \pm 0.0001 \text{ M}$$

$$i_{V_{\text{eq}}} = \pm 0.02 \text{ ml}$$

$$i_{V_{\text{HCl}}} = \pm 0.03 \text{ ml}$$

Calcolare l'errore di titolazione per l'uso di indicatori differenti dal blu di bromotimolo

$$Err_{\text{metilarancio}} (\%) = \frac{V_{\text{eq metilarancio}} - V_{\text{eq blu bromotimolo}}}{V_{\text{eq blu bromotimolo}}} \cdot 100$$

$$Err_{\text{fenolftaleina}} (\%) = \frac{V_{\text{eq fenolftaleina}} - V_{\text{eq blu bromotimolo}}}{V_{\text{eq blu bromotimolo}}} \cdot 100$$

$$Err_{\alpha\text{-naftol benzeina}} (\%) = \frac{V_{\alpha\text{-naftol benzeina}} - V_{\text{eq blu bromotimolo}}}{V_{\text{eq blu bromotimolo}}} \cdot 100$$

dove:

$Err_{\text{metilarancio}}$ = errore per l'indicatore metilarancio (in %);

$Err_{\text{fenolftaleina}}$ = errore per l'indicatore fenolftaleina (in %);

$Err_{\alpha\text{-naftol benzeina}}$ = errore per l'indicatore α -naftol benzeina (in %);

$V_{\text{eq metilarancio}}$ = volume equivalente di NaOH standard usato con indicatore metilarancio (ml);

$V_{\text{eq blu bromotimolo}}$ = vol. equivalente di NaOH standard usato con indicatore blu di bromotimolo (ml);

$V_{\text{eq fenolftaleina}}$ = volume equivalente di NaOH standard usato con indicatore fenolftaleina (ml);

$V_{\text{eq } \alpha\text{-naftol benzeina}}$ = volume equivalente di NaOH standard usato con indicatore α -naftol benzeina (ml).

Risultati ottenuti 2007–2008.

n.	Concentrazione HCl, mol/l		
	Ind. Metilarancio	Ind. Blu di Bromotimolo	Ind. Fenoltaleina
1	0.0785	0.0776	0.0761
2	0.0776	0.0774	0.0772
3	0.0765	0.0771	0.0774
4	0.0765	0.0775	0.0780
5	0.0760	0.0775	0.0765
6	0.0772	0.0780	0.0765
7	0.0653*	0.0760	0.0774
8	0.0761	0.0755	0.0748
9	0.0750	0.0781	0.0664*
10	0.0767	0.0773	0.0774
11	0.0765	0.0762	0.0777
12	0.0770	0.0777	0.0728*
13	0.0716*	0.0757	0.0772
Media $\pm$ deviazione standard	0.076691 ± 0.000908 0.0767 $\pm$ 0.0009	0.077046 ± 0.000883 0.0770 $\pm$ 0.0009	0.076927 ± 0.000902 0.0769 $\pm$ 0.0009

(*) Valori anomali esclusi dal calcolo della media e deviazione standard.

Risultati ottenuti 2011–2012.

n.	Concentrazione HCl, mol/l		
	Ind. Metilarancio	Ind. Blu di Bromotimolo	Ind. α -naftol benzeina
1	0.0685	0.0723	0.0745
2	0.0693	0.0748	0.0743
3	0.0687	0.0716	0.0769
4	0.068	0.0712	0.0712
5	0.0683	0.075	0.0755
6	0.068	0.070	0.074
7	0.068	0.070	0.073
8	0.069	0.074	0.073
9	0.068	0.073	0.0735
10	0.0678	0.069	0.0719
11	0.0684	0.0697	0.0722
12	0.071	0.0715	0.0713
13	0.068	0.073	0.070
14	0.073*	0.080*	0.075
15	0.068	0.072	0.072
Media $\pm$ deviazione standard	0.0685000 ± 0.0008422 0.0685 $\pm$ 0.0008	0.0719357 ± 0.0018854 0.072 $\pm$ 0.002	0.0732200 ± 0.0017871 0.073 $\pm$ 0.002

(*) Valori anomali esclusi dal calcolo della media e deviazione standard.

Preparazione reagenti

Esp. 2. *Titolazione acido forte- base forte (HCl con NaOH) con l'uso di indicatori acido/base*

Campione a concentrazione incognita di HCl (soluzione di HCl ~0.08 M)

- preparare 2 litri di acqua deionizzata bollita (~10-15 min di ebollizione) e raffreddare a temperatura ambiente
 - prelevare ~7 ml di HCl concentrato
 - portare a ~1 litro con acqua deionizzata bollita e raffreddata
- in alternativa (ma solo per piccoli volumi; non qui)
- prelevare ~125 ml di HCl 0.1 M
 - aggiungere ~25 ml di acqua deionizzata bollita e raffreddata

Soluzione standard di NaOH 0.1 M

- accertarsi della disponibilità del reagente standard in quantità sufficiente per le analisi

Preparazione degli indicatori

Metilarancio ~0.1% e Rosso metile ~0.1% in acqua deionizzata, 100 mL

- pesare circa 0.1 g di reagente solido
- portare a volume con acqua deionizzata

Fenolftaleina e α -naftol benzeina ~1% in etanolo 70%

- pesare circa 1 g di reagente solido
- travasare in matraccio da 100 mL e aggiungere ~73 ml di etanolo al 95% o 96% (oppure ~70 mL di etanolo assoluto)
- portare a volume con acqua deionizzata

Blu di bromotimolo ~0.1% in acqua neutralizzata

- pesare circa 0.1 g di sostanza solida
- travasare aggiungendo acqua deionizzata in un matraccio da 100 mL
- aggiungere 1.6 mL di NaOH 0.1M
- portare a volume con acqua deionizzata

Determinazione dell'acidità della pioggia o della neve mediante titolazione potenziometrica

A1) *pHmetro Jenway (Mod. 3505) e sua taratura*

Principio (funzione e taratura)

Il pHmetro determina il pH di una soluzione attraverso la misura della forza elettromotrice di una cella galvanica che include un elettrodo a vetro. La taratura prevede l'uso di due tamponi di cui il primo a pH 7. Lo strumento è dotato di una sonda termometrica per la misura della temperatura e per la correzione automatica dell'effetto di questa.

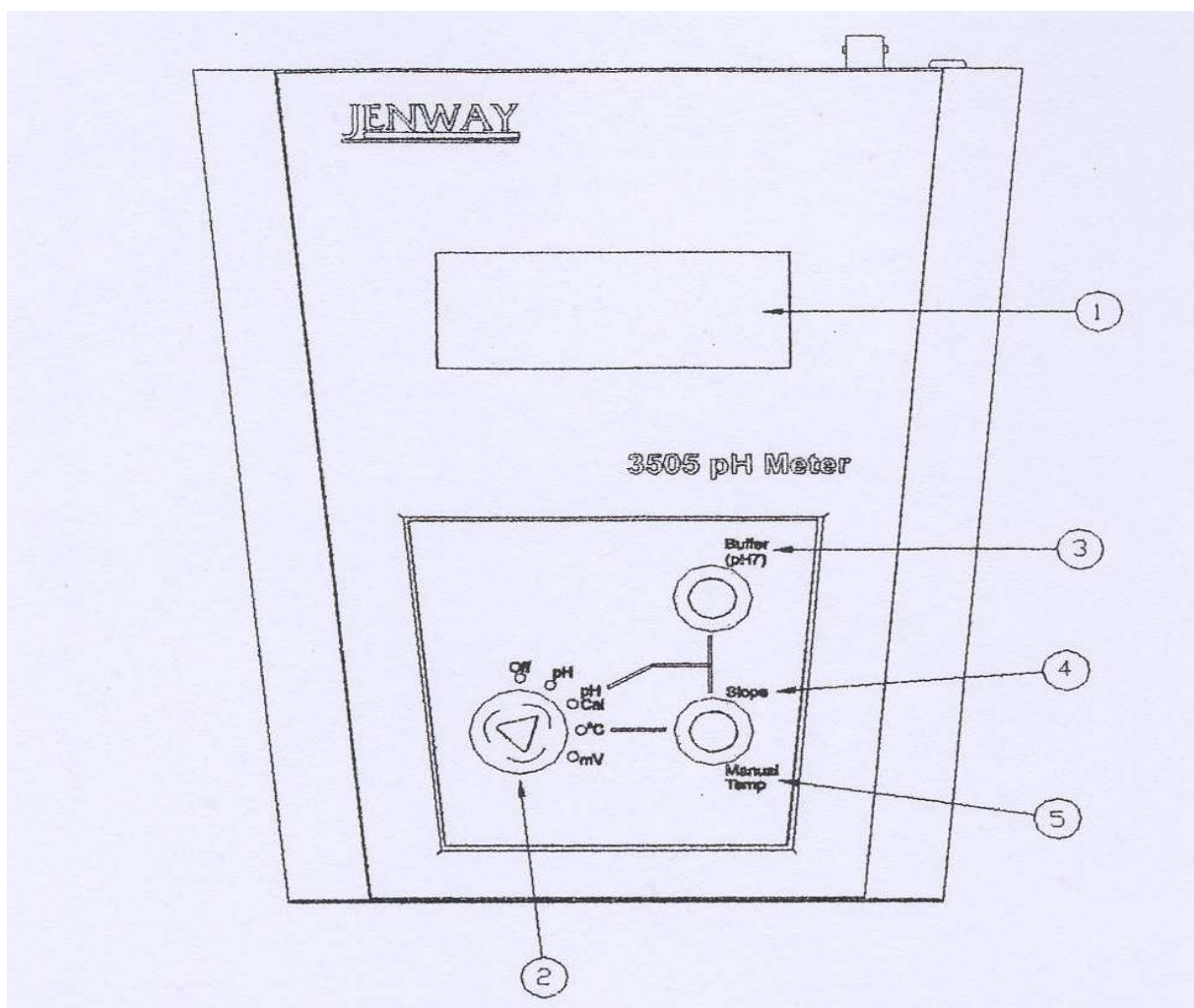


Fig. 1.1 Vista frontale del pHmetro Jenway: 1 - schermo, 2 - manopola delle funzioni (Off; pH; pH Cal; °C; mV), 3 - manopola controllo pH 7 (primo tampone), 4 - variazione risposta dell'elettrodo (pendenza) (secondo tampone), 5 - impostazione manuale della temperatura (in assenza di sonda termometrica e con la manopola delle funzioni in posizione °C).

Attrezzatura pHmetro/millivoltmetro Jenway Elettrodo a vetro per pH combinato Sonda termometrica ATC Beaker a forma alta da 100 ml Agitatore magnetico + ancorotta Spruzzetta	Campione e reagenti Tampone pH 7 Tampone pH 4 Acqua deionizzata
--	---

Taratura (Fig. 1.1)

- inserire l'elettrodo a vetro (combinato) e il sensore di temperatura (sonda termometrica ATC)
- accendere il pHmetro ruotando la manopola delle funzioni (sinistra) su “**pH Cal**”
- immergere l'elettrodo e la sonda di temperatura nel tampone a pH 7
- controllare la temperatura portando la manopola delle funzioni (sinistra) su °C; **questo passaggio è importante poiché i tamponi utilizzati hanno valori certificati che variano a seconda della temperatura di utilizzo**
- ritornare con la manopola di sinistra (funzioni) su “**pH Cal**”
- ruotare la manopola di taratura a pH 7 in alto a destra “**Buffer (pH 7)**” in modo da far coincidere il valore di pH letto con quello tabulato (scritto sulla confezione del tampone) alla temperatura annotata in precedenza
- togliere il tampone a pH 7, risciacquare ed asciugare l'elettrodo e la sonda ATC ed immergere entrambi nel secondo tampone a pH 4
- ricontrollare la temperatura come spiegato in precedenza
- ruotare la manopola in basso a destra (modalità “**Slope**”) in modo da far coincidere il valore di pH letto con quello tabulato alla temperatura misurata (vedere confezione della soluzione tampone)
- risciacquare e asciugare l'elettrodo e la sonda e, al momento delle misure, immergere entrambi nella soluzione incognita, ruotare la manopola delle funzioni (manopola di sinistra) su “**pH**” e leggere il valore o i valori nel corso di una esperienza (ad es. titolazione acido-base)

A2) pHmetro XS Instruments (Model pH50) e sua taratura

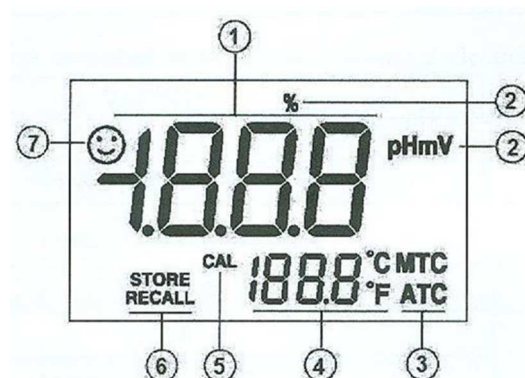
Principio (funzione e taratura)

Il pHmetro determina il pH di una soluzione attraverso la misura della forza elettromotrice di una cella galvanica che include un elettrodo a vetro. Come per il precedente pHmetro la taratura prevede l'uso di tamponi, di cui il primo a pH 7. Lo strumento è dotato di un elettrodo combinato con un sensore di temperatura incorporato (mod. 201T) per la misura della temperatura e per la correzione automatica dell'effetto di questa. Lo strumento consente il riconoscimento automatico dei tamponi e la taratura automatica fino a tre punti: in sequenza pH 7, pH 4, pH 10.



Fig. 1.2 Vista frontale del display e dell'intero pHmetro XS Instruments Model pH50: 1 – valore misurato, 2 – unità di misura, 3 – icona di compensazione della temperatura (ATM – compensazione automatica della temperatura, MTC – compensazione manuale della temperatura), 4 – valore di temperatura misurata e unità di misura, 5 – icona di calibrazione, 6 – icona di memorizzazione e richiamo (STORE – icona di memorizzazione del valore misura, RECALL – icona di richiamo del valore misurato), 7 – indicatore di stabilizzazione del valore misurato.

1. Valore misurato
2. Unità di misura
3. Compensazione della temperatura:
ATC – Compensazione automatica della temperatura
MTC – Compensazione manuale della temperatura
4. Valore e unità di misura della temperatura
5. Icona della calibrazione
6. Icone della memorizzazione e richiamo
STORE – memorizzazione del valore misurato
RECALL – Richiamo dei dati salvati
7. Indicatore di stabilità della misura



Questo strumento ha 7 tasti di comando:

1. **ON OFF** Tasto di accensione / spegnimento.
2. **Cal Meas** Tasto per la calibrazione e ritorno in misura.

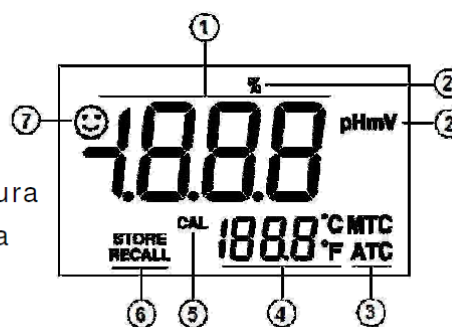
Nella modalità di misura premere questo tasto per fare la calibrazione.



In altre modalità premere questo tasto per tornare in modalità di misura.

3. **STO RCL** Tasto per memorizzare e richiamare le misure.
4. **▲ ▼** Nella compensazione manuale della temperatura, premere freccia su o giù, per aumentare o diminuire il valore; tenere premuto per cambiare il valore rapidamente.
5. **pH mV** Tasto per passare da pH a mV e viceversa.
6. **ENTER** Tasto di conferma.

1. Valore misurato
2. Unità di misura
3. Compensazione della temperatura:
ATC – Compensazione automatica della temperatura
MTC – Compensazione manuale della temperatura
4. Valore e unità di misura della temperatura
5. Icona della calibrazione
6. Icone della memorizzazione e richiamo
STORE – memorizzazione del valore misurato
RECALL – Richiamo dei dati salvati
7. Indicatore di stabilità della misura



Questo strumento ha 7 tasti di comando:

1.  Tasto di accensione / spegnimento.
2.  Tasto per la calibrazione e ritorno in misura.

Nella modalità di misura premere questo tasto per fare la calibrazione.



In altre modalità premere questo tasto per tornare in modalità di misura.

3.  Tasto per memorizzare e richiamare le misure.
4.   Nella compensazione manuale della temperatura, premere freccia su o giù, per aumentare o diminuire il valore; tenere premuto per cambiare il valore rapidamente.
5.  Tasto per passare da pH a mV e viceversa.
6.  Tasto di conferma.

Attrezzatura pHmetro/millivoltmetro XS Instruments Model pH 50 Elettrodo a vetro per pH combinato con sensore di temperatura incorporato Mod 201T Sonda termometrica ATC Beaker a forma alta da 100 ml Agitatore magnetico + ancorotta Spruzzetta	Campione e reagenti Tampone pH 7 Tampone pH 4 Acqua deionizzata
--	---

Taratura su due punti (pH7 e pH 4) (Fig. 1.2)

- collegare l'elettrodo a vetro (combinato) con sensore di temperatura incorporato Mod 201 T
- accendere il pHmetro attraverso il pulsante ON/OFF e selezionare la modalità pH tramite il tasto pH/mV
- immergere l'elettrodo nel tampone a pH 7
- premere il tasto Cal/Meas per effettuare la taratura dello strumento; la compensazione per la temperatura è automatica; in caso di assenza del sensore di temperatura questa viene impostata manualmente, utilizzando i tasti più (▲) e meno, il valore della temperatura cambia di 0.1 °C ogni volta che i tasti vengono schiacciati
- lo strumento chiede e riconosce il primo tampone a pH 7,0 e aspettare che sul display compaia la faccina sorridente (☺), premere il tasto ENTER: il valore misurato lampeggia 3 volte e lo strumento si tara sul primo punto
- la scritta CAL lampeggia e sul display appare 4,0 e 10,0 alternativamente (strumento pronto per secondo punto pH 4 o pH10)
- togliere il tampone a pH 7, risciacquare ed asciugare l'elettrodo ed immergerlo nel secondo tampone a pH 4, agitare leggermente e tenere fermo
- appare 4,0 in basso al display indicando che lo strumento ha riconosciuto la soluzione tampone a pH 4
- una volta che si raggiunge il valore di pH corretto anche per il secondo tampone a pH 4 e compare la faccina sorridente, premere ENTER: il valore misurato lampeggia 3 volte e lo strumento si calibra sul secondo punto
- risciacquare e asciugare l'elettrodo e, al momento delle misure, immergere nella soluzione incognita

B) Determinazione dell'acidità

Attrezzatura	Campione e reagenti
pHmetro/millivoltmetro	Campione di pioggia o di neve
Elettrodo a vetro combinato	NaOH 0.001 M ($\pm 0.2\%$, cioè 0.001000 M (± 0.000002 M)
Sonda termometrica ATC	Acqua deionizzata
Buretta da 25 ml (± 0.02 ml)	
Pipette da 10 ml (± 0.02 ml), 20 ml (± 0.03 ml)	
Pipetta da 100 ml (± 0.08 ml); propipetta	
Beaker forma alta (200-250 ml; beaker piccolo	
Agitatore magnetico + ancorotta; spruzzetta	

Principio

Il più importante acido debole presente nella pioggia (e nella neve) è la CO_2 . Altri contributi rilevanti possono derivare da ione Fe^{+++} idratato ($\text{pK}_a = 3.05$), ione Al^{+++} idratato ($\text{pK}_a = 4.96$). In caso di siti inquinati contributi importanti possono essere dovuti anche ad acidi forti (acidità minerale) come H_2SO_4 , HNO_3 , HCl che, presenti soprattutto in aree industriali ed urbane a causa della formazione di smog fotochimico, conferiscono elevata acidità alle piogge (piogge acide).

L'acidità delle acque naturali è definita come la capacità di "neutralizzare" ioni OH^- . L'acidità totale viene determinata titolando l'acqua con NaOH. Data la notevole diluizione dell'acqua di pioggia (o neve) la determinazione è più precisa se effettuata con rilevazione potenziometrica (pHmetro) usando il metodo delle derivate per l'individuazione del punto finale. In casi problematici si legge semplicemente il volume di NaOH usato per ottenere un pH di 8.2-8.3. L'acidità delle acque naturali è espressa come mg/l di CaCO_3 .

Nelle Figure 1, 2 e 3 sono riportati tre esempi di curve di titolazione (e le rispettive derivate prima e seconda) per campioni di acqua di pioggia raccolta a Recanati (15/01/07 e 5/2/12) e neve raccolta a Frontignano (Monte Cornaccione) il 24/10/07. Nella Tab. 1 è riportato un esempio dei calcoli effettuati per ottenere le due curve derivate.

Tab. 1. Esempio di calcolo per la derivata prima e seconda per il caso dell'acidità della pioggia raccolta a Recanati il 15/01/07.

Dati di origine		Derivata prima		Derivata seconda	
V (ml)	pH	$\bar{V}_1$ (ml)	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	$\bar{V}_2$ (ml)	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
....					
3.20	7.62	3.30	0.60		
3.40	7.74	3.50	0.70	3.40	0.50
3.60	7.88	3.70	0.75	3.60	0.25
3.80	8.03	3.90	0.80	3.80	0.25
4.00	8.19	4.10	0.75	4.00	-0.25
4.20	8.34	4.30	0.62 ₅	4.20	-0.62 ₅
4.40	8.46 ₅				
....					

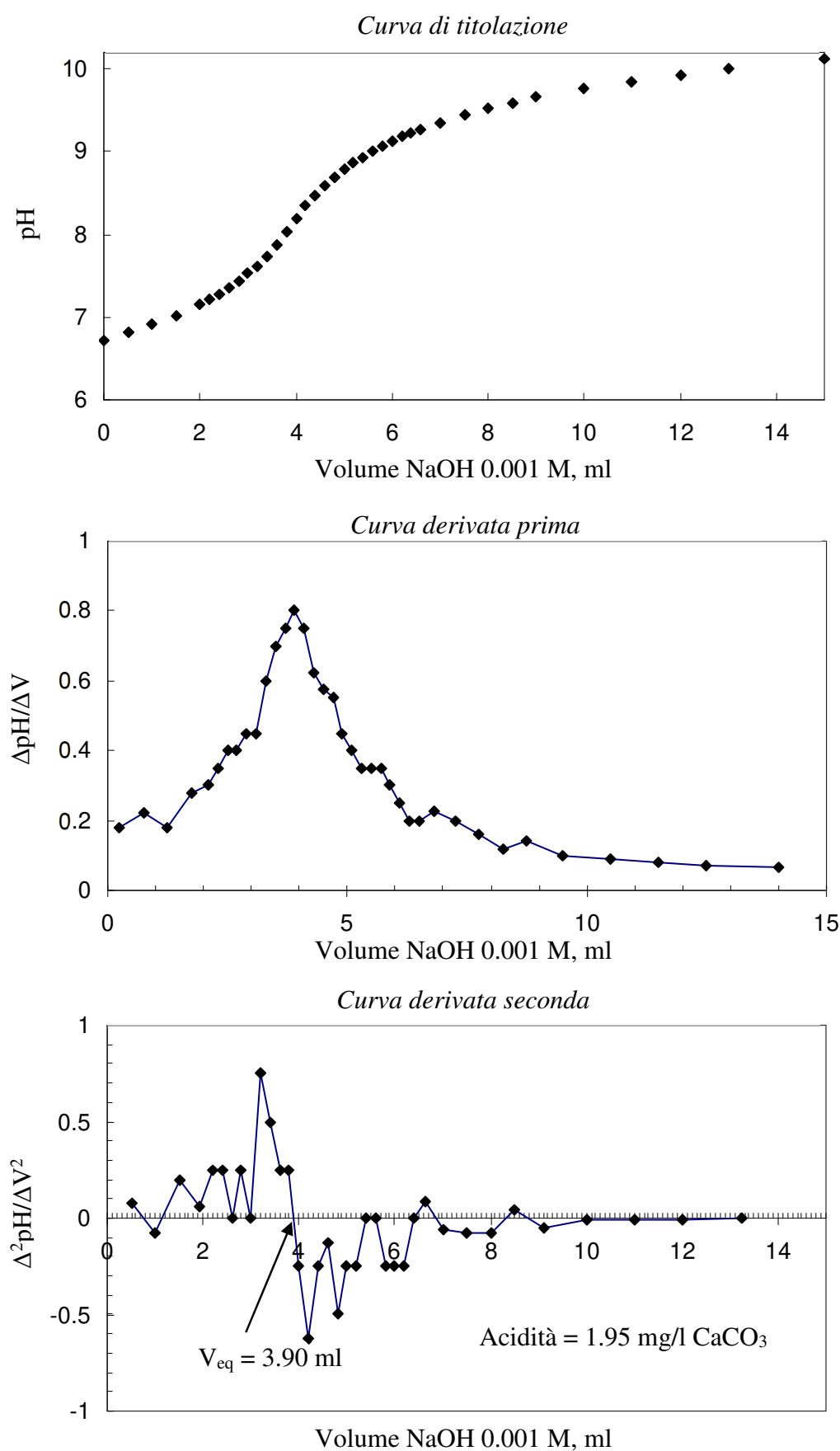


Fig. 1. Determinazione acidità della pioggia raccolta a Recanati il 15/01/07 (volume d'acqua 50 ml).

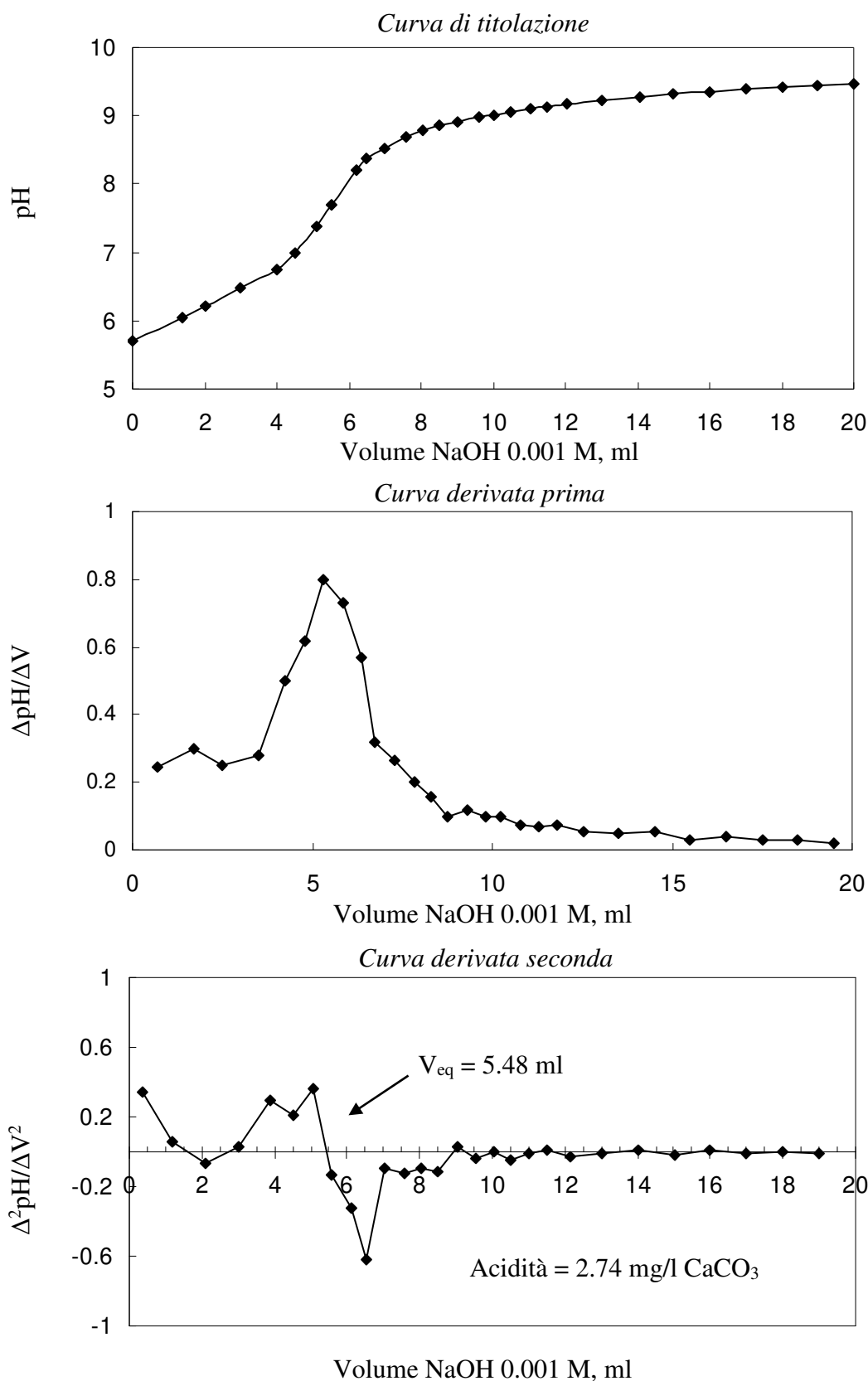
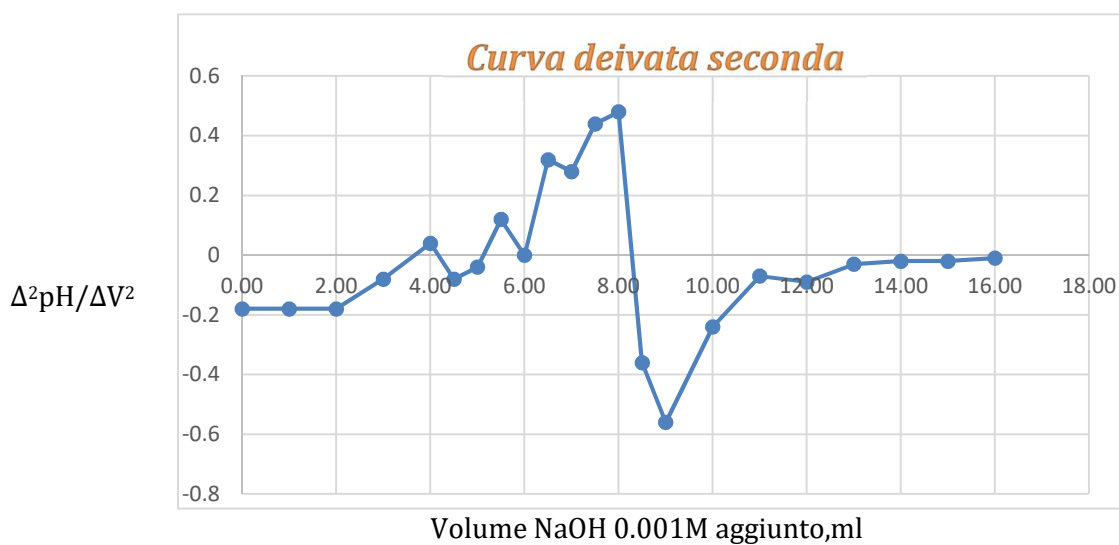
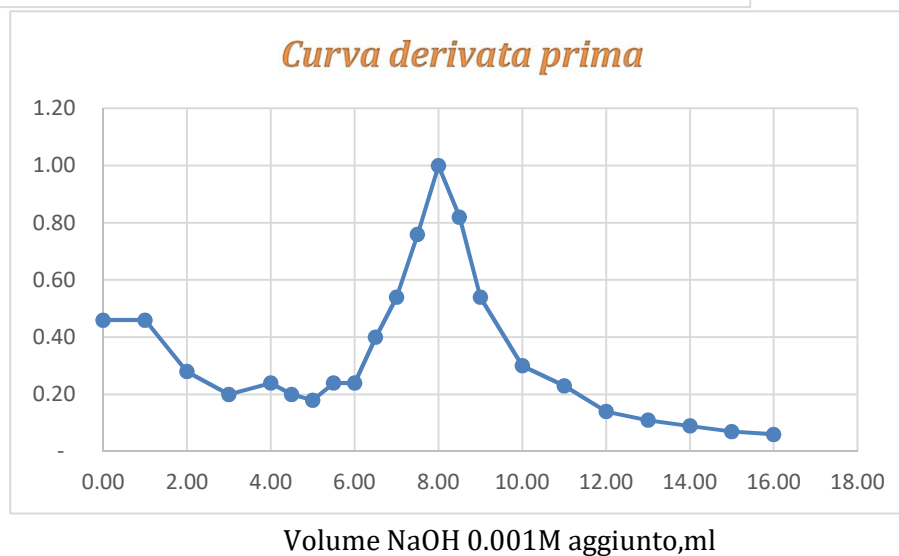
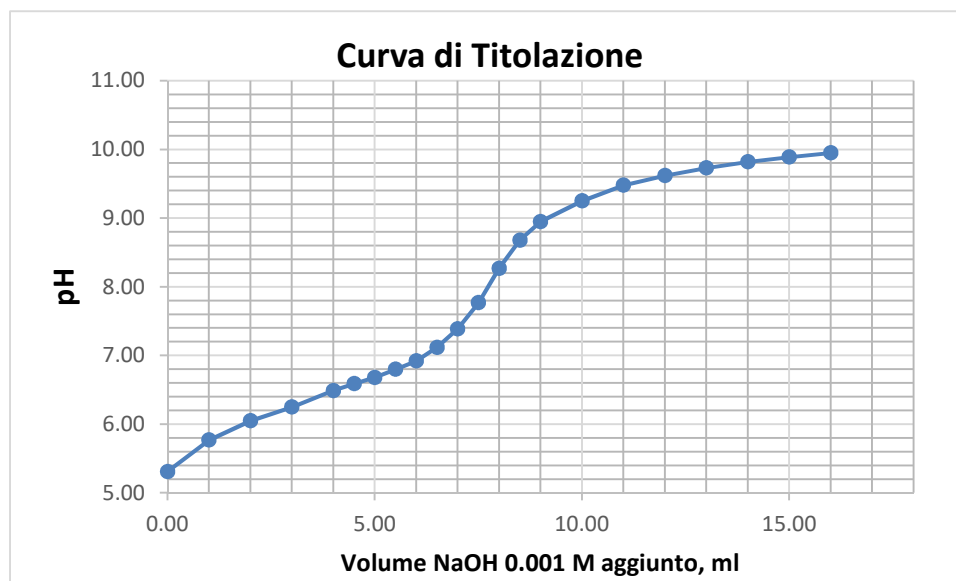


Fig. 2. Determinazione acidità della neve raccolta sul Monte Cornaccione il 24/10/07 (volume d'acqua 100 ml).

Un esempio tratto dalle analisi degli studenti del 2016/17



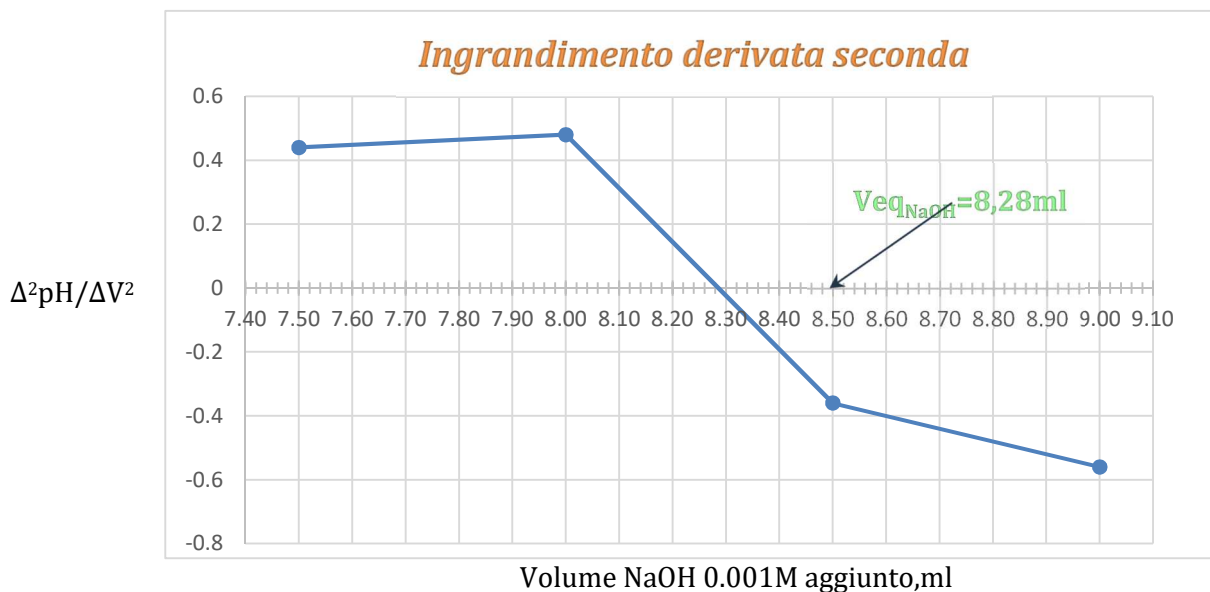


Fig. 3. Determinazione acidità della pioggia raccolta a Recanati il 5/02/12 (volume d'acqua 100 ml).

Procedura

N. B.: Tracciare la curva di titolazione nel corso delle misure ed osservare il relativo andamento; è importante che le aggiunte vengano fatte ogni minuto circa

- prelevare 100 ml di acqua di pioggia o neve (fusa) e versare in beaker da 200-250 ml
- inserire l'elettrodo a vetro, la sonda termometrica ATC e misurare il pH iniziale sotto agitazione mediante agitatore magnetico
- titolare con la soluzione di NaOH 0.001 M misurando il pH dopo ogni aggiunta (avendo cura di attendere un minuto circa) secondo lo schema seguente (NB: gli intervalli sono da considerarsi in funzione del pH iniziale, se minore o maggiore di 6):

fino a	pH 6.5÷7.0	effettuare aggiunte di 1 ml alla volta
per	6.5÷7.0 < pH < 9.0÷9.5	effettuare aggiunte di 0.5 ml alla volta
per	pH > 9.0÷9.5	effettuare aggiunte di 1 ml alla volta fino a 15-16 ml
- terminare quando il pH ha raggiunto un valore di 9.5 – 10
- tracciare la curva di titolazione (pH vs. V), la curva derivata prima ($\Delta\text{pH}/\Delta V$ vs. $\bar{V}_1$) e la curva derivata seconda ($\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ vs. $\bar{V}_2$) (vedi schema di calcolo ed esempi di curve nella Tab. 1 e nelle Figure 1 e 2)
- determinare il punto finale della titolazione dall'intersezione della curva derivata seconda con l'asse delle ascisse (vedi esempio)
- calcolare l'acidità dell'acqua di pioggia o della neve usando la seguente formula:

$$\text{Acidità (mg/l CaCO}_3) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{2} \cdot \text{PM}_{\text{CaCO}_3} \cdot \frac{1}{V_{\text{acqua}}} \cdot 1000$$

dove

C_{NaOH} = concentrazione soluzione standard di NaOH (0.001 mol/l o mmol/ml)

V_{NaOH} = volume equivalente della soluzione standard di NaOH (in ml)

2 = rapporto stechiometrico $\text{mmol}_{\text{NaOH}}/\text{mmol}_{\text{CaCO}_3}$

$\text{PM}_{\text{CaCO}_3}$ = 100.09 g/mol o mg/mmol

V_{acqua} = volume del campione di acqua piovana o di neve (100 ml in questa procedura)

1000 = fattore moltiplicativo (ml/l) per conversione concentrazione mg/ml in mg/l

- riportare il pH dell'acqua o della neve e il risultato dell'acidità con il corretto numero di cifre significative.
- Calcolare l'incertezza del risultato tenendo presente che per la propagazione delle incertezze vale

$$i_{\text{Acidità}} = \text{Acidità} \sqrt{\left(\frac{i_{C_{\text{NaOH}}}}{C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{eq}}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{acqua}}}}{V_{\text{acqua}}}\right)^2}$$

dove

- $i_{C_{\text{NaOH}}} = \pm 0.000002 \text{ M}$
- $i_{V_{\text{eq}}} = \pm 0.02 \text{ ml}$ (si assume = incertezza di lettura della buretta)
- $i_{V_{\text{acqua}}} = \pm 0.08 \text{ ml}$

Preparazione reagenti

Esp. 3. *Determinazione acidità della pioggia mediante titolazione potenziometrica*

Campione

- preparare acqua di pioggia e/o acqua di fusione della neve

Soluzione di NaOH 0.001 M

- preparare 2 litri di acqua deionizzata bollita (~10-15 min di ebollizione) e raffreddare a temperatura ambiente
- prelevare 10 ml di soluzione standard di NaOH 0.1 M
- portare a 1 litro con acqua deionizzata bollita e raffreddata

Titolazione conduttimetrica acido forte – base forte (HCl con NaOH)

Attrezzatura	Campione e reagenti
Conduttimetro o salinometro	HCl a concentrazione incognita
Buretta da 50 ml (± 0.1 ml)	NaOH 0.1 M standard (± 0.1 %)
Pipetta da 10 ml (± 0.02 ml)	Acqua deionizzata
Pipetta da 20 ml (± 0.03 ml)	
Propipetta	
Beaker a forma alta da 250 o 400 ml	
Beaker piccolo	
Beaker grande	
Cilindro graduato da 50-100 ml	
Agitatore magnetico + ancorotta	

Principio

La titolazione di HCl con NaOH può essere seguita per via conduttimetrica riportando la conduttività della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto. La curva di titolazione a segmenti è a forma di V. Poiché in questo caso nel corso della titolazione è presente una consistente diluizione è necessario procedere alla correzione dei valori della conduttività misurata per l'effetto della diluizione, moltiplicandoli per il fattore $(V_0+V)/V_0$ dove V_0 è il volume della soluzione iniziale e V è il volume di titolante di volta in volta aggiunto.

Un esempio di dati di titolazione ottenuti è riportato in Tab. 1, mentre la Fig. 1 riporta le curve di titolazione ottenute riportando sia la conduttività misurata (k), sia la conduttività corretta per la diluizione (k_{corr}).

Tab. 1. Esempio di dati di titolazione conduttimetrica di una soluzione di HCl ~ 0.08 M con NaOH 0.1 M.

Volume titolante aggiunto, V ml	Conduttività, k mS cm^{-1}	Fattore di correzione per la diluizione, $(V_0 + V)/V_0$ (*)	Conduttività corretta per la diluizione, $k (V_0 + V)/V_0$ mS cm^{-1}
0	6.35	1.00	6.35
4	5.38	1.03	5.54
8	4.51	1.05	4.74
12	3.67	1.08	3.96
16	2.86	1.11	3.16
20	2.12	1.13	2.40
24	1.526	1.16	1.77
28	1.824	1.19	2.17
32	2.22	1.21	2.69
36	2.63	1.24	3.26
40	3.02	1.27	3.82
44	3.39	1.29	4.38
48	3.74	1.32	4.94

(*) $V_0 = 150$ ml

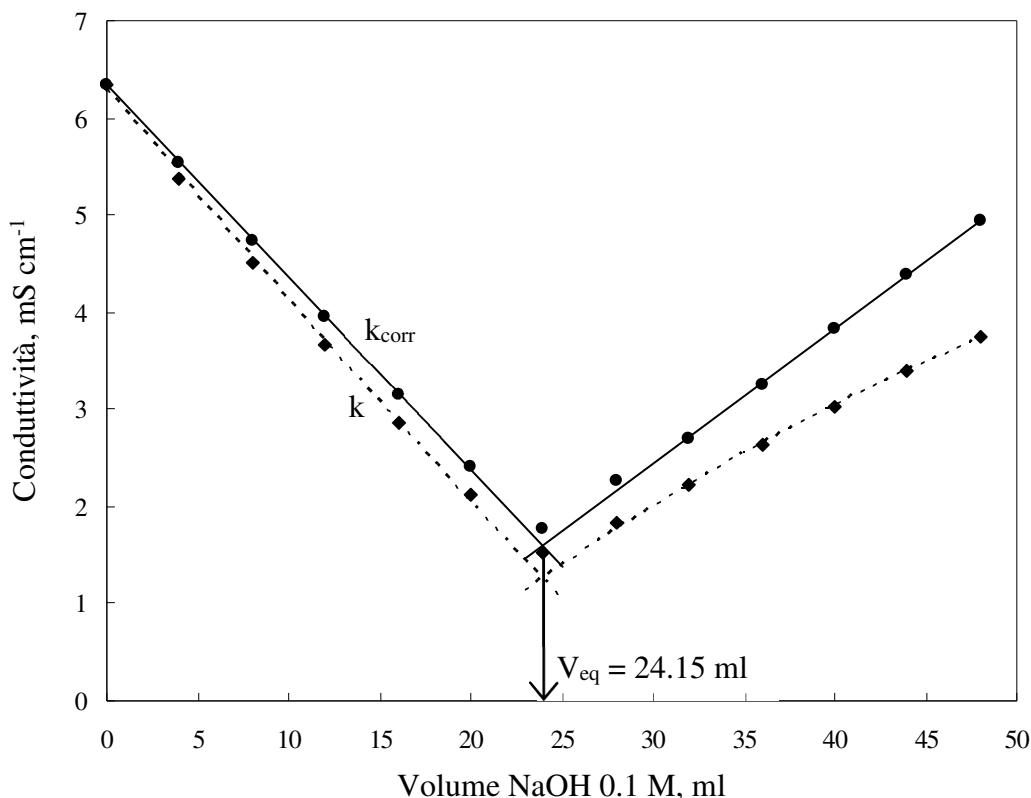


Fig. 1. Esempio di curve di titolazione conduttimetriche di una soluzione di HCl ~ 0.08 M con NaOH 0.1 M (dati da Tab. 1) in cui si riportano sia la conduttività misurata (k), sia la conduttività corretta per la diluizione (k_{corr}).

Procedura

- prelevare con pipetta (una da 20 ml e una da 10 ml) 30 ml di soluzione di HCl a concentrazione incognita e versare nel beaker a forma alta da 250 o 400 ml
- aggiungere mediante cilindro volumetrico 120 ml di acqua deionizzata, in modo che il volume iniziale sia $V_0 = 150$ ml
- misurare la conduttività della soluzione iniziale, k (in mS cm⁻¹ oppure $\mu\text{S cm}^{-1}$, scala scelta automaticamente dallo strumento), avendo cura di attendere la stabilità del dato
- fare aggiunte da 4 ml di soluzione di NaOH 0.1 M fino a 48-52 ml e ad ogni aggiunta leggere la conduttività, k

Analisi dei dati

- per ogni misura calcolare il fattore di correzione per la diluizione $(V_0 + V)/V_0$ con V = volume di titolante aggiunto in ml
- per ogni misura calcolare la conduttività corretta per l'effetto di diluizione,

$$k_{\text{corr}} = k \cdot (V_0 + V)/V_0$$
- tracciare le curve di titolazione, conduttività (mS cm⁻¹ oppure $\mu\text{S cm}^{-1}$, scala scelta automaticamente dallo strumento) in funzione del volume di titolante aggiunto (ml), sia con i valori non corretti per il volume (k) sia con quelli corretti per la diluizione (k_{corr})
- usando i dati k_{corr} tracciare le due rette passanti per i punti della curva di titolazione a segmenti, rispettivamente, prima del punto di equivalenza e dopo il punto di equivalenza

(non tener conto di eventuali pochi punti non allineati presenti nell'intorno del punto di equivalenza)

- trovare il punto di incrocio delle due rette (punto di equivalenza) e determinare il volume equivalente

Calcoli

- calcolare la concentrazione molare della soluzione di HCl, tenendo conto delle cifre significative

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{eq NaOH}}}{V_{\text{HCl iniziale}}}$$

dove

C_{HCl} = concentrazione della soluzione incognita di HCl in mol/l

C_{NaOH} = concentrazione della soluzione standard di NaOH (0.1 mol/l)

$V_{\text{eq NaOH}}$ = volume equivalente di NaOH (in ml)

$V_{\text{HCl iniziale}}$ = volume della soluzione di HCl prelevata (30 ml)

- calcolare l'incertezza del risultato tenendo presente che, per la propagazione delle incertezze, vale

$$i_{C_{\text{HCl}}} = C_{\text{HCl}} \sqrt{\left(\frac{i_{C_{\text{NaOH}}}}{C_{\text{NaOH}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{eq}}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{HCl}}}}{V_{\text{HCl}}}\right)^2}$$

dove

$$i_{C_{\text{NaOH}}} = \pm 0.001 \text{ M}$$

$i_{V_{\text{eq}}} = \pm 0.02 \text{ ml}$ (si assume che l'incertezza nell'individuazione del punto d'incrocio sia dello stesso ordine di grandezza dell'incertezza di lettura della buretta)

$$i_{V_{\text{HCl}}} = \pm 0.03 \text{ ml}$$

- con i dati dell'esempio di Tab. 1 e Fig. 1 si ottiene

$$C_{\text{HCl}} = \frac{0.1000 (\pm 0.0001) \cdot 24.15 (\pm 0.02)}{30.00 (\pm 0.05)} = 0.0805 \text{ mol/l}$$

Preparazione reagenti

Esp. 4. *Titolazione conduttimetrica acido forte- base forte (HCl con NaOH)*

Campione a concentrazione incognita di HCl (soluzione di HCl ~0.08 M)

- preparare 2 litri di acqua deionizzata bollita (~10-15 min di ebollizione) e raffreddare a temperatura ambiente
- prelevare ~7 ml di HCl concentrato
- portare a ~1 litro con acqua deionizzata bollita e raffreddata

in alternativa (ma solo per piccoli volumi; non qui)

- prelevare ~125 ml di HCl 0.1 M
- aggiungere ~25 ml di acqua deionizzata bollita e raffreddata

Soluzione standard di NaOH 0.1 M

- accertarsi della disponibilità del reagente standard in quantità sufficiente per le analisi

Determinazione dei fluoruri/cloruri/ioduri in acqua di fiume e acqua termale mediante potenziometria diretta (metodo della curva di taratura)

A) *Determinazione dei **fluoruri** in acqua di fiume e acqua termale*

Attrezzatura	Campione e reagenti
pHmetro/millivoltmetro	Campione di acqua di fiume
Micropipetta 20-200 μ l ($\pm 1.2\%$ capac. 20 μ l; $\pm 1.0\%$ capac. 100 μ l; $\pm 0.6\%$ capac. 200 μ l)	Campione di acqua termale
Micropipetta 100-1000 μ l ($\pm 0.8\%$ capac. 200 μ l; $\pm 0.7\%$ capac. 500 μ l; $\pm 0.6\%$ capac. 1000 μ l)	Soluzione standard madre di F^- 1000 mg/l ($\pm 0.1\%$) (preparata da NaF)
Micropipetta da 1-5 ml ($\pm 0.6\%$ capac. 1000 μ l; $\pm 0.6\%$ capac. 2500 μ l; $\pm 0.5\%$ capac. 5000 μ l)	Soluzione TISAB III (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
4 matracci da 50 ml (± 0.06 ml)	Elettrodo selettivo a fluoruro e sonda termometrica
Beaker piccolo, Beaker grande	Acqua deionizzata
Agitatore magnetico + ancoretta	

Principio

I fluoruri vengono determinati mediante potenziometria diretta previa costruzione della curva di taratura che riporta l'andamento della forza elettromotrice misurata in funzione del $\log[F^-]$. Dalla misura della f.e.m. (E) effettuata sul campione si risale alla concentrazione mediante interpolazione sulla curva di taratura: vedi es. Tab. 1 e Fig. 1 per il fiume Misa (2009). La curva di risposta dell'elettrodo è riportata in Fig.2.

La misura dei fluoruri deve essere fatta in un range di pH compreso fra 4 e 9 perchè a pH più alcalino gli OH^- interferiscono, mentre a pH più acido gli H^+ si legano al fluoruro formando HF indissociato col decrescere del pH. Inoltre se in soluzione ci sono determinati ioni metallici, quali alluminio, ferro e altri cationi, questi si legano con F^- e diminuiscono la parte libera di ioni fluoruro. Infine il sistema elettrochimico misura l'attività degli ioni e non la concentrazione. I due parametri sono legati dal coefficiente di attività che tende ad essere 1 in soluzioni molto diluite. Quindi tutti gli ioni presenti in soluzione contribuiscono a diminuire l'attività; in altri termini il coefficiente di attività dipende dalla forza ionica totale. Quindi per far misure di concentrazioni bisogna tamponare la forza ionica portandola ad un valore elevato e costante. Per questi motivi nella analisi dei fluoruri si aggiunge il reagente TISAB a tutti i campioni e standard. Il TISAB contiene acetato di sodio/acido acetico e porta il pH al valore ottimale di 5.5, contiene il complessante citrato di sodio tribasico che libera il fluoruro da altri cationi e contiene NaCl che eleva la concentrazione salina e tampona la forza ionica.

Consegnare la concentrazione di fluoruri espressa in mg/l sia di acqua di fiume che termale.

Confrontare i dati delle acque termali con i risultati ottenuti dagli studenti nel 2009 e 2010 (3.51 ± 0.18 mg/l) e nel 2011 (3.70 ± 0.03 mg/l).

Tab. 1. Determinazione di F^- in acqua di fiume per potenziometria diretta. Dati per curva di taratura e misura sul campione (Misa 2009).

Concentrazione F^- (mg/l)	$\log [F^-]$	2009 E (mV)
$1.00 \cdot 10^{-1}$	-1.00	224.5
$5.00 \cdot 10^{-1}$	-0.30	166.0
$1.00 \cdot 10^0$	0.00	142.5
$1.00 \cdot 10^{+1}$	+1.00	81.2
Campione Misa (2009)		177.7

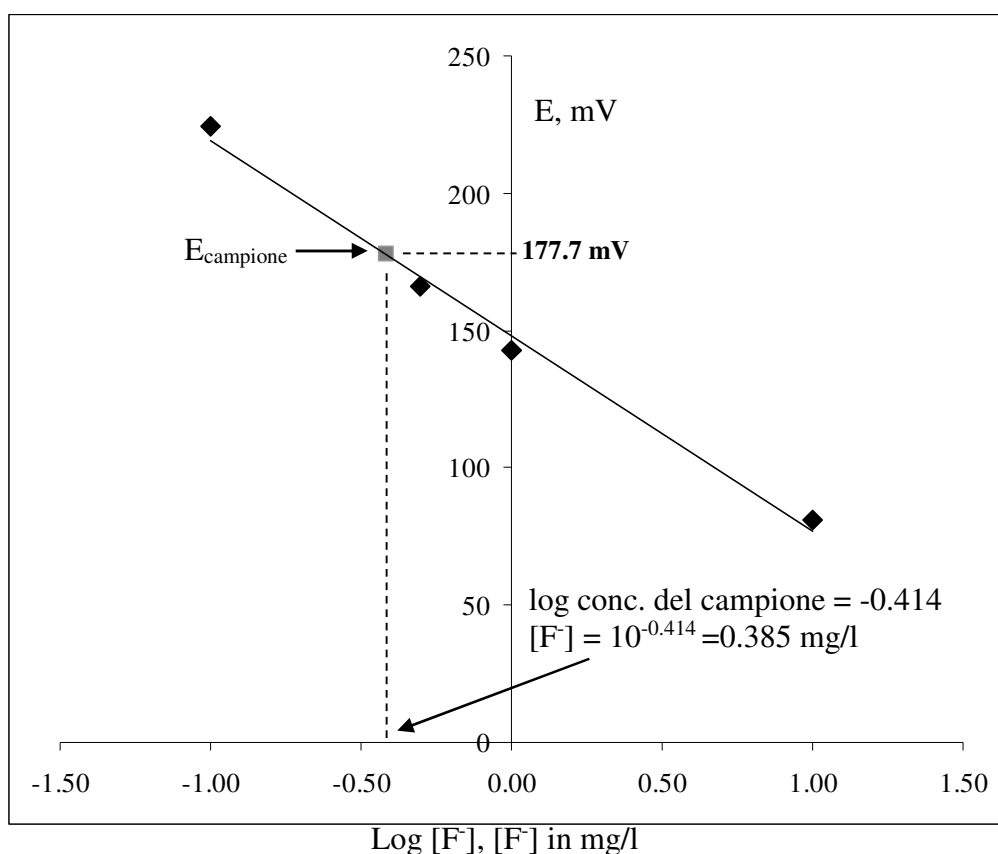


Fig. 1. Determinazione di F^- in acqua di fiume per potenziometria diretta. Esempio curva di taratura e interpolazione del valore di f.e.m. misurata sul campione per la determinazione della concentrazione di fluoruro in un campione di fiume Misa del 2009.

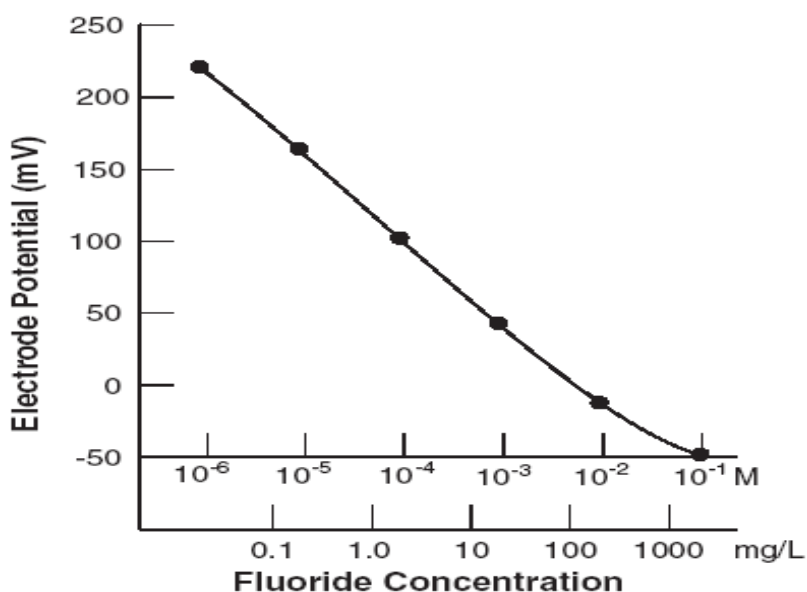


Fig. 2. Curva di risposta dell'elettrodo al fluoruro (dal manuale)

Procedura

Preparazione delle soluzioni standard di fluoruro (F^-) 10, 1, 0.5 e 10^{-1} mg/l in acqua deionizzata

- Partendo dalla soluzione madre di F^- 1000 mg/l (preparata da NaF) procedere come segue:
- *Soluzione standard di F^- 10 mg/l:* con micropipetta da 100-1000 μ l prelevare 500 μ l della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di F^- 1 mg/l:* con micropipetta da 20-200 μ l prelevare 50 μ l della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di F^- 0.5 mg/l:* con micropipetta da 20-200 μ l prelevare 25 μ l della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di F^- 10^{-1} mg/l:* con micropipetta da 100-1000 μ l prelevare 500 μ l della soluzione standard di F^- 10 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata

Preparazione della curva di taratura

N.B.: La preparazione della curva di taratura va eseguita passando da soluzioni più diluite a soluzioni più concentrate. Questo sia per evitare contaminazione di soluzioni diluite con soluzioni concentrate, sia perchè la risposta dell'elettrodo richiede decine di secondi per concentrazioni crescenti, dell'ordine di minuti per concentrazioni decrescenti. Nel passare da una soluzione all'altra, ricordarsi di risciacquare l'elettrodo con acqua deionizzata e asciugare.

- preparare il pH-metro/millivoltmetro e collegare l'elettrodo combinato a fluoruro
- versare la soluzione standard 10^{-1} mg/l (~50 ml) nel beaker piccolo
- aggiungere 5 ml di reagente TISAB III con micropipette 1-5 ml
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice sotto agitazione
- estrarre l'elettrodo dalla soluzione, lavarlo e asciugarlo

- dopo aver vuotato il beaker cambiare la soluzione con quella alla concentrazione immediatamente superiore, avendo cura di avvinare e di aggiungere 5 ml di TISAB III
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice
- proseguire allo stesso modo con tutte le altre soluzioni standard (seguire l'ordine inverso della concentrazione)

Misura sul campione

- lavare il beaker, avvinare con il campione di acqua di fiume e di terme e versare circa 50 ml di questo nel beaker stesso
- aggiungere 5 ml di TISAB III al campione
- immergere l'elettrodo combinato a fluoruro
- misurare la forza elettromotrice (in mV) del campione

Analisi dei dati

- costruire la curva di taratura riportando in grafico la forza elettromotrice misurata (espressa in mV) in funzione del $\log [F^-]$, con $[F^-]$ espresso in mg/l
- dalla f.e.m. determinata sul campione d'acqua ricavare per interpolazione sulla curva di taratura il logaritmo della concentrazione di fluoruro e quindi la concentrazione stessa in mg/l

B) *Determinazione dei **cloruri** in acqua di fiume e acqua termale*

Attrezzatura	Campione e reagenti
pHmetro/millivoltmetro	Campione di acqua di fiume
Micropipetta da 1-5 ml ($\pm 0.6\%$ capac.	Campione di acqua termale
1000 μ l; $\pm 0.6\%$ capac. 2500 μ l; $\pm 0.5\%$	Soluzione di NaCl 1000 mg/l ($\pm 0.1\%$)
capac. 5000 μ l)	Soluzione di NaCl 3000 mg/l ($\pm 0.1\%$)
Pipetta da 10 ml e 25 ml (± 0.05 ml)	Elettrodo selettivo a cloruro
Propipetta	Acqua deionizzata
4 matracci da 50 ml (± 0.06 ml)	
Beaker piccolo	
Beaker grande	
Agitatore magnetico + ancorotta	

Principio

I cloruri vengono determinati mediante potenziometria diretta previa costruzione della curva di taratura che riporta l'andamento della forza elettromotrice misurata in funzione del $\log[\text{Cl}^-]$. Dalla misura della f.e.m. (E) effettuata sul campione si risale alla concentrazione mediante interpolazione sulla curva di taratura: vedi es. Tab. 1 e Fig. 1 per il fiume Misa (2009) e per l'acqua termale di Montegrotto (2009). La curva di risposta dell'elettrodo è riportata in Fig.2.

Consegnare la concentrazione di cloruri espressa in mg/l per l'acqua di fiume e in g/l per l'acqua termale e verificare l'interferenza con gli ioduri.

Confrontare i dati dell'acqua termale con le medie risultate dalle analisi degli studenti degli anni 2009 e 2010 (2.23 ± 0.20 g/l) e 2011 (2.28 ± 0.01 g/l), inoltre con dati diffusi dal centro termale (Montegrotto 2.176 g/l; Laboratorio Igiene Profilassi di Padova 2.578 g/l).

Confrontare i dati dell'acqua di fiume con precedenti risultati (Misa 2009, ~ 97 mg/l; Esino 2011, 77 ± 2 mg/l).

Tab. 1. Determinazione Cl^- in acqua di fiume e termale per potenziometria diretta. Dati per curva di taratura e misura sui campioni (fiume Misa e Montegrotto Terme 2009).

Concentrazione Cl^- (mg/l)	$\log [\text{Cl}^-]$	2009 E (mV)
$5.00 \cdot 10^{+1}$	1.70	61.8
$1.00 \cdot 10^{+2}$	2.00	44.1
$2.00 \cdot 10^{+2}$	2.30	26.9
$5.00 \cdot 10^{+2}$	2.70	4.7
$1.00 \cdot 10^{+3}$	3.00	-11.4
Campione Misa (2009)		45
Campione Terme (2009)		-28

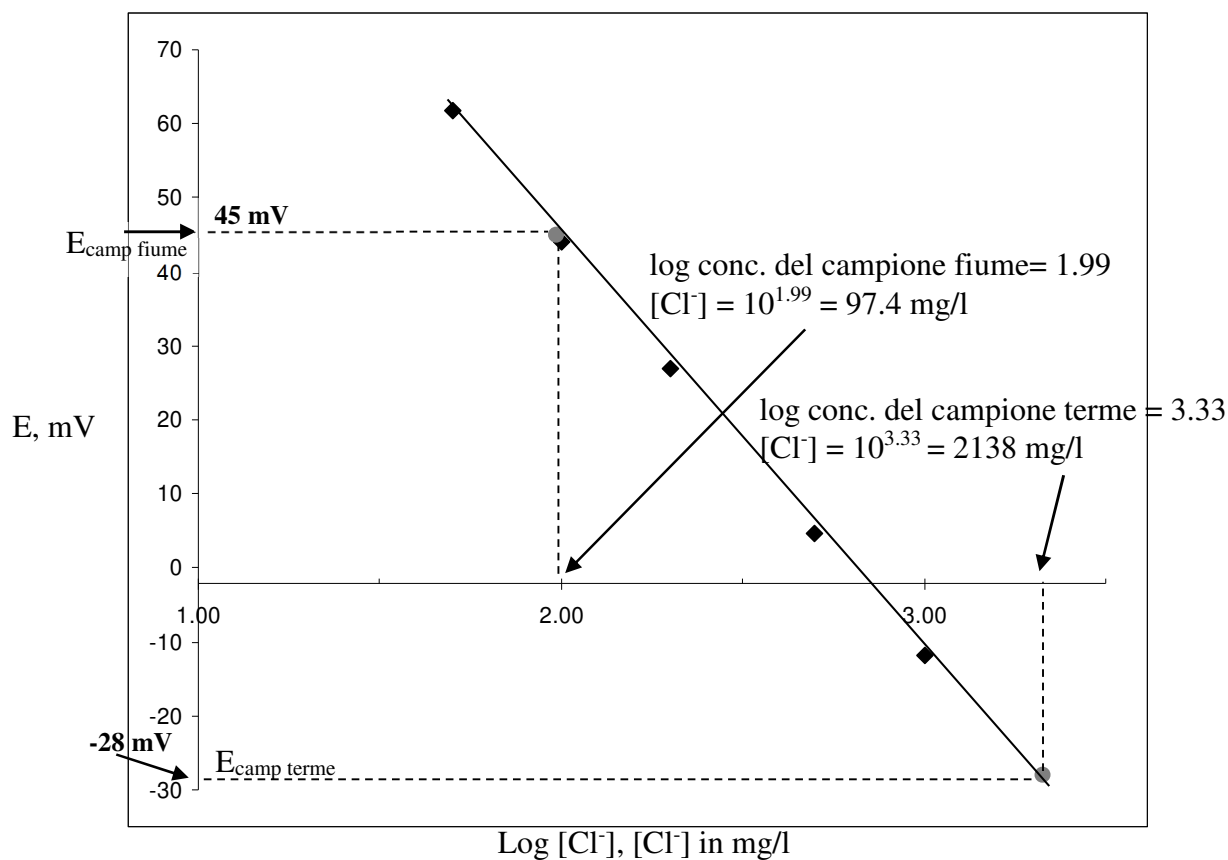


Fig. 1. Determinazione di Cl^- in acqua di fiume e terme per potenziometria diretta. Esempio curva di taratura e interpolazione del valore di f.e.m. misurata sul campione per la determinazione della concentrazione di cloruro in un campione di fiume Misa del 2009 e di Montegrotto Terme (2009).

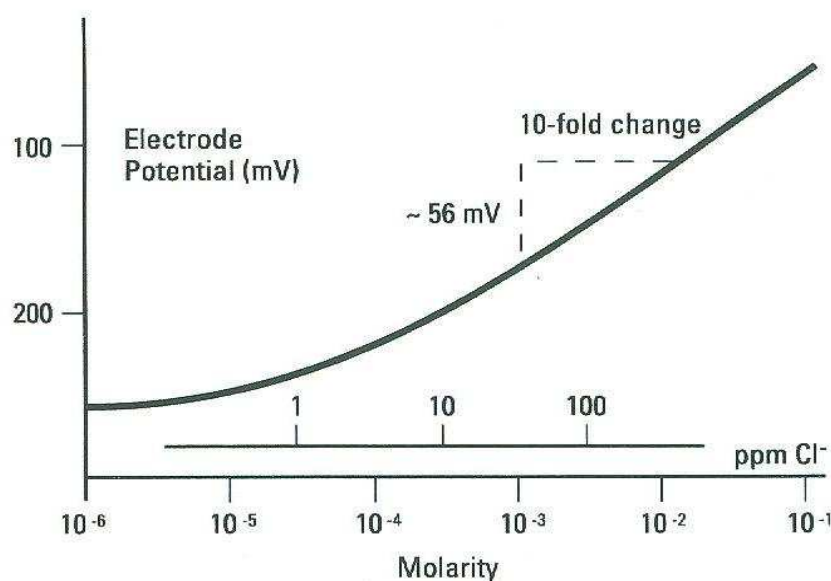


Fig. 2. Curva di risposta dell'elettrodo al cloruro (dal manuale)

Procedura

Preparazione delle soluzioni standard di cloruro (Cl^- 500, 200, 100, 50 e 3000 mg/l) in acqua deionizzata

- Partendo dalla soluzione madre di Cl^- 1000 mg/l (preparata da NaCl e disponibile) procedere come segue:
- *Soluzione standard di Cl^- 500 mg/l:* con pipetta da 25 ml prelevare 25 ml della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di Cl^- 200 mg/l:* con pipetta da 10 ml prelevare 10 ml della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di Cl^- 100 mg/l:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 5 ml della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di Cl^- 50 mg/l:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 2.5 ml della soluzione madre 1000 mg/l, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con acqua deionizzata
- *Soluzione standard di Cl^- 3000 mg/l:* soluzione madre già disponibile

Preparazione della curva di taratura

N.B.: La preparazione della curva di taratura va eseguita passando da soluzioni più diluite a soluzioni più concentrate. Questo sia per evitare contaminazione di soluzioni diluite con soluzioni concentrate, sia perchè la risposta dell'elettrodo richiede decine di secondi per concentrazioni crescenti, dell'ordine di minuti per concentrazioni decrescenti. Nel passare da una soluzione all'altra, ricordarsi di risciacquare l'elettrodo con acqua deionizzata e asciugare.

- preparare il pH-metro/millivoltmetro e collegare l'elettrodo combinato a cloruro
- versare la soluzione standard 50 mg/l (~50 ml) nel beaker piccolo
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice sotto agitazione
- estrarre l'elettrodo dalla soluzione, lavarlo e asciugarlo
- dopo aver vuotato il beaker cambiare la soluzione con quella alla concentrazione immediatamente superiore, avendo cura di avvinare
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice
- proseguire allo stesso modo con tutte le altre soluzioni standard (seguire l'ordine inverso della concentrazione)
- misurare anche le soluzioni madre da 1000 mg/l e 3000 mg/l

Misura sul campione

- lavare il beaker, avvinare con il campione di acqua di fiume e di terme e versare circa 50 ml di questo nel beaker stesso
- immergere l'elettrodo combinato a cloruro
- misurare la forza elettromotrice (in mV) del campione

Analisi dei dati

- costruire la curva di taratura riportando in grafico la forza elettromotrice misurata (espressa in mV) in funzione del $\log [\text{Cl}^-]$, con $[\text{Cl}^-]$ espresso in mg/l
- dalla f.e.m. determinata sul campione d'acqua ricavare per interpolazione sulla curva di taratura il logaritmo della concentrazione di cloruro e quindi la concentrazione stessa in mg/l
- verificare l'interferenza fra cloruri e ioduri come spiegato a pagina 10

C) *Determinazione degli ioduri in acqua di fiume e acqua termale*

Attrezzatura	Campione e reagenti
pHmetro/millivoltmetro	Campione di acqua di fiume
Bilancia tecnica	Campione di acqua termale
Micropipette 20-200 µl ($\pm 1.2\%$ capac. 20 µl; $\pm 1.0\%$ capac. 100 µl; $\pm 0.6\%$ capac. 200 µl)	Soluzione di KI 0.1 M ($\pm 0.1\%$)
Micropipetta da 1-5 ml ($\pm 0.6\%$ capac. 1000 µl; $\pm 0.6\%$ capac. 2500 µl; $\pm 0.5\%$ capac. 5000 µl)	Soluzione di KNO ₃ ~0.1 M
8 matracci da 50 ml (± 0.06 ml)	Nitrato di Potassio (KNO ₃)
Beaker piccolo, Beaker grande	Elettrodo selettivo a ioduro
Agitatore magnetico + ancoretta	Acqua deionizzata

Principio

Gli ioduri vengono determinati mediante potenziometria diretta previa costruzione della curva di taratura che riporta l'andamento della forza elettromotrice misurata in funzione del $\log[I^-]$. Dalla misura della f.e.m. (E) effettuata sul campione si risale alla concentrazione mediante interpolazione sulla curva di taratura: vedi es. Tab. 1 e Fig. 1 per il fiume Misa (2009) e Terme di Montegrotto (2009). La curva di risposta dell'elettrodo (presa dal manuale) è riportata in Fig. 2. Nella Fig. 1 sono anche aggiunti dati dell'analisi del campione delle Terme di Montegrotto 2014 analizzato nel 2015.

Consegnare la concentrazione di ioduri in mol/l sia del campione di acqua di fiume Misa sia del campione di acqua termale e calcolare per entrambi l'interferenza con i cloruri (dati da esperienza conduttimetrica per il fiume e da potenziometria diretta per l'acqua termale). Nel caso di acqua termale riportare i dati anche in mg/l.

Confrontare dati su acque termali con i risultati ottenuti dagli studenti nel 2009 e 2010 (0.32 ± 0.04 mg/l) e 2011 (due valori soltanto 0.37 mg/l e 2.9 mg/l), nonché con dati riportati dal centro termale di Montegrotto (0.82 mg/l, cioè $6.6 \cdot 10^{-6}$ mol/l) e Laboratorio Igiene Profilassi di Padova (media Terme Euganee: tracce).

Tab. 1. Determinazione I⁻ in acqua di fiume e di terme per potenziometria diretta. Dati per curva di taratura e misura sui campioni di fiume (Misa 2009) e di terme (Montegrotto 2009).

Concentrazione KI (mol/l)	$\log [I^-]$	2009 E (mV)	2015 E (mV)
$1.00 \cdot 10^{-7}$	-7.000	-106	158
$2.50 \cdot 10^{-7}$	-6.602	-116	147
$5.00 \cdot 10^{-7}$	-6.301	-134	120
$1.00 \cdot 10^{-6}$	-6.000	-150	111
$1.00 \cdot 10^{-5}$	-5.000	-206	32
$1.00 \cdot 10^{-4}$	-4.000	-255	-48
Misa (2009)		-110	
Terme Montegrotto (2009)		-157	
Terme Montegrotto (2014)*			33

*Concentrazione calcolata dalla curva di taratura $10 \cdot 10^{-6}$ mol/l

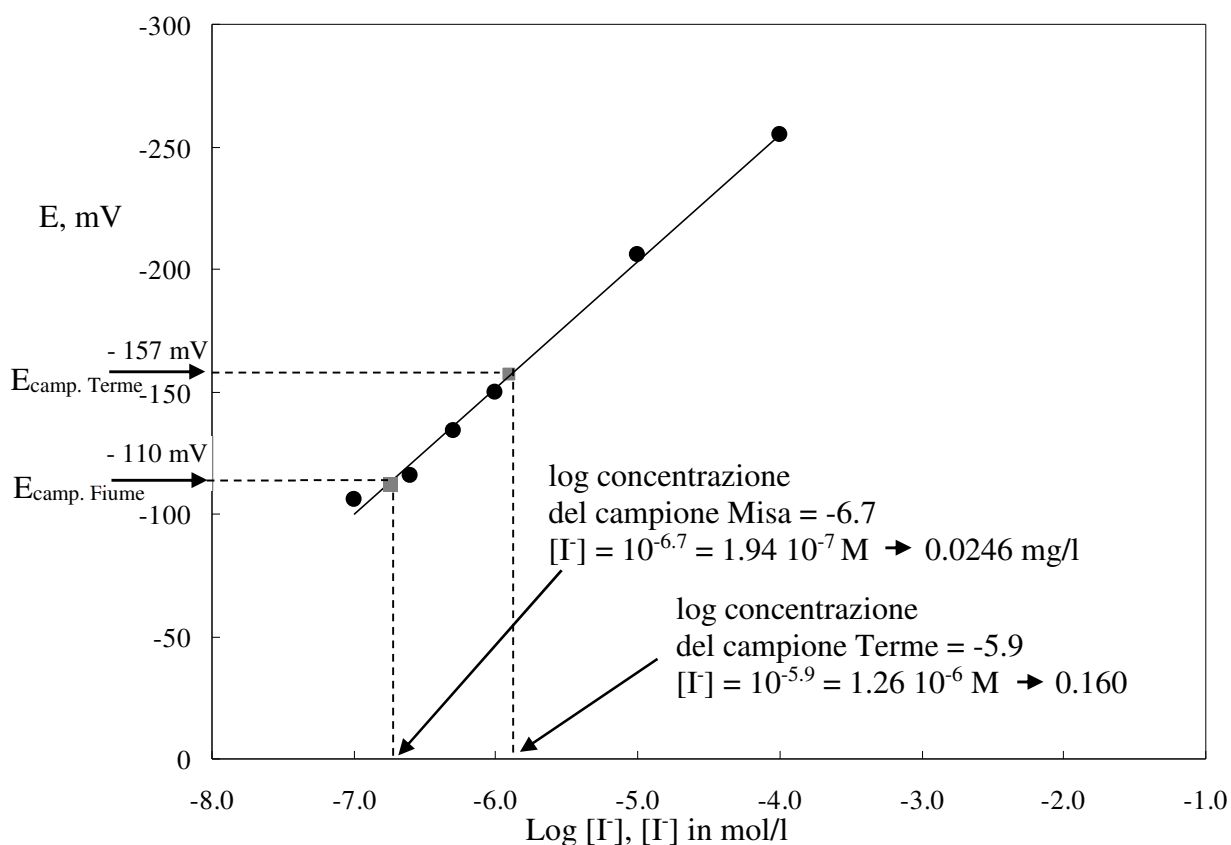


Fig. 1. Determinazione di I^- in acqua di fiume e termale per potenziometria diretta. Esempio curva di taratura e interpolazione del valore di f.e.m. misurata sui campioni per la determinazione della concentrazione di ioduro in un campione di fiume Misa del 2009 e di Montegrotto Terme del 2009.

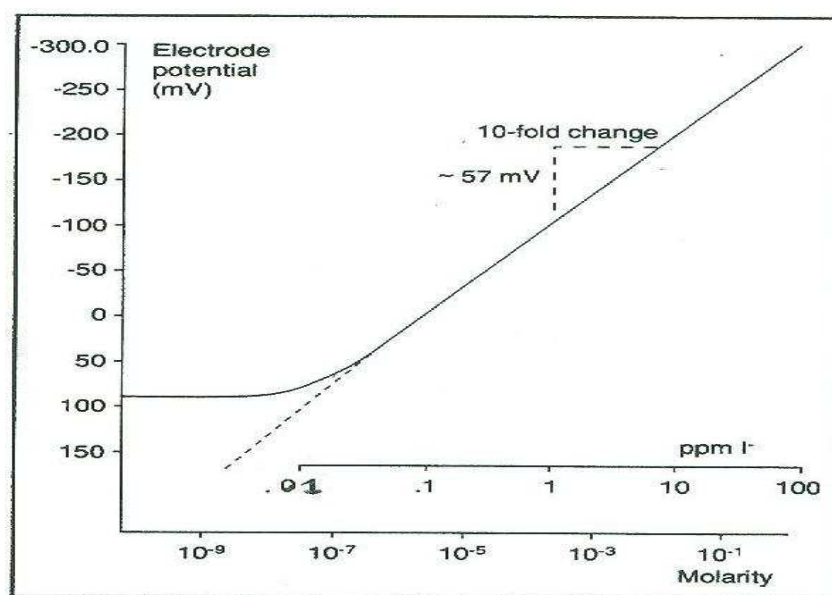


Fig. 2. Curva di risposta dell'elettrodo allo ioduro (dal manuale)

Procedura

Preparazione delle soluzioni standard di KI 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-7}$, $2.5 \cdot 10^{-7}$, 10^{-7} M in KNO₃ 0.1 M

- Partendo dalla soluzione madre di KI 0.1 M procedere come segue:
- *Soluzione standard di KI 10^{-4} M:* con micropipetta da 20-200 μ l prelevare 50 μ l della soluzione madre 0.1 M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M
- *Soluzione standard di KI 10^{-5} M:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 5 ml della soluzione standard 10^{-4} M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M
- *Soluzione standard di KI 10^{-6} M:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 5 ml della soluzione standard 10^{-5} M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M
- *Soluzione standard di KI $5 \cdot 10^{-7}$ M:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 2.5 ml della soluzione standard 10^{-5} M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M
- *Soluzione standard di KI $2.5 \cdot 10^{-7}$ M:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 1.25 ml della soluzione standard 10^{-5} M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M
- *Soluzione standard di KI 10^{-7} M:* con micropipetta da 1-5 ml prelevare 5 ml della soluzione standard 10^{-6} M, versare la soluzione in un matraccio da 50 ml e portare a volume con KNO₃ 0.1 M

Preparazione della curva di taratura

N.B.: La preparazione della curva di taratura va eseguita passando da soluzioni più diluite a soluzioni più concentrate. Questo sia per evitare contaminazione di soluzioni diluite con soluzioni concentrate, sia perchè la risposta dell'elettrodo richiede decine di secondi per concentrazioni crescenti, dell'ordine di minuti per concentrazioni decrescenti. Nel passare da una soluzione all'altra, ricordarsi di risciacquare l'elettrodo con acqua deionizzata e asciugare.

- preparare il pH-metro/millivoltmetro e collegare l'elettrodo combinato a ioduro
- versare la soluzione standard 10^{-7} M (~50 ml) nel beaker piccolo
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice sotto agitazione
- estrarre l'elettrodo dalla soluzione, lavarlo e asciugarlo
- dopo aver vuotato il beaker cambiare la soluzione con quella alla concentrazione immediatamente superiore, avendo cura di avvinare
- immergere l'elettrodo combinato nella soluzione e leggere la forza elettromotrice
- proseguire allo stesso modo con tutte le altre soluzioni standard (seguire l'ordine inverso della concentrazione)

Misura sul campione

- lavare il beaker, avvinare con il campione di acqua di fiume/termale e versare circa 50 ml di questo nel beaker stesso
- pesare (con bilancia tecnica) ~0.5 g di KNO₃ e scioglierli nella soluzione del campione
- immergere l'elettrodo combinato a ioduro
- misurare la forza elettromotrice (in mV) del campione sia di acqua di fiume che termale

Analisi dei dati

- costruire la curva di taratura riportando in grafico la forza elettromotrice misurata (espressa in mV) in funzione del log $[I^-]$, con $[I^-]$ espresso in mol/l
- dalla f.e.m. determinata sul campione d'acqua ricavare per interpolazione sulla curva di taratura il logaritmo della concentrazione di ioduro e quindi la concentrazione stessa in mol/l
- trasformare il risultato ottenuto in unità mg/l (sapendo che il $PA_I = 126.90$ g/mol) e riportare anche questo dato

Verifica interferenza dei cloruri

- dal manuale d'uso l'interferenza dei cloruri sulla determinazione degli ioduri è trascurabile per $[Cl^-]/[I^-] < 10^6$ quando le concentrazioni sono espresse in mol/l
- dalla concentrazione dei cloruri determinata nello stesso campione di acqua (di fiume o termale) nella esperienza precedente, espressa in mg/l calcolare

$$[Cl^-] (\text{mol/l}) = \frac{C_{Cl^-} (\text{mg/l})}{1000 (\text{mg/g})} \times \frac{1}{PA_{Cl}} (\text{g/mol}) \quad [PA_{Cl} = 35.453 \text{ g/mol}]$$

- calcolare il rapporto $[Cl^-]/[I^-]$ nel campione di acqua di fiume e termale, usando concentrazioni espresse in mol/l
- stabilire se i cloruri interferiscono nella determinazione degli ioduri (interferenza trascurabile per $[Cl^-]/[I^-] < 10^6$ per concentrazioni espresse in mol/l).

Preparazione reagenti

Esp. 5. *Determinazione degli ioduri, dei fluoruri e dei cloruri in acqua di fiume e acqua termale mediante potenziometria diretta (met. curva di taratura)*

Soluzione di NaF/KF 1000 ppm in F⁻

- pesare 1.105 g di NaF oppure 1.2589 g di KF essiccato in essiccatore da 24 h (meglio se **preventivamente essiccato in stufa a 80-100 °C per 30-60 min**)
- portare a 500 ml con acqua deionizzata

Soluzione di NaCl 1000 ppm in Cl⁻

- pesare 1.64 g di NaCl essiccato in essiccatore da 24 h (meglio se **preventivamente essiccato in stufa a 80-100 °C per 30-60 min**)
- portare a 1000 ml con acqua deionizzata

Soluzione di NaCl 3000 ppm in Cl⁻

- pesare 4.92 g di NaCl essiccato in essiccatore da 24 h (meglio se **preventivamente essiccato in stufa a 80-100 °C per 30-60 min**)
- portare a 1000 ml con acqua deionizzata

Soluzione di KI 0.1 M

- pesare 16.601 g di KI (PM 166.01 g/mol) essiccato in essiccatore da 24 h (meglio se **preventivamente essiccato in stufa a 80-100 °C per 30-60 min**)
- portare a 1000 ml con acqua deionizzata

Soluzione di KNO₃ 0.1 M

- pesare 10.111 g di KNO₃ (PM 101.11 g/mol) essiccato in essiccatore da 24 h (meglio se **preventivamente essiccato in stufa a 80-100 °C per 30-60 min**)
- portare a 1000 ml con acqua deionizzata

Soluzione TISAB per Fluoruri

- pesare 58 g di NaCl (PM 101.11 g/mol)
- pesare 61.5 g di CH₃COONa
- pesare 0.294 g di citrato di sodio tribasico
- aggiungere 700 ml di acqua deionizzata
- aggiungere 16 ml CH₃COOH glaciale
- portare a pH 5.5 con NaOH al 20%
- portare a 1000 ml con acqua deionizzata

Quantità necessarie

KF/NaF 1000 ppm in F⁻

(500 μ L + 50 μ L + 20 μ L = ~ 1 mL per gruppo)

Per 10 gruppi servono 10 ml

NaCl 1000 ppm in Cl⁻

(25 mL + 10 mL + 5 mL + 2.5 mL = ~ 50 mL per gruppo)

Per 10 gruppi servono 500 mL

NaCl 3000 ppm in Cl⁻

Usata tal quale

(~ 50 mL per gruppo)

Per 10 gruppi servono 500 mL

KI 0.1 M

(~ 50 μ L per gruppo)

Per 10 gruppi servono 500 μ L

KNO₃ 0.01 M

(50 mL per 6 matracci = 300 mL per gruppo)

Per 10 gruppi servono 3 L

TISAB

(25 mL per gruppo = 300 mL per gruppo)

Per 10 gruppi servono 250 mL

*Determinazione dei cloruri in acqua di fiume
mediante titolazione conduttimetrica per precipitazione*

Attrezzatura	Campione e reagenti
Conduttimetro o salinometro	Campione di acqua di fiume
Buretta da 50 ml (± 0.1 ml)	AgNO ₃ 0.01 M (± 0.0003 M)
Pipetta da 50 ml (± 0.05 ml)	Acqua deionizzata
Propipetta	
Beuta a collo largo da 500 ml	
Beaker piccolo	
Beaker grande	
Agitatore magnetico + ancoretta	

Principio

La titolazione di precipitazione fra Cl⁻ (presente nell'acqua di fiume) e Ag⁺ (aggiunto come AgNO₃) può essere seguita per via conduttimetrica misurando la conduttività dopo ogni aggiunta di titolante. Si ottiene una curva di titolazione a segmenti a forma di V. Nel caso dell'esercitazione qui riportata le condizioni operative sono tali per cui l'effetto della diluizione è trascurabile (vedi diluizione del campione a 400 ml). Non è quindi necessario procedere alla correzione per la diluizione. Esempi di dati ottenuti per un campione di acqua del fiume Misa (2009) e fiume Marano (2013) sono riportati in Tab. 1 e le relative curve di titolazione nelle Figure 1 e 2.

Confrontare i dati con precedenti risultati (Misa 2009, ~97 mg/l; Esino 2011, 77 $\pm$ 2 mg/l; Marano 2013(300-400 m dal mare), 360 $\pm$ 20 mg/l).

Tab. 1. Dati di titolazione conduttimetrica dei cloruri in acqua del fiume Misa (2009) e fiume Marano (2013, 300-400 m dal mare) mediante precipitazione con AgNO₃.

Fiume Misa (2005)		Fiume Marano (2013)	
Volume di titolante aggiunto, V ml	Conduttività, k $\mu\text{S cm}^{-1}$	Volume di titolante aggiunto, V ml	Conduttività, k $\mu\text{S cm}^{-1}$
0	304	0	540
5	301	10	532
10	298	20	520
15	295	30	510
20	292	40	498
25	288	50	488
30	286	60	478
35	283	70	468
40	282	80	458
45	289	90	450
50	299	100	445
55	309	110	456
60	316	120	467
		130	480
		140	493
		150	505
		160	519
		170	530
		180	542

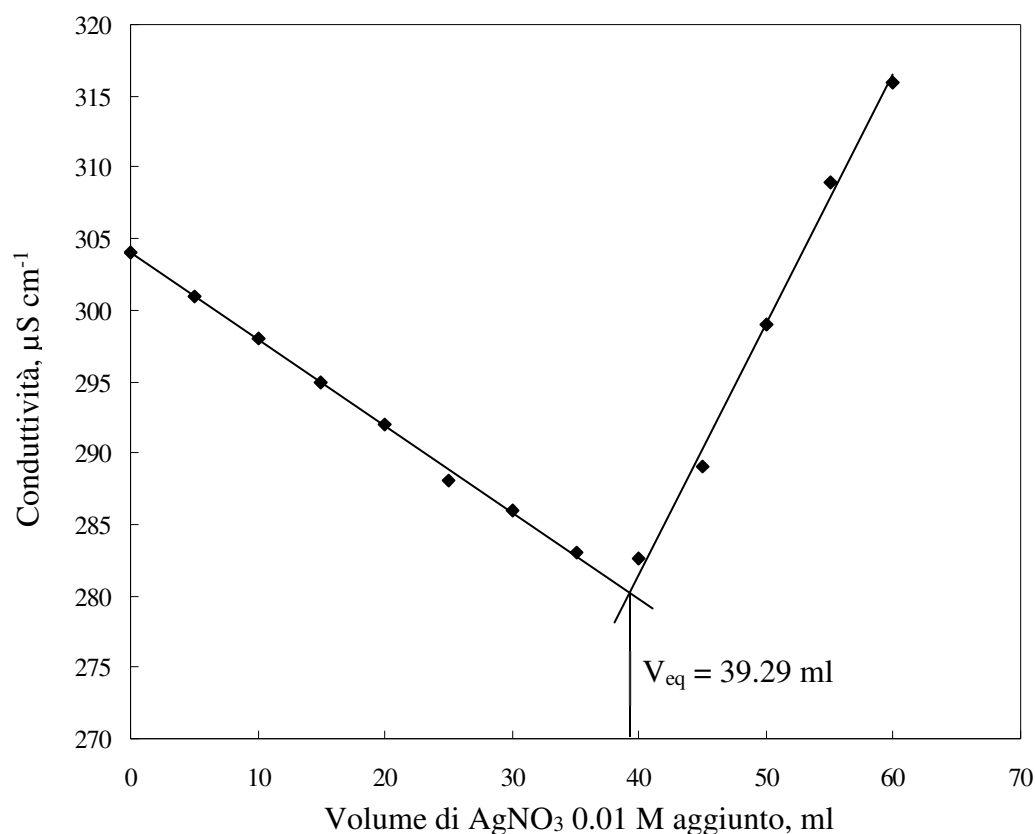


Fig. 1. Esempio di curva di titolazione conduttimetrica dei cloruri in acqua del fiume Misa (2009) mediante precipitazione con AgNO_3 .

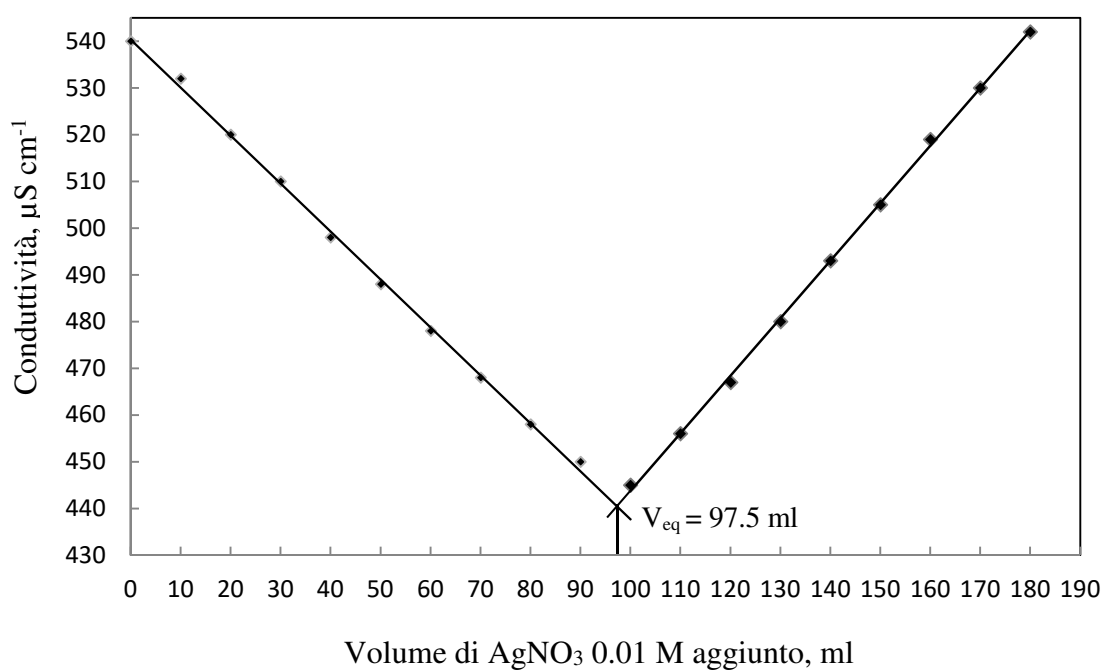


Fig. 2. Esempio di curva di titolazione conduttimetrica dei cloruri in acqua del fiume Marano (2013) mediante precipitazione con AgNO_3 .

Procedura

- prelevare (con pipetta da 50 ml) 100 ml di acqua di fiume e versare il contenuto in una beuta a collo largo da 500 ml
- portare a ~400 ml con acqua deionizzata (in queste condizioni l'effetto di diluizione durante la titolazione sarà trascurabile)
- misurare la conduttività k della soluzione (in $\mu\text{S cm}^{-1}$)
- titolare con soluzione di AgNO_3 0.01 M; eseguire aggiunte da 5 ml fino a 60-65 ml (fare attenzione nelle prime aggiunte alla lentezza della precipitazione)
- dopo ogni aggiunta misurare la conduttività della soluzione k in $\mu\text{S cm}^{-1}$

Analisi dei dati

- tracciare il grafico della conduttività k vs. il volume di soluzione aggiunta (vedi es. Fig. 1)
- determinare il punto di equivalenza dall'incrocio delle due semirette tracciate attraverso i punti prima e dopo l'equivalenza
- calcolare la concentrazione dei cloruri in mg/l ($\text{PM}_{\text{Cl}} = 35.453 \text{ g/mol}$), tenendo conto delle cifre significative

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{eq AgNO}_3}}{V_{\text{acqua fiume}}} \cdot \text{PM}_{\text{Cl}} \cdot 1000$$

dove:

C_{Cl^-} = concentrazione dei cloruri nell'acqua di fiume (in mg/l);

C_{AgNO_3} = concentrazione della soluzione standard di AgNO_3 (0.01 mol/l);

$V_{\text{eq AgNO}_3}$ = volume equivalente in ml;

$V_{\text{acqua fiume}}$ = volume del campione di acqua di fiume analizzato (100 ml);

$\text{PM}_{\text{Cl}} = 35.453 \text{ g/mol}$;

1000 = fattore di trasformazione passaggio mg/ml a mg/l

- calcolare l'incertezza del risultato tenendo presente che, per la propagazione delle incertezze, vale

$$i_{C_{\text{Cl}^-}} = C_{\text{Cl}^-} \sqrt{\left(\frac{i_{C_{\text{AgNO}_3}}}{C_{\text{AgNO}_3}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{eq}}}}{V_{\text{eq}}}\right)^2 + \left(\frac{i_{V_{\text{acqua fiume}}}}{V_{\text{acqua fiume}}}\right)^2}$$

Dove

$i_{C_{\text{AgNO}_3}} = 0.0003 \text{ M}$

$i_{V_{\text{eq}}} = \pm 0.02 \text{ ml}$ (si assume = incertezza lettura buretta)

$i_{V_{\text{acqua fiume}}} = \pm 0.05 \text{ ml}$

- con i dati dell'esempio di Tab. 1 e Fig. 1 si ottiene:

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{0.0100(\pm 0.003) \cdot 39.29(\pm 0.02)}{100.0(\pm 0.7)} \cdot 35.453 \cdot 1000 = 139 \text{ mg/l}$$

N.B.: l'incertezza sul volume di acqua prelevato viene calcolata come incertezza della somma $50.0 (\pm 0.5) + 50.0 (\pm 0.5)$ che risulta essere $\pm \sqrt{0.5^2 + 0.5^2} = \pm 0.7$

Preparazione reagenti

Esp. 6. *Determinazione dei cloruri in acqua di fiume mediante titolazione conduttimetrica per precipitazione*

Soluzione di AgNO_3 0.01 M

- prelevare 100 ml di AgNO_3 0.1 M
- portare a 1 litro con acqua deionizzata

Determinazione spettrofotometrica dei nitriti in acqua di fiume (metodo curva di taratura)

A) Spectronic Genesys 2: istruzioni, spettro di assorbimento e curva di taratura

Principio

Lo spettrofotometro Spectronic Genesys 2 è uno strumento a singolo raggio (secondo raggio di calibrazione), con banda passante di 2 nm, gestito in maniera completamente automatica (Fig. 1). Oltre ad agire sul carrello porta-campioni, l'operatore gestisce tutte le funzioni da tastiera (seguendo le istruzioni, le operazioni e i risultati sul monitor) e può stampare procedure, spettri e curve di taratura sulla stampante interna.

Lo strumento richiede preliminarmente di effettuare la misura (singola o scansione) sul bianco dopodiché si può procedere con la determinazione sulle soluzioni standard e sul campione.

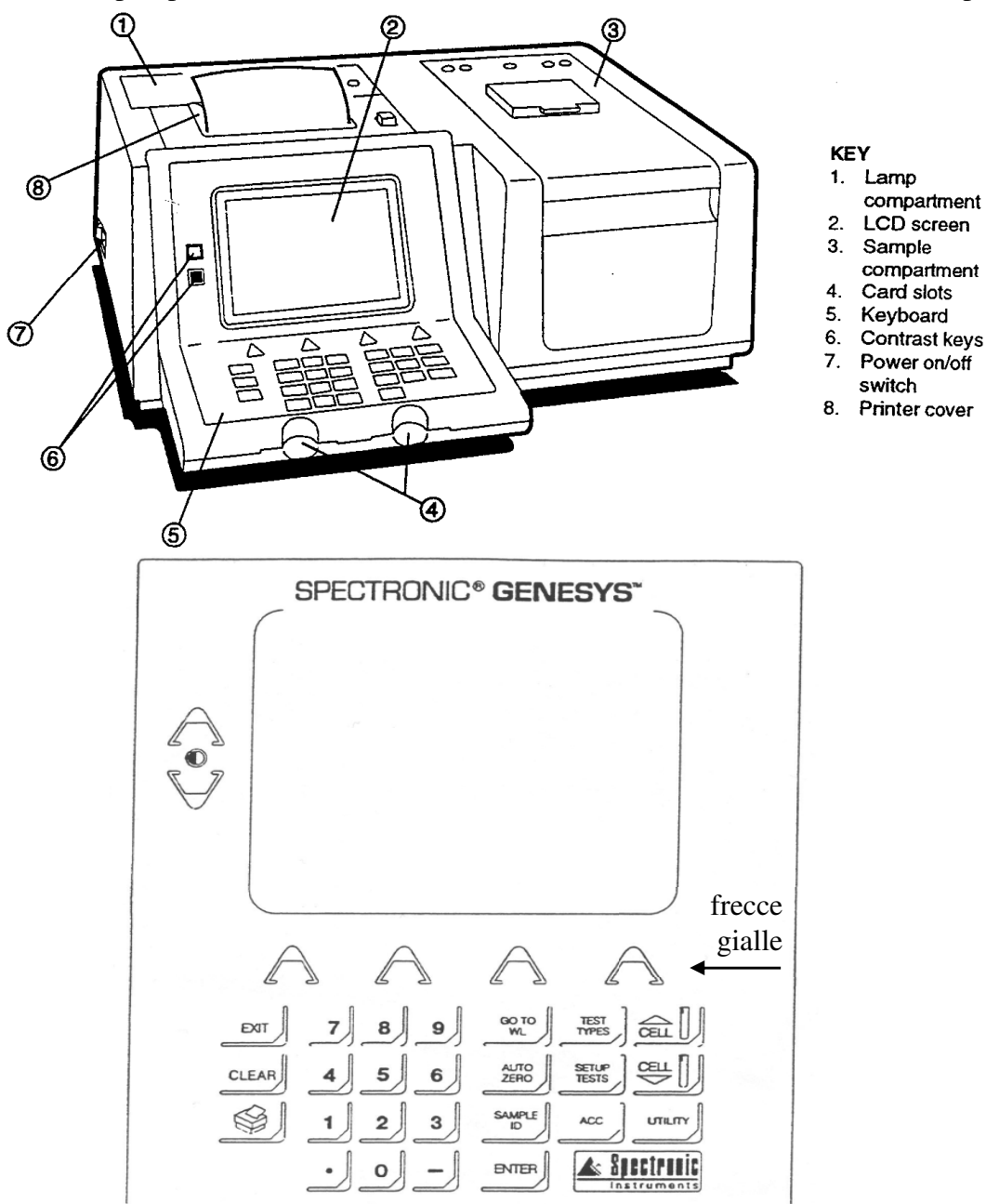


Fig. 1. Spettrofotometro Spectronic Genesys 2. Nel particolare il dettaglio della tastiera e dello schermo.

Spettro di assorbimento di una soluzione

- accendere lo spettrofotometro Genesys 2 (tasto sul fianco sinistro) ed inserire le schede “**Application 2 soft card**” e “**Memory card**” nelle apposite posizioni A e B dello strumento (n. 4 in Fig. 1)
- sullo schermo compare il seguente “**Menù principale**” (Main Menu)

```

APPLICATION PROGRAMS
1 ABS/%T/CONC
2 FILE MANAGER
3 PROGRAM MANAGER
4 ADVANCED SCANNING
5 MULTIPLE WAVELENGTH
6 STANDARD CURVE
7 ADVANCED KINETICS
  
```

Fig. 2. Menù principale.

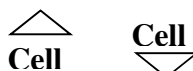
- lavare due cuvette e controllare per ognuna che le due pareti attive siano perfettamente pulite
- avvinare rispettivamente le cuvette con le soluzioni del bianco e di una soluzione standard dell'analita
- versare nella prima cuvetta la soluzione contenente il bianco
- inserire la cuvetta con il bianco nel primo scomparto del carrello portacuvette (posizione definita B = bianco)
- versare nella seconda cuvetta la soluzione standard
- sulla consolle dello spettrofotometro selezionare dal **Menù principale** (ci si arriva da qualsiasi modalità premendo ripetutamente il tasto “**Exit**”) la funzione “**4. Advanced scanning**” premendo il numero 4 (compare l'ultimo spettro fatto)
- premere il tasto blu “**Setup test**”, compare la seguente schermata

```

TEST SETUP
1 Test Name           [DEFAULT]
2 Data File Location  CARD B
3 Data Filename       DEFAULT
4 Start Wavelength    400.0
5 Stop Wavelength     700.0
6 Scan Speed [1pt/3.0 nm] FAST
7 Measurement Mode    ABS
8 Number of Samples   1
  
```

Fig. 3. Schermata impostazioni della scansione.

- selezionare i parametri della scansione: “**tasto 4**”, $\lambda_{\text{iniziale}} = 400 \text{ nm}$ (digitare il numero e premere “**Enter**”); “**tasto 5**”, $\lambda_{\text{finale}} = 700 \text{ nm}$ (digitare il numero e premere “**Enter**”); “**tasto 6**” (scan speed) fino ad ottenere una velocità di scansione = medium o fast
- selezionare la modalità di lettura (scelta fra assorbanza e trasmittanza) premendo ripetutamente il “**tasto 7**” (**Measurement mode**)
- premere “**Exit**” per uscire dalla fase delle impostazioni
- per registrare lo spettro del bianco (background) selezionare “**Collect baseline**” (scritta che appare sulla base del monitor) premendo la prima freccia gialla a sinistra
- selezionare lo scomparto dove è stata posta la soluzione standard muovendosi con le frecce gialle poste sulla destra della tastiera



- per effettuare la scansione del campione (registrando l'assorbanza) selezionare **"Scan"** (scritta che appare sulla base del monitor) premendo la seconda freccia gialla da sinistra
- compare lo spettro di assorbimento come nella schermata seguente:

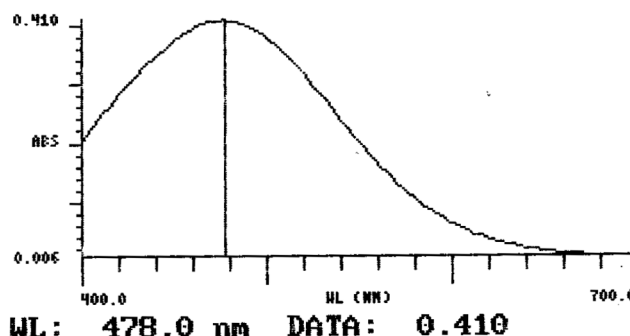


Fig. 4. Spettro di assorbimento di Fe^{3+} (4.44 ppm in HNO_3 2+1000).

- per sistemare la scala dello spettro (sia in ordinate che in ascisse) agire come segue (freccie gialle):
 - selezionare in sequenza **"Post Process" > "Scale Function" > "Manual Scale"**
 - scegliere di volta in volta l'estremo desiderato fra i seguenti

min y	max y	min x	max x
value	value	value	value

 agendo sulle frecce gialle
 - digitare il nuovo valore e premere **"Enter"** ogni volta
 - premere **"Exit"** due volte per tornare alla funzione **"Scale Function"**
- per rivelare la lunghezza d'onda corrispondente al picco di massima assorbanza agire come segue
 - dalla funzione **"Scale function"** selezionare **"Cursor"** (premere ultima freccia gialla a destra) e far scorrere il cursore con le prime due frecce gialle fino a visualizzare lunghezza d'onda corrispondente al massimo di assorbanza; sullo schermo si legge la lunghezza d'onda (WL) e l'assorbanza (DATA) corrispondente ad ogni posizione del cursore
 - premere **"Exit"** più volte fino a tornare al menù principale

Analisi con metodo della curva di taratura

- selezionare dal **Menù principale** (ci si arriva da qualsiasi modalità premendo ripetutamente il tasto **"Exit"**) la funzione **"6. Standard curve"** premendo il numero 6
- dalla finestra che si apre selezionare la funzione **"1. Prepare standard curve"** premendo il numero 1
- premere il tasto blu **"Setup test"**, compare la schermata

```

TEST SETUP

Test Name      [DEFAULT]
Model          LINREGR thru 0
ABS Correction  NONE
Wavelength     570.8
AutoPrint      OFF
Units          C
  
```

Fig. 5. Impostazioni per la curva di taratura.

- selezionare i parametri della curva di taratura: **“tasto 4”** per la λ di lavoro (digitare il numero e premere **“Enter”**); **“tasto 6”** per l'unità di concentrazione (digitare il numero corrispondente all'unità di concentrazione desiderata scorrendo nelle successive pagine, es. $\mu\text{mol/l}$)
- premere **“Exit”**
- per inserire le concentrazioni delle soluzioni standard premere la freccia gialla a sinistra per selezionare la funzione **“Add stds”**
- digitare il numero corrispondente alla concentrazione del primo standard (es. 0.5) e premere **“Enter”**
- ripetere la procedura per ogni soluzione standard predisposta
- inserire le cuvette del bianco e delle soluzioni standard nel carrello rispettivamente nelle posizioni B, 2, 3, ...
- inserire la cuvetta contenente il campione rilevando il numero della posizione
- lo strumento è pronto per eseguire in automatico le letture del bianco e delle soluzioni standard
- per avviare la procedura premere **“Measure all”** e, successivamente, **“Enter”**
- lo strumento effettua tutte le misure in maniera automatica e alla fine compare la seguente schermata

Std	CONC	ABS
1	0.50000	0.021
2	1.0000	0.044
3	1.4000	0.068
4	2.8000	0.138
5	4.0000	0.196

Fig. 6. Esempio risultati per curva di taratura.

- per visualizzare la curva di taratura selezionare con le frecce gialle la funzione **“View/Save test”**
- compare la curva di taratura come nella schermata seguente

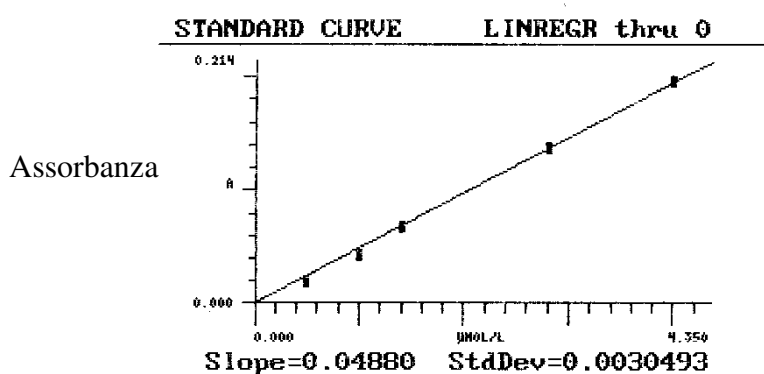


Fig. 7. Esempio curva di taratura.

- per eliminare un punto anomalo della curva di taratura premere **“Exit”** e agire come segue:
 - digitare il numero corrispondente alla soluzione standard da eliminare
 - premere **“Delete stds”** (terza freccia gialla) e **“Enter”**
 - digitare **“Exit”** e premere **“View/Save test”** per vedere la nuova curva di taratura
- premere **“Exit”** fino a tornare alla pagina **“Standard Curve”**

- per l'analisi del campione
 - premere il numero 2 per selezionare la funzione **“2. Determination of unknown”**
 - spostare il cursore  **Cell**  **Cell** per selezionare la posizione del campione sul carrello
 - premere **“Measure”** (freccie gialle) (compaiono i dati di assorbanza e della concentrazione del campione ottenuta mediante interpolazione sulla curva di taratura).

B) Spettrofotometro Jenway 6300: istruzioni

Principio

Lo spettrofotometro *Jenway 6300* è uno strumento a singolo raggio con banda passante di 10 nm (range di lunghezza d'onda da 320 a 1000 nm) (Fig. 1). Il monocromatore incorpora un reticolo di diffrazione olografico con 1200 linee/mm.



Fig. 1. Spettrofotometro Jenway 6300.

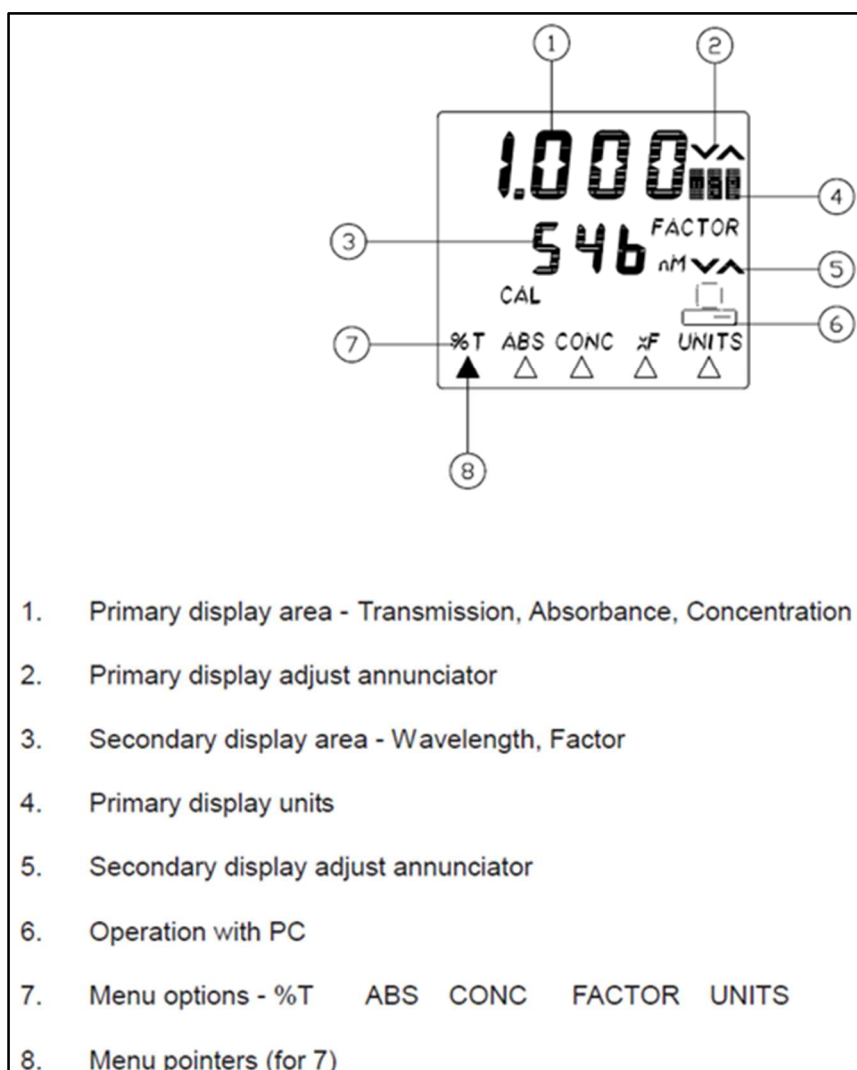


Fig. 2. Spettrofotometro Jenway 6300: Display.

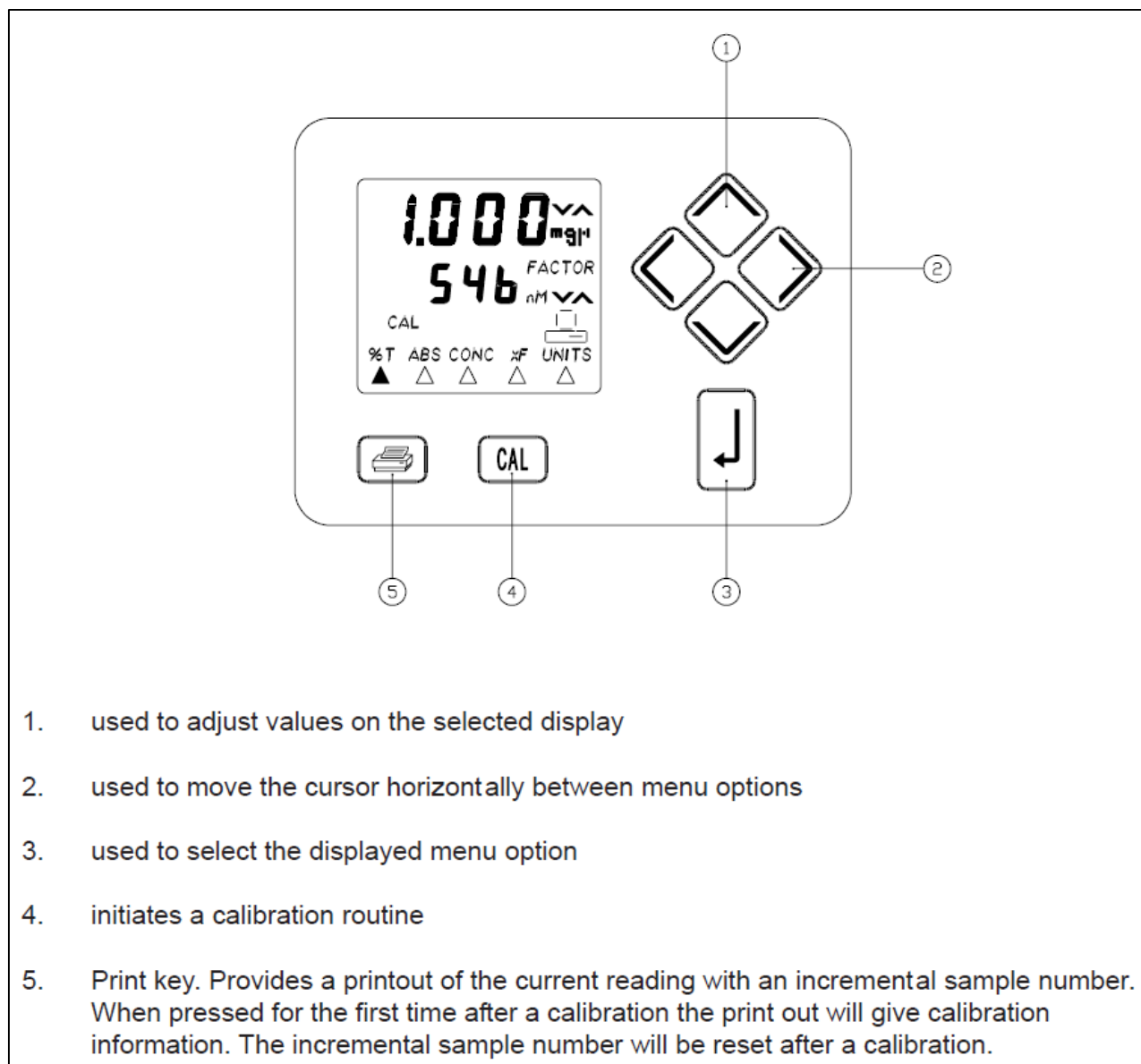


Fig. 3. Spettrofotometro Jenway 6300: Display e Tastierino

Per la misura:

- selezionare la lunghezza d'onda di lavoro usando i tasti verticali alto e basso per aumentare o diminuire il valore (1 in Fig. 3),
- effettuare la misura sul bianco (dopo aver posizionato la relativa cuvetta) premendo il tasto CAL e aspettando di leggere 0.00 sul display,
- procedere con la misura sulle soluzioni standard e sul campione cambiando ogni volta cuvetta e leggendo sul display l'assorbanza.

C) *Determinazione dei nitriti* [Rif.: Nova Thalassia 11 (1990) 133-138]

Attrezzatura	Campione e reagenti
Spettrofotometro Genesys 2 (banda passante 2 nm)	Campione di acqua di fiume filtrata (ϕ pori 0.45 μ m) (N.B.: eventualmente campione contaminato: 6 ml standard NaNO ₂ madre da 2 mmol/l in 1.5 l di campione; conc. aggiunta 8 μ mol/l)
Spettrofotometro Jenway 6300 (banda passante 10 nm)	Soluzione di sulfanilammide ~10 g/l in HCl (in frigo stabile per molti mesi) (*)
Micropipette 20-200 μ l ($\pm$ 1.2 % capac. 20 μ l; $\pm$ 1.0 % capac. 100 μ l; $\pm$ 0.6 % capac. 200 μ l)	Soluzione di NNEDDC [N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato] ~1 g/l (in bottiglia scura e in frigo stabile per 1-2 mesi) (*)
Micropipetta 100-1000 μ l ($\pm$ 0.8 % capac. 200 μ l; $\pm$ 0.7 % capac. 500 μ l; $\pm$ 0.6 % capac. 1000 μ l)	Soluzione di nitrito di sodio 2 mmol/l ($\pm$ 0.1%) (in bottiglia scura, in frigo e qualche goccia di cloroformio stabile per ~1 mese) (*)
Pipetta da 25 ml ($\pm$ 0.05 ml)	Acqua deionizzata
Propipetta	(*) N.B: ripreparare ogni anno le soluzioni madre.
6 matracci da 100 ml ($\pm$ 0.1)	
8 beaker da 100 o 250 ml	
Beaker piccolo	

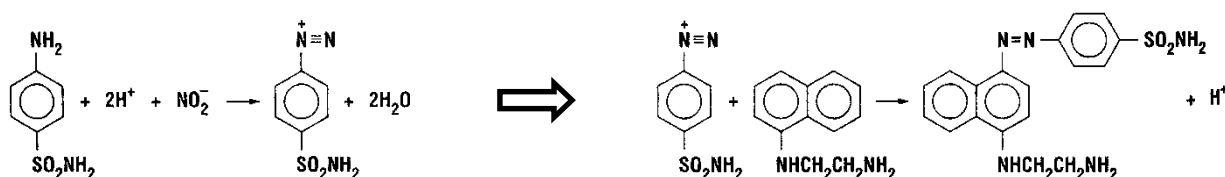
Principio

I nitriti presenti nelle acque sono indice di una incompleta ossidazione a nitrati delle forme ridotte dell'azoto (azoto organico e ammoniacale) oltreché, naturalmente, di una immissione diretta da parte di scarichi industriali.

L'esercitazione prevede di fare esperienza con uno strumento automatico (Genesys 2) per l'esecuzione di spettri di assorbimento e di effettuare la determinazione quantitativa sia in maniera automatica (Genesys 2) che manuale (Jenway 6300)

Può capitare che la concentrazione di nitriti in acqua di fiume sia al limite di rivelabilità. In questo caso il campione, per motivi didattici, viene contaminato con una concentrazione aggiunta di 8 μ mol/l.

L'acido nitroso, liberato dal nitrito in ambiente acido, viene fatto reagire con sulfanilammide e il diazocomposto che di forma viene a sua volta fatto reagire con N-(1-naftil)-etilendiammina.



L'azocomposto che si ottiene è rosso e manifesta un massimo di assorbimento a ~ 540 nm (vedi Fig.1). Il composto diazoico colorato viene poi dosato per via spettrofotometrica mediante il metodo della curva di taratura (es. Fig. 2). Questa procedura (tra le più sensibili delle analisi spettrofotometriche dirette) è specifica per i nitriti e non presenta alcuna variazione di efficienza in relazione alla forza ionica della soluzione.

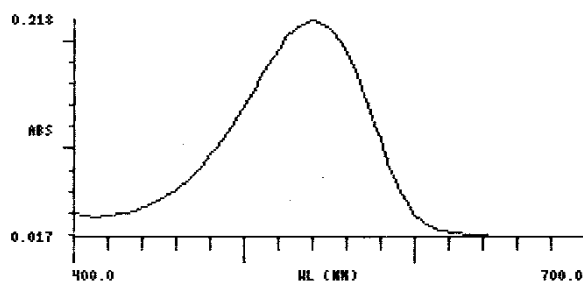


Fig. 1. Spettro di assorbimento dell'azocomposto che si forma per trattamento dei nitriti con sulfanilammide e NNEDDC.

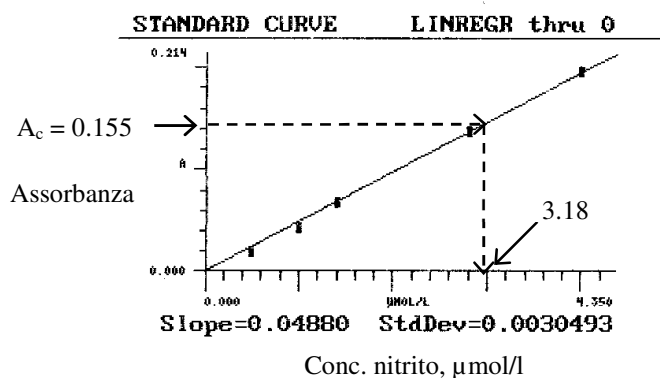


Fig. 2. Esempio di curva di taratura per nitriti in acqua di fiume: fiume Misa 2009.

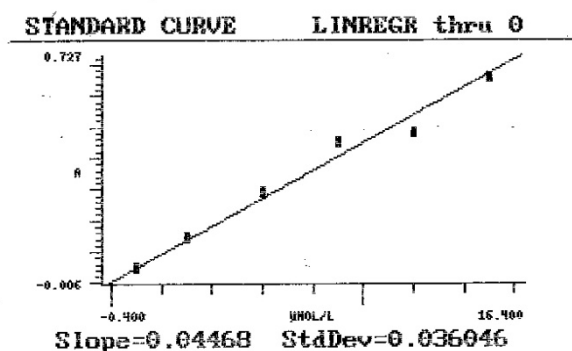


Fig. 3a. Esempio di curva di taratura per nitriti in acqua di fiume: fiume Esino 2011.

```

28 JAN 2011 19:34:02
Application:  STANDARD CURVE
Model:       LINREGR thru 0
Test name:
ABS Correction:  NONE
Wavelength:    540.0
Units:         μmol/l
Slope=0.04468  StdDev=0.036046
  
```

ID	ABS	CONC
1	0.162	3.6262

Fig. 3b. Analisi del campione per nitriti: fiume Esino 2011, stampa dello strumento (assorbanza = 0.162, conc. = 3.63 $\mu\text{mol/l}$).

L'esercitazione prevede di fare esperienza con uno strumento automatico (Genesys 2) per l'esecuzione di spettri di assorbimento e di effettuare la determinazione quantitativa sia in maniera automatica (Genesys 2) che manuale (Jenway 6300)

Preparazione delle soluzioni standard di NaNO_2 1.0-3.0-6.0-9.0-12.0-15.0 $\mu\text{mol/l}$

- prelevare (con micropipette da 20-200 μl e 100-1000 μl) in sequenza 50, 150, 300, 450, 600 e 750 μl di soluzione madre da 2 mmol/l
- versare le singole soluzioni prelevate in 6 matracci diversi da 100 ml
- portare a volume con acqua deionizzata tutti i matracci ed agitare bene

Pretrattamento

- (soluzione di bianco) prelevare con pipetta 50 ml di acqua deionizzata e versarli in un beaker da 100 ml o da 250 ml
- prelevare con una pipetta 50 ml del campione di acqua di fiume filtrata e versarli in un altro beaker
- ripetere la stessa operazione per ciascuna delle soluzioni standard precedentemente preparate
- aggiungere a ciascun beaker 1 ml di soluzione di sulfanilamide 10 g/l
- lasciar reagire per 5 minuti
- aggiungere successivamente a ciascun beaker 1 ml di NNEDDC
- lasciar reagire per 10 minuti

Spettro di assorbimento (Genesys 2)

- preparare una cuvetta con la soluzione del bianco
- preparare una cuvetta con una delle soluzioni standard (es. la più concentrata)
- seguire le istruzioni riportate nella descrizione dello strumento Spectronic mod. Genesys 2
- si deve ottenere uno spettro come in Fig. 1 ed un massimo a ~540 nm (precisamente 543 nm)

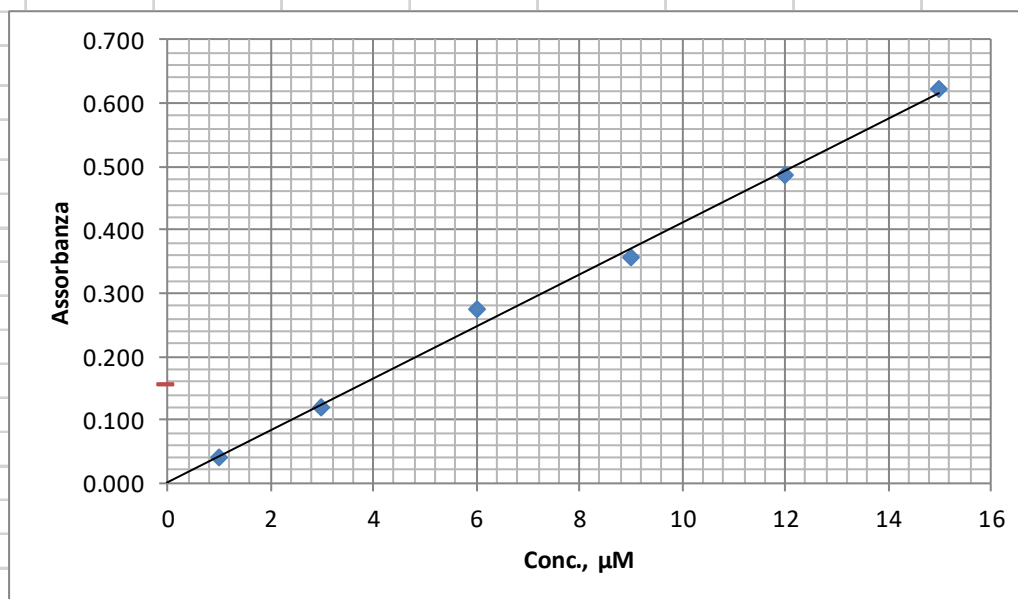
Analisi (Genesys 2 in automatico; Jenway 6300 in manuale)

- preparare la curva di taratura e misurare l'assorbanza del campione alla λ di massima assorbanza determinata nella fase precedente (presumibilmente intorno a 540 nm) seguendo le istruzioni cui sopra.
- leggere la concentrazione del campione automaticamente calcolata dallo strumento

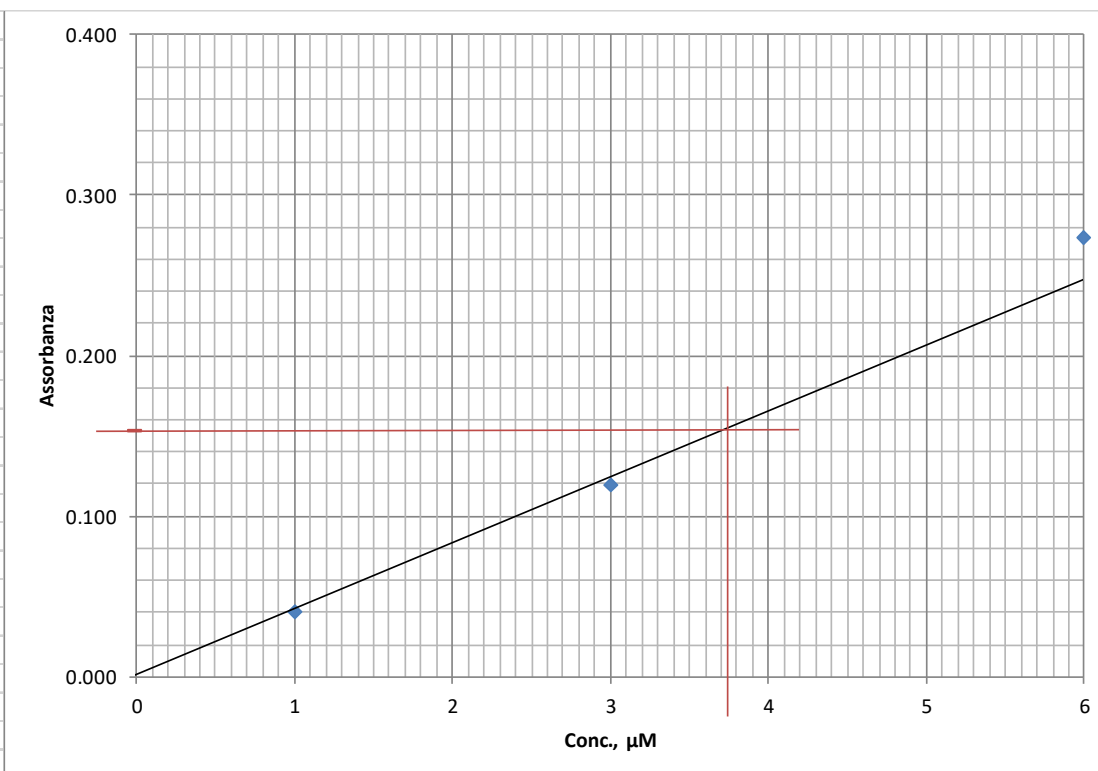
Risultati

- riportare la concentrazione del campione espressa in $\mu\text{mol/l}$

Una curva di taratura tratta dagli esempi riportati in e-learning

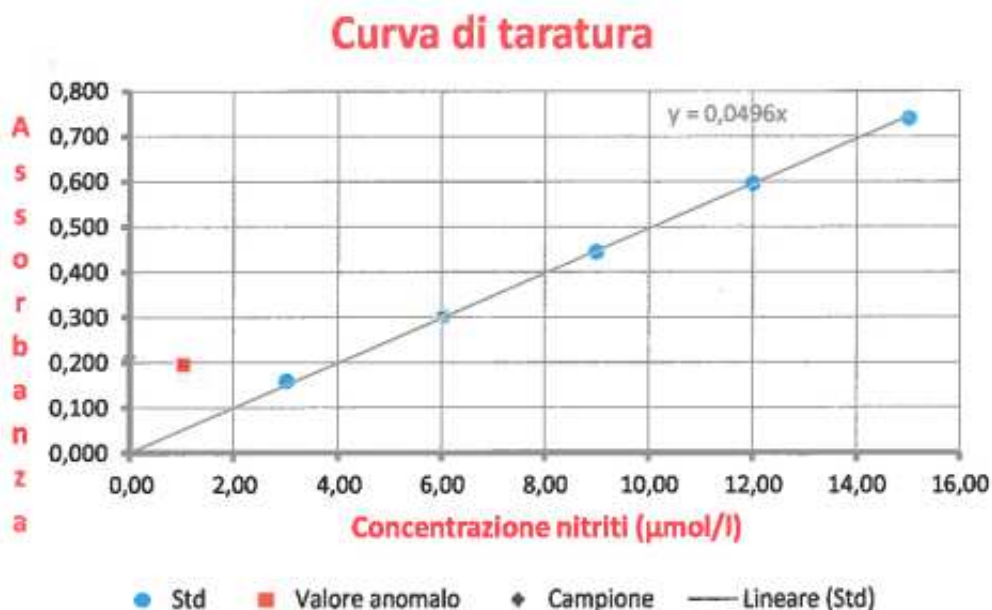


E il relativo ingrandimento per la lettura del campione



Conc. Nitriti = 3,73 μM

Un esempio tratto dalle relazioni degli studenti 2016-17. Si noti le soluzioni analitica e grafica



Eseguendo dei semplici calcoli matematici si ottiene che:

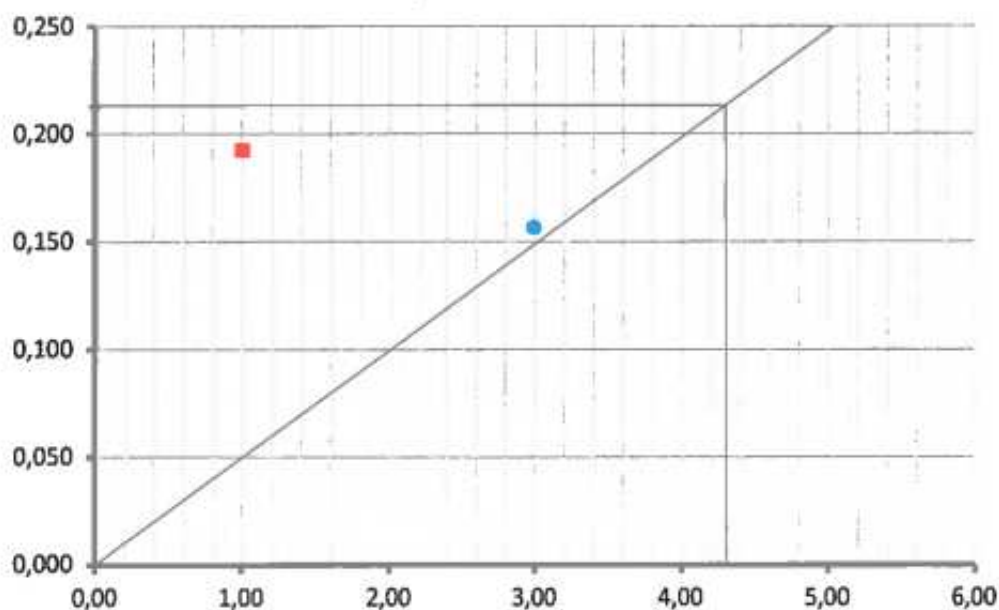
$$\begin{cases} y = 0,0496x \\ y = 0,213 \end{cases} \rightarrow x = 4,29$$

dove

$x = \text{concentrazione nitriti}$

$y = \text{assorbanza}$

$C_{\text{campione}} = 4,29 \mu\text{mol/l}$



Preparazione reagenti

Esp. 7. *Determinazione spettrofotometrica dei nitriti in acqua di fiume (metodo curva di taratura)*

Soluzione di sulfanilammide ~10 g/l in HCl

- in matraccio da 500 ml versare ~400 ml di acqua Milli Q e ~50 ml di HCl conc., agitando per rimescolamento completo
- sciogliere ~5 g di sulfanilammide
- portare a volume con acqua Milli Q

Soluzione di N-(1-naftil)-etilendiammina dicloridrato, NNEDDC ~1 g/l

- in un matraccio da 500 ml sciogliere ~ 500 mg di NNEDDC in 450 ml di acqua Milli Q e portare a volume

Soluzione standard madre di NaNO_2 2 mmol/l

- essiccare in stufa ~0.5 g di NaNO_2
- raffreddare in essiccatore con gel di silice
- pesare 138 mg di NaNO_2 e scioglierli in ~500 ml di acqua Milli Q in un matraccio da 1 l
- portare a volume con acqua Milli Q

Eventuale preparazione del campione di acqua di fiume “contaminato”. *

- prelevare acqua di fiume possibilmente in zona agricola
- filtrare su filtro di porosità 0.45 μm
- aggiungere 6 ml di soluzione standard madre 2 mmol/l ad 1.5 litri di acqua di fiume filtrata

* Contaminare il campione se da prove preliminari il contenuto di nitrito risulta troppo basso

**Determinazione spettrofotometrica di Fe totale in acqua di fiume o di rubinetto
(metodo all'o-fenantrolina)**

A) Spettrofotometro Spectronic 20 (Modalità d'uso e procedimento per il metodo delle aggiunte standard)

Principio

Lo spettrofotometro Spectronic 20 è uno strumento a singolo raggio, con banda passante di 20 nm, gestito in maniera completamente manuale (Fig. 1). Oltre al comparto-cella (predisposto per l'inserimento della cuvetta) dispone di una manopola (nella parte superiore) per la regolazione della lunghezza d'onda analitica e di altre due (poste sul frontale) rispettivamente per la regolazione dello zero (0% T, manopola di sinistra) e del fondo scala (100% T, manopola di destra). Dispone di un quadrante di lettura analogico per la misura contemporanea di trasmittanza (%T) e assorbanza (A).

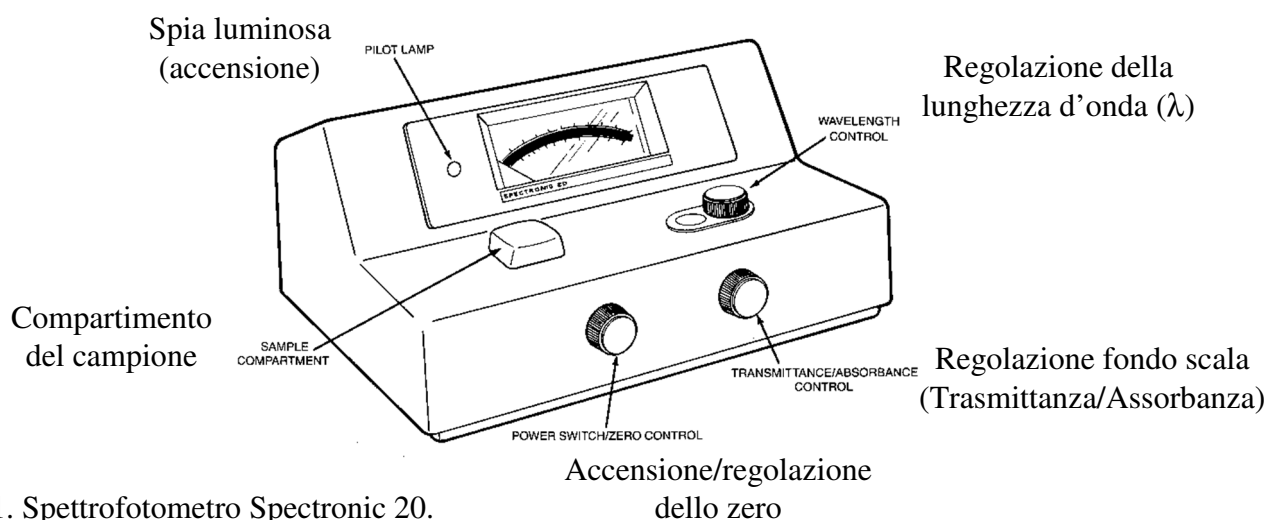


Fig. 1. Spettrofotometro Spectronic 20.

Taratura

- accendere lo strumento ruotando verso destra la manopola frontale posta a sinistra (controllo dello zero)
- attendere 15 minuti per stabilizzare la sorgente e il rivelatore
- selezionare la lunghezza d'onda desiderata (es. 480 nm) (manopola sopra lo strumento a destra)
- assicurarsi che il comparto-cella sia vuoto e il coperchio chiuso
- portare a zero la lancetta del quadrante di lettura utilizzando la manopola frontale di sinistra
- riempire una cuvetta cilindrica con il bianco, pulirla esternamente e posizionarla nel comparto-cella allineando il segno posto sulla cuvetta con il segno presente sul comparto-cella; premere fermamente la cuvetta nel comparto e chiudere il coperchio
- aggiustare il fondo scala al 100% in trasmittanza con la manopola frontale di destra (controllo 100% T)
- rimuovere la cuvetta e svuotarla

Esecuzione metodo aggiunte standard

- risciacquare 2 volte una cuvetta con piccole quantità di soluzione del campione diluito da analizzare e riempire fino a metà con la stessa soluzione
- inserire opportunamente la cuvetta nel comparto-cella
- leggere il valore di assorbanza per il campione
- rimuovere la cuvetta e ripetere le operazioni precedenti rispettivamente per le soluzioni del campione con prima, seconda e terza aggiunta.

B) *Determinazione spettrofotometrica di Fe totale in acqua di fiume o di rubinetto [Kennedy p. 103 e modifiche]¹*

Attrezzatura	Campione e reagenti
Bottiglie di vetro decontaminate	Acqua di fiume filtrata , acqua potabile (NB: campione contaminato: 60 ml di soluzione standard di Fe da 10 mg/l portati ad 1 litro con il campione; conc. aggiunta 0.60 mg/l)
Beaker da 50 o 100 ml	HNO ₃ conc. (14.57 M)
Pipette da 1, 5 e 10 ml	H ₂ SO ₄ conc. (96%, ~18 M); H ₂ SO ₄ ~0.1 M
Micropipetta da 1000 µl	Blu di bromofenolo
Contagocce/pipetta pasteur	Soluzione di citrato di sodio Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O (~25%)
8 matracci da 100 ml	Soluz. Cloridrato di idrossilammina NH ₂ OH·HCl (~10%)
Beaker da 200 o 250 ml	Soluz. Std. Fe(II) 10 mg/l, preparata da Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O e acida per H ₂ SO ₄ : 350 µl H ₂ SO ₄ conc. in 500 ml di soluzione
Spettrofotometro Spectronic 20	Soluz. o-fenantrolina (1,10-fenantrolina monoidrato) C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O~0.3%
Spettrofotometro Genesys 2 (solo per spettro)	
Bottiglia di plastica 50 ml	
Cuvette da 1.0 cm (meglio se 10 cm)	

Premessa

[Cozzi p. 296]¹ Il ferro è quasi sempre presente nelle acque naturali (in quantità che dipendono dalla costituzione geologica del suolo) in forma colloidale o legato a composti organici (umati). Il Fe(II) è la forma caratteristica delle acque sotterranee. Il Fe(III) è da considerarsi praticamente insolubile in quanto precipita sotto forma di ossido idrato. Per un'acqua potabile (acque destinate al consumo umano) il limite di concentrazione del Fe è di 0.200 mg/l (ppm) (D. Lgs. 31/2001 [aggiornamento Scarponi]). Per valori superiori a 1.0 mg/l l'acqua acquista un gusto ed una colorazione sgradevoli ed aumenta la possibilità di proliferazione di ferrobatteri.

La concentrazione di Fe è dell'ordine di 1 µg/l nelle acque di sorgente, di 3 µg/l e oltre in acque di rubinetto in funzione della contaminazione dalle tubazioni e sale fino a 0.7-1.0 mg/l in acqua di fiume.

[Kennedy p. 103] Per determinare il ferro a concentrazioni <1ppm è necessario sfruttare un complesso intensamente colorato e porre particolare cura alla pulizia dei materiali usati per prevenire errori dovuti a contaminazione.

[Standard Methods] Il limite di rilevabilità è circa 10 µg/l se si usano cuvette con percorso ottico di 5 cm o più.

Principio

Un complesso del ferro molto usato è quello rosso-arancio formato fra Fe(II) e o-fenantrolina (1,10-fenantrolina). [Skoog p. 372 e p. 903] Il composto di partenza ha una coppia di atomi di azoto localizzati in posizione tale che ciascuno di essi può formare un legame covalente con lo ione Fe(II):

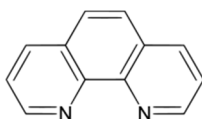


Fig. 1. Formula di struttura 1,10-fenantrolina (o-fenantrolina).

¹ N.B.: citazioni di testi in corsivo.

Tre molecole di *o*-fenantrolina si combinano con ciascuno ione ferro per produrre un complesso rosso-arancio avente la struttura mostrata in Fig. 2. Questo complesso che a volte è chiamato “ferroina” viene indicato con la formula $(\text{phen})_3\text{Fe}^{2+}$:

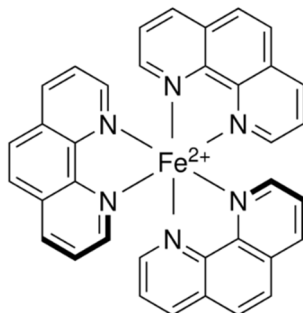
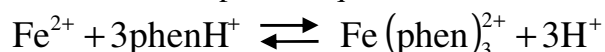


Fig. 2. Complesso del Fe^{2+} con *o*-fenantrolina (ferroina), colore rosso-arancio.

Il reagente è una base debole che reagisce per formare lo ione fenantrolinio, phenH^+ in ambiente acido. La formazione del complesso è quindi descritta come:



Il complesso una volta formato è molto stabile e l'intensità del colore è indipendente dal pH fra 3 e 9. In Fig. 3 è mostrato un tipico spettro di assorbimento della ferroina da cui si osserva che il massimo di assorbimento si verifica per $\lambda = 510 \text{ nm}$.

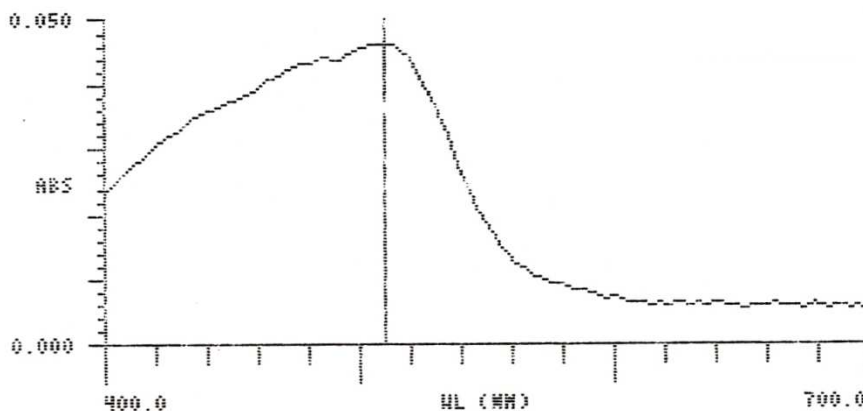


Fig. 3. Spettro di assorbimento della ferroina, soluzione standard 0.2 mg/l di ferro: $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$. Spettrofotometro Genesys 2, cuvetta 1.0 cm di percorso ottico.

Poiché in ambiente fortemente acido il complesso non si forma a causa della competizione con gli ioni H^+ , mentre in soluzioni basiche molti composti di Fe (idrossido, fosfato, carbonato e simili) precipitano, per la formazione ottimale del complesso si richiede un ambiente di reazione debolmente acido (pH 3-4). Inoltre, poiché parte del ferro può essere presente nella forma ossidata, è necessario procedere ad una riduzione a Fe(II) prima della misura. Questo viene effettuato con aggiunta di idrossilammina (l'idrochinone è un altro reagente che potrebbe essere usato a questo scopo). In presenza di un eccesso di agente riducente il complesso del Fe (II) è piuttosto stabile.

[Cozzi, *Standard Methods*] La soluzione colorata segue la legge di Beer e la sua intensità di colorazione è indipendente dal pH da 3 a 9. Un pH fra 2.9 e 3.5 assicura un rapido sviluppo di colore in presenza di un eccesso di fenantrolina. Gli standard di colore rosso-arancio sono stabili per almeno 6 mesi.

Conservazione del campione [Cozzi, p. 296]

Il campione è prelevato e conservato in bottiglie di vetro (il Fe colloidale aderisce alle pareti di plastica) precedentemente decontaminate con lavaggio acido (recipiente bagnato per 1-2 h con HNO_3 5M, cioè diluito circa 1+2, più vari risciacqui con acqua deionizzata) e con aggiunta di 2 ml di HSO_4 conc. ogni 500 ml di campione (per evitare l'ossidazione di Fe(II) a Fe(III) e la precipitazione come idrossido ferrico).

Esperimento

[Scarponi] Viene analizzata acqua di fiume o acqua di rubinetto. L'analisi viene effettuata sia con il **metodo della curva di taratura** che con il **metodo delle aggiunte standard**. I risultati vengono confrontati sia per la consistenza dei valori ottenuti, sia per la verifica della presenza dell'**effetto matrice** paragonando le pendenze delle due rette ottenute. In Fig. 4 è presentato un esempio per acqua di fiume.

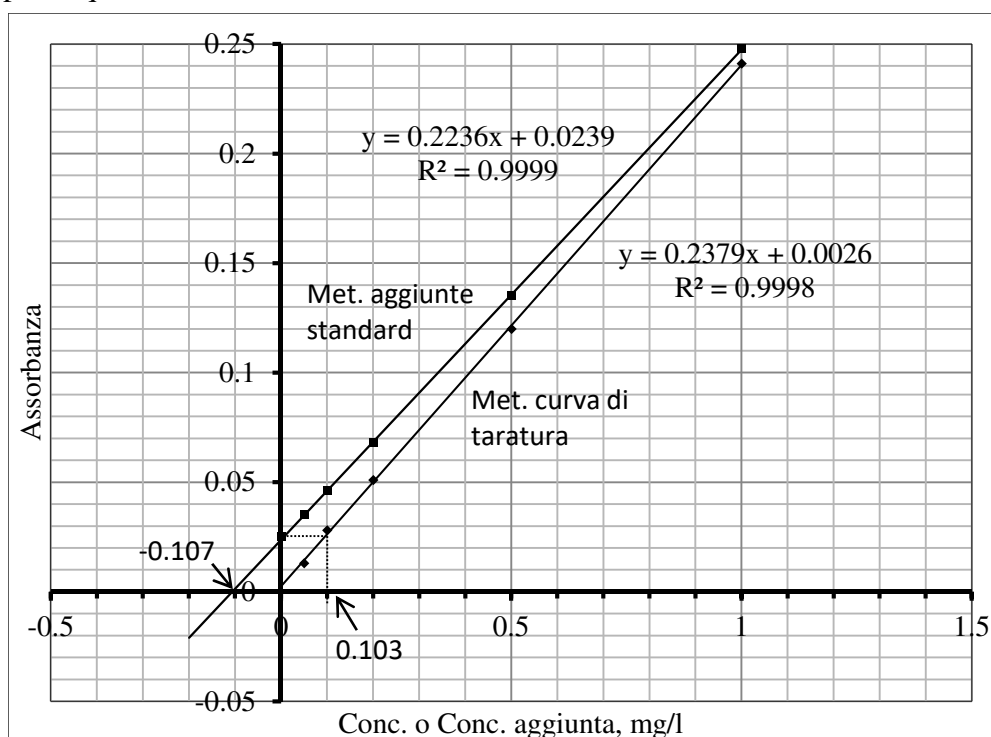


Fig. 4. Determinazione del Fe in acqua di fiume con *o*-fenantrolina (metodo della curva di taratura e metodo delle aggiunte standard).

Procedura

1) Prove preliminari

1.a) Regolazione pH soluzione standard

- trasferire con una pipetta 5 ml di soluzione standard di Fe in un beaker (50 o 100 ml)
- aggiungere una goccia di blu di bromofenolo
- aggiungere con un contagocce goccia a goccia la soluzione di citrato di sodio (25%) fino a viraggio dell'indicatore (giallo $\xrightarrow{\text{verde}}$ blu) [dovrebbero essere necessarie circa 5 gocce]
- prendere nota del volume richiesto di soluzione di citrato (numero di gocce) e calcolare il volume (n. gocce) necessario per millilitro di soluzione standard di ferro [se c.s. usate 5 gocce per 5 ml di soluzione standard, allora si ottiene 1 goccia per ml std. Fe] [**questa quantità non dovrebbe cambiare mai**]
- gettar via la soluzione

1.b) Regolazione pH campione

- con una pipetta trasferire 10 ml di campione in un beaker e aggiungere una goccia di blu di bromofenolo. Aggiungere: o citrato, se il campione d'acqua è acido, o, più probabilmente H_2SO_4 ~0.1 M (se il campione d'acqua è sopra pH 4) goccia a goccia fino a che l'indicatore raggiunge il suo colore di transizione. Questo campione è scartato. Prendere nota del volume di reagente usato per millilitro, cioè in termini di gocce per millilitro. [Ad es per il fiume Misa 2017 si è trovato 10 gocce di H_2SO_4 (corrispondenti a 360 μl) per 10 ml di campione, quindi per 50 ml di campione il volume di H_2SO_4 da aggiungere è di 1.8 ml] **[questa quantità va determinata ogni anno]**

NB:

**METÀ DEI GRUPPI PREPARANO LE SOLUZIONI PER MET. CURVA DI TARATURA
METÀ PREPARANO QUELLE PER METODO AGGIUNTE STANDARD
E TUTTI MISURANO ENTRAMBE LE SERIE DI SOLUZIONI**

2) Analisi del campione

2.a) Metodo della **curva di taratura** (0.05-1 mg/l) (e spettro di assorbimento) (usare pure cuvette da 1 cm, meglio sarebbe da 10 cm)

- in 7 matracci da 100 ml trasferire, con pipette/micropipette, rispettivamente 0.5, 1, 2, 5 e 10 ml di soluzione standard madre di ferro (10 mg/l), 10 ml di acqua (bianco), 50 ml di campione; notare che, una volta portate a volume le soluzioni, le concentrazioni finali di Fe nelle soluzioni standard risultano rispettivamente 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 e 1.0 mg/l
- in ciascun matraccio:
 - aggiungere 1 ml di soluzione di idrossilammina ~10%
 - aggiungere 3 ml di soluzione di *o*-fenantrolina ~0.3%
 - nelle soluzioni standard di Fe e nel campione aggiungere le appropriate quantità, rispettivamente di soluzione di citrato (soluzioni standard, una goccia per ogni ml di soluzione standard) e di H_2SO_4 (nel campione), come determinate sopra in funzione dei rispettivi volumi (punti 1.a e 1.b)
 - nel bianco non aggiungere citrato né H_2SO_4
- lasciare riposare per 5 min e portare a volume con acqua deionizzata
- utilizzando uno standard qualsiasi e il bianco determinare lo spettro di assorbimento della soluzione in automatico con lo spettrofotometro Genesys 2 (vedi procedura su esperienza n. 7)
- rilevare il massimo di assorbanza (dovrebbe essere 510 nm)
- sullo strumento selezionare la lunghezza analitica a $\lambda = 510$ nm o al valore del massimo registrato sperimentalmente se diverso da 510 nm
- utilizzando cuvette da 1 cm (meglio se 10 cm) di percorso ottico misurare l'assorbanza di tutte le soluzioni standard e del campione alla λ scelta (510 nm) rispetto al bianco e partendo dalla più diluita, avendo cura di risciacquare preventivamente tre volte le cuvette con le soluzioni da contenere
- costruire la curva di taratura
- dalla curva di taratura e dall'assorbanza della soluzione diluita (1+1) del campione calcolare per interpolazione la concentrazione del campione diluito

- calcolare la concentrazione del campione tal quale moltiplicando per due il precedente valore.

2.b) Metodo delle *aggiunte standard* [aggiunta Scarponi] (usare pure cuvette da 1 cm, meglio sarebbe da 10 cm)

- 7 matracci da 100 ml (codifica: n. 1, solo campione; n. da 2 a 6, campione più aggiunte standard crescenti; n. 7, bianco)
- trasferire con pipetta 50 ml di campione sui matracci dal n. 1 al n. 6 e 50 ml di acqua deionizzata nel n. 7
- nei matracci dal n. 2 a n. 6 aggiungere con pipetta rispettivamente 0.5, 1, 2, 5, 10 ml di soluzione standard di Fe da 10 mg/l (concentrazione aggiunta rispettivamente 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/l)
- in tutti i matracci aggiungere 1 ml di soluzione di idrossilammina ~10% e 3 ml di soluzione di *o*-fenantrolina ~0.3%
- nei primi sei matracci (escluso quindi il bianco, cioè matraccio n. 7) aggiungere le appropriate quantità di soluzione di H_2SO_4 ~0.1 M e di citrato, determinate in funzione di quanto necessario per il campione (acido solforico, vedi punto 1.b) e per le quantità di soluzione standard aggiunte (citrato, una goccia per ogni ml di soluzione standard, vedi punto 1.a); **in alternativa** si può usare il pH-metro e aggiustare il pH (in un beaker prima di inserire le soluzioni nei matracci) fra i valori 3.2 e 3.7 con una delle due soluzioni (H_2SO_4 per ridurre il pH, citrato per aumentarlo)
- lasciar riposare per 5 min e portare a volume con acqua deionizzata
- misurare l'assorbanza di tutte le soluzioni standard e del campione a 510 nm e rispetto al bianco, utilizzando cuvette da 1 cm (meglio se 10 cm di percorso ottico e avendo cura di risciacquare preventivamente tre volte le cuvette con le soluzioni da contenere)
- mettere in grafico i punti e tracciare la curva di taratura secondo il metodo delle aggiunte standard (assorbanza contro concentrazione aggiunta)
- determinare la concentrazione in mg/l del campione diluito attraverso l'estrapolazione sull'asse delle ascisse della retta di interpolazione dei punti sperimentali (leggere il punto d'incrocio in valore assoluto)
- calcolare la concentrazione del campione tal quale moltiplicando per due il precedente valore.

2.c) Confronto dei due metodi

- calcolare la pendenza delle rette di regressione trovate per il metodo della curva di taratura e per il metodo delle aggiunte standard
- verificare la presenza di effetto matrice dalla eventuale differenza fra le due pendenze
- confrontare i risultati delle due metodologie e dire se sono significativamente diversi oppure no

2.d) Calcolo finale

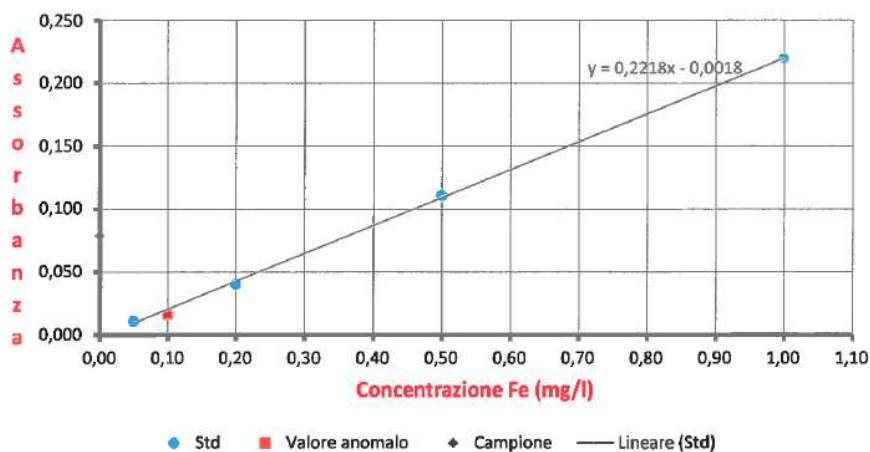
Sapendo che il campione è stato arricchito con aggiunta di 60 ml precisi di soluzione standard madre (10 mg/l di Fe) ad 1 litro del campione stesso **calcolare la concentrazione del campione d'origine. Con quale precisione è conosciuta tale concentrazione?**

UN PAIO DI ESEMPI DI RISULTATI DEGLI STUDENTI DEL CORSO 2016-17

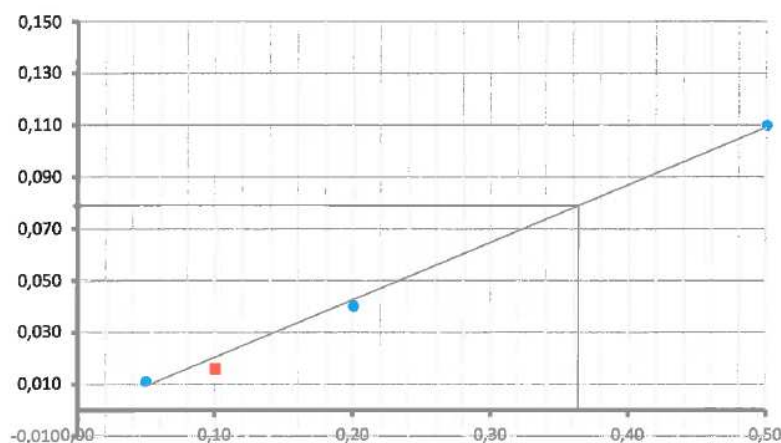
1) Primo gruppo

Metodo della Curva di Taratura

12. Costruire la curva di taratura con i dati ottenuti;



13. Calcolare per interpolazione la concentrazione del campione diluito;



$$\begin{cases} y = 0,2218x - 0,0018 \\ y = 0,079 \end{cases} \rightarrow x = 0,364$$

dove

x = concentrazione Fe

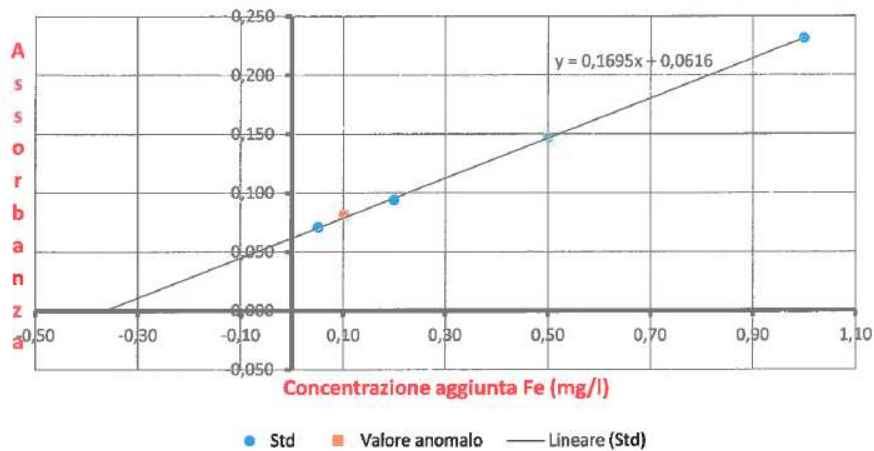
y = assorbanza

$C_{\text{campione diluito}} = 0,364 \text{ mg/l}$

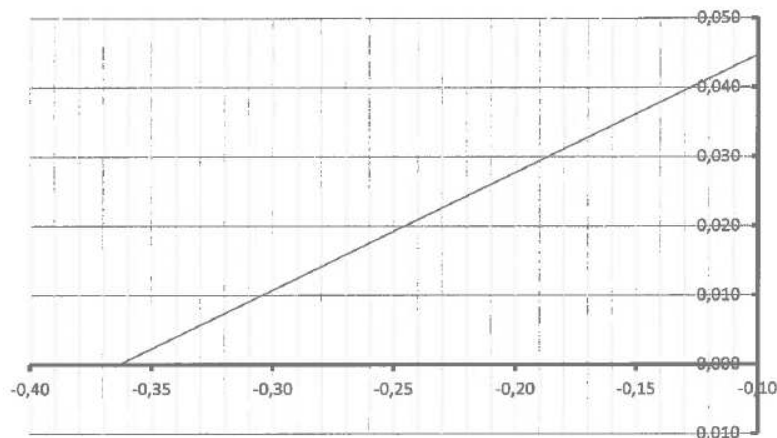
14. Calcolare la reale concentrazione del campione moltiplicando per due il precedente valore, dato che abbiamo utilizzato per l'analisi 50 ml di campione diluiti con altrettanti ml di acqua deionizzata.

$$C_{\text{campione}} = 0,364 \text{ mg/l} * 2 = 0,728 \text{ mg/l}$$

Metodo delle Aggiunte Standard



12. Calcolare dall'intersezione della curva di taratura con l'asse delle ascisse la concentrazione del campione diluito;



$$\begin{cases} y = 0,1695x + 0,0616 \\ y = 0 \end{cases} \rightarrow x = -0,363$$

dove

x = concentrazione campione diluito

y = assorbanza

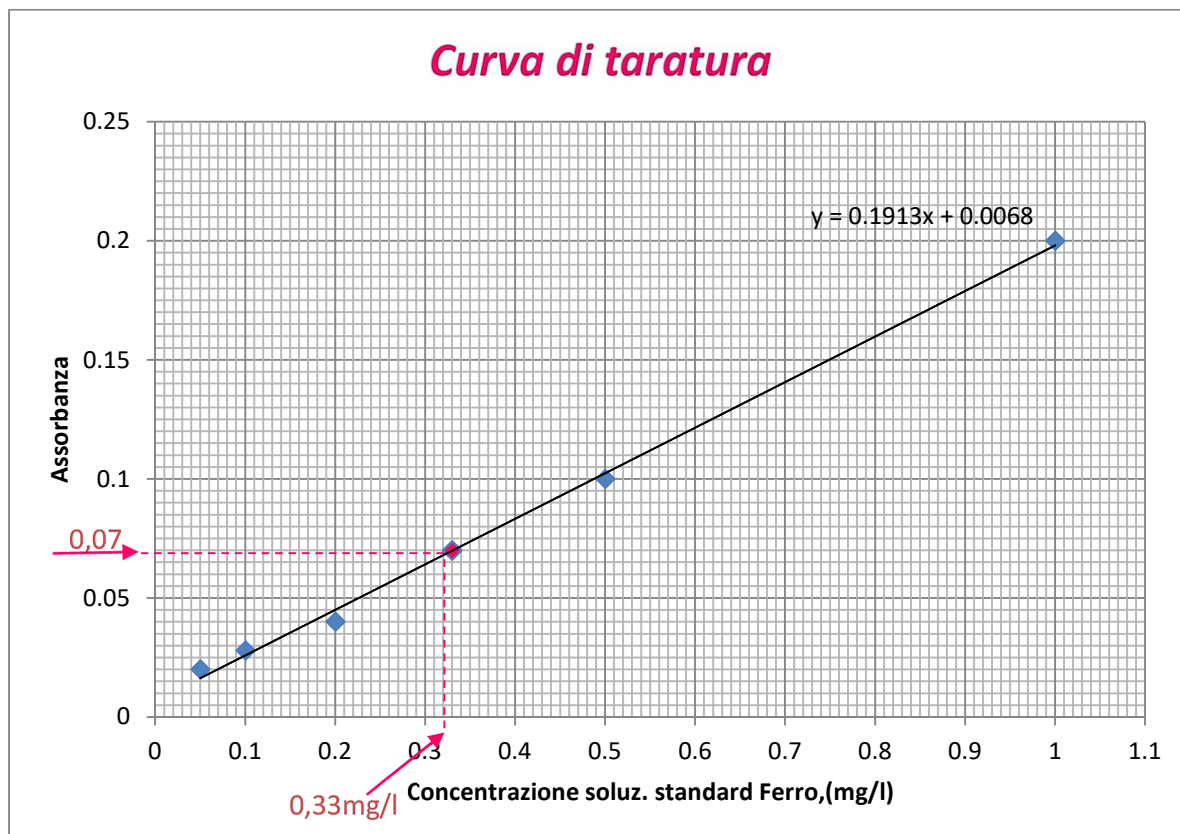
$$C_{\text{campione diluito}} = |-0,363| \text{ mg/l} = 0,363 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{campione}} = 0,363 \text{ mg/l} * 2 = 0,726 \text{ mg/l}$$

2) Secondo gruppo

METODO DELLA CURVA DI TARATURA

- **Grafico :**



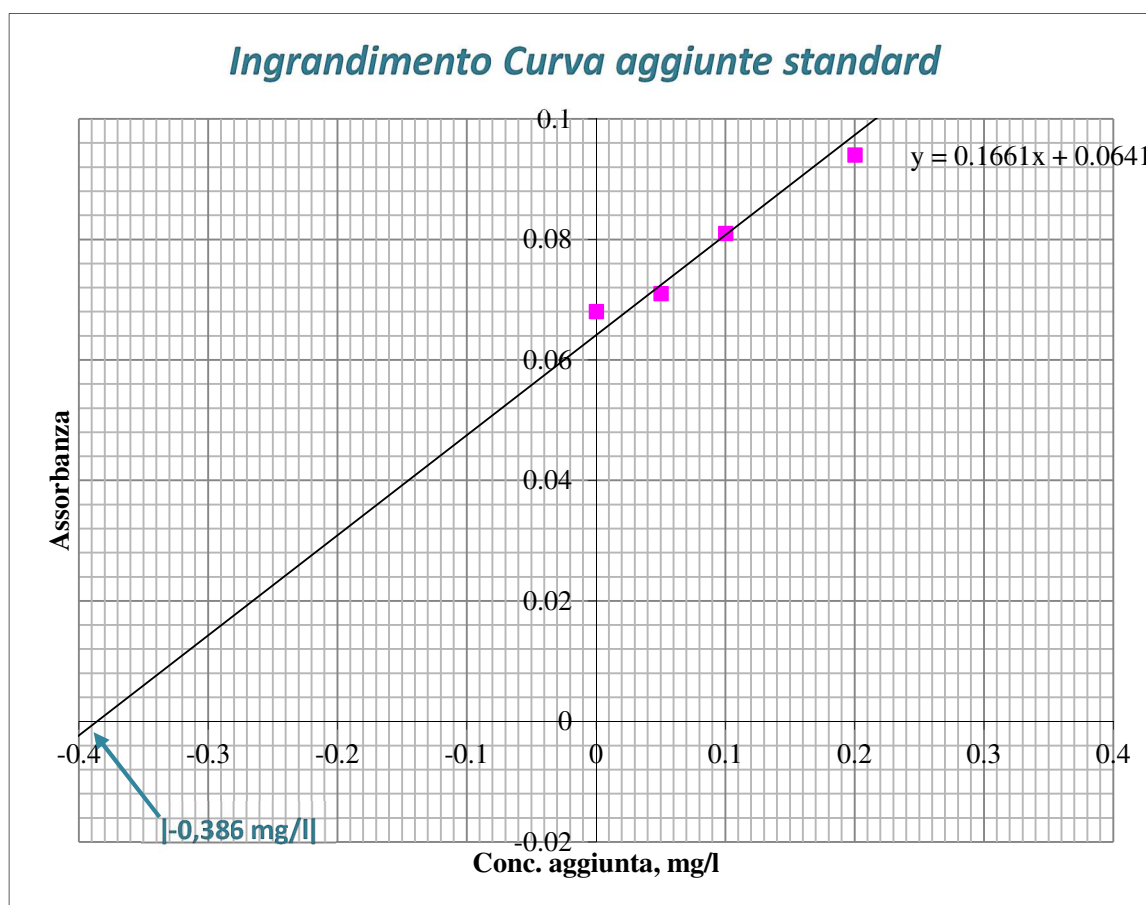
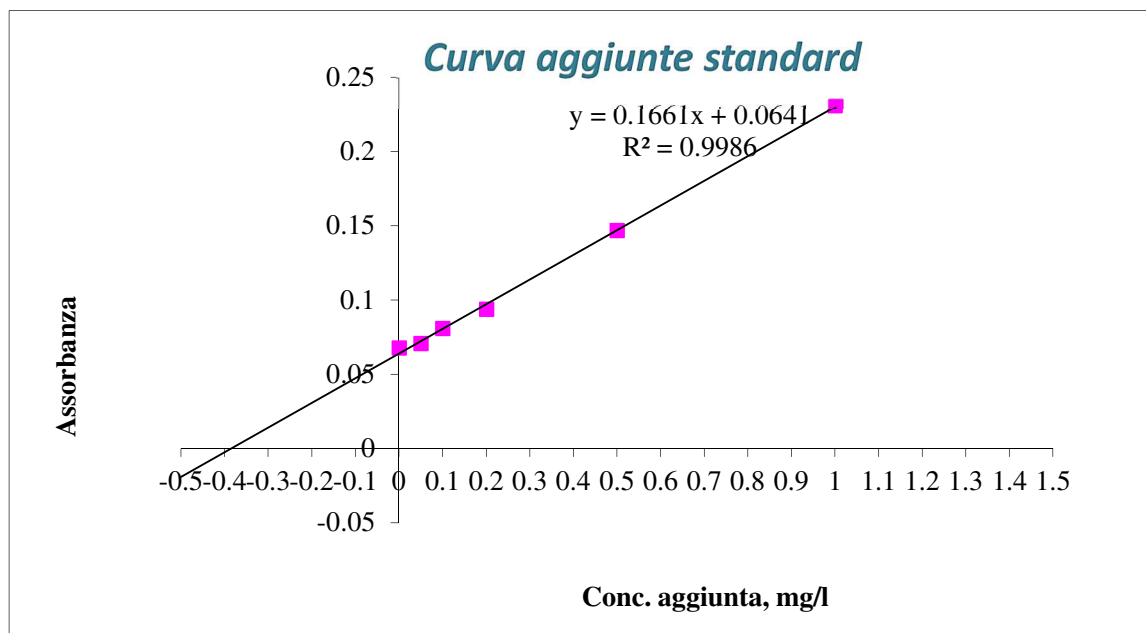
$$\begin{cases} y = 0.1913x + 0.0068 \\ y = 0.07 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 0.33 \\ y = 0.07 \end{cases}$$

- **Calcolare :**

Concentrazione effettiva del campione = $0.33 \text{ mg/l} \times 2 = 0.66 \text{ mg/l}$

METODO DELLE AGGIUNTE STANDARD

- **Grafico :**



$$\begin{cases} y = 0.1661x + 0.0641 \\ y = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = -0.386 \\ y = 0 \end{cases}$$

- **Calcolare :**

Concentrazione effettiva del campione= $|-0,386|\text{mg/l} \times 2 = \mathbf{0,772\text{mg/l}}$

- **Confronto tra i due metodi:** aggiunte standard Vs. curva di taratura

-pendenza curva taratura=0,0068

-pendenza aggiunte standard=0,0641

-concentrazione del campione metodo curva di taratura=0,66mg/l

-concentrazione del campione metodo aggiunte standard=0,772mg/l

Preparazione reagenti

Esp. 8. *Determinazione spettrofotometrica di Fe totale in acqua di fiume o di rubinetto (metodo all'o-fenantrolina)*

Soluzione standard di Fe 10 mg/l (volume necessario totale 500 ml)

Pesare 0.0351 g (± 0.0002) di $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sciogliere (in un beaker) in ~100 ml di acqua contenente e 350 μl di H_2SO_4 conc. [*Skoog*] trasferire quantitativamente in un matraccio da 500 ml e portare a volume mescolando bene.

Soluzione cloridrato di idrossilammina ~10% pH iniziale 2.73 (volume necessario totale 164 mL)

Sciogliere 10 g di $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 100 ml d'acqua e aggiustare il pH a 4.5 con citrato di sodio (controllare preventivamente, a parte su un'aliquota, con blu bromofenolo e aggiungere in proporzione [mia aggiunta]). (servono circa 13.7 ml)

Soluzione di o-fenantrolina ~0.3% (volume necessario totale 500 ml)

In un beaker da 200-250 ml sciogliere ~0.3 g di 1,10-fenantrolina monoidrato in ~100 ml d'acqua. Scaldare leggermente se necessario [*Skoog*]. Conservare all'oscuro, scartare se diventa colorata. 1 ml di questa soluzione è sufficiente per non più di 300 μg Fe [*Standard methods, Skoog*].

Soluzione citrato ~25% (volume necessario totale 50 ml)

Sciogliere ~2.5 g di $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml di acqua e conservare in bottiglia di plastica da 50 ml.

Soluzione di H_2SO_4 ~0.1 M (se non disponibile 0.1 M direttamente ma disponibile 0.5 M)

Da H_2SO_4 ~0.5 M diluire 5 volte. Preparare 200 ml

Preparazione del campione di acqua di fiume "contaminato" (conc. Aggiunta 0.60 mg/l)

- prelevare acqua di fiume
- filtrare su filtro di porosità 0.45 μm
- in matraccio da 1 l, versare 60 ml di soluzione standard di Fe da 10 mg/l e portare a volume con la soluzione del campione