

LE ACQUE

Sensori/analizzatori chimico-fisici: stato dell'arte e classificazione

Introduzione

Alcuni decenni fa, già nell'era industriale ma prima dell'interesse e preoccupazione per l'ambiente, le acque erano considerate una risorsa illimitata in quantità e nel tempo, disponibile a chiunque a prezzi quasi nulli e la qualità considerata elevata e costante. In quegli anni le uniche analisi chimiche utilizzate per le acque erano quelle necessarie a conoscere le loro caratteristiche intrinseche, esistenti allo stato naturale. Ci si riferisce alle analisi di base come pH, conducibilità, salinità, ossigeno disciolto, temperatura, torbidità, durezza. Nel tempo si è cercato di conoscere qualche cosa di più sullo stato delle acque (**superficiali, potabili, marine e reflue**), estendendo la ricerca analitica a quei parametri esterni provenienti dall'inquinamento sia industriale (derivante dalla produzione o dalle sue perdite accidentali) che civile. Per far questo sono state utilizzate le tecniche analitiche disponibili o quelle derivate dalle nuove tecnologie.

Analisi in continuo

Nel corso degli anni '80, a livello mondiale, si è notato una maggiore attenzione sia dell'industria produttiva che degli Enti Pubblici di controllo, al problema dell'inquinamento delle acque ed alla necessità di effettuare le analisi di controllo oltre che in laboratorio anche in modo **continuo** e direttamente sul posto. Questo per poter ottenere dati analitici in **tempo reale**, per effettuare **immediatamente** eventuali interventi correttivi o protettivi, per poter acquisire dati continuamente nel tempo. Per le analisi chimiche delle acque in continuo, sono state utilizzate nel corso degli ultimi anni, soluzioni analitiche diverse ed in alternativa tra di loro, a volte con successo ma spesso alcune di loro sono rimaste relegate nell'ambito delle "*innovazioni curiose*" ma *poco* efficaci. Ciò ha portato a confusione e ad una non omogeneità nelle rilevazioni ambientali che ha reso la parte analitica come accessoria e secondaria rispetto a quella informatica e di trasmissione dati. Spesso sono stati utilizzati sistemi di computer ad alta tecnologia accettando contemporaneamente sensori analitici di dubbia qualità.

Un analizzatore in continuo per le acque deve effettuare le analisi chimiche in **modo semplice**, in **modo automatico** senza necessità di continue manutenzioni e supervisioni, dare **analisi precise ed accurate**, utilizzare **metodi analitici conosciuti**, ufficiali, confrontabili direttamente con quelli di laboratorio, essere dotato di sistemi tali da "**validare**" il dato analitico, verificandolo e soprattutto deve essere inserito in un "**sistema di monitoraggio**" completo. Un "**Sistema di monitoraggio**" è pertanto efficiente, solo se è reso completo da sistemi di prelievo e campionamento rappresentativi, se il campione viene pretrattato in modo da risolvere i problemi analitici, se il dato viene registrato, elaborato, confrontato, utilizzato in modo efficace. Occorre quindi non solo avere il "**sensore**" o la strumentazione idonea ma inserirla in un "**Sistema Integrato di Monitoraggio**", in grado di mantenersi efficace nel tempo con manutenzioni minime e limitate, senza creare eccessivi problemi all'utente.

Il monitoraggio

Per definire le caratteristiche qualitative delle acque in generale, ma in particolare per il refluo industriale, devono essere messi a punto sistemi che consentano di conoscere i bilanci di portata e di massa per tutte le operazioni di processo. E' necessario cioè conoscere la *qualità* e *quantità* degli inquinanti del refluo. I dati provenienti dalle informazioni raccolte consentono pertanto di "ottimizzare" il ciclo delle acque.

Le informazioni necessarie alla gestione ottimale delle acque reflue sono:

- **Conoscenza della quantità** del campione in analisi nei corsi d'acqua, nelle fognature, nei condotti. E' indispensabile una loro *mappatura* e una *misura della portata* dei vari punti, con l'indicazione di eventuali *stazioni di campionamento* o luoghi ove è più significativo effettuare campionamenti anche con sistemi portatili.
- **Definizione delle procedure di campionamento** che devono essere idonee per alimentare gli analizzatori on-line, (con conoscenza della media pesata sulla portata se possibile). Se esistono situazioni di variabilità significativa del parametro chimico si rende necessaria un'analisi *chimica continua*; viceversa, se occorre effettuare analisi *chimiche in laboratorio* si utilizzano campionatori automatici che prelevano il campione in modo programmabile in base al tempo, alla portata o attivati da eventi o da input esterni.
- **Definizione delle analisi chimiche e chimico fisiche** necessarie alla conoscenza e alla gestione delle acque reflue.
- **Definizione dei luoghi** più idonei e rappresentativi ove effettuare le analisi chimiche.

Infine, occorre sviluppare un *sistema di trasmissione dati* per poter utilizzare le informazioni raccolte in "**tempo reale**" e quindi stabilire i vari criteri per "**validare**" i dati analitici raccolti così come stabilire delle procedure interne per la corretta **manutenzione** e **gestione** dei sistemi analitici stessi.

Caratteristiche principali di un analizzatore "on-line"

- **Funzionamento ininterrotto a lungo nel tempo** in quanto si suppone che l'analisi debba essere effettuata 365 giorni all'anno, con il minimo di interruzioni possibile per la manutenzione ordinaria.
- **Affidabilità del dato analitico**, deve essere prevista a tale proposito l'eliminazione o la riduzione delle interferenze all'analisi.
- **Precisione della misura**, raggiungibile con sistemi di autocalibrazione e autocontrollo delle varie funzioni, con possibilità di autocorrezione.
- **Minima manutenzione**, raggiungibile utilizzando i componenti migliori dal punto di vista qualitativo e più idonei alla funzione richiesta. Sistemi interni di *autopulizia* sono indispensabili per evitare i fenomeni di intasamento e garantire un buon risultato analitico.
- **Dialogo con l'esterno**, per poter inviare le informazioni sull'analisi chimica ma anche sullo stato di funzionamento dello strumento (validando quindi il dato analitico).
- **Accessoriato** con i sistemi più idonei alla particolare analisi in corso (prelievo campione, suo trattamento: filtrazione, diluizione, equalizzazione, degasazione, ecc) al fine di poter garantire un buon funzionamento ed un dato analitico corretto.

E' quindi ovvio che solamente gli analizzatori che sono stati studiati sin dall'origine allo scopo di funzionare "**on-line**" possono essere in grado di soddisfare tutte le esigenze richieste nell'analisi delle acque reflue. Strumenti semplici, ma incompleti di molte funzioni, la ricerca ossessiva del "*minor costo strumentale*" sono spesso la causa di supposti "*malfunzionamenti*" che portano a ritenere non fattibili certe analisi chimiche on-line, e quindi a sconsigliarne l'uso. Un analizzatore on-line per essere utilizzato al meglio, deve essere posizionato nel **luogo più idoneo** per l'analisi che deve effettuare, in base ai fattori tecnici, analitici ed economici.

Sistemi di Monitoraggio in continuo

Possono essere suddivisi a seconda della loro localizzazione in :

<ul style="list-style-type: none"> • on-site se sono sul punto di prelievo del campione 	<ul style="list-style-type: none"> • in-site se inseriti dentro l'acqua reflua da analizzare 	<ul style="list-style-type: none"> • analisi centralizzate se localizzate in luogo idoneo
---	--	---

Analisi "on- site"

Per analisi **on- site** si intendono quelle analisi effettuate da un analizzatore on-line sistemato il più vicino possibile al punto di prelievo dell'acqua reflua. Il motivo alla base di questa scelta è normalmente quello di poter effettuare l'analisi chimica immediatamente o in tempi molto brevi subito dopo il prelievo, evitando il ritardo che si avrebbe dovendo trasferire il campione a distanza in un luogo centralizzato. L'analisi **on-site** viene anche effettuata quando vi sono possibilità che il trasferimento del campione a distanza possa alterare la sua composizione chimica, causando un errore analitico. Spesso le ragioni che portano alla scelta **on-site** sono di ordine economico. Infatti occorre esaminare se i costi relativi al prelievo campione, al suo trattamento e successivo rilancio ad una postazione centrale sono superiori al costo del sistema analitico dislocato **on-site**. In questo caso l'analisi **on-site** è conveniente e più accurata. Gli analizzatori chimici devono ovviamente essere costruiti in modo tale da poter essere installati **on-site**, senza necessitare di un ambiente particolare e protetto, al massimo una tettoia od un piccolo container. Il grado di protezione dello strumento deve essere almeno IP54, IP55 o IP65, con componenti elettronici separati e protetti dalla parte analitica ed idraulica. Devono essere in grado di funzionare indipendentemente senza un controllo continuo da parte dell'operatore ed effettuare automaticamente molte procedure (come autocalibrazione e autopulizia). Il sistema di trattamento campione deve essere installato nelle vicinanze dello strumento ed a sua volta deve essere idoneo all'ambiente esterno.

Analisi " in- site "

Per analisi **in-site** si intendono quelle analisi effettuate da un analizzatore on-line immersi nell'acqua reflua da analizzare. Normalmente le applicazioni **in-site** sono maggiormente utilizzate per le analisi chimico-fisiche come **pH, Potenziale Redox, Conducibilità, Ossigeno Disciolto**, effettuabili inserendo la sonda di misura direttamente dentro il liquido in analisi. Ulteriore esempio di applicazione di analisi **in-site** è quello dato dalla misura dei **Solidi in Sospensione** effettuato con sistemi ottici immersi dentro l'acqua. Da alcuni anni sono disponibili anche analizzatori di **Torbidità** costruiti in modo semplice, di funzionamento affidabile e costituiti da componenti ottici dotati di sistemi di autopulizia del sensore per eliminare i problemi dovuti all'accumulo di

sporczia. Per le analisi chimiche, l'analisi *in-site* si è sempre rivelata difficile, a causa della necessità di utilizzo di reattivi chimici e di un eventuale trattamento del campione (es. filtrazione). La ricerca e l'inventiva dei costruttori di analizzatori on-line ha portato a risolvere anche questi problemi relativi alla analisi *in-site*. Sono infatti oggi disponibili degli analizzatori per l'analisi dei *Nitrati* e dell'*Ammoniaca* mediante elettrodi ionoselettivi (ISE) in batch e con aggiunte standard, ove tutto il sistema analitico è montato su un sistema (*boa*) galleggiante che può essere inserito direttamente sulla vasca di un impianto di trattamento acque. In questo modo l'analisi viene effettuata direttamente nell'acqua reflua, eliminando i tempi di trasferimento, il trattamento del campione (es. filtrazione) e la predisposizione di linee idrauliche all'esterno.

Analisi centralizzate

Sono considerate analisi *centralizzate* quelle effettuate attrezzando opportunamente un locale (o un container) in modo che possa contenere tutte le apparecchiature analitiche, i reattivi chimici, l'eventuale disponibilità di acqua di lavaggio o di diluizione. In questo caso sono utilizzati sistemi di trattamento campione singoli ma asserviti a più strumenti. Normalmente i "*Water Monitor Systems*" centralizzati contengono anche i sistemi di raccolta e registrazione dati, che consentono l'elaborazione locale oltre che la trasmissione al sistema informatico centrale. E' possibile in questo caso sfruttare l'opportunità, tramite idonei multistream, di portare più campioni di acque allo stesso analizzatore, analizzandole in sequenza. *I vantaggi* sono quelli di avere un unico luogo ove sono raccolti gli strumenti, facilitandone il controllo e la manutenzione, e centralizzando il sistema di trattamento e di raccolta dati. *Lo svantaggio* è quello di avere, in alcuni casi, alti costi impiantistici per il prelievo del campione ed il suo trasferimento alla località centralizzata, con eventuali ritardi dal momento del prelievo a quello dell'analisi. Non esiste una regola precisa che consenta di suggerire genericamente il sistema analitico più idoneo. Occorre valutare tutti i fattori e soprattutto poter disporre della strumentazione più idonea alle varie situazioni, privilegiando sempre le caratteristiche tecniche costruttive e quindi di buon funzionamento e di validità del dato analitico rispetto a quelle puramente economiche.

Analisi fisiche

Si intendono quelle relative alle misure di una variabile fisica come la *portata, il livello, la temperatura, l'umidità, la quantità di pioggia, il numero delle particelle sospese e loro diametro*, ecc.. In un sistema di monitoraggio in continuo delle acque esse consentono di validare il dato analitico misurato, e dare delle interpretazioni per conoscere gli eventi (es. una misura di carico organico in uno scarico ha valore se l'acqua è in movimento e non stazionaria).

Analisi chimico-fisiche

Si intendono le analisi di *pH, Conducibilità, Potenziale Redox, Ossigeno Disciolto, Torbidità*. Esse sono una indicazione precisa sullo stato della qualità delle acque, rispetto al parametro misurato, ma necessitano di analisi chimica di conferma per identificare la concentrazione della specie che ha provocato una variazione del valore standard. Ad esempio una rilevazione di valore anomalo di Potenziale Redox è indice di inquinamento, ma solamente una analisi chimica consente di conoscere il motivo della anomalia

Analisi chimiche

Le analisi chimiche utilizzate nel monitoraggio in continuo delle acque superficiali, potabili, marine e reflue sono diverse e varie a seconda del motivo della loro necessità. Una analisi in continuo è **utile** quanto il parametro misurato è di importanza vitale per la gestione e conoscenza del corso d'acqua in analisi, quando esso è soggetto a variazioni accidentali impreviste nel tempo, quando dalla sua conoscenza derivano azioni correttive opportune, quando la strumentazione è idonea, precisa, automatica ed il dato analitico validabile nel tempo in modo automatico. Una analisi in continuo è **inutile**, quando la strumentazione è troppo complicata da funzionare da sola in automatico, la metodica analitica è soggetta ad interpretazioni, le variazioni di concentrazione nell'acqua minime o poco significative. In questo caso è meglio affidarsi a sistemi di prelievo automatici ed effettuare le analisi chimiche in laboratorio, anche con strumentazione "automatica" ma non necessariamente "continua". Le analisi chimiche utilizzate per la conoscenza della qualità delle acque variano a seconda del tipo di acqua in esame. Ad esempio, un'acqua superficiale destinata all'uso potabile e quindi proveniente da fiumi o laghi, viene normalmente analizzata per conoscere le sue caratteristiche intrinseche e garantirne la qualità per l'uso previsto. In questo caso sono utilizzate come riferimento le analisi di parametri presenti naturalmente nelle acque come: il carico organico (**TOC**) ed i nutrienti (**Ammoniaca, Nitrati, Nitriti, Ortofosfati**). Analisi più specifiche derivano dalla necessità di conoscere eventuali inquinamenti specifici in seguito a perdite accidentali o alla presenza di industrie. **Nelle acque reflue**, oltre al carico organico ed ai nutrienti si possono ricercare le varie sostanze causa di inquinamento industriale o quelle che possono influenzare la capacità depurativa dei sistemi di trattamento (**Tossicità, Solidi in Sospensione**). Quando si effettua un trattamento chimico delle acque con aggiunta di prodotti chimici, si ha la necessità di monitorare il prodotto addizionato per gestire al meglio il trattamento.

Metodi analitici

Nel corso degli anni sono stati messi a punto diversi i metodi analitici per la determinazione dei parametri chimici nelle acque. Inizialmente, si è principalmente cercato di automatizzare quelle analisi di laboratorio che potessero garantire una misura precisa, una grande affidabilità del dato analitico, una comparazione ed un facile confronto con le analisi eseguite in precedenza. Poiché in certi casi le analisi di laboratorio non erano idonee all'automazione, nel corso degli anni si sono sviluppati nuovi metodi specialmente per le analisi in continuo. Alcune di queste analisi sono diventate di uso comune e nel tempo ufficializzate dalle varie leggi e norme analitiche internazionali. Altre sono rapidamente cadute in disuso od utilizzate solo in casi specifici. Oggi, a fine secolo, le analisi chimiche in continuo delle acque sono ben affermate, conosciute ed utilizzate in ogni paese per le varie applicazioni previste. Il progresso tecnologico tende a migliorare l'affidabilità nel tempo soprattutto aumentando le possibilità di validazione dei metodi analitici. Purtroppo, il loro uso ormai universale ha provocato anche la comparsa di strumentazione "simile" per nome e caratteristiche tecniche a quelle richieste, ma costruite in modo troppo semplice e quindi soggette a malfunzionamento e a fallire ad un reale utilizzo "continuo".

I metodi più utilizzati nelle analisi chimiche delle acque sono:

- metodi **elettrochimici (elettrodi ionoselettivi, ISE)**, sono analizzabili tutti quei parametri per i quali esiste un elettrodo ISE utilizzabile in continuo. La strumentazione deve garantire un buon funzionamento a lungo nel tempo dell'elettrodo grazie a sistemi di pulizia, controllo della vita dell'elettrodo, segnalazione di malfunzionamenti ed essere in grado di effettuare automaticamente gli interventi correttivi. Fanno parte di questo gruppo le misure di **Ammoniaca, Nitrati, Nitriti, Cloruri, Fluoruri, Sodio, Cianuri, Solfuri, ecc.**;
- metodi **colorimetrici**, prevedono un adeguato trattamento del campione per prevenire problemi dovuti alla presenza di torbidità. Sono rilevabili parametri come **Ammoniaca, Cloro, Biossido di Cloro, Cloruri, Fosfati, Nitrati, Nitriti, Manganese, Ferro, Alluminio, Zinco, Rame, Cromo, Cianuri, Cloruri, Fenoli, ecc.**; si può affermare che con gli attuali strumenti analitici in continuo sono effettuabili tutte le analisi colorimetriche per le quali esiste una analoga metodica analitica da laboratorio;
- metodi **titolometrici (Potenziometrica, Argentometria, Iodometria, ecc.)**, consentono l'effettuazione di tutte quelle analisi di specie ioniche particolari normalmente eseguite in laboratorio; ad esempio, la misura dei **Solfuri Totali**;
- **misure di sostanze organiche**, esistono oggi sul mercato analizzatori di sostanze organiche espresse come: **TOC (Carbonio Organico Totale)**, conformi alle nuove norme e linee Guida Europee; **COD (Domanda di Ossigeno Chimico)** ed analizzate con metodiche chimiche diverse tra di loro; **BOD (Domanda di Ossigeno Biochimico)**, in questo caso non conformi a nessuna metodica ufficiale in quanto prevista solo per il laboratorio e quindi effettuate con metodi alternativi e diversi, normalmente chiamati "BOD short terms". Nel tempo sono completamente scomparsi sistemi analitici per la misura del **TOD (Domanda Totale di Ossigeno)**, in quanto misura inaffidabile e non prevista da alcuna norma.

Altre analisi in continuo utilizzate nel controllo delle acque e degli scarichi sono analisi specifiche e particolari come la misura della **Tossicità**, del contenuto di **Solidi in Sospensione**, del **Volume dei Fanghi**, del contenuto di **Metalli Pesanti** (analizzatori voltammetrici), del contenuto in **Oli minerali, di Fenoli** (analizzatori fluorimetrici). Sono inoltre utilizzati strumenti che effettuano una misura diretta tramite assorbimento UV per evidenziare le sostanze organiche o i nitrati. Questi sistemi sono utilizzati quando occorre un'analisi immediata, soffrono tuttavia di limitazioni dovute alla loro non specificità, alle interferenze ed alla impossibilità di validare il metodo analitico. Ultimamente sono stati presentati sul mercato diversi strumenti basati su tecniche alternative come i **sensori biologici** che possono essere di grande aiuto nel controllo specifico di alcune acque. A titolo di esempio, sono di seguito esaminate in dettaglio alcune tra le metodiche analitiche più utilizzate nell'analisi in continuo delle acque.

Analisi delle sostanze organiche

Per Carico Organico si intende la presenza di composti organici del carbonio (idrocarburi alifatici ed aromatici e tutti i loro derivati) presenti nelle acque di provenienza umana od industriale. Nel corso degli anni sono state utilizzate, soprattutto in laboratorio, diverse metodiche analitiche per conoscere la concentrazione del Carico Organico. Questa determinazione può essere effettuata **on-site** o in un sistema **centralizzato**. L'analisi del **BOD** e del **COD** viene normalmente effettuata in laboratorio utilizzando una metodica analitica "indiretta", cioè misurando la quantità di Ossigeno consumata in una reazione di ossidazione della sostanza organica biologica (BOD) o chimica (COD) e risalendo quindi alla presunta concentrazione di sostanza organica. Le analisi del **BOD** e **COD** sono regolamentate da metodiche analitiche ufficiali, ma dirette soprattutto alle analisi da laboratorio. La strumentazione on-line disponibile negli ultimi anni, utilizza metodiche analitiche alternative a quelle del laboratorio (necessarie per semplificare e migliorare l'analisi on-line).

Le metodiche analitiche ufficiali specificano nei dettagli come devono essere effettuate queste analisi e le varie regolamentazioni e leggi riportano quanto stabilito nelle metodiche. L'analisi del TOC, già regolamentata nelle metodiche ufficiali ASTM, DIN, EPA, Standard Methods, è ora menzionata nelle Linee Guida Europee ISO/CEN prEN1484 approvate dalla CE nel 1997 e quindi codificata nei minimi dettagli.

La strumentazione on-line per la determinazione del Carico Organico è giunta attualmente nella sua fase di maturità e quindi è affidabile, semplice, completamente automatizzata e di utilizzo generale in tutti i depuratori e sistemi di analisi delle acque.

Di seguito vengono descritte in dettaglio alcune delle soluzioni tecniche disponibili.

- **Analisi del BOD on-line**

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) per confrontarla con valori analitici ottenuti in laboratorio o con dati storici disponibili. L'analisi si effettua *adeguando* la metodica analitica tradizionale effettuata in laboratorio alle esigenze dell'analisi on-line. Il metodo generalmente utilizzato è quello *respirometrico*, nel quale si misura la quantità di ossigeno disciolto consumato dai batteri presenti nell'acqua per ossidare le sostanze organiche; contrariamente però in laboratorio, dove è previsto un periodo di incubazione a 20° di 5 giorni prima di effettuare la misura dell'ossigeno disciolto e quindi conoscere il valore del BOD, nella strumentazione on-line si effettua un'analisi in tempi molto brevi. L'attendibilità del metodo dipende da alcuni fattori a volte causa di errori come la non specificità del substrato utilizzato, 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. Tra i vari strumenti disponibili sul mercato esaminiamo il funzionamento di un analizzatore di BOD 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.

- **Analisi del COD on-line**

Questa misura viene normalmente sostituita, per ragioni di costo analitico, semplicità, precisione e convenienza, dall'analisi del **TOC**, considerata più corrispondente alle necessità analitiche sulle acque reflue. In alcuni casi specifici si richiede questa analisi chimica on-line, soprattutto se si desidera poter confrontare la misura con metodi già effettuati in laboratorio o con dati storici.

E' la metodica per determinare le sostanze organiche più conosciuta ed utilizzata in laboratorio, ma è considerata non idonea a gestire un impianto di trattamento, in quanto necessita di un tempo di analisi di 2 ore. Se la strumentazione del **COD** deve seguire il metodo ufficiale, i suoi reattivi necessitano di adeguate precauzioni in quanto sono presenti mercurio e cromo che se scaricati sono considerati *tossici nocivi* e quindi devono essere opportunamente raccolti. La metodica ufficiale inoltre prevede l'ebollizione per 2 ore (secondo le norme DIN anche 20 minuti) del campione. La metodica può essere facilmente automatizzata dai "Robot Analitici" che sono dei sistemi dotati di numerose burette, valvole, interfacce che consentono di gestire facilmente le varie fasi analitiche riproducendo esattamente l'analisi di laboratorio. La metodica utilizzata è quella *ufficiale*; essa consiste nel prelievo di una quantità di campione (o di bianco) tramite il sistema a pipetta da 20 ml e quindi nel trasferimento nel digestore. Ad esso si aggiunge l'acido solforico, il bicromato di K ed i Solfati di Ag e Hg. La soluzione viene portata a 148 °C e mantenuta per un periodo programmabile (da un minimo di 10 minuti sino alle 2 ore della metodica ufficiale), quindi è trasferita nella cella di analisi. In essa avviene la titolazione redox con Solfato di Fe II e Ammonio che fornisce la quantità di Cromo ridotta. Il programma dello strumento, modificabile a piacere, viene normalmente predisposto per effettuare inizialmente dei lavaggi del sistema, l'analisi del bianco e la sua memorizzazione. Quando è richiesta l'analisi delle sostanze organiche espressa come COD, senza l'uso dei metodi ufficiali e soprattutto se si desidera evitare l'utilizzo di reattivi pericolosi, si possono utilizzare i nuovi analizzatori on-line che adottano la metodica analitica della ossidazione rapida tramite ozono, uno degli ossidanti più potenti disponibili. Numerose ricerche e prove hanno dimostrato correlazioni delle misure fatte con questo metodo e quelle effettuate con il metodo al bicromato. L'analizzatore, completamente controllato dal computer, è composto da una camera di reazione e pompe di dosaggio del campione e dell'acqua di diluizione. Lo scopo è quello di ottenere un rapporto costante e basso tra il COD presente e l'ozono. L'acqua in analisi è continuamente inserita nello strumento, filtrata e diluita in un loop in modo che una quantità costante di COD consumi una quantità costante di ozono. Il rapporto tra l'acqua di scarico e quella utilizzata nella diluizione viene utilizzata nel calcolo della concentrazione. Anche questo strumento è dotato di sistemi di allarmi, di controllo e di calibrazione per una sua completa integrazione nei "Water Monitor Systems".

- **Analisi del TOC on-line**

In tutti i paesi industrializzati, sia europei che mondiali, è riconosciuta come l'analisi più idonea al controllo degli scarichi. La metodica analitica prevede la determinazione diretta della quantità delle sostanze organiche tramite la misura del carbonio presente nella CO₂ generata da una ossidazione delle sostanze organiche presenti. I sistemi ossidanti previsti dalle varie norme sono diversi ed applicabili ognuno a determinati tipologie di acque o di impiego. Principalmente essi sono divisi in metodi *a bassa temperatura* (sotto i 100 °C) e *ad elevata temperatura* (da 680 a 950 °C). La differenza tra i due metodi è essenzialmente di ordine economico ed applicativo. Gli analizzatori ad *alta temperatura* hanno un costo strumentale maggiore ed un costo di gestione (es. per la sostituzione frequente delle parti di ricambio) elevato. Gli analizzatori *ad alta temperatura* sono indispensabili in presenza di soluzioni saline (aumentano però la frequenza ed i costi di

manutenzione) o di sostanze organiche particolari e difficili da ossidare. La capacità ossidativa degli analizzatori a **bassa temperatura**, se opportunamente costruiti con lampade UV e reattori ad alta efficienza, è ugualmente elevata. I costi di gestione sono, in compenso, molto ridotti così come quelli strumentali. In Italia, da un'indagine effettuata, risulta che la tipologia di analizzatori per il TOC on-line maggiormente diffusa è quella a bassa temperatura con ossidazione UV-persolfato.

- **TOC on-line con ossidazione UV-persolfato**

Gli analizzatori di questo tipo funzionano secondo le linee guida previste dall'ISO/CEN, e sono conformi alle direttive CE. Le principali caratteristiche sono: (i) il campione viene prelevato tramite un filtro autopulente funzionante ad aria compressa che permette di trattenere i solidi sospesi superiori a 100 μ m. Se abbinato ad un multistream, le elettrovalvole del filtro sono pilotate dal multistream per la selezione del campione in analisi; (ii) un sensore consente di rilevare la mancanza campione, provvedendo ad attivare degli allarmi, togliendo tensione al sistema idraulico (fermata delle pompe dei reattivi); (iii) ulteriori sensori consentono di rilevare assenza di gas di trasporto; (iv) scopo dei sensori e degli allarmi è quello di evitare malfunzionamenti, intasamenti, necessità di manutenzione per pulizia e ritorno alle condizioni di esercizio. Per effettuare l'analisi del TOC occorre eliminare i carbonati e bicarbonati eventualmente presenti nelle acque. Eventuali sostanze organiche volatili presenti nelle acque possono però essere strippate in questa fase. L'ossidazione chimica con UV-persolfato è idonea per acque di scarico provenienti da impianti industriali o da depuratori. Occorre utilizzare una concentrazione elevata (1,5 M) di persolfato di Na, tamponata con speciali reattivi se si è in presenza di cloruri, per diminuirne l'interferenza nella ossidazione con il persolfato. La lampada UV utilizzata è speciale, lavora anche a secco, necessita di un basso voltaggio, ha due lunghezze d'onda 187 e 254 nm garantendo la massima ossidazione. La temperatura del reattore è controllata e mantenuta a 90 °C evitando le fluttuazioni dovute alla temperatura del campione o dell'ambiente, garantendo quindi la massima efficacia di ossidazione del persolfato. Il disegno speciale del reattore UV consente un tempo di contatto campione-UV-persolfato- gas di trasporto ottimale, grazie alla creazione di un film sottile intorno alla lampada ed al cammino idraulico in cui il campione è obbligato a passare, a contatto con la radiazione UV.

L'analizzatore è predisposto per poter effettuare una diluizione interna quando si è in presenza di campioni presenti cloruri oppure in presenza di alte concentrazioni di TOC, quando si desidera rientrare negli intervalli di misura dello strumento. Per la rivelazione della CO₂, prodotta nella ossidazione, si utilizza un rivelatore IR ND molto stabile costituito da una cella singola nella quale viene effettuata la misura dello zero, con lo stesso gas di trasporto, compensando l'eventuale interferenza di CO₂ in essa presente. Tale cella è resistente alla corrosione, in quanto tutte le parti a contatto con il campione sono inerti: cella di misura in PVC e teflon, finestre in zaffiro. E' prevista una autocalibrazione per tarare automaticamente l'IR (zero e 60% del fondo scala) in totale assenza di operatore, al fine di verificarne nel tempo la risposta e compensare così lo sporco della cella, l'esaurimento della sorgente IR e le variazioni di temperatura interna. Questa autocalibrazione avviene per lo ZERO con lo stesso gas di trasporto e per lo SPAN con un filtro interferenziale; si evita quindi l'intervento dell'operatore con gas calibrati. E' possibile tarare lo strumento con soluzioni di riferimento a contenuto ZERO ed a contenuto noto di TOC (normalmente 100% della scala). Questa autocalibrazione consente di eliminare le derive nel tempo e diminuisce la necessità di interventi manuali. E' possibile programmare un'autopulizia con opportuni liquidi a seconda del tipo di sporco, per pulire le tubazioni sia da sostanze organiche che inorganiche o sospensioni. Il TOC può essere dotato di relè di allarmi programmabili tramite il microprocessore ed abbinabili a qualunque situazione. Per alcune applicazioni è stato sviluppato un software che attiva un sistema di chiamata telefonica (tipo teledrin o pager) per segnalare a distanza gli allarmi. Il microprocessore

impiegato è facile da utilizzare, ha un programma molto esteso e controlla tutte le funzioni dell'analizzatore in modo semplice .

- **TOC on-line con ossidazione alta temperatura**

Per quelle applicazioni ove è necessario l'utilizzo di analizzatori di TOC con ossidazione ad alta temperatura, sono stati sviluppati strumenti che riescono a conciliare l'affidabilità del sistema e gli inconvenienti di questo tipo di ossidazione. Lo strumento esaminato è idoneo per acque di scarico contenenti solidi in sospensione così come acque salmastre. Effettua l'eliminazione dei carbonati e bicarbonati mediante acidificazione e strippaggio e quindi passa alla fase successiva della ossidazione. Uno speciale filtro a rotazione filtra una 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 e che si cristallizzano alle alte temperature, evitando quindi la loro permanenza nella fornace e diminuendo le necessità di manutenzione.

La lettura della CO₂ prodotta nella ossidazione avviene con un rivelatore IR. E' dotato di sistemi di autocalibrazione, autopulizia, allarmi di misura e di malfunzionamento. La versatilità del sistema soddisfa le esigenze analitiche per i campioni più "difficili".

Analisi con metodica ISE: Ammoniaca

Tale metodica analitica risulta essere la più efficace ed idonea in quanto non soggetta ad interferenze dovute alla presenza di solidi in sospensione (e quindi non necessita di filtrazione del campione) e, con determinati accorgimenti, è molto precisa ed affidabile. Il "Robot Analitico" per l'analisi dell'**Ammoniaca** e' uno strumento da processo che utilizza la tecnica degli elettrodi ionoselettivi, con una precisione analoga a quella di laboratorio. Ciò e' possibile grazie al "**Metodo delle aggiunte Standard Dinamiche**" brevettato. Questo metodo non e' influenzato dalla deriva degli elettrodi e dalla matrice dei campioni. L'analizzatore lavora con il principio a batch su UNO o DUE stream e fornisce un risultato ogni 5-7 minuti. Il metodo delle Aggiunte Standard Dinamiche ottimizza l'aggiunta di soluzioni di riferimento a titolo noto senza la conoscenza a priori della concentrazione del campione. Questo permette un'alta precisione anche a intervalli di concentrazione molto bassi dove la curva diventa non lineare. Lo strumento e' gestito da un computer interno che prevede tre distinti "run" di lavoro: analisi, calibrazione dell'elettrodo, lavaggio della cella. Il principio di lavoro in batch consente una riduzione del tempo di contatto con il campione e con i reagenti e quindi minore possibilità di depositi ed incrostazioni. Il dosaggio dei reagenti avviene con valvole e burette assicurando così una notevole riduzione della manutenzione ed un forte risparmio di reagenti. La determinazione dell'ammoniaca mediante ISE è conforme alle metodiche Standard Methods 4500 ed a quelle IRSA-CNR (gennaio1981). Si utilizza per l'ammoniaca un elettrodo ionoselettivo a membrana a diffusione gassosa intercambiabile, con termocompensazione, controllo ed aggiornamento dello slope, autocalibrazione e metodo delle aggiunte standard dinamiche. La determinazione "**in-site**" può essere eseguita con analizzatori che hanno la parte idraulica ed analitica montati su una boa, con il solo microprocessore a bordo vasca. Questi analizzatori sono predisposti per effettuare l'analisi di **Ammoniaca**, oppure in una versione in cui un solo microprocessore può comandare due boe (Ammoniaca e Nitrati)

contemporaneamente. Le boe sono inserite direttamente dentro il liquido nella vasca del sistema di trattamento acque o nella vasca a fanghi attivi. Un sistema ad aria compressa consente di ottenere la necessaria pressione o depressione per riempire automaticamente la cella di misura senza la necessità di utilizzare pompe. E' quindi predisposto per un funzionamento a lungo nel tempo senza problemi, anche in funzione del fatto che le uniche parti in movimento sono a contatto solo con aria, reattivi o soluzioni di calibrazione. Le boe sono dotate di una camera di sedimentazione per consentire la decantazione e separazione del fango o solidi prima che il campione acquoso sia introdotto nella cella di misura. In essa dopo l'introduzione del campione viene introdotto il reattivo specifico per l'analisi controllando la sua idoneità all'analisi. Per l'ammoniaca si introduce una soluzione basica, controllando il raggiungimento del giusto valore di pH con un elettrodo pH immerso nella soluzione.

Analisi con metodo COLORIMETRICO: Ortofosfati

Queste analisi necessitano di una adeguata preparazione del campione che consiste in una filtrazione o ultrafiltrazione per eliminare le eventuali interferenze dovute alla presenza di sospensioni nel campione. Il sistema deve essere idoneo e tale da garantire minime necessità di intervento. Esiste in commercio un "Robot Analitico" da processo per l'analisi colorimetrica degli Ortofosfati che utilizza un colorimetro a LED idoneo a lavorare su vari tipologie di acque. Il principio di lavoro in batch consente una riduzione del tempo di contatto con il campione e con i reagenti e quindi minore possibilità di depositi ed incrostazioni. Il dosaggio dei reagenti avviene con valvole e burette assicurando così una notevole riduzione della manutenzione ed un forte risparmio di reagenti. L'analisi degli **Ortofosfati** avviene mediante determinazione colorimetrica a 880 nm, secondo il metodo all'acido ascorbico (STANDARD METHODS n° 4500-P E, 4-113, ed. 1995 e IRSA-CNR vol I B, rist. ottobre 1976). Questa si basa sulla formazione di un composto colorato in blu, dovuto alla reazione in ambiente acido tra PO_4^{3-} , il molibdato di ammonio e l'antimonitratato di potassio. Si forma un eteropoliacido, che in presenza di acido ascorbico viene ridotto al blu di molibdeno, la cui assorbanza viene misurata dallo strumento.

Qualora siano presenti i fosfati combinati con sostanze organiche, l'analisi chimica deve avvenire previa demolizione e loro trasformazione in Ortofosfati. Gli analizzatori devono essere pertanto predisposti per effettuare tale ossidazione. Anche in questo caso si utilizzano strumenti analoghi ai precedenti ma che sono predisposti per il pretrattamento ossidativo del campione. L'analisi avviene tramite il sistema batch, con un tempo di risposta di circa 10-15 minuti ed effettua la determinazione colorimetrica degli Ortofosfati con compensazione per eventuale presenza nel campione di torbidità. In genere, sono previsti sistemi di autopulizia ed autocalibrazione che rendono minima la manutenzione settimanale.

Solidi in sospensione

La misura della quantità di solidi in sospensione è da sempre stata effettuata in laboratorio con metodi semplici di tipo gravimetrico. Sino ad oggi i pochi metodi automatici sviluppati non si sono dimostrati soddisfacenti. L'attuale strumentazione per la misura del contenuto in solidi sospesi, essenziale per la corretta gestione di un impianto di trattamento delle acque a fanghi attivi, funziona sul principio della estinzione della luce: un raggio di luce focalizzato attraversa il liquido contenente i solidi in sospensione. L'intensità di questo raggio di luce viene parzialmente assorbita o riflessa dai solidi presenti e parzialmente trasmessa. La strumentazione più moderna utilizza il principio del raggio multiplo per compensare l'eventuale estinzione della luce causata da sporco sulle parti ottiche della sonda di misura: viene utilizzata una luce pulsante monocromatica, vicina all'infrarosso a 4 raggi. La possibilità di poter effettuare tale misura consente:

- la **conoscenza** dello spessore del fango nei canali nelle vasche di sedimentazione primarie, per evitare situazioni di "anti-aerobicità" (trascinamento di fango nel successivo stadio biologico) ma anche per la gestione del sistema (capacità idraulica del digestore, suo riscaldamento, produzione di gas, ecc.);
- il **monitoraggio** dello spessore del fango per attivare la successione degli stadi del trattamento: quando si è raggiunto un certo livello dei fanghi, si possono iniziare in automatico le procedure di scarico. Pochi minuti dopo l'apertura delle valvole si effettua la misura sulla tubazione di scarico. Quando si legge un valore di concentrazione dei fanghi predeterminato, il sistema chiude automaticamente lo scarico;
- il **controllo** dell'efficienza dello stadio di ossidazione biologica che dipende principalmente dal contenuto in solidi sospesi del fango attivo. Sostituire le procedure di controllo con sistemi automatici aumenta l'efficienza del sistema e consente interventi in tempo reale;
- l'**ottimizzazione** nel dosaggio di flocculanti nel processo di essiccazione dei fanghi, con conseguente maggiore rapidità ed efficienza della centrifugazione

Tossicità

A protezione degli impianti di trattamento acque a fanghi attivi, occorre spesso effettuare dei controlli automatici sulla qualità dell'acqua in ingresso al sistema per evitare la presenza di sostanze tossiche per i fanghi attivi. Queste sostanze possono essere anche presenti in quantità minima oppure la loro tossicità può dipendere dalla presenza contemporanea di più sostanze. Esse possono essere sostanze organiche oppure inorganiche tossiche (es. cianuri, antibiotici, solventi, fenoli, ecc.). Il sistema più utilizzato per determinare l'eventuale presenza delle sostanze tossiche è quello basato sul principio "respirometrico", in cui viene controllato indirettamente l'effetto causato dall'acqua di scarico in un sistema di ossidazione che utilizza sia batteri che l'acqua di scarico in analisi. In questo modo si riesce a conoscere in tempo utile la presenza di sostanze tossiche, deviando lo scarico in vasche di accumulo ed evitando la contaminazione del sistema. La strumentazione automatica oggi più utilizzata consiste in una gamma di analizzatori di tossicità capaci di effettuare la determinazione in circa 2-10 minuti e non necessitano di particolari pretrattamenti del campione. A seconda delle applicazioni si ha: (i) utilizzo di una biomassa idonea immobilizzata in un bioreattore continuamente agitato; (ii) utilizzo di una biomassa specialmente selezionata e molto sensibile; (iii) utilizzo della stessa biomassa presente nel sistema di depurazione a fanghi attivi; (iv) utilizzo della biomassa del depuratore opportunamente adattata e mediante la quale si controlla l'indice di respirazione del fango. In tutti i casi la strumentazione è completamente automatica ed effettua una autocalibrazione e una autopulizia giornaliera. Essa è in grado di inviare comandi ai

vari sistemi di controllo e memorizzando i dati consente di conoscere l'andamento della concentrazione di eventuali sostanze tossiche nel tempo.

Gli accessori degli analizzatori

Come abbiamo già osservato in precedenza, il campione d'acqua da analizzare deve essere "condizionato", cioè preparato per l'analisi mediante processi di: **filtrazione più o meno spinta, diluizione, raffreddamento, decantazione, ecc.** Il trattamento più diffuso dei campioni è la **filtrazione**. La filtrazione grossolana (fino a 0,1 mm) viene utilizzata per analisi dove si vuole determinare il "tal quale", ad es. nel TOC, in cui si cerca il contenuto di carbonio anche dei solidi sospesi presenti. Anche per BOD e Tossicità si usa questa tecnica. Per ottenere questa filtrazione si usano sistemi "cross flow" con setti filtranti di inox, che vengono controllati in automatico con grande frequenza (es. ogni 10 minuti), per evitare occlusioni e accumuli di solidi che alterano chimico-fisicamente il campione. Quando il contenuto di solidi sospesi e/o disciolti eccede l'intervallo di misura massimo ottenibile con lo strumento, si procede ad una **diluizione** mediante 2 pompe volumetriche di precisione, una per il campione e una per l'acqua di diluizione ed opportuni sistemi di controllo delle pressioni dei fluidi, nonché con la fraposizione di un miscelatore per avere un campione omogeneamente rappresentativo. Per misure colorimetriche (es. fosfati) si può praticare la **decantazione** per diminuire i fanghi ed ottenere un surnatante sufficientemente limpido. Quando le dispersioni di solidi creano una torbidità eccessiva si deve procedere alla **ultrafiltrazione**. Anche questo processo è di tipo "cross flow", utilizza un grande flusso di campione (costituente il loop di campionamento) che attraversa un "candela" con le pareti rivestite di membrana semipermeabile; si ottiene così un piccolo flusso di ultrafiltrato che va all'analisi.

Conclusioni

Un sistema di controllo della qualità delle acque reflue dagli impianti industriali e dai depuratori si basa su strumentazione analitica affidabile e funzionante nel tempo senza problemi. Occorre pertanto che essa sia ben costruita, secondo criteri tecnico scientifici affidabili ed utilizzando le migliori tecnologie disponibili. Sugeriamo a coloro che devono installare strumentazione per l'analisi chimica delle acque on-line, di basare la propria scelta strumentale sulle proprie esigenze specifiche, esaminando in dettaglio l'applicazione prevista, la matrice dell'acqua, il luogo di misura. Non tutte le soluzioni e gli strumenti presenti sul mercato sono idonei a tutti gli usi.