

# ***Analisi delle sostanze organiche***

## ***Indice:***

- **Suggerimenti all'uso per i vari strumenti**
- **Gli analizzatori :**
  - **TOC**      ***EZTOC ISCO***
  - **TOC**      ***Isco STIP HT***
  - **COD**      ***Applikon ADI2040***
  - **UV254**    ***CT200 DATALINK***
  - **BOD**      ***Isco STIP***
  - **COD**      ***Isco STIP***

## **L'analisi delle Sostanze Organiche**

L'analisi delle **sostanze organiche** nelle **acque di scarichi civili ed industriali** ( ingresso ed uscita al sistema di depurazione), nelle **acque superficiali** e **potabili**, nelle **acque industriali**, può essere effettuata con strumentazione diversa a seconda delle applicazioni e dei risultati attesi.

La gamma di strumenti qui esaminata consente di trovare la giusta soluzione per ogni necessità analitica, nel rispetto delle varie norme e linee guida tendenti alla accettazione del risultato e alla validazione del dato analitico. I metodi analitici per effettuare la misura delle sostanze organiche ed utilizzabili sono:

- ◆ **TOC ( Total Organic Carbon = Carbonio Organico Totale)**
- ◆ **COD ( Chemical Oxygen Demand = Domanda di Ossigeno Chimica)**
- ◆ **BOD ( Biological Oxygen Demand = Domanda di Ossigeno Biologica )**

Questi metodi sono citati in norme o linee guida ufficiali, di enti od organizzazioni scientifiche che definiscono in dettaglio il metodi di effettuazione dell'analisi e di rilevazione dei risultati.

**Metodi alternativi** per la determinazione delle sostanze organiche in modo indiretto ed idonei alla misura on line, sono disponibili , quando non è possibile utilizzare esattamente un metodo ufficiale, e sono suggeriti da considerazioni tecniche, analitiche, applicative, locali, di consuetudine od economiche.

Tra di essi possiamo citare: l'ossidazione delle sostanze organiche tramite **Permanganato (Indice di Kubel)** utilizzato per le acque destinate all'uso potabile; l'ossidazione con **ozono** ( *esprimibile come COD*) per acque di scarico; l'assorbimento della **radiazione UV a 254 nm** da parte delle sostanze organiche disciolte per acque superficiali e di scarico.

## **Quando utilizzare i vari strumenti ?:**

### ***TOC con ossidazione a bassa temperatura (EZTOC ISCO)***

utilizzabile in quasi tutte le applicazioni, è facile da gestire, calibrare, è preciso ed accurato. E' utilizzabile per alte e basse concentrazioni, anche in presenza di solidi in sospensione. Non si utilizza in presenza di alte concentrazioni di cloruri.

### ***TOC con ossidazione a alta temperatura (IscoSTIP)***

utilizzabile nelle applicazioni ove è specificatamente richiesto o in presenza di sali o di sostanze organiche complesse di difficile ossidazione

### ***COD con ossidazione tramite K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (APPLIKON ADI2040)***

utilizzabile quando viene richiesto specificatamente l'analisi del COD con metodo ufficiale al bicromato di K ed occorre confrontarsi con gli stessi metodi utilizzati in laboratorio. E' abbinabile ad altre analisi effettuabili nello stesso strumento.

### ***COD con ossidazione ad ozono (IscoSTIP Phoenix)***

utilizzabile quando questo metodo è il più indicato in dipendenza della composizione del campione e delle sostanze organiche presenti

### ***BOD short time -misura respirometrica (IscoSTIP BIOX)***

utilizzabile quando si richiede esplicitamente questa misura analitica per acque in ingresso ad un depuratore e per ottenere le informazioni utili a ottimizzare il sistema di trattamento delle acque aerobico su quella specifica matrice organica.

### ***Assorbimento UV a 254 nm (CT200 DataLink)***

utilizzato per la determinazione delle sostanze organiche disciolte, per evidenziare perdite o variazioni anomale, quando occorre uno strumento con minima manutenzione, autopulente, completamente autonomo nel tempo e non necessita di reattivi.

# **TOC (Total Organic Carbon)**

## **metodo Ossidazione Chimica e UV**

L' **EZTOC ISCO** è un analizzatore di **TC ( Total Carbon )** o **TOC (Total Organic Carbon )** in acque potabili, superficiali, di scarico civile o industriale ed acque utilizzate nei processi produttivi.

Utilizza la tecnica di **ossidazione chimica con persolfato di Na ( 1,5 M ) catalizzata da radiazione UV**, in un reattore brevettato, ad alta efficienza , *riscaldato ad 75°C*, che garantisce una elevata superficie di contatto tra UV e campione e consente una completa ossidazione delle sostanze organiche a CO<sub>2</sub>.

La CO<sub>2</sub> prodotta viene determinata da un *Rivelatore NDIR*, ad alta sensibilità, stabilità e precisione ed idoneo a lavorare con i gas umidi generati dalla ossidazione.

Funziona secondo quanto indicato nelle "linee Guida Ufficiali Europee per la determinazione del TOC (ISO/prEN 1484) e le varie metodiche ufficiali.

Il *Microprocessore* che gestisce tutto il procedimento analitico, è di facile programmazione e consente, tramite routine pre-programmate, di effettuare tutte le operazioni necessarie al funzionamento: Calibrazione automatica in fase gas dell' IR, calibrazione automatica in fase liquida del TOC, programmazione dei cicli di lavaggio, programmazione delle soglie di allarme, programmazione sino a 8 eventi di allarme collegati a varie funzioni dell' analizzatore o stati ( perdite di liquidi, intasamenti, mancanza di campione, esaurimento di reattivi etc.).

### **Descrizione**

Lo strumento è dotato di display retroilluminato a cristalli liquidi 4 linee per 80 caratteri con programmazione delle varie funzioni tramite la tastiera del microprocessore installata sul pannello frontale . Brevi istruzioni scritte sul pannello aiutano l'utilizzatore nella programmazione. Lettura digitale su LCD direttamente in ppm di TOC nel range di misura prescelto. E' completo di sistema di rimozione dei carbonati inorganici e di dosaggio del campione e dei reattivi con pompe peristaltiche (l'aggiunta di acido e lo strippaggio avvengono prima del dosaggio di persolfato di sodio per l'ossidazione). E' predisposto per installazione a parete o su tavolo. Accetta ed ossida solidi in sospensione sino a 300 micron. Segnali in uscita - output : analogico 4-20 mA isolato e RS232. Alloggiamento: IP56 Dimensioni : 76 x 61 cm , profondità 56 cm. Range di misura linearizzato installabile a scelta tra : 0-10, 0-100, 0-500, 0-1.000 , 0-5.000, 0-10.000 mg/L C . Allarmi di misura di minimo, massimo con due relays tipo C; allarmi di malfunzionamento, di occlusioni, di mancanza campione, di perdite di liquido, tutte liberamente programmabili dal microprocessore ( massimo di 8 relays tipo C liberamente programmabili).

### **Autocalibrazione e autopulizia:**

L' analizzatore effettua automaticamente tramite il microProcessore la procedura di autocalibrazione in fase liquida con soluzione di zero e uno standard, variando la propria curva di calibrazione e segnalando anomalie o calibrazioni dubbie o non corrette e la procedura di pulizia delle tubazioni programmata con cadenza prestabilita. Effettua anche una autocalibrazione assoluta in fase gas dell'IR senza la necessità di gas tarati di calibrazione.

## **TOC (Total Organic Carbon) metodo Ossidazione termica**

IL'analizzatore **IscoSTIP** effettua l'ossidazione delle sostanze organiche ad **alta temperatura** e viene utilizzato in tutte quelle applicazioni ove questo tipo di ossidazione è richiesto o necessario. L'analizzatore IscoSTIP riesce a conciliare l'affidabilità del sistema e gli inconvenienti di questo tipo di ossidazione. Questo strumento è idoneo per acque di scarico di ogni tipo, urbani, contenenti **solidi in sospensione** così come **acque salmastre**. Funziona secondo quanto indicato nelle "linee Guida Ufficiali Europee per la determinazione del TOC (ISO/prEN 1484) e le varie metodiche ufficiali. Il campione viene prelevato tramite un sistema di filtrazione grossolano, e quindi si effettua l'eliminazione dei carbonati e bicarbonati mediante acidificazione con acido e strippaggio con gas. Successivamente il campione viene trasferito al sistema di filtrazione interno che consiste in uno speciale filtro a rotazione sistemato prima del reattore ad alta temperatura. Esso filtra un' aliquota di campione e lo prepara all'ossidazione in un modo tale da garantire un tempo analitico molto breve, alta riproducibilità e minima manutenzione del sistema. Il forno di combustione può operare a temperature regolabili **tra 600° e 900° C** a seconda delle necessità analitiche con vari sistemi di catalizzatori. E' dotato di un sistema che permette di intrappolare i sali solubili presenti nel campione che si cristallizzano alle alte temperature, evitando quindi la loro permanenza nella fornace e diminuendo le necessità di manutenzione. La lettura della CO<sub>2</sub> prodotta nell' ossidazione avviene con un IR Non dispersivo. E' dotato di sistemi di **autocalibrazione** con soluzioni standard, **autopulizia** del sistema idraulico, allarmi di misura e di malfunzionamento. La versatilità del sistema soddisfa le esigenze analitiche per i campioni più "difficili".

### **Descrizione**

*range standard:* 15-2,000 mg/L TOC come C; a richiesta e con modifica 50- 50.000 ; 100-10.000 ; 1.000-100.000 mg/L TOC oppure 2-500 mg/L TOC *tempo di risposta* dell'analisi 4-8- min *errore della misura* : < 5% relativa allo standard di calibrazione *deviazione statistica* : < 4% ; *riproducibilità della misura* > 96% ; *deriva dello zero*: nessuna grazie all'autocalibrazione dello zero e <5% a settimana senza autocalibrazione ; *consumo* di soluzione standard: 5 litri per 20 calibrazioni ; *conservazione* del valore misurato durante le calibrazioni per 60 min ; *manutenzione richiesta* : ogni settimana circa 2 hr ; *display* : LCD grafico, 16 linee, 640 caratteri ; *outputs*: 0 , 4-20mA ; *allarme per*: misura - errore di calibrazione, malfunzionamento. ; *alloggiamento*: alluminio verniciato in due sezioni separate IP 54 ; *alimentazione* 220V, 50 o 60 Hz consumo 500W ; *dimensioni* : 60 x 99 x 40 cm e 65 Kg peso; *diametro* massimo delle particelle : 2 cm; *alimentazione* campione : da 1 a 8 m<sup>3</sup>/h tra 5 e 50°C

# **COD (Chemical Oxygen Demand)**

## **metodo ufficiale**

### **Ossidazione Chimica con Bicromato di K**

Il Robot Analitico Analizzatore Multiparametrico APPLIKON ADI 2040 per la determinazione del COD (chemical Oxygen Demand) e' accessorato per l'analisi su acque di scarico. Il principio di lavoro a **batch** consente una riduzione del tempo di contatto con il campione ed i reagenti e quindi una minore possibilita' di depositi ed incrostazioni. Il dosaggio dei reagenti avviene con valvole e burette assicurando cosi' una notevole riduzione della manutenzione ed un forte risparmio di reagenti.

L'analisi del COD avviene mediante determinazione potenziometrica, scondo il metodo in accordo con *STANDARD METHODS nr.508 A pag.533 ed. 1985, - IRSA C.N.R. Marzo 1981 E-007, - EPA nr.00340 pag.20 1974 - ASTM-D1252 - DIN 39409 - NEN (OLANDA) 6633*. Il metodo prevede l'ossidazione per due ore a 148°C (ebollizione) (ma il tempo puo' essere ridotto a 15 minuti a 170°C, secondo la normativa D.I.N. 38409 parte 1-2), delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti nel campione, mediante una soluzione di **bicromato di potassio in presenza di acido solforico** concentrato, di una piccola quantità di solfato di argento come catalizzatore dell'ossidazione e di solfato di mercurio per eliminare le interferenze dei cloruri. Dopo la digestione una quantità di bicromato è consumata dal campione per ossidare chimicamente le sostanze organiche a CO<sub>2</sub>. La quantità consumata viene determinata tramite titolazione potenziometrica con elettrodo al Pt con solfato ferroso ammonico 0.2 N, della quantità di bicromato restante. Il valore di COD viene espresso come mg di O<sub>2</sub> /Litro. Il valore di COD misurato viene confrontato sul valore misurato su un bianco. Si può anche utilizzare una soluzione standards di KHP (Ftalato acido di K). *Variando i reattivi di ossidazione ( permanganato) e di titolazione l'analizzatore può essere trasformato in **analizzatore di Kubel***

#### **Descrizione**

*Campo di misura*: normalmente da 0 - 150 mg/L di COD espresso come O<sub>2</sub> , ma variabile a piacere *Limite di rilevamento*: + 5 mg/L O<sub>2</sub> *Ripetibilita'*: 2 % relativa al fondo scala *Accuratezza* : 2 % relativa al fondo scala *Campione* : 8 ml di campione a pressione di 0,1-0,8 bar a temperatura massima di 50°C *Frequenza*: variabile a piacere da un minimo di una analisi ogni 2 ore e 10; il tempo puo' essere ridotto fino ad un massimo di una analisi ogni 25 minuti a 170°C, secondo la normativa D.I.N. 38409 parte 1-2. Tempo di titolazione 8 minuti. Tempo di campionamento e trsferimento dal digestore a cella di analisi 14 min ; *Interferenze* : nessuna tranne i Cloruri che sono compensati sino a 2 gr/L Solidi in sospensione : suggeriti dimensioni 40 microns e quantità circa 0,1 gr/L *Materiale a contatto con il campione* : PFA-vetro-Teflon-Norprene-FEP *Inputs* : 8 inputs digitali, 24 V. *Outputs* : un output analogico 4-20mA oppure 0-20mA ; un output digitale RS232/422/485 o "current loop" con 8 segnali di allarme e di misura e di stato, 24 V ac/dc, 0,5 A *Alimentazione* : 230V, 50/60Hz Consumo con digestore acceso : 690Watt, spento 200 Watt. I valori analitici possono essere programmati per essere espressi in qualunque unità ( mg/L, gr/L, % etc.).

## Misura delle sostanze organiche con assorbimento a UV 254 nm

In molte applicazioni le metodiche chimiche tradizionali trovano difficoltà applicative e quindi è suggerito l'utilizzo della misura delle sostanze organiche tramite **assorbimento spettroscopico all' UV ( 254nm)**. Questo metodo analitico è citato nelle norme AFNOR X PT 90-210 , DIN38404-C3, Standard Methods Ed.95 5919 A-B . I valori analitici possono essere espressi (dopo confronto) come mg/L di COD o TOC

### Caratteristiche particolari

*Economico* : non necessita di reattivi chimici o presenza di soluzioni di calibrazione, consentendo un funzionamento autonomo e a lungo nel tempo senza manutenzione e con costi di esercizio quasi nulli. Grazie all'utilizzo di tubazioni di grande diametro, si possono misurare acque contenenti solidi in sospensione sino a 100 NTU, senza necessità di filtrazione, compensandoli automaticamente e senza rischi di intasamento. E' dotato di un sistema automatico di lavaggio, (soluzione al 5% di acido solforico o altra sostanza idonea), prevenendo sporcizie nella cella di misura, e consentendo un funzionamento ininterrotto senza necessità di lavaggi manuali. *Autonomia* : la soluzione di lavaggio viene sostituita ogni 30 gg, la lampada UV (xenon) ha vita media di 10 anni *Prelievo campione*: il campione è introdotto nell'analizzatore tramite una pompa peristaltica incorporata (prelevato da canali o recipienti esterni) oppure può essere collegato direttamente alla tubazione di fast loop in pressione. Lo strumento funziona a batteria da 12 V incorporata con autonomia di 100 cicli di misura (eventuale per uso portatile) o per installazioni fisse tramite caricabatteria/ alimentatore 220V 50Hz. E' dotato di un data logger interno che consente di memorizzare sino a 10.000 misure. Il Microprocessore sovrintende a tutte le funzioni e consente di trasmettere i dati all'esterno via RS232. E' dotato inoltre di un display grafico che consente la visualizzazione delle informazioni di base ma anche dei grafici delle analisi effettuate (giorno-settimana-mese-anno precedente)

### Caratteristiche

*Range di misura* : Art CT200-10 : 0-100 Abs/m ( per fiumi, acque potabili) - Art. CT200-1:0-1.000 Abs/m (scarichi).  
*Ripetibilità* :  $\pm 0,1$  Abs/m tipica per CT200-10 ;  $\pm 1$  Abs/m tipica per CT200-1 *Calibrazione Iniziale* : tipicamente + 2%  
*Campione in ingresso* : tramite tubazione diam 12 mm con fittings in inox, massimo 5 bar flusso 0-5 L/min( 0,5 L/m ).  
*Output* : 4-20 mA isolate , risoluzione 12 bit , relay di allarme di min e max *Comunicazione esterna* : Port 1 : RS232 per PC o Modem o Modbus ; port 2 RS232 per stampante *Alloggiamento* : IP 559 per 0°-60°C , peso 13 Kg standard oppure 18 Kg con sistema di lavaggio incorporato *Secondo le norme* : CE - EN 50081-2, EN 50082-2, EN55011, DIN 38404-C3  
*Opzioni installabili* : Sistema di prelievo esterno con pompa peristaltica - Sistema di controllo remoto - Modem *Misure aggiuntive* : Nitrati UV - Torbidità UV

## **COD (Chemical Oxygen Demand) metodo Ossidazione con Ozono**

La tecnica **PHOENIX** per la misura continua del **COD short time**, e' basata sul rilevamento rapido del consumo di ozono utilizzato per l'ossidazione delle sostanze organiche, in sostituzione del dicromato di potassio, che presenta alta tossicita' negli scarichi, anche per la presenza di sali di mercurio per la catalisi del processo. Il valore misurato corrisponde direttamente ai risultati ottenuti in laboratorio con il metodo al dicromato. L'analizzatore funziona su base continua con un tempo di ritardo nella risposta di circa tre minuti. La versione standard ha un range di misura di 2/3000 mg COD/l, con possibilita' di estendere la misura fino a 100.000 mg/l.

L'analizzatore di **COD PHOENIX della IscoSTIP** e' utilizzato sia per acqua di scarico senza ultrafiltrazione sia scarichi municipali, e per controllo di processi industriali. Il metodo PHOENIX COD e' basato su una tecnica analitica e strumentazione costituita da: computer, cella di reazione, dosaggio di acqua da analizzare e acqua di diluizione, per mantenere un rapporto costante tra consumo di ozono e COD. Il computer controlla il rapporto di miscelazione tra acqua e pompa di diluizione, per assicurare un consumo di ozono basso e costante, mentre la concentrazione di ozono in surplus e' alta e costante. Il rapporto tra acqua grezza e acqua di diluizione, ottenuto come retroazione del processo, e' utilizzato dal computer per calcolare la concentrazione di COD.

## **BOD *st* (Biological Oxygen Demand short terms)**

Questa misura, viene effettuata on line quando si desidera aver un dato analitico sulla quantità di carico organico, non necessariamente esatta (si vedano le interferenze e gli errori tipici dell'analisi del BOD) ma espresso in valori di **BOD** mg/l O<sub>2</sub> per confrontarla con valori analitici ottenuti in laboratorio e con dati storici disponibili. L'analisi si effettua *adeguando* la metodica analitica tradizionale effettuata in laboratorio alle esigenze dell' analisi on line. Viene sempre utilizzato il metodo **respirometrico** nel quale si misura la quantità di ossigeno disciolto consumato dai batteri presenti nell'acqua per ossidare le sostanze organiche. L'attendibilità del metodo dipende da alcuni fattori a volte causa di errori. Come la non specificità del substrato utilizzato alla respirometria, gli effetti della quantità di biomassa utilizzata nella inoculazione, gli effetti della temperatura a cui avviene la misura.

I nuovi metodi analitici utilizzati on line consentono di misurare il **BOD short terms**, cioè immediato. Tramite l'analizzatore di **BOD IscoSTIP** on line ben sperimentato ed utilizzato in molti sistemi di controllo della qualità delle acque. Questa strumentazione è composta principalmente da un bioreattore che contiene la biomassa, due elettrodi per la misura dell'ossigeno disciolto, pompe di ricircolo di precisione, un computer per la supervisione del sistema. Il sistema utilizza dei batteri speciali che crescono in un bioreattore tenuto in costante agitazione e che contiene dei corpi di riempimento, per aumentare la superficie di contatto. In questo reattore viene inviata in continuo l'acqua di scarico da analizzare.

La respirazione della biomassa è mantenuta costante ad un valore predeterminato di BOD, con un sistema che consente di effettuare una diluizione dell'acqua di scarico che entra dentro il reattore. Se la concentrazione di organico nel campione aumenta, aumenta la diluizione necessaria a mantenere costante il valore di respirometria (e viceversa). Con questa diluizione è possibile minimizzare i problemi di tossicità del campione sulla biomassa. I tempi di risposta dello strumento sono di circa 3- 5 minuti.

### **Caratteristiche**

Misura realmente continua; Misura biologica, che utilizza colonie batteriche immobilizzate ed adattate; Tempo di risposta continua con ritardo di 3 minuti; Tecnica di diluizione dinamica, brevetto STIP; Range 20-1500 mg/l BOD; E' richiesta una filtrazione grossolana; Manutenzione minima, inferiore a 60 min/settimana; Computer di processo integrato nel sistema; Non sono richiesti reagenti. Tastiera e display di facile accesso, con cui si rilevano i dati di misura delle ultime 2 settimane, allarmi, calibrations e manutenzione; calibrazione automatica, con intervalli di tempo selezionabili; Il controllo della temperatura rende il sistema indipendente dalla temperatura dell'acqua; Sono fornibili option per valori di concentrazione <20 mg/l, mediante un secondo sensore di O<sub>2</sub> disciolto nel bypass, oppure option per valori di concentrazione superiori a 1500 mg/l, mediante tecnica di aggiunte di acqua grezza ad impulsi.

### ***Gli accessori per gli analizzatori:***

Sono disponibili, per gli analizzatori di sostanze organiche qui descritti, così come per i vari analizzatori chimici, accessori utili alla installazione, gestione, miglior utilizzo:

**FILTRI AUTOPULENTI** ad aria compressa, con pulizia regolabile nel tempo setto filtrante da 50-100-300 micron

**PURIFICATORI DI ARIA** per utilizzare nell'analizzatore di TOC aria esente da CO<sub>2</sub>

**DECANTATORI e IDROCICLONI** per analizzare acque con alto contenuto di solidi o fanghi

**SISTMA di DILUZIONE** per analizzare individualmente o con multistream campioni con elevato valore di concentrazione

**MULTISTREAM** per analizzare in sequenza e con lo stesso strumento stream diversi, dando un segnale separato per ogni stream

**CABINE - WATER MONITOR SYSTEMS** sistemi completi per l'analisi delle acque on line e la gestione dei dati analitici ottenuti e l'automazione de sistema

**TRASMISSIONE DATI** per trasmettere i dati all'esterno e consentire l'automazione degli intervent