

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 1 a 85

NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE PER ADDETTI ALLA CONDUZIONE: IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE

MODULO 1

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 2 a 85

Indice

Premessa.....	6
Capitolo I. Descrizione dei moduli.	7
1. Modulo 1: Conoscenze generali, principi e normativa di settore.....	7
1.1. Inquadramento generale e illustrazione delle materie trattate.	7
2. Modulo 2.....	7
2.1. Generalità di un processo di potabilizzazione.....	7
2.2. Pretrattamenti (micro filtri) scopi e generalità.	7
2.3. Misure e valutazioni sull'acqua grezza.	8
2.4. Preossidazione, scopi, metodi e misure.....	8
2.5. Flocculazione: flocculanti, jar test, valutazioni e misure.	8
3. Modulo 3.....	8
3.1. Valutazione pratica del dosaggio dei preossidanti.....	8
3.2. Esecuzione di un jar test. Dosaggi e valutazione.....	8
4. Modulo 4.....	8
4.1. Decantazione. Principi e tipologie decantatori.....	8
4.2. Flottazione. Principi e tipologie flottatori.	9
4.3. Il fango di supero. Valutazioni sulla produzione. Aspetto, misure, spurghi e regolazioni dei diversi chiarificatori.	9
5. Modulo 5.....	9
5.1. Filtrazione su sabbia. Generalità, valutazione dell'intasamento, lavaggio.	9
5.2. Filtri a carbone attivo. Generalità, esercizio, lavaggio.	9
5.3. Le acque di contro lavaggio. Generalità, gestione e trattamento.	9
6. Modulo 6.....	10
6.1. La disinfezione. Generalità.	10
6.2. La disinfezione: I reattivi.	10
6.3. La disinfezione. Break point.	10
7. Modulo 7.....	10
7.1. Attività di gestione dei chiarificatori.	10
7.2. Attività di gestione della disinfezione.....	10
7.3. Ispessimento dei fanghi. Generalità.	11
8. Modulo 8.....	11
8.1. Ciclo fanghi. Controllo della sezione: parametri e misure.	11
8.2. Reattivi di condizionamento. Preparazione e dosaggio.	11
8.3. La disidratazione meccanica. Generalità; macchine operatrici, rendimenti, esempi.	11
8.4. Prove di condizionamento del fango. Dosaggi e valutazioni.	11
8.5. Verifica della resa di disidratazione. Campionamento e prove.	11

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 3 a 85

9. Modulo 9.....	12
9.1. Le macchine operatrici di impianto: dosatori, pompe, soffianti, compressori e attuatori.	12
9.2. Organi idraulici. Tubazioni, valvole e misuratori.	13
10. Modulo 10.	13
10.1. principali indici chimici e chimico fisici. Significato pratico.	13
10.2. Apparecchiature di misura sul processo. Tipologia, manutenzione e taratura.	14
10.3. Misurazione dei principali indici di processo. Descrizione dei metodi.	14
10.4. Verifica della qualità dei reattivi.	14
10.5. Prove pratiche di misurazione degli indici e regolazione del dosaggio – simulazioni	14

Capitolo II. Il ciclo dell'acqua..... 15

1. Premessa.	15
2. Il ciclo dell'acqua in natura e le alterazioni provocate dall'uomo.	15
3. Reagenti chimici (tipologia dei reagenti; rischi; schede tecniche).	18
4. Misura dei dosaggi (concetti su portate, volumi, attrezzature).	25
5. Generalità sui controlli e principi di chimica (parametri da controllare e valutazione dei risultati, confronto con i valori normativi).	26

Capitolo III. Il campionamento. 28

1. Generalità.	28
2. Requisiti generali.	28
3. Dispositivi e materiali	29
3.1. Rubinetti di prelievo.	29
3.2. Contenitori.	29
3.3. Prelievo. Punti di prelievo.	30
3.4. Acque di rete: immissione in rete, punto di consegna e utenza.	30
3.5. Procedura di prelievo.	31
3.6. Fasi preliminari.	31
3.7. Prelievo.	31
3.8. Operazioni immediatamente successive.	31
3.9. Altri prelievi.	31
3.10. Volume di prelievo.	32
3.11. Ripartizione in aliquote.	32
3.12. Identificazione dei campioni.	32
3.13. Conservazione dei campioni.	33
3.14. Periodo di conservazione e tempi di analisi.	33
3.15. Trasporto e conservazione.	33

Bibliografia..... 34

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 4 a 85

1. Generalità.	35
2. Campioni di controllo qualità.	35
2.1. Bianchi reagenti.	35
2.2. Bianchi campione.	35
2.3. Campioni di controllo a concentrazione nota di analita.	36
2.4. Acqua distillata e/o deionizzata.	36
2.5. Strumentazione.	38
2.6. Bilancia.	39
2.7. pH metro.	39
2.8. Elettrodi iono-selettivi.	41
2.9. Conduttimetro.	41
2.10. Spettrofotometro.	42
2.11. Reattivi: limiti di purezza e classificazione.	44
3. Vetreria.	46
3.1. Tipi di vetreria.	46
3.2. Vetreria volumetrica.	47
3.3. Lavaggio della vetreria.	47
3.4. Vetreria da scartare.	49
3.5. Vetreria specialistica.	49

Capitolo V. Lineamenti di tecniche analitiche 50

1. Generalità.	50
2. Metodi gravimetrici.	51
3. Metodi volumetrici.	51
4. Recipienti di misura.	51
a) Palloni tarati.	52
b) Cilindri graduati:	52
c) Burette:	52
d) Pipette:	52
4.1. Soluzioni titolanti.	54
4.2. Reattivi chimici: limiti di purezza e classificazione.	54
5. Metodi chimico-fisici.	55
6. Metodi fotometrici.	56
7. Metodi spettrochimici.	57
8. Assorbimento molecolare.	57
8.1. Turbidimetria e nefelometria.	58
8.2. Metodi elettrochimici.	59
8.3. Potenzimetria.	59

Capitolo VI. L'analisi delle acque 61

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 5 a 85

1. Parte teorica.....	61
1.1. La classificazione delle acque ai fini analitici.	61
1.2. Acque per uso alimentare e civile	61
1.3. Acque naturali non inquinate.....	61
1.4. Acque per usi agricoli e industriali.....	61
1.5. Acque residue	62
1.6. Acque naturali inquinate.....	62
2. Parte pratica.....	62
2.1. Operazioni preliminari.	62
2.2. Parametri che devono essere analizzati e criteri.....	63
2.3. L'analisi.....	63
2.4. Temperatura.....	63
2.5. Determinazione del ph (attività idrogenionica).	64
2.6. Espressione dei risultati.....	65
2.7. Determinazione della conducibilità elettrica specifica (metodo conduttimetrico).	65
3. Determinazione della durezza totale (Metodo complessometrico)	67
4. Determinazione della durezza calcica (metodo complessometrico).....	68
5. Determinazione dell'alcalinità.	70
6. Determinazione dell'ossidabilità (Metodo al permanganato di potassio)	72
7. Determinazione dell'ossigeno disciolto (Metodo di Winkler).....	74
8. Determinazione dei solfati (metodo turbidimetrico al cloruro di bario)	78
9. Determinazione dei cloruri (Metodo argentometrico di Mohr)	80
10. Determinazione dei nitrati (metodo spettrofotometrico UV)	82
BIBLIOGRAFIA	85

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 6 a 85

Premessa.

Obiettivo della dispensa è fornire una preparazione di base al personale addetto alla conduzione degli impianti di potabilizzazione.

Il manuale che presentiamo come supporto alla formazione è stato redatto utilizzando materiale di diversa provenienza ed intende fornire le necessarie basi conoscitive sui processi di trattamento, integrate con le conoscenze sulle tecnologie applicate e sui controlli tipici del processo.

L'impianto di potabilizzazione è nei fatti un **insieme di reattori** nei quali, grazie a processi chimici e fisici, si trasforma un prodotto grezzo in acqua destinata al consumo umano.

Il corso, attraverso un percorso che affronta temi puramente teorici di conoscenza, svilupperà l'intero percorso del trattamento dell'acqua, dei fanghi di risulta, del sistema di controllo.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 7 a 85

Capitolo I. Descrizione dei moduli.

1. Modulo 1: Conoscenze generali, principi e normativa di settore.

1.1. Inquadramento generale e illustrazione delle materie trattate.

Per impianto complesso si intende quello nel quale è attivo un processo di trattamento chimico fisico dove si devono effettuare:

- *dosaggi di reattivi chimici;*
- *regolare e manutentare macchine operatrici;*
- *effettuare controlli su parametri chimico e chimico-fisici.*

Per fornire queste basi il corso è stato strutturato su diversi moduli che, percorrendo una filiera di trattamento ideale, illustrerà le singole fasi di processo, evidenziando le caratteristiche di ogni singola sezione, i reattivi utilizzati, le differenze esistenti fra le diverse macchine presenti negli impianti. Particolare attenzione verrà posta su:

- *i principali reattivi chimici utilizzati nella potabilizzazione;*
- *i reattivi usati nelle singole fasi di trattamento;*
- *basi della chimica inorganica e dell'idraulica;*
- *la gestione e regolazione delle fasi di processo;*
- *la messa in pratica delle attività di controllo.*

2. Modulo 2.

2.1. Generalità di un processo di potabilizzazione.

- *Cenni sulla tipologia delle acque destinate al consumo umano presenti in Sardegna.*

Questa sezione approfondisce le seguenti tematiche:

- *acque utilizzate nella potabilizzazione in Sardegna con classificazione D. Lgs. 152/06, acque eutrofiche, contenuto salino, corrosività.*
- *Fasi di trattamento delle acque in un impianto di potabilizzazione.*
- *Illustrazione del processo mediante uno schema di flusso, significato dei vari trattamenti chimico-fisici presenti, con descrizione sommaria delle sezioni individuando l'obiettivo da raggiungere.*

2.2. Pretrattamenti (micro filtri) scopi e generalità.

- *Cenni di ecologia sulla presenza algale nei laghi della Sardegna*
- *Problemi al processo di potabilizzazione legati alla presenza delle alghe*
- *Illustrazione di un microfiltro: funzionamento e manutenzione*

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 8 a 85

2.3. Misure e valutazioni sull'acqua grezza.

- *Misura della portata e della torbidità: principi di funzionamento degli strumenti e loro manutenzione. Valutazione dei risultati.*
- *Determinazione del ferro, del manganese e del materiale organico: principi di funzionamento degli strumenti e loro manutenzione. Valutazione dei risultati.*

2.4. Preossidazione, scopi, metodi e misure.

- *Significato della preossidazione*
- *Reagenti ossidanti utilizzati: caratteristiche generali*
- *Apparecchiature necessarie per il dosaggio: funzionamento e manutenzione*
- *Determinazione del dosaggio richiesto e misura di quello residuo.*

2.5. Flocculazione: flocculanti, jar test, valutazioni e misure.

- *Significato della flocculazione*
- *Significato di pH e sua importanza nella flocculazione*
- *Reagenti flocculanti utilizzati*
- *Apparecchiature necessarie per il dosaggio: funzionamento e manutenzione*
- *Determinazione del dosaggio richiesto: descrizione di una prova Jar test - valutazione dei risultati*
- *Misurazioni del dosaggio: correlazione flocculante/correttore di ph.*

3. Modulo 3.

3.1. Valutazione pratica del dosaggio dei preossidanti.

- *Prova di dosaggio di permanganato di potassio richiesto dall'acqua grezza*
- *Prova di una cloro-richiesta su acqua grezza*

3.2. Esecuzione di un jar test. Dosaggi e valutazione.

Viene descritta una prova pratica del Jar test con l'utilizzo della strumentazione standard e la rilevazione dei dati, compresa la compilazione del report di prova

4. Modulo 4.

4.1. Decantazione. Principi e tipologie decantatori.

- *Cenni teorici sulla sedimentazione*
- *Descrizione dei vari tipi di vasche: Acelator, Pulsator, Cokrane*
- *Manutenzione dei manufatti*

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 9 a 85

4.2. Flottazione. Principi e tipologie flottatori.

- *Cenni teorici sulla flottazione*
- *Descrizione delle vasche di flottazione*
- *Manutenzione dei manufatti*

4.3. Il fango di supero. Valutazioni sulla produzione. Aspetto, misure, spurghi e regolazioni dei diversi chiarificatori.

- *Misurazioni del fango prodotto: volume e altezza del letto di fango, percentuale di secco*
- *Estrazione del fango: modalità e frequenza*

5. Modulo 5

5.1. Filtrazione su sabbia. Generalità, valutazione dell'intasamento, lavaggio.

Gli argomenti verranno presentati sviluppando la seguente sequenza:

- *Principi e controllo;*
- *Misura ed evoluzione della qualità dell'acqua;*
- *Misura ed evoluzione della perdita di carico (grado di intasamento);*
- *Ottimizzazione del funzionamento;*
- *Lavaggio del letto filtrante (modalità e frequenza).*
- *Tipi di filtri: a gravità, in pressione, tipologie alternative*

5.2. Filtri a carbone attivo. Generalità, esercizio, lavaggio.

Con i filtri a carbone attivo vengono introdotti i concetti di affinamento, limitando comunque l'approfondimento sugli aspetti di:

- *Capacità di trattenere le sostanze organiche microinquinanti;*
- *Interagire con cloro e clorito per limitare i sottoprodotti;*
- *Ossidare in certe condizioni l'azoto ammoniacale.*

In relazione alle specificità della sezione saranno illustrati gli argomenti specifici legati alla funzione del Carbone Attivo, ed in dettaglio:

- *Analogia con i filtri a sabbia (aspetti costruttivi e di esercizio);*
- *Caratteristiche e principi di funzionamento del Carboni Attivi;*
- *L'adsorbimento come principio di funzionamento;*
- *Modalità di lavaggio: analogie e differenze con i filtri a sabbia*

5.3. Le acque di contro lavaggio. Generalità, gestione e trattamento.

Un approfondimento merita il tema del trattamento delle acque di contro lavaggio dei filtri che, per diversi motivi, deve essere ricircolata nel trattamento.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 10 a 85

È fondamentale evidenziare l'esigenza di una regolazione fina delle portate di ricircolo al fine di mantenere costanti le caratteristiche delle acque in trattamento ed evitare pericolose oscillazioni nel dosaggio dei reattivi.

In particolare verranno affrontati e seguenti argomenti:

- *Accumulo delle acque di risulta dai contro lavaggi dei filtri e gestione dei lavaggi dei filtri;*
- *Trattamenti delle acque di contro lavaggio per consentirne il recupero (Flottazione, Sedimentazione, Ispessimento);*
- *Impianti di recupero in testa delle acque di contro lavaggio.*

6. Modulo 6.

6.1. La disinfezione. Generalità.

- *Cenni d'igiene sulla disinfezione*
- *Problemi a essa correlati: formazione di sottoprodotti*

6.2. La disinfezione: I reattivi.

- *Reattivi disinfettanti utilizzati: caratteristiche generali*
- *Apparecchiature necessarie per il dosaggio: funzionamento e manutenzione.*
- *La disinfezione. Misure.*

6.3. La disinfezione. Break point.

- *Significato del break point: descrizione della curva*
- *Implicazioni nella cloramminazione*

7. Modulo 7.

7.1. Attività di gestione dei chiarificatori.

Con questo modulo si entra nello specifico delle attività gestionali, riprendendo i concetti visti nei moduli precedenti ed approfondendo gli aspetti pratici.

Con l'ausilio di schemi e di tabelle si simula il funzionamento del chiarificatore, definendo i dosaggi dei reattivi, i tempi di spurgo e le attività pratiche quotidiane.

7.2. Attività di gestione della disinfezione.

Vengono approfondiscono i temi della disinfezione dal punto di vista pratico, riprendendo i concetti teorici e illustrando le attività gestionali su dosaggi, misure, manutenzione reattori.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 11 a 85

7.3. Ispessimento dei fanghi. Generalità.

Si introducono le problematiche connesse al trattamento dei fanghi illustrando lo stadio di trattamento dell'ispessimento. Si tratterà sia dell'ispessimento tradizionale che dell'ispessimento effettuato con i flottatori.

8. Modulo 8.

8.1. Ciclo fanghi. Controllo della sezione: parametri e misure.

In questo modulo si completa la trattazione della gestione del fango, riprendendo il ciclo dal momento dello scarico delle torbide dai chiarificatori sino all'ispessimento.

Si tratterà della gestione ottimale del sistema di equalizzazione ed il problema connesso al ricircolo od allo scarico del chiarificato prodotto nell'ispessimento dei fanghi.

8.2. Reattivi di condizionamento. Preparazione e dosaggio.

Si illustrano i reattivi utilizzati nel trattamento dei fanghi e alla loro funzione aggregante utile sia in fase di ispessimento che di disidratazione. Particolare attenzione verrà posta sulla procedura di preparazione dei prodotti e le modalità di dosaggio e miscelazione.

8.3. La disidratazione meccanica. Generalità; macchine operatrici, rendimenti, esempi.

Con la disidratazione meccanica si completa la trattazione sulla gestione operativa del fango, illustrando le diverse tipologie di macchine operatrici con esempi di funzionamento.

Si affronterà in modo pratico il problema del condizionamento e le differenze tra ciclo continuo (nastro presse e centrifughe) e discontinui (filtro presse). Verranno trattate le diverse tipologie di pompe utilizzate.

8.4. Prove di condizionamento del fango. Dosaggi e valutazioni.

Le prove di condizionamento del fango devono essere sempre previste ed effettuate a cadenze regolare in modo da ottimizzare la tipologia di condizionante ed il suo dosaggio. Si illustreranno le modalità di esecuzione delle prove ed i criteri di valutazione dei risultati.

8.5. Verifica della resa di disidratazione. Campionamento e prove.

Nelle operazioni di conduzione la verifica dei risultati è fondamentale per la corretta impostazione del processo di ispessimento e disidratazione. Le verifiche da effettuare, oltre alle prove di condizionamento devono prevedere il campionamento e la verifica visiva delle torbide nelle diverse sezioni di impianto:

- *scarico torbida, con accertamento visivo e volume apparente, e determinazione del secco;*

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 12 a 85

- *torbida ispessita con accertamento visivo e volume apparente, e determinazione del secco*
- *fango disidratato con determinazione del secco.*

9. Modulo 9.

9.1. Le macchine operatrici di impianto: dosatori, pompe, soffianti, compressori e attuatori.

L'impianto di potabilizzazione è costituito da un insieme di sezioni di processo nelle quali sono installate macchine operatrici diverse e fondamentali per garantire il trasporto dei fluidi, la produzione di aria compressa, il dosaggio di liquidi e polveri. Le diverse macchine operatrici presenti devono essere conosciute in termini generali ed occorre conoscere le procedure di verifica per accertare il corretto funzionamento e l'esigenza di eventuale manutenzione. Le verifiche quotidiane dello stato delle macchine, la verifica delle tenute con la presenza di perdite di prodotti chimici, la verifica delle pressioni di esercizio, lo spurgo dei circuiti, sono azioni necessarie per prevenire fuori servizi che possono compromettere anche gravemente il funzionamento dell'impianto.

Verranno illustrate in dettaglio le seguenti macchine operatrici:

- *Dosatori:*
 - *Pompe a pistone*
 - *Pompe a membrana*
 - *Pompe peristaltiche*
 - *Modalità di controllo, criticità e manutenzione di routine delle pompe dosatrici*
- *Pompe per movimentazione fluidi*
 - *Tipologia pompe centrifughe (Sommerse, ad asse orizzontale, ad asse verticale, ecc), curve caratteristiche, portate prevalenza, rendimento;*
 - *Pompe volumetriche per trasporto fanghi o reattivi fluidi;*
 - *Motovariatori e riduttori*
 - *Modalità di controllo, criticità e manutenzione di routine delle pompe*
- *Elettrosoffianti per rigenerazione filtri*
 - *Caratteristiche funzionali*
 - *Modalità di controllo, criticità e manutenzione di routine delle soffianti*
- *Elettrocompressori per produzione aria di servizio*
 - *Tipi di compressore (a vite e a pistone);*
 - *Caratteristiche funzionali;*
 - *Trattamento dell'aria di servizio (essiccatori e filtri);*
 - *Modalità di controllo, criticità e manutenzione di routine degli elettrocompressori;*
- *Attuatori di comando apparecchiature idrauliche*

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 13 a 85

- *Attuatori manuali*
- *Attuatori pneumatici*
- *Attuatori elettrici*
- *Attuatori on/off e di regolazione*
- *Sistemi di controllo e regolazione a comando elettrico o elettropneumatico*

9.2. Organi idraulici. Tubazioni, valvole e misuratori.

In un impianto di trattamento acque le verifiche devono essere estese anche a tutte le componenti di collegamento e regolazione. Perdite di prodotto o di reagenti a causa della rottura delle tubazioni possono risultare deleteri nel normale regime di trattamento.

Stesso discorso deve essere fatto per gli organi idraulici di intercettazione siano essi manuali che attuati. I misuratori presenti, le cui tipologie vengono rappresentate in questo modulo, oltre a risultare essenziali per acquisire le grandezze del processo, spesso guidano i sistemi di regolazione dei dosaggi, è quindi evidente che un'errata misura o una disfunzione, può richiedere interventi finalizzati alla verifica della misura ed alla reimpostazione dei regolatori.

- *Tubazioni*
 - *Materiali e loro applicazioni*
- *Valvole*
 - *Saracinesche*
 - *Valvole a farfalla*
 - *Valvole a fuso*
 - *Valvole pneumatiche a manicotto*
 - *Scelta del tipo di valvole e del relativo attuatore in funzione delle esigenze funzionali (sezionamento o regolazione, direzione del flusso e tipologia del fluido)*
- *Misuratore di portata*
 - *Misuratori venturimetrici*
 - *Misuratori a mulinello*
 - *Misuratori a rotore*
 - *Misuratori magnetici*
 - *Misuratori ad ultrasuoni*
 - *Scelta del tipo di strumento di misura in funzione delle applicazioni richieste*

10. Modulo 10.

10.1. principali indici chimici e chimico fisici. Significato pratico.

Compito del conduttore è garantire la continuità del processo effettuando, come trattato nei moduli precedenti, effettuando verifiche lungo la filiera. In questo modulo si illustrano in modo

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 14 a 85

pratico le misure che devono essere effettuate nell'impianto e come devono essere interpretati i valori ottenuti.

10.2. Apparecchiature di misura sul processo. Tipologia, manutenzione e taratura.

Le misure in impianto vengono effettuate sia manualmente che con l'ausilio di strumentazione da processo. Questi strumenti utilizzano metodi dedicati, o semplicemente sono strumenti da banco abbinati ad elettronica specifica per l'acquisizione della misura e la regolazione di attuatori per il dosaggio dei reattivi.

Vengono illustrati i principali strumenti presenti nell'impianto di potabilizzazione, le procedure di verifica e di taratura.

10.3. Misurazione dei principali indici di processo. Descrizione dei metodi.

In questo modulo si illustrerà l'impiego dei principali strumenti che permettono l'effettuazione di analisi in kit, la cui affidabilità del dato è oggi paragonabile alla classica analisi effettuata in laboratorio. In tal modo il conduttore può procedere, rispettando specifiche semplificate, alla verifica di indici chimici importanti per l'accertamento dello stato dell'impianto.

10.4. Verifica della qualità dei reattivi.

10.5. Prove pratiche di misurazione degli indici e regolazione del dosaggio – simulazioni

A completamento del corso si deve valutare se l'azione formativa ha fornita le basi per la conoscenza del processo. Quest'ultimo modulo è quindi finalizzato a valutare, con semplici prove di impostazione il raggiungimento delle conoscenze minime. Verranno quindi simulate alcune condizioni di impianto nei confronti delle quali dovranno essere indicate le azioni che il conduttore deve intraprendere per fronteggiarle e risolverle. Devono essere indicati i parametri misurati e le azioni di regolazione che si intende attuare.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 15 a 85

Capitolo II. Il ciclo dell'acqua.

1. Premessa.

Per iniziare praticamente il corso è obbligo rappresentare, anche se in modo sintetico, il ciclo naturale dell'acqua utile per individuare in quale parte del ciclo viene inserita la potabilizzazione. Trattare un'acqua per renderla potabile è un'azione che prende origine dalla conoscenza della materia prima disponibile e dai problemi che possono derivare dalla sua origine:

- *Acque fluenti;*
- *Acque sotterranee;*
- *Acque lentiche;*

rappresentano le tre origini principali delle acque utilizzate in Sardegna per la produzione di acqua potabile, e ciascuna di esse porta appresso problemi e peculiarità che devono essere ben presenti nella gestione di un processo di potabilizzazione.

Il dettaglio di questi problemi verrà affrontato nel modulo 2.

2. Il ciclo dell'acqua in natura e le alterazioni provocate dall'uomo.

Il ciclo fisico dell'acqua in natura avviene nel seguente modo. L'acqua del mare, grazie all'energia termica fornita dal sole, evapora formando le nubi le quali, spinte dai venti sulla terraferma, incontrando strati atmosferici più freddi, subiscono un processo di condensazione, e precipitano sotto forma di pioggia e neve.

L'acqua piovana si satura dei gas dell'atmosfera (azoto, ossigeno e anidride carbonica, la quale ultima le impartisce una reazione acida), cade sulla superficie terrestre e in parte sprofonda nel sottosuolo, percolando attraverso strati porosi di terreno, in parte scorre in superficie formando fiumi e laghi.

L'acqua sotterranea scorrendo su strati di terreno impermeabile, riemerge sotto forma di sorgenti e si riunisce alle acque fluviali e lacustri, facendo ritorno al mare, ove il ciclo si conclude. Durante il percorso nel sottosuolo, l'acqua grazie al suo potere solvente, scioglie i costituenti del terreno. In alcuni casi si tratta di un semplice processo fisico, in altri avviene una vera e propria reazione chimica, come per il carbonato di calcio, la cui solubilità in acqua è minima. L'anidride carbonica disciolta nell'acqua consente l'attacco chimico e la dissoluzione del calcare



Ecco perché nelle acque naturali è presente lo ione bicarbonato.

La tabella I mostra le particolari sostanze disciolte nelle acque sotterranee; molti altri ioni possono essere presenti in minime quantità (stronzio, litio, ferro, manganese, arsenico, ammonio, nitrito, nitrato, bromuro, ioduro, ecc.).

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 16 a 85

TABELLA I - Principali sostanze disciolte nelle acque naturali sotterranee		
Sostanze gassose		Azoto N ₂
		Ossigeno O ₂
		Anidride carbonica CO ₂
		Idrogeno solforato H ₂ S
Sostanze solide dissociate	Cationi	Sodio Na ⁺
		Potassio K ⁺
		Calcio Ca ⁺⁺
	Anioni	Magnesio Mg ⁺⁺
		Cloruro Cl ⁻
		Bicarbonato HCO ₃
Sostanze solide non dissociate		Solfato SO ₄ --
		Silice SiO ₂ Sostanze organiche (umiche)

Le acque naturali di superficie contengono anche sostanze sospese (detriti argillosi o organici). L'acqua del mare contiene nove ioni principali (sodio, magnesio, calcio, potassio, stronzio, cloruro, solfato, bicarbonato, bromuro) che da soli costituiscono il 99,5 % della salinità totale, e numerosissimi altri in minime quantità. Si ritiene che la composizione analitica di tutti i mari del mondo sia identica, variando solo il grado di diluizione.

Accanto al ciclo fisico dell'acqua in natura, occorre considerare il ciclo biologico. Le piante assorbono l'anidride carbonica dell'aria mediante l'apparato fogliare, estraggono dal terreno per capillarità l'acqua contenente gli elementi nutritivi e grazie sempre all'energia solare, sintetizzano la sostanza organica ed emettono ossigeno (fotosintesi clorofilliana).

Gli animali, al contrario, sono i consumatori (diretti o indiretti) della sostanza organica prodotta dalle piante secondo il processo di respirazione nel quale viene emessa anidride carbonica.

Il ciclo viene chiuso dai microrganismi aerobi del terreno e delle acque naturali, i quali trasformano i prodotti finali del metabolismo animale, ed i resti degli stessi animali e delle piante al termine della loro esistenza, in sostanze minerali, che tornano a far parte dell'ambiente.

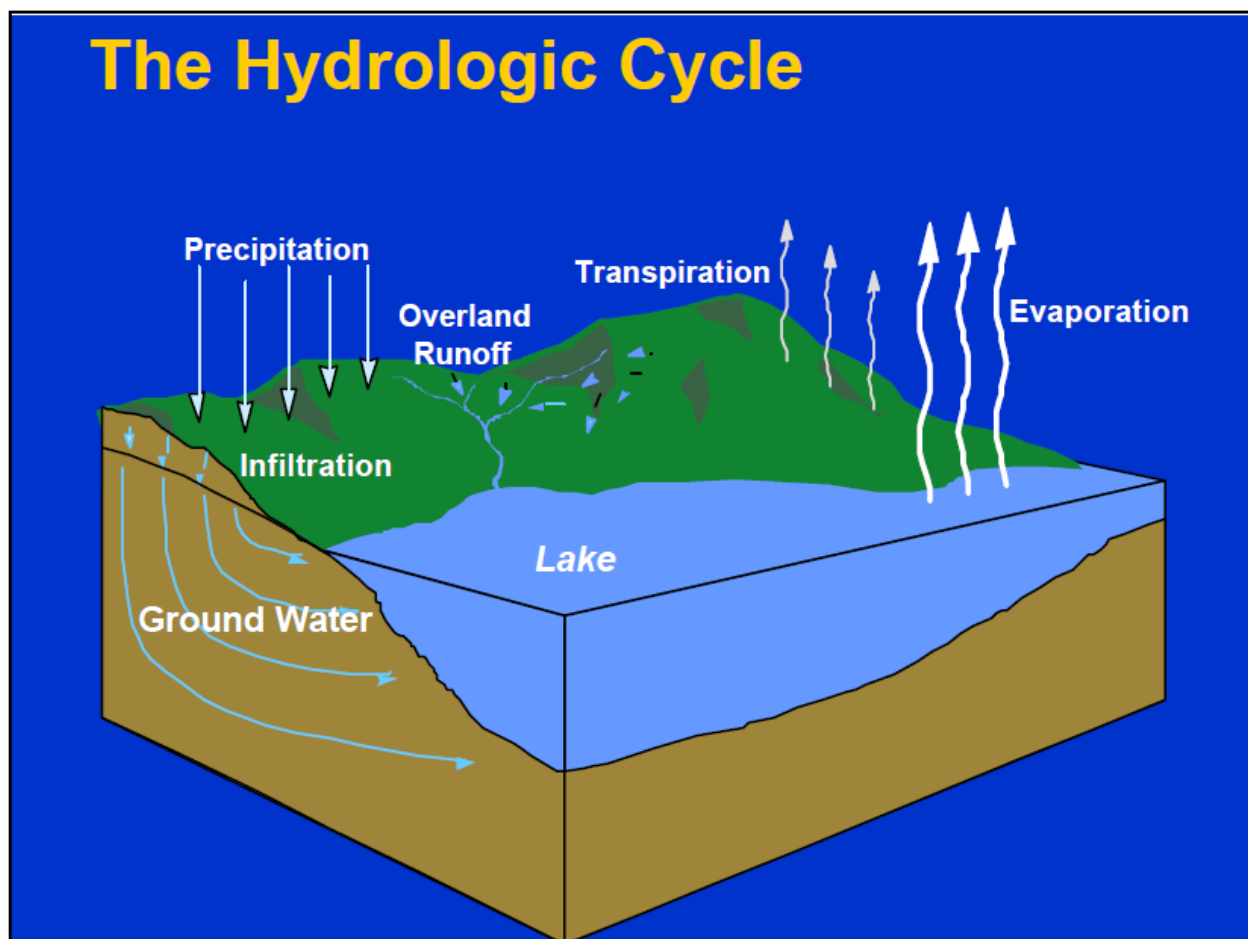
Questi cicli naturali vengono alterati, talvolta gravemente, dalla presenza dell'uomo e delle sue multiformi attività.

Tuttavia, poiché l'uomo vive di solito in grandi comunità agglomerate in breve spazio, uno dei problemi più assillanti è quello del trasporto e dello smaltimento dei suoi residui fisiologici; tale problema è stato risolto col mezzo di trasporto più semplice ed economico, ossia l'acqua; da qui nasce il primo tipo di inquinamento idrico: l'inquinamento di origine domestico.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 17 a 85

La necessità di evitare i terribili effetti delle carestie ha spinto l'uomo a dedicare sempre maggiori cure all'agricoltura, incrementando l'irrigazione artificiale, producendo fertilizzanti sintetici tratti dal suolo (fosfati) e dall'atmosfera (concimi azotati), proteggendo le colture con anticrittogamici, insetticidi, e diserbanti chimici, sviluppando e razionalizzando l'allevamento del bestiame. Dalle acque che lasciano i campi risultano così elevate concentrazioni di sostanze nocive che danno luogo all'inquinamento di origine agricolo.

Dopo l'avvento della Rivoluzione industriale, le fabbriche incominciarono a consumare enormi quantitativi d'acqua per le lavorazioni, i lavaggi, la produzione di vapore, il raffreddamento, ecc.; buona parte di quest'acqua è restituita all'ambiente assieme ai residui (disciolti o sospesi) delle attività lavorative. A ciò si deve la grande diffusione dell'inquinamento di origine industriale.



	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 18 a 85

3. Reagenti chimici (tipologia dei reagenti; rischi; schede tecniche).

Il processo di potabilizzazione viene condotto in strutture paragonabili a reattori chimici dove l'acqua grezza subisce, in sequenza, trattamenti chimici e chimico fisici finalizzati a ricondurre i parametri entro i valori definiti dalla normativa (D. Lgs. 18/23).

Questi trattamenti vengono effettuati con l'ausilio di reattivi ossidanti, flocculanti, correttori di pH, disinfettanti, e, coadiuvanti diversi, in sezioni individuate in pretrattamenti, preossidazione, chiari flocculazione, filtrazione e disinfezione.

In questa sezione faremo una rapida disamina dei reattivi impiegati, prendendo in esame le schede tecniche, la loro lettura ed interpretazione, i principali rischi connessi all'uso di questi reagenti.

Le macrocategorie nei quali individuiamo i reattivi chimico sono essenzialmente:

- *Reattivi ossidanti;*
- *Reattivi di coagulazione e flocculazione;*
- *Correttori di pH;*
- *Disinfettanti;*
- *Additivi diversi*

Alcuni reattivi possono avere utilizzi diversi in relazione al punto di immissione, la classificazione riportata tiene conto dell'uso specifico nella sezione di processo.

Un elenco, non esaustivo dei reattivi può essere considerato il seguente:

- *Ossidanti: Cloro, ipocloriti, Ozono (prodotto da aria secca o da ossigeno), permanganato (di sodio o di potassio), Biossido di cloro (prodotto da acido cloridrico e clorito, o da da acido solforico e una miscela di clorato di sodio e acqua ossigenata, ecc);*
- *Flocculanti: possono essere di origine minerale quali i Sali di alluminio e Ferro trivalenti, o di sintesi quali le poliammine;*
- *Correttori di pH; utilizzati sia nel processo di flocculazione che nella correzione delle caratteristiche aggressive e corrosive delle acque: soluzioni di sodio idrossido, Calcio idrossido, bicarbonato di sodio;*
- *Disinfettanti di processo: sono in pratica, con esclusione del permanganato, gli stessi reattivi utilizzati come ossidanti, con l'aggiunta delle radiazioni UV,*
- *Disinfettanti di copertura: possono essere utilizzati esclusivamente il Cloro e gli ipocloriti, il Biossido di Cloro e la Mono clorammina, prodotta con ammoniaca o Sali di ammonio (es Bicarbonato di ammonio) e ipoclorito di Sodio;*
- *Coadiuvanti di processo: rientrano in questo campo reattivi e/o "sostanze" con funzioni diverse quali: il carbone attivo in polvere e granulare, il cloruro ferroso, il biossido di Manganese (pirolusite), l'acqua ossigenata, la stessa calce ed il bicarbonato.*

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 19 a 85

L'uso di questi reagenti verrà analizzato nei moduli specifici, riportiamo in questo modulo alcune schede tecniche che evidenziano i seguenti aspetti:

Ogni reagente deve essere certificato in termini di titolo e di impurezze: il titolo, ossia la concentrazione di principio attivo deve essere noto per definire con correttezza il dosaggio, la concentrazione delle impurezze deve essere certa per conoscere quali inquinanti vengono immessi ed evitare di rendere l'acqua non idonea.

Ogni reagente costituisce un pericolo: deve essere conosciuta la reattività tipica del reagente ed il pericolo connesso alla sua manipolazione. Quali devono essere le procedure da seguire, sia per le protezioni personali che verso l'ambiente. Devono essere conosciute le procedure di emergenza da attuare in caso di perdita di prodotto.

L'esempio riportato è riferito alla soda caustica ed è limitato alle caratteristiche generali del prodotto ed alle concentrazioni limite delle impurezze.

SODA CAUSTICA IN SOLUZIONE		
PARAMETRI	VALORI	
Aspetto	Liquido limpido incolore, inodore, esente da sostanze in sospensione o depositate	
Densità a 15° C	(con titolo 25%)	(con titolo 50%)
	1.272 ÷ 1.283 kg/dm ³	1.45 ÷ 1.50 kg/dm ³
Titolo	(come NaOH effettivo)	(come NaOH effettivo)
	25 ± 0.5% p/p	50 ± 0.5% p/p
Cloruri (come NaCl)	max 1% m/m	
Carbonati (come Na ₂ CO ₃) riferita a NaOH 100%	0.4% p/p	
Arsenico (riferito a NaOH 100%)	10 mg/kg max	
Antimonio (riferito a NaOH 100%)	5 mg/kg max	
Cadmio (riferito a NaOH 100%)	5 mg/kg max	
Nichel (riferito a NaOH 100%)	10 mg/kg max	
Selenio (riferito a NaOH 100%)	5 mg/kg max	
Cromo (riferito a NaOH 100%)	10 mg/kg max	
Piombo (riferito a NaOH 100%)	20 mg/kg max	
Ferro (riferito a NaOH 100%)	15 mg/kg max	
Clorati (come Na ClO ₃)	0.1% p/p max	

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 20 a 85

SODA CAUSTICA IN SOLUZIONE	
PARAMETRI	VALORI
<i>riferiti a NaOH 100%</i>	
Mercurio (come Hg) <i>riferito a NaOH 100%</i>	1 mg/kg max
Stabilità	Prodotto stabile nel tempo e non formante precipitati o separazione di fasi
Idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi, CN	Assenti (non devono essere presenti nel processo produttivo)

Ogni reattivo avrà la sua scheda di sicurezza che deve riportare:

1 - IDENTIFICAZIONE DELLA SOSTANZA / PREPARATO E DELLA SOCIETA' / IMPRESA

Preparato

Nome Chimico	Sodio idrossido
Nomi commerciali e sinonimi	Sodio idrossido, soda caustica
Nomenclatura Chemical Abstract	

Utilizzi

Detergente caustico

Società

Tel. 0421-200455 (vedere fondo pagina)

Centro antiveleni

Ospedale Civile Pordenone 0434-3991

2 - COMPOSIZIONE / INFORMAZIONI SUGLI INGREDIENTI

Numero CAS	1310-73-2
Numero CE	215-185-5
Formula	NaOH
# Classificazione	C, R35,

Per il testo completo delle frasi R vedi capitolo 16

3 - IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI

Preparato classificato pericoloso dalla normativa vigente.

Rischi per la salute	Ad alte concentrazioni è corrosivo per occhi, mucose e pelle
Rischi per l'ambiente	Il prodotto scaricato nelle acque può provocare una forte variazione di pH con esiti negativi per gli organismi viventi
Pericoli fisici e chimici	Prodotto non infiammabile
Incendio ed esplosione	

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 21 a 85

4 - INTERVENTI DI PRONTO SOCCORSO

Inalazione	Spostare l'infortunato all'aria aperta - Chiamare un medico
Contatto con la pelle	Togliere gli indumenti contaminati - Lavare abbondantemente con acqua - In caso di dolore persistente o di arrossamento consultare urgentemente un medico - In caso di contatto esteso o con una soluzione calda, trasportare urgentemente in ospedale
Contatto con gli occhi	Lavare immediatamente con acqua corrente, a palpebre aperte, per almeno 10min.; quindi proteggere gli occhi con garza sterile RICORRERE A VISITA MEDICA
Ingestione	Non provocare assolutamente vomito. Far bere acqua, RICORRERE A VISITA MEDICA . Somministrare acqua e albume; non somministrare bicarbonato.

5 - MISURE ANTINCENDIO

Mezzi di estinzione consigliati	CO ₂ , polveri estinguenti, acqua a getto diffuso
Mezzi di estinzione da evitare	Nessuno
Pericoli derivati dai prodotti di combustione	L'inalazione dei prodotti di combustione può causare gravi danni alla salute
Misure di protezione in caso di intervento	Maschera antigas
Altre informazioni	Raffreddare con acqua i recipienti chiusi posti in prossimità di un incendio

6 - PROVVEDIMENTI IN CASO DI DISPERSIONE ACCIDENTALE

Metodi di raccolta e pulizia	Raccogliere meccanicamente in recipienti adatti - Lavare i residui con molta acqua
Protezioni individuali	Provvedere ad un'adeguata ventilazione – non respirare i vapori. Indossare adatti indumenti di protezione
Protezioni per l'ambiente	Contenere le perdite con sabbia o terra. Impedire l'immissione del prodotto nella rete fognaria o in canalizzazioni, se succedesse, avvisare le autorità competenti.

7 - MANIPOLAZIONE ED IMMAGAZZINAMENTO

Manipolazione	Evitare urti e manipolazioni improprie delle confezioni che possono provocare fuoriuscite del prodotto. Evitare la formazione di aerosol, evitare il contatto con la pelle
Stoccaggio	Stoccare in contenitori ben chiusi in luogo fresco, asciutto e ventilato - Evitare la formazione di polveri

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 22 a 85

8 - PROTEZIONE PERSONALE / CONTROLLO DELL' ESPOSIZIONE

Protezione respiratoria	Non necessaria
Protezione della pelle	Grembiule e stivali di materiale plastico
Protezione delle mani	Guanti di sicurezza
Protezione dagli occhi	Occhiali protettivi o visiera - Non tenere lenti a contatto
Limiti di esposizione	TLV -TWA: 2 mg/m ³ "Ceiling" (assorbimento cutaneo)

9 - PROPRIETA' FISICHE E CHIMICHE

Aspetto	stato fisico	Polvere granulare
	colore	Bianco
	odore	Inodore
Punto di fusione		N.A.
Punto di ebollizione		N.A.
Densità in mucchio		N.A.
Solubilità in acqua		Molto solubile in acqua fredda
Punto di infiammabilità		Non infiammabile
Limiti di infiammabilità (vol % in aria)		
Temperatura di autoaccensione		N.A.
pH		N.A.
Coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua		

10 - STABILITA' E REATTIVITA'

Condizioni da evitare	Stabile in condizioni normali di temperatura e pressione
Materie da evitare	Ha violente reazioni esotermiche con acqua, acidi, sostanze alogenate, molti metalli e miscele di alcoli
Prodotti di decomposizione pericolosi	Reagisce con alluminio, zinco, stagno, piombo e rame sviluppando idrogeno altamente infiammabile

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 23 a 85

11 - INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

Vie di penetrazione	Inalazione si Ingestione si Contatto si
Tossicità acuta	LDLo (orale, coniglio): 500 mg/kg LD ₅₀ (intraperitoneo, topo): 40 mg/kg
Conseguenze da inalazione	Irritazione delle prime vie respiratorie - In caso di esposizioni ripetute e prolungate, emorragia nasale ed ulcerazioni
Conseguenze da ingestione	Forte corrosione - Nausea - Vomito - Diarrea - Forti dolori - Rischio di edema della faringe con senso di soffocamento - Rischio di perforazione del tratto gastrointestinale e collasso cardiocircolatorio
Effetto locale sulla pelle	Irritazione della pelle - Arrossamento - Il contatto prolungato e ripetuto può provocare ulcerazioni e dermatiti
Effetto locale sugli occhi	Irritazione intensa, lacrimazione, gonfiore delle palpebre - Rischio di ustioni - Rischio di perdita della vista
Altre informazioni	Si sono verificati decessi in adulti che hanno ingerito meno di 10 g in totale di NaOH

12 - INFORMAZIONI ECOLOGICHE

Utilizzare secondo le buone pratiche di lavoro evitando di disperdere il prodotto nell'ambiente.

13 - OSSERVAZIONI SULLO SMALTIMENTO

Prodotto	Neutralizzare portando il pH tra 6 e 9 e procedere allo smaltimento in fogna
Imballi contaminati	Vuotare al meglio - Smaltire in accordo con il materiale di costituzione

14 - INFORMAZIONI SUL TRASPORTO

ADR-numero ONU	1823
ADR-classe	8,II
ADR.label	8
IMDG-technical name	idrossido di sale solido

Trasporto Marittimo

Classe IMO	8
IMDG code	1823
UN nr	1823
Imballo	II
EMS	F-A, S-B
Etichetta	8 + UN1823

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 24 a 85

15 - INFORMAZIONI SULLA NORMATIVA

# Classificazione	<input type="checkbox"/>	Di legge
	<input checked="" type="checkbox"/>	Provvisoria
	<input type="checkbox"/>	Non richiesta
	C	R35

16 - ALTRE INFORMAZIONI

Simbolo di pericolo	C	Corrosivo
# Frasi di rischio	R 35	Provoca gravi ustioni
Consigli di prudenza	S 2	Conservare fuori dalla portata dei bambini
	S 26	In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare in medico
	S 45	In caso di incidente o di malessere consultare immediatamente il medico(se possibile mostrargli l'etichetta)
	S36/37/39	Usare indumenti protettivi e guanti adatti a proteggersi gli occhi/la faccia

Il formato della presente Scheda di Sicurezza è conforme alla Direttiva 2001/58/CE

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 25 a 85

4. Misura dei dosaggi (concetti su portate, volumi, attrezzature).

I reattivi chimici usati nel processo devono essere utilizzati avendo ben presente le conseguenze che un uso scorretto può comportare. L'impiego di reagenti che immettono nell'acqua definiti composti chimici che interagiscono fra loro e le sostanze contenute nell'acqua deve essere effettuato secondo regole definite e procedure certe.

L'impostazione del dosaggio deriva sempre da una valutazione preliminare basata su prove di laboratorio, ed i cui risultati devono essere accertati con la verifica di indici definiti.

Misurare il dosaggio significa avere presente alcuni concetti fondamentali sulle misure che rappresentiamo di seguito. In sostanza quello che dobbiamo avere ben presente sono le quantità assolute e relative, ossia stoccaggi, quantità ferme, definite e transitorie, rapporto di quantità nel tempo.

Nell'impostare il processo di trattamento, e quindi nella definizione del dosaggio dei reagenti deve essere ben presente che la prima misura da effettuare è relativa a quanta acqua stiamo trattando. La misura deve essere rilevata ed espressa sia come litri al secondo (l/s) che in metri cubi ad ora (mc/h).

La prima forma di espressione permette di valutare le dimensioni del processo in modo intuitivo, la seconda è fondamentale per relazionare i dosaggi al processo. La conversione fra le misure è data dalla seguente espressione:

$$1 \text{ l/s} = 3,6 \text{ mc/h}$$

I dosaggi dei reattivi vengono espressi normalmente come grammi per metro cubo di acqua trattata, e misurati come centimetri cubi al minuto.

Occorre conoscere quindi, per ciascun reattivo il titolo del principio attivo, espresso come grammi per chilogrammo di prodotto (g/Kg) e la densità, per convertire la misura volumetrica (cc/m') in ponderale (g/m').

Esempio:

Misurata la portata tramite la lettura dello strumento, se presente in linea (es, flussimetro), o tramite un cilindro graduato ed un cronometro, si moltiplica il volume per la densità. Prendendo per esempio la soda caustica la cui densità è 1,28 (g/cc – Kg/l), ed il titolo è del 25% p/p, ossia 250 g/Kg, se abbiamo misurato una portata di dosaggio di 100 cc/m', il nostro dosaggio di prodotto sarà, riferito ad una portata di esempio di 100 l/s:

$$100 \text{ cc} \times 1,28 \text{ g/cc} = 128 \text{ g}$$

$$128 \text{ g/m} \times 60 \text{ m'} = 7.680 \text{ g/h di soluzione commerciale}$$

$$7.680 \times 25 : 100 = 1.920 \text{ g di prodotto puro}$$

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 26 a 85

$$100 \text{ l/s} \times 3,6 = 360 \text{ mc/h}$$

$$7.680 \text{ g/h} : 360 \text{ mc/h} = 21,3 \text{ g/mc di prodotto commerciale}$$

$$21,3 \text{ g/mc} \times 25 : 100 = 5,32 \text{ g/mc di prodotto puro.}$$

Questa procedura è sempre valida per tutti i reattivi in soluzione o in polvere. Per la misura dei dosaggi è quindi necessario disporre di:

- 1) Cilindro graduato
- 2) Cronometro
- 3) Eventuale misuratore di portata (flussimetro o simile)
- 4) Titolo del reattivo
- 5) Densità apparente del reattivo
- 6) Portata dell'acqua in trattamento

5. Generalità sui controlli e principi di chimica (parametri da controllare e valutazione dei risultati, confronto con i valori normativi).

L'acqua da trattare e l'acqua potabilizzata devono essere analizzate per accertare quali sono i parametri da correggere, e se il trattamento ha raggiunto lo scopo prefissato. I controlli sono inoltre necessari per accertare se il processo chimico attivato con il dosaggio dei reattivi procede secondo le previsioni. Per far questo è necessario controllare alcuni indici per mezzo di strumenti e reazioni chimiche che presuppongono una conoscenza di base della chimica, delle reazioni chimiche e della strumentazione in uso presso gli impianti.

In questa sezione ci soffermiamo su alcuni di questi concetti, rimandando a successive lezioni l'approfondimento di alcuni aspetti e la messa in pratica degli stessi.

I controlli: devono essere efficaci e tener conto dello scopo. Pochi e mirati controlli sono più efficaci di una sequela di controlli fine a sé stessa. La programmazione dei controlli deve tener conto della variabilità del parametro, se questo è strettamente dipendente dal dosaggio del reattivo, del tempo di latenza dell'impianto. Programmare un controllo vuol dire avere consapevolezza dei fenomeni in atto, delle caratteristiche delle acque grezze, dei risultati attesi.

Misura dei dosaggi: è un argomento accennato precedentemente e che verrà trattato in modo esaustivo, sia dal punto di vista teorico che pratico in diversi moduli.

La misura del dosaggio dei reagenti, e quindi la certezza di come stiamo impostando il processo, è fondamentale per due motivi. Il primo è legato alla esigenza di predire le reazioni chimiche che stiamo impostando, e quindi valutare eventuali fenomeni e correggerli, il secondo è legato ai costi, in quanto dosaggi errati portano a scostamenti dai risultati attesi con conseguenti azioni correttive sicuramente costose e non giustificate.

Valutazione dei risultati: le misure dei parametri, con le metodologie descritte in un modulo specifico, devono essere valutate in termini di scostamento dai valori imposti dal Piano di Ge-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 27 a 85

stione dell'impianto. Ogni impianto, con la sua acqua, in funzione delle caratteristiche delle acque grezze deve avere ben definito il cosiddetto "target" di lavoro. Le misure dei parametri di processo che elenchiamo sommariamente di seguito, devono accertare l'andamento e lo scostamento del valore da quello obiettivo, ed impostare le correzioni del caso.

pH: soggetto a variazioni naturali e strettamente dipendente dai dosaggi dei rettivi utilizzati nel processo. La regolazione è fondamentale per il corretto andamento della coagulazione;

torbidità: oltre ad essere un parametro normato, è un indice per la verifica dell'andamento della chiari flocculazione;

metalli: sono normati in modo restrittivo, alcuni di questi sono contenuti nelle formulazioni dei flocculanti e di alcuni ossidanti; pertanto, la rilevazione in processo è fondamentale per l'accertamento del corretto settaggio del processo;

ammoniaca: oltre ad essere un inquinante naturale, è usata come reattivo di disinfezione, il cui dosaggio e controllo deve essere attentamente verificato per evitare problemi nella rete di distribuzione;

contenuto organico: è un parametro normato e valutato indirettamente; la verifica è necessaria per accertare il corretto andamento della chiari flocculazione;

disinfettante residuo: a prescindere dal disinfettante utilizzato l'accertamento è necessario per verificare da un lato il mantenimento di valori che non devono produrre inconvenienti organolettici, innescare reazioni secondarie, essere fonte di costi aggiuntivi.

Nell'ambito della presentazione verranno accennate le principali reazioni chimiche in gioco nel processo di potabilizzazione, con riferimento a quelle volute ed a quelle non volute provocate da errati dosaggi.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 28 a 85

Capitolo III. Il campionamento.

1. Generalità.

Il campionamento è la procedura mediante la quale una frazione di una determinata sostanza, materiale o prodotto è prelevata per fornire un campione rappresentativo dell'oggetto del controllo nella sua totalità, o per l'esecuzione di prove o tarature. La corrente normativa in materia di controlli sulle acque destinate al consumo umano stabilisce i criteri per individuare, nell'ambito dei controlli interni ed esterni relativi ad una determinata zona di approvvigionamento, un piano di campionamento adeguato alle finalità dei controlli; sono indicate, tra l'altro, le frequenze minime di campionamento, le strategie da seguire per l'individuazione dei punti di controllo, le caratteristiche dei punti di prelievo.

Rimandando pertanto alle disposizioni della normativa vigente per gli aspetti inerenti alla pianificazione dei campionamenti, è da rilevare che, nell'ambito delle operazioni a monte della procedura analitica, le procedure di prelievo e conservazione dei campioni possono condizionare significativamente la qualità del dato e compromettere, in taluni casi, il giudizio di idoneità sulle acque oggetto dei controlli.

Obiettivo della presente procedura è definire i requisiti generali in merito al prelievo e alla conservazione dei campioni da analizzare al fine di evitarne il deterioramento, l'alterazione e la contaminazione.

In particolare, in funzione delle finalità del controllo, della natura del campione prelevato, degli analiti oggetto di indagine, delle circostanze ambientali e delle risorse disponibili, deve essere assicurato che:

- il campione sia prelevato in maniera tale che mantenga inalterate le proprie caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche fino al momento delle analisi;
- il campione sia conservato in modo tale da evitare modificazioni dei suoi componenti e delle caratteristiche da valutare.

2. Requisiti generali.

La presente procedura ha per oggetto le disposizioni generali sul prelievo e la conservazione dei campioni di acque per il controllo del processo.

Ad integrazione delle indicazioni contenute nella procedura, devono essere considerate eventuali informazioni di specifico dettaglio contenute all'interno dei singoli metodi analitici.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 29 a 85

3. Dispositivi e materiali

3.1. Rubinetti di prelievo.

Il prelievo di campioni dovrebbe essere realizzato attraverso una linea e rubinetto dedicato. La linea di campionamento dovrebbe avere i seguenti requisiti:

- lunghezza ridotta;
- connessione diretta al flusso principale senza giunzioni che potrebbero causare volumi morti e stagnazioni;
- materiali adeguati al contatto con acque destinate al consumo umano;
- diametro adeguato alle dimensioni dei contenitori utilizzati per il campionamento;
- facilità di accesso e spazi adeguati per consentire le operazioni di prelievo;
- resistenza alle operazioni di pulizia e disinfezione e protezione da atti di vandalismo e contaminazione.

3.2. Contenitori.

I contenitori utilizzati per il prelievo e la conservazione dei campioni devono rispondere a requisiti generali di robustezza e idoneità alle condizioni di conservazione e a requisiti specifici che riguardano l'inerzia dei materiali costituenti il contenitore al fine di:

- non cedere od adsorbire sostanze, che alterino la composizione del campione o le proprietà degli analiti;
- essere resistenti ai vari costituenti presenti nel campione;
- garantire la perfetta tenuta dei gas disciolti e dei composti volatili se oggetto di determinazioni.

In funzione della natura dell'analita, della tipologia di analisi e della tecnica analitica adottata si dovrà eseguire il prelievo utilizzando i contenitori di materiale adeguato, che saranno stati precedentemente sottoposti a pulizia ordinaria e/o seguendo, ove indicato, procedure specifiche richieste dal metodo analitico.

I materiali più usati per la costruzione dei contenitori utilizzabili per i prelievi di cui alla presente procedura sono il vetro e la plastica.

Contenitori in vetro.

Possono essere usati nella maggior parte dei casi, salvo espresso divieto riportato dal metodo analitico allo scopo di evitare falsi positivi. Rappresentano i contenitori di elezione per i campioni da sottoporre ad analisi di parametri organici.

Si differenziano per la composizione e per la resistenza agli agenti fisici e chimici e tra questi i più indicati sono quelli in vetro *Pyrex* (borosilicato) o equivalente e quelli in *Vycor* (ad alto contenuto di silicio) di qualità superiore. Sono di vetro chiaro o di vetro scuro, con tappo di plasti-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 30 a 85

ca a vite, munito di guarnizione in materiale non interferente nella successiva analisi, o in vetro smerigliato.

Contenitori in plastica.

Si possono impiegare quando non sia richiesta una particolare impermeabilità ai gas o nel caso in cui non vi siano interferenze dovute agli additivi impiegati nella produzione.

Presentano il vantaggio di essere leggeri e resistenti all'urto, agli agenti chimici e alle escursioni termiche e, nella maggior parte dei casi, hanno costi competitivi rispetto ai recipienti in vetro.

Si differenziano per i diversi formulati del monomero di partenza e, nell'ordine di maggior utilizzo, comprendono:

- *contenitori in polietilene;*
- *contenitori in policarbonato, particolarmente utilizzati per l'analisi dei metalli pesanti;*
- *contenitori in polimetilpentene (TPX);*
- *contenitori in politetrafluoroetilene (PTFE) o Teflon.*

I contenitori in polietilene e il TPX vanno impiegati quando è necessario determinare concentrazioni dell'ordine di 10-9 parti (m/m o m/v). I contenitori in PTFE sono, tra i contenitori in plastica, i soli utilizzabili per l'analisi di composti organici.

3.3. Prelievo. Punti di prelievo.

Nell'impianto i punti di prelievo devono essere individuati tenendo presente l'influenza dei punti di dosaggio, la significatività del punto per valutare le caratteristiche dell'acqua all'ingresso ed all'uscita della sezione di processo, eventuali alterazioni legate all'immissione di portate di ricircolo

3.4. Acque di rete: immissione in rete, punto di consegna e utenza.

Nel caso in cui le acque siano fornite mediante una rete di distribuzione, sulla base della struttura del sistema idrico e valutazione del rischio effettuata per l'individuazione dei siti di prelievo (3.1.1) i campioni andranno prelevati:

a) nel punto di immissione in rete: tenendo conto dell'esistenza di impianti di trattamento e della struttura della rete i punti di prelievo possono essere individuati come segue:

- per acque immesse direttamente in rete senza trattamenti il punto di prelievo va individuato immediatamente dopo l'opera di presa;
- per acque trattate il punto di prelievo va individuato all'uscita del potabilizzatore;
- per acque miscelate può essere previsto il prelievo delle acque prima della miscelazione e deve essere individuato un punto di prelievo in rete a valle della miscelazione;

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 31 a 85

– per acque provenienti da serbatoi, invasi o pozzi piezometrici un punto di prelievo deve essere previsto a valle dell’impianto di accumulo (immissione in rete);

3.5. Procedura di prelievo.

Nelle more di un’armonizzazione delle modalità di prelevamento a livello europeo, la procedura riportata nel presente paragrafo si basa sull’esperienza di ricerca e controllo ad oggi maturata in ambito nazionale.

Le seguenti istruzioni operative sono da integrare con eventuali modalità di prelievo specifiche per i diversi parametri, riportate nei singoli metodi.

3.6. Fasi preliminari.

Nelle fasi antecedenti il prelievo predisporre tutti i materiali e le eventuali apparecchiature indispensabili per le operazioni di prelievo. Utile può essere a tal fine la predisposizione di una *check-list* e la programmazione di eventuali contatti e autorizzazioni di accesso.

3.7. Prelievo.

Per il prelievo raccogliere un volume di campione idoneo allo scopo riempiendo il/i contenitore/i di idoneo volume e materiale, precedentemente avvinato, avendo cura di evitare il gorgogliamento nella fase di raccolta e, salvo diverse indicazioni, riempiendo per intero il/i contenitore/i. Il prelievo per immersione dei contenitori è da evitare ove possibile e, se effettuato, deve essere comunque garantito un trattamento dei contenitori volto ad assicurare l’assenza di qualsiasi contaminazione delle acque.

3.8. Operazioni immediatamente successive.

Appena ultimate le operazioni di prelievo:

- 1)appare/sigillare il/i contenitore/i e provvedere alla sua identificazione;
- 2) riporre il campione secondo le idonee modalità di conservazione.

3.9. Altri prelievi.

Operazioni di prelievo multiple per parametri chimici presso lo stesso sito vanno condotte adottando le stesse modalità descritte in precedenza.

L’eventuale prelievo per l’analisi microbiologica può essere condotto, salvo diverse indicazioni, presso un altro sito di prelievo (ad esempio diverso rubinetto della stessa struttura) o, se nello stesso punto di prelievo di quello per l’analisi chimica, successivamente al prelievo dei campioni per l’analisi chimica.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 32 a 85

3.10. Volume di prelievo.

Prelevare volumi di campione adeguati alla tipologia dei parametri da determinare, alle tecniche e alle strumentazioni analitiche utilizzate.

Come indicazioni generali non vincolanti:

- 1) un volume di campione pari a 2,0 L è di norma sufficiente per tutte quelle determinazioni che ricadono nell'ambito delle analisi inorganiche;
- 2) per quanto attiene le analisi organiche e radiologiche si rimanda a quanto previsto dagli specifici metodi analitici di riferimento;
- 3) per le analisi degli elementi da eseguirsi in AA, ICP-EOS e MS può essere sufficiente prelevare un volume di campione pari a 250 mL.

Valutare l'opportunità di prelevare eventuali campioni per la replica delle determinazioni e/o eventuali indagini aggiuntive.

3.11. Ripartizione in aliquote.

Nel caso in cui un campione originalmente prelevato sia da suddividere in aliquote per eseguire differenti determinazioni analitiche, effettuare le operazioni di ripartizione prima di qualsiasi trattamento del campione e adottare tutte le misure adeguate a garantire che:

- 1) il volume di ciascuna aliquota sia adeguato all'esecuzione della/e prova/e cui è destinato;
- 2) sia evitata qualsiasi contaminazione del materiale di prova nella fase di ripartizione;
- 3) sia garantita la rintracciabilità di ogni singola aliquota e sia documentata l'operazione di suddivisione in aliquote.

3.12. Identificazione dei campioni.

Ogni campione deve riportare un'etichetta identificativa indelebile che lo renda univocamente identificabile, solidamente fissata al contenitore.

La codifica per ogni campione deve garantire una piena rintracciabilità e consentire agevolmente di risalire al verbale di prelievo associato.

Nel verbale di prelievo devono essere riportate almeno le seguenti informazioni: numero di identificazione, nome dell'esecutore del prelievo, data e ora del prelievo, ubicazione (e nome) del luogo del prelievo, tipologia del prelievo e metodo di prelievo, natura e costituzione del campione. Nel verbale deve essere anche riportata ogni indicazione relativa a campioni contenenti materiali anomali con descrizione dell'anomalia osservata; i campioni anomali devono essere chiaramente contrassegnati. Devono infine essere registrati sul verbale o su documenti ad esso annessi, o comunque facilmente rintracciabili, i risultati delle determinazioni *in situ* effettuate contestualmente al prelievo.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 33 a 85

3.13. Conservazione dei campioni.

L'adozione di adeguate tecniche di conservazione consente di ritardare o attenuare significativamente i processi chimici e biologici che inevitabilmente continuano sul campione dopo il prelievo e potrebbero modificare la natura del campione stesso e/o le risultanze analitiche sul parametro oggetto di indagine.

I metodi di conservazione sono infatti generalmente rivolti a:

- 1) evitare contaminazioni del campione;
- 2) rallentare l'azione di agenti biologici;
- 3) rallentare l'idrolisi di composti liberi e complessi;
- 4) ridurre la volatilità di sostanze disciolte;
- 5) ridurre gli effetti di adsorbimento.

Modalità di conservazione specifiche per i diversi parametri possono essere riportate nei singoli metodi.

3.14. Periodo di conservazione e tempi di analisi.

Tra il prelievo e l'analisi del campione deve intercorrere il minor tempo possibile.

La Tabella 1 riporta, a titolo indicativo, il periodo di conservazione per il quale è stata verificata una sostanziale stabilità dell'analita, nelle modalità di conservazione adottate; estensioni dei periodi indicati così come differenti modalità di conservazione possono essere adottate previa adeguata verifica della stabilità del campione e dell'analita. Le analisi di alcuni costituenti e dei parametri fisici vanno condotte rapidamente, direttamente in campo.

3.15. Trasporto e conservazione.

Il trasporto dei campioni deve avvenire in ambiente buio e refrigerato, generalmente mediante utilizzo di borse termiche o altri contenitori termoisolanti equipaggiati con piastre eutettiche. Deve essere evitato il congelamento del campione. In laboratorio i campioni vanno conservati ad una temperatura di refrigerazione compresa nell'intervallo tra 1 °C e 10 °C, salvo specifiche indicazioni riportate nei singoli metodi.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 34 a 85

Bibliografia

APAT/IRSA-CNR.

Metodi Analitici per le Acque. 29/2003, 1030

Metodi di campionamento. Roma: APAT/IRSA-CNR; 2003.

Fuiano G, Alloatti S, Bolasco P, Canavese C, Cappelli G, Pedrini L, Pizzarelli F, Pontoriero G, Santoro A, Anastasio P, Teatini U.

Linee Guida su acque e soluzioni per dialisi. Giornale Italiano di Nefrologia 2005; 22 (3): 246-273. Rapporti ISTISAN 07/3115

ISO 5667-3. Qualità dell'acqua - Campionamento - Parte 3

Guida per la conservazione e il maneggiamento di campioni d'acqua. UNI EN ISO 5667-3 2018

Italia. DL.vo 23 febbraio 2023, n. 18.

Attuazione della direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano..

UNI CEI EN ISO/IEC 17025.2018

Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura.

UNI CEI EN ISO 5667-1: 2022

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 35 a 85

Capitolo IV: Controllo di qualità ISS.PGA.903.REV00.

1. Generalità.

La normativa corrente in materia di qualità delle acque destinate al consumo umano impone al gestore del servizio idrico integrato l'obbligo di avvalersi di laboratori di analisi interni o, tramite stipula di apposita convenzione, di laboratori appartenenti ad altri gestori di servizi idrici.

Nell'ambito delle attività di un laboratorio, lo scopo del "controllo di qualità" è, in linea generale, quello di documentare la costanza nel tempo delle prestazioni di un laboratorio nell'applicazione di un determinato metodo. Attuato su scala sistematica all'"interno" del laboratorio, il "controllo di qualità" comprende le procedure adottate al fine di intercettare un qualunque evento che pregiudichi l'accuratezza (esattezza e precisione) del metodo analitico correntemente utilizzato, rispetto a ciascun analita d'interesse; il controllo di qualità "esterno", d'altra parte, si concretizza principalmente mediante la partecipazione del laboratorio a studi collaborativi in cui si confrontano le prestazioni di laboratori diversi.

L'adozione di procedure di controllo di qualità consente pertanto di monitorare i risultati prodotti nell'attività analitica del laboratorio, garantendo che essi siano sotto controllo statistico e quindi affidabili nel tempo.

La presente procedura fornisce elementi utili per il controllo di qualità che possono essere applicati da parte dei laboratori, ove lo ritengano opportuno, per ampliare gli elementi di controllo qualità contenute nei singoli metodi.

2. Campioni di controllo qualità.

Ai fini del controllo di qualità del metodo devono essere inseriti in ogni ciclo analitico "campioni di controllo qualità" omogenei, stabili per un tempo determinato. Sono di seguito riportate alcune tipologie di campioni utili ai fini del controllo di qualità.

2.1. Bianchi reagenti.

Si tratta di campioni di acqua "reagente" sottoposti all'intero processo analitico (a partire dall'estrazione) nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

2.2. Bianchi campione.

Sono campioni costituiti da una matrice analoga a quella costituente i campioni oggetto di analisi e in cui l'analita è non rivelabile nelle condizioni sperimentali del metodo.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 36 a 85

2.3. Campioni di controllo a concentrazione nota di analita.

Sono rappresentati da una matrice analoga a quella oggetto di analisi, in cui è contenuto l'analita in concentrazione nota. Possono comprendere, in particolare, i seguenti materiali.

2.3.1. Materiale di riferimento.

Rappresentato da una matrice del tutto analoga alla matrice oggetto di analisi, in cui l'analita è presente in concentrazione omogenea, stabile e ben definita; può anche essere definito come "sostanza di riferimento. I materiali di riferimento sono generalmente resi disponibili da parte di enti specializzati. Questi ultimi possono anche provvedere alla diffusione di "materiali di riferimento certificati" per i quali una o più proprietà sono certificate mediante una procedura che ne definisce la riferibilità; il valore certificato è accompagnato da un'incertezza con un determinato livello di fiducia.

2.3.2. Matrice addizionata (o campione addizionato o arricchito o fortificato).

Si tratta di un bianco campione al quale viene addizionato all'interno del laboratorio l'analita di interesse in concentrazione nota, generalmente prossima al valore di parametro. Il ricorso alla matrice addizionata si giustifica nel caso di difficoltà di reperimento o di esiguità dei quantitativi del "materiale dei riferimento".

2.3.3. Campioni di laboratorio a concentrazione nota di analita.

Si tratta di campioni rappresentativi dei campioni oggetto di analisi, conservati da precedenti analisi contenenti l'analita in concentrazione nota dalle analisi effettuate in laboratorio.

2.4. Acqua distillata e/o deionizzata.

L'acqua distillata o deionizzata è impiegata per le diluizioni, per preparare le soluzioni dei reattivi, per il risciacquo della vetreria.

La purezza dell'acqua può essere definita da indici diversi in relazione al metodo impiegato; il più comune fa riferimento alla resistenza specifica che, per un'acqua di adeguata purezza, non deve essere inferiore a 500.000 ohms. Sulla base di tale parametro è stata anche definita tentativamente una scala di purezza (Tab. 1).

L'acqua distillata ordinaria normalmente non è pura; essa contiene gas disciolti, sostanze organiche volatili distillate con l'acqua e sostanze non volatili trascinate dal vapore sotto forma di "spray" durante la distillazione. La concentrazione di tutte queste impurezze è generalmente molto bassa, tanto che l'acqua distillata viene impiegata per molte analisi senza ulteriore purificazione.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 37 a 85

Lo stato di purezza dell'acqua può anche essere compromesso da contaminanti provenienti dai distillatori, dalle tubazioni, dai rubinetti e dai contenitori, che, se di materiale non idoneo, possono cedere contaminanti diversi a seconda della loro natura.

Come si è detto sopra un elemento che può determinare in misura notevole il grado di purezza dell'acqua distillata è il materiale del quale è costituito il distillatore, che, generalmente, può essere o metallico o di vetro. Si ricorre di solito al metallo per distillare grossi quantitativi di acqua ed al vetro quando si desidera ottenere acqua distillata di più elevato grado di purezza. Nel caso di distillatori metallici (rame, ottone, bronzo) l'acqua prodotta può contenere fino a 9 µg/L di Zn, 26 µg/L di Pb e 11 µg/L di Cu; valori molto più bassi si ottengono nel caso di distillatori di vetro (rispettivamente <1 µg/L, <2 µg/L e <5 µg/L).

Tutti i distillatori richiedono periodici interventi di pulizia, la cui frequenza è da correlare direttamente alla durezza dell'acqua di alimentazione. Nei casi di acqua molto dura può risultare vantaggioso addolcire l'acqua, prima di introdurla nel distillatore, mediante resina scambiatrice cationica che può poi essere rigenerata. Può anche essere utile, prima della distillazione, un passaggio dell'acqua di alimentazione su carbone per eliminare il materiale organico presente. Il passaggio del distillato su colonne a letto misto può essere necessario nel caso in cui si desideri acqua a basso contenuto ionico. In commercio sono disponibili sistemi di purificazione aggiuntivi già pronti da adattare all'uscita del contenitore dell'acqua distillata. In questi sistemi, basati sull'impiego di resina scambiatrice di ioni, le colonne vanno periodicamente sostituite e rigenerate in laboratorio o inviate alla casa costruttrice per la rigenerazione.

Estremamente pura	0,055 <0,0001
Ultrapura	0,1 0,01-0,02
Molto pura	1 0,2-0,5
Pura	10 2-5

Qualità dell'acqua Conduttività massima

I	60 0,06 0,01
II	60 1,0 0,1
III	10 1,0 1,0
IV	10 5,0 2,0

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 38 a 85

Tali sistemi sono anche dotati, sia in entrata che in uscita, di conduttimetri incorporati che forniscono indicazioni circa il fattore di guadagno in purezza dell'acqua distillata.

Per quanto concerne le tubazioni i materiali più idonei per la loro realizzazione sono stagno, ottone stagnato, acciaio inossidabile, plastica e vetro. Lo stagno è il migliore ma è anche assai costoso, per cui un accettabile compromesso è rappresentato da materiale plastico o da vetro con guarnizioni in teflon.

Quando non è disponibile un sistema di distribuzione automatico a circuito, il trasporto dell'acqua distillata deve essere effettuato in contenitori di vetro o di polietilene, in genere del volume di 20 litri. Il contenitore di vetro deve essere del tipo esente da borosilicato, per prevenire il rilascio di materiale solubile; i contenitori di polietilene presentano lo svantaggio di rilasciare nel tempo i plastificanti organici incorporati, il che può creare problemi nel caso di analisi di sostanze organiche a livello di tracce. Se si dispone di un sistema di distribuzione è opportuno che la parte immersa nel contenitore sia costituita da vetro (meglio che da gomma) e la parte esterna, ai fini di una maggiore flessibilità, da gomma o meglio da resina vinilica. È opportuno in ogni caso prevedere sistemi protettivi antipolvere. L'acqua distillata comune è generalmente idonea alla maggior parte delle analisi; in alcuni casi però è necessario ricorrere ad una bi- o tri-distillazione eventualmente in presenza di permanganato alcalino per ridurre al minimo la presenza di materiale organico. Nel caso di determinazioni di sostanze organiche a livello di tracce, mediante metodi di distribuzione fra fasi (in particolare estrazione con solventi e cromatografia), è opportuno pre estrarre l'acqua con il solvente che verrà impiegato per l'analisi. Esigenze particolari possono richiedere acqua "assolutamente" esente da ammoniaca, da anidride carbonica o da ioni in genere. Per la rimozione di tali impurezze, nel primo caso si dibatte l'acqua con uno scambiatore cationico forte, nel secondo si ricorre all'ebollizione per 15 minuti o allo spostamento mediante vigorosa aerazione con una corrente di gas inerte (azoto in genere), nel terzo si passa l'acqua su scambiatore a letto misto (acido forte + base forte) che consente di arrivare a concentrazioni ioniche massime di 0,1 g/L (conduttività 0,06 $\mu\text{S/cm}$).

2.5. Strumentazione.

Il continuo rinnovamento legato allo sviluppo dell'elettronica e dell'informatica porta alla produzione di apparecchiature sempre meno ingombranti, più versatili ed automatiche. Di fatto si può senz'altro affermare che la qualità media della strumentazione nei laboratori analitici è in continuo progresso: molto più lenta è l'evoluzione nel tipo di apparecchiature ritenute indispensabili.

I principali strumenti di base dei laboratori di analisi delle acque possono essere individuati in: bilancia, potenziometro (pH metro), elettrodi iono-selettivi, conduttimetro, stufa, muffola, analizzatore per il carbonio, spettrofotometro (visibile, UV, IR) e assorbimento atomico, cromato-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 39 a 85

grafo (cromatografo liquido, gascromatografo, cromatografo ionico). Come si vede soltanto alcuni di questi strumenti sono realmente legati allo sviluppo più recente della strumentazione analitica.

2.6. Bilancia.

La bilancia, considerato lo strumento più impiegato in laboratorio, richiede la massima protezione e cura per garantire l'attendibilità dei dati sperimentali. I tipi di bilancia disponibili sul mercato sono veramente numerosi e capaci di soddisfare le più disparate esigenze. La bilancia analitica più comune è quella del tipo a singolo piatto con portata massima da 80 a 200 g e risoluzione fra 0,01 e 1 mg. Il funzionamento è meccanizzato al massimo su tutte le operazioni della pesata (caricamento dei pesi, lettura, azzeramento). Il principale vantaggio rispetto al modello a due piatti è rappresentato dalla maggiore velocità operativa e da una più elevata accuratezza. Anche nei modelli più moderni la bilancia resta però uno strumento assai delicato rispetto all'influenza che su di esso possono esercitare vibrazioni, variazioni di temperatura ed umidità, cattiva manutenzione. È pertanto necessario ricorrere ad accorgimenti capaci di limitare i danni di queste possibili influenze.

È quindi opportuno che la bilancia si trovi in un locale diverso da quello del laboratorio, nel quale non vi siano gradienti di temperatura; deve essere collocata su di un tavolo antivibrante, regolando la perfetta planimetria del piano di pesata mediante l'impiego di una livella a bolla e quando non è utilizzata deve essere bloccata in posizione di riposo. Periodicamente le bilance vanno tarate con masse campione nei diversi intervalli di masse certificate da centri SIT. Durante l'impiego vanno prese tutte le precauzioni affinché le sostanze utilizzate non provochino danni all'interno o al piatto della bilancia, che deve essere sempre mantenuta pulita. È infine opportuno ricorrere, dopo il collaudo, a periodiche visite di controllo da parte di specialisti che possano garantire sul buon funzionamento della bilancia, che in ogni caso dipende anche dal sempre attento e meticoloso rispetto delle istruzioni di impiego.

2.7. pH metro.

Gli elementi essenziali di un pH metro sono una sorgente di tensione, un sistema di amplificazione ed un quadrante di lettura, analogico o digitale. I primi modelli commerciali risalgono agli anni '40, ma da allora, grazie all'elettronica (circuiti a stato solido e transistor al posto delle valvole) sono stati realizzati notevoli progressi costruttivi soprattutto per quanto si riferisce alla stabilità, alla rapidità di riscaldamento, all'accuratezza, alla possibilità di leggere su scale espanse (nella routine + 0,1 unità pH sembrano però sufficienti), al controllo della temperatura, alla regolazione della pendenza al valore corretto (nel caso di presenza di potenziali di asimmetria dell'elettrodo a vetro), alla compattezza dello strumento, ecc. Altri «optionals»

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 40 a 85

proposti riguardano le scale di lettura per elettrodi iono-selettivi, le uscite per registratori, le interfacce per computer.

Nell'analisi di routine gli elettrodi impiegati sono quelli a vetro (indicatore di pH) e quello a calomelano (riferimento). Gli elettrodi a vetro commerciali di uso generale non possono essere utilizzati in soluzioni il cui pH sia superiore a 11 (errore alcalino) né in soluzioni fortemente acide. Esistono comunque in commercio elettrodi che non risentono dell'errore alcalino e possono quindi essere utilizzati fino a pH 14. Quando si esegue una misura si deve far precedere la misura stessa da un adeguato tempo di ambientamento degli elettrodi nella soluzione in esame; gli elettrodi, dopo l'impiego, devono essere ben lavati con acqua distillata e conservati in acqua distillata (quello a vetro, in particolare, non deve mai essere lasciato a secco).

Nelle misure in ambiente non tamponato particolare attenzione va posta nell'agitazione della soluzione; inoltre, nell'effettuare la misura si deve tener conto della maggiore lentezza di risposta rispetto a misure condotte in ambiente tamponato. Le stesse considerazioni valgono quando si passa da un tipo di ambiente ad un altro o dopo le operazioni di taratura. Quest'ultima operazione si esegue immergendo i due elettrodi in una soluzione tampone a pH noto, regolando il valore letto al valore del pH tampone, fissando il compensatore di temperatura, di cui dispone il pH metro, al valore della temperatura della soluzione in esame. Il pH della soluzione di riferimento deve essere entro ± 2 unità rispetto al pH da misurare. Al fine di una maggiore accuratezza è opportuno che la taratura avvenga con almeno due soluzioni di riferimento (Tab. 3) i cui valori di pH definiscano un intervallo all'interno del quale cade il valore del pH incognito. Tale procedura consente anche di individuare elettrodi difettosi: dopo la misura nella prima soluzione di riferimento si ottengono per la seconda valori molto diversi da quello effettivo

(un elettrodo di vetro rotto fornisce spesso lo stesso valore di pH in entrambe le soluzioni di riferimento). Una risposta errata dell'elettrodo può anche essere determinata dal fatto che il livello della soluzione di cloruro di potassio al suo interno è troppo basso o dalla presenza di sostanze grasse o precipitati che ne ricoprono la superficie; si deve allora ricorrere ad un rabbocco della soluzione o ad una operazione di pulizia.

Nel caso in cui la misura venga condotta in una soluzione la cui temperatura sia diversa da quella della soluzione tampone con cui si è effettuata la taratura, bisogna tener conto che il potenziale del sistema elettrodico varia di 0,20 mV per unità di pH e per grado; una regola approssimata suggerisce 0,05 unità di pH per ogni 5 gradi in più di temperatura.

In Tab. 4 sono indicate le caratteristiche di un pH-metro.

Tabella 4: Caratteristiche di un comune pHmetro commerciale		
Funzioni e caratteristiche	Scala normale	Scala espansa

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 41 a 85

Intervallo di pH	0,14 pH (± 1.400 mV)	
Minima divisione sulla scala	0,1 pH (10 mV)	0,005 pH (0,5 mV)
Accuratezza	0,14 pH (± 5 mV)	0,002 pH (± 2 del valore letto)
Riproducibilità	0,14 pH (± 2 mV)	
Compensazione per la temperatura	0,14 pH (man. o autom.)	
Impedenza di ingresso	$> 10^{14}$	$> 10^{13}$
Alimentazione	115/220 V, 50 Hz.	

2.8. Elettrodi iono-selettivi.

Sono disponibili numerosi elettrodi a membrana in cui il potenziale di membrana è selettivo verso un determinato ione o più ioni. Detti elettrodi, disponibili per cationi ed anioni, misurano l'attività dello ione libero mentre le specie a cui lo ione è legato, soprattutto quelle non ionizzate, non vengono apprezzate. A questo gruppo di elettrodi appartengono anche gli elettrodi a diffusione gassosa che consentono la determinazione di gas o di specie trasformabili in gas (direttamente o mediante reazione chimica).

Gli elettrodi iono-selettivi per la rapidità di impiego, la possibilità di effettuare determinazioni "in situ", la versatilità, spesso anche in relazione a problemi di interferenza, hanno assunto un crescente interesse. Sono attualmente disponibili elettrodi per la determinazione del fluoruro, dell'ossigeno disciolto, del solfuro, dell'ammoniaca e del cloruro.

2.9. Conduttimetro.

Le soluzioni elettrolitiche conducono la corrente elettrica per effetto del movimento degli ioni sotto l'azione del campo elettrico. Per una forza elettromotrice applicata costante, la corrente che passa è inversamente proporzionale alla resistenza. L'inverso della resistenza viene chiamato conduttanza e si misura in siemens, ma, per acque naturali, tenuto conto dei bassi valori rilevati, si preferisce ricorrere ai microsiemens. Il passaggio della corrente elettrica attraverso una soluzione di elettrolita provoca delle alterazioni all'interno della soluzione stessa; così, per prevenire la polarizzazione, è opportuno lavorare con corrente alternata o con corrente pulsata. Originariamente i conduttimetri utilizzavano correnti alternate di bassa intensità nel campo delle onde radio; successivamente il segnale sonoro è stato sostituito da un tubo a raggi catodici, il ben noto "occhio magico", e con sistemi di resistenze variabili è stato possibile ampliare l'intervallo di misura consentito dallo strumento tanto che oggi è possibile determinare conduttanze fra 0,1 e 250.000 μS . La cella di misura è costituita da due elettrodi metallici platinati rigidamente supportati e paralleli; alternativamente alcune celle sono caratterizzate da elettrodi circolari di carbone annegato in una plastica epossidica. In ogni caso gli elettrodi sono protetti da un tubo di vetro o di plastica forniti di accesso all'interno.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 42 a 85

Particolare attenzione va posta all'isolamento dei tubi che portano la tensione agli elettrodi. Periodicamente è opportuno controllare che la platinatura degli elettrodi sia integra, che sugli elettrodi non si siano formati depositi di varia natura che ne modifichino la superficie, che essi non siano distorti o piegati con alterazioni delle condizioni di rigido parallelismo. Tenuto conto dell'influenza della temperatura sulla conducibilità, le misure debbono essere eseguite termostatando la soluzione in esame alla temperatura di 25°C (comunemente assunta come temperatura di riferimento); alternativamente si può ricorrere a metodi di compensazione matematici o elettronici. Il metodo della termostatazione è comunque da preferire. Alcuni inconvenienti che si possono produrre durante le misure conduttometriche sono spesso imputabili alla non perfetta pulizia della cella.

La caratteristica elettrochimica della cella di misura è il "fattore di cella" (fattore di proporzionalità tra conduttività e conduttanza) espresso come rapporto fra la superficie elettrodica e la distanza fra i due elettrodi. Tale valore è una costante della cella che bisogna conoscere per fornire i risultati di resistenza o conducibilità di una qualsiasi soluzione. Il fattore di cella viene determinato misurando la conducibilità di soluzioni a conducibilità nota; poiché esso può subire variazioni è opportuno che tale determinazione sia ripetuta periodicamente.

Tabella 5: Conduttività elettrica di soluzioni si riferimento di cloruro di potassio				
Soluzione	Normalità	Preparazioni (a 20°C)	Temperatura (°C)	Conduttività (μS/cm)
A	0,1	7,4365 g KCl/L	0	7.138,00
			18	11.167,00
			25	12.856,00
B	0,01	7,4365 g KCl/L	0	773,60
			18	1.220,50
			25	1.408,80
C	0,001	Diluire 100 ml. di B a 1 L	25	146,93

2.10. Spettrofotometro.

Poiché un gran numero delle determinazioni quantitative che si effettuano per l'analisi delle acque è basato su metodi colorimetrici, lo spettrofotometro è una delle apparecchiature più comuni in un laboratorio di analisi delle acque. È questo uno strumento assai versatile, in grado di rispondere ad esigenze di natura diversa e per il quale il numero di modelli disponibili è in continua crescente espansione. Lo spettrofotometro misura, in funzione della lunghezza d'onda, la quantità di luce o di energia raggiante trasmessa attraverso una soluzione; esso differisce da un fotometro a filtri in quanto utilizza luce rigorosamente monocromatica la cui lun-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 43 a 85

ghezza d'onda varia senza interruzione di continuità. I fotometri a filtro sono assai meno sensibili e versatili e vengono generalmente impiegati nel caso di analisi "routinarie" di un solo tipo di analita. Le parti essenziali di uno spettrofotometro sono: la sorgente di energia raggiante (che varia a seconda del campo di lunghezza d'onda prescelto), il monocromatore (prisma o reticolo), le celle che contengono il campione e la soluzione di riferimento (bianco), il rivelatore. A seconda del campo di lunghezza d'onda per il quale vengono predisposti, gli spettrofotometri sono attualmente classificati:

- 1) spettrofotometri per il visibile, che impiegano una sorgente di luce costituita in genere da una lampada a filamento di tungsteno;
- 2) spettrofotometri per l'ultravioletto che impiegano una sorgente di luce costituita da una lampada ad idrogeno o a deuterio, che emette radiazioni nella zona 200-400 nm ed un monocromatore generalmente a prisma di quarzo. Nel caso di un monocromatore a reticolo questo, per poter essere impiegato nell'ultravioletto, deve essere opportunamente preparato;

Per quanto concerne le celle di misura, queste debbono essere assolutamente pulite e se ne deve verificare l'assoluta equivalenza del valore della densità ottica a varie lunghezze d'onda. Le celle possono essere da 1,0 - 1,1 - 1,6 - 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 10 - 20 cm e debbono essere trasparenti nella regione delle lunghezze d'onda in cui si effettuano le misure. Nel visibile possono essere utilizzate celle di vetro, quarzo o silice fusa; questi due ultimi materiali debbono essere impiegati per misure nella regione dell'ultravioletto.

In tutti i casi il solvente utilizzato per la preparazione del campione non deve assorbire apprezzabilmente nella regione in cui si effettuano le misure. Per misure nel visibile non vi sono problemi poiché oltre all'acqua vi sono numerosi solventi incolore. L'acqua può essere utilizzata come solvente anche nell'ultravioletto; tra i solventi organici ve ne sono parecchi che possono essere impiegati. L'affidabilità dei risultati è strettamente legata ad un corretto impiego dell'apparecchio.

Particolare attenzione va posta all'allineamento della lunghezza d'onda in mancanza del quale, se il valore della lunghezza d'onda di analisi è strettamente definito, si registrano considerevoli perdite di sensibilità. Per misure nel visibile tale allineamento può essere verificato con il doppio picco di una soluzione diluita di permanganato che deve cadere a 526 e 546 nm o, nel caso di mezzo disperdente di peggiore qualità (reticolo invece del prisma), come una banda sola slargata compresa tra 535 e 550 nm. Sebbene molti apparecchi siano stabilizzati è opportuno adottare dispositivi di trasformazione e stabilizzazione della tensione di rete soprattutto nel caso di apparecchi all'interno di grosse strutture industriali dove si abbiano forti assorbimenti di corrente elettrica. L'instabilità dell'alimentazione si trasforma in gravi incertezze di azzeramento.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 44 a 85

2.11. Reattivi: limiti di purezza e classificazione.

La purezza dei reagenti chimici, richiesta nella chimica analitica, varia con il tipo di analisi. I parametri da misurare, la sensibilità e la specificità del sistema rivelatore, sono fattori importanti nel determinare il grado di purezza dei reattivi impiegati. Le indicazioni fornite sulle confezioni dei vari prodotti devono essere accuratamente confrontate con le esigenze del metodo. In commercio i prodotti chimici sono disponibili a diversi gradi di purezza. I prodotti tecnici o commerciali sono i meno puri, quelli di notevole purezza o esenti da determinate sostanze e che vengono impiegati per determinati tipi di analisi (reattivi per l'analisi cromatografica sia in fase liquida che gassosa, per l'analisi spettrografica, per l'analisi in assorbimento atomico, per la determinazione di pesticidi, radionuclidi, ecc.) sono messi in commercio dalle case produttrici con sigle particolari (RP reattivi puri, RS reattivi speciali, RE reattivi di grado industriale, ecc.) o con un certificato di garanzia. Alcune case produttrici pubblicano dei manuali con la descrizione di saggi di purezza da eseguire per i diversi prodotti. Il grado FU (o RPH) indica in Italia i prodotti chimici che soddisfano le esigenze della Farmacopea Ufficiale, mentre in America essi vengono indicati come USP (United States Pharmacopoeia). Per molte analisi, quando non viene diversamente indicato, il grado analitico dei reattivi (le cui caratteristiche corrispondono a quelle stabilite dalle convenzioni internazionali, ed in particolare fissate dalla Commissione Analitica della American Chemical Society) è sufficiente. In ogni caso non devono mai impiegarsi reattivi di grado di purezza inferiore a quella richiesta. Qualora solventi o reattivi contengano sostanze che interferiscono con una particolare determinazione e non si riesca a reperire un prodotto idoneo, si può sottoporre il prodotto disponibile ed inadeguato a pretrattamenti che lo privino degli interferenti indesiderati. Le procedure per eliminare o minimizzare la presenza di dette impurezze, che producono interferenze specifiche o fondi molto elevati, variano con il tipo di reattivo e con il metodo di determinazione adottato.

Le più comuni sono:

- 1) il lavaggio dei reattivi inorganici con i solventi organici con i quali i reagenti stessi vengono in contatto nell'analisi;
- 2) la pre-estrazione dell'acqua distillata e delle soluzioni acquose dei reattivi con i solventi organici impiegati in una particolare analisi;
- 3) la ridistillazione dei solventi impiegati;
- 4) la ricristallizzazione dei reattivi e dei coloranti impiegati nelle determinazioni colorimetriche e cromatografiche su strato sottile.

Anche in questo caso vengono fornite indicazioni specifiche per i vari tipi di analisi. Nel caso dell'analisi inorganica generalmente da reattivi e solventi non derivano problemi di interferenza, tuttavia in alcuni casi specifici sono richieste particolari proprietà: così, ad esempio, il persolfato di potassio, impiegato per la determinazione di fosforo ed azoto, deve essere spesso

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 45 a 85

purificato da ammoniaca in esso contenuta, operazione che viene realizzata mediante passaggio di aria attraverso una soluzione riscaldata del reattivo; il reattivo viene recuperato per successiva ricristallizzazione.

In alcuni casi i solventi che non rispondono alle esigenze di purezza possono essere distillati per accrescerne il grado di purezza.

Le bottiglie di vetro al borosilicato, con i tappi di vetro smerigliato, sono generalmente indicate per la conservazione della maggior parte delle soluzioni e dei solventi. Contenitori in plastica (polietilene, ad esempio) sono richiesti nel caso di soluzioni alcaline, a meno che non si stiano eseguendo determinazioni di composti di natura organica, nel qual caso i contenitori in plastica devono essere accuratamente evitati, come anche devono essere evitati quando non mantengano un volume costante, assorbano componenti di interesse e producano interferenze.

È indispensabile che tutti i contenitori prima dell'uso siano accuratamente puliti e conservati. I reattivi ed i solventi devono essere sempre conservati secondo le indicazioni del produttore; nel caso di sensibilità alla luce la conservazione deve avvenire in bottiglie scure e in luogo buio. Alcuni reattivi richiedono di essere conservati in frigorifero.

I materiali utilizzati per la taratura degli strumenti sono materiali di riferimento certificati costituiti da sostanze pure o miscele a composizione nota, a partire dalle quali vengono preparate soluzioni di riferimento o di taratura (chiamate anche soluzioni standard) a contenuto noto da utilizzare per le operazioni di taratura.

Le soluzioni di riferimento devono essere accuratamente registrate per tipo di composti, concentrazioni, solvente, data, nome del ricercatore che le ha preparate.

I materiali di riferimento certificati devono essere:

- 1) ottenuti da sorgenti affidabili;
- 2) accompagnati da un certificato in cui sono riportati tra l'altro la composizione del materiale, la riferibilità al Sistema internazionale delle unità di misura, il valore certificato della proprietà d'interesse, l'espressione della incertezza dei valori certificati.

Alcuni materiali di riferimento possono subire variazioni di concentrazione a causa dell'assorbimento di vapori d'acqua o di gas dall'aria. La concentrazione della soluzione di riferimento può variare per evaporazione del solvente, soprattutto se trattasi di solvente organico volatile; pertanto, è necessario mantenere sempre chiuse le bottiglie aprendole soltanto per lo stretto tempo d'uso. In altri casi si possono produrre variazioni di composizione per l'alterazione che subiscono alcuni composti (per esempio la soluzione di salda d'amido, impiegata come indicatore di iodimetria, deve essere preparata al momento dell'uso oppure preservata mediante conservazione in frigorifero o per aggiunte di cloruro di zinco o altri opportuni conservanti). La prima fase che l'analista deve intraprendere nel condurre un'analisi è quella della determinazione del fondo o del bianco di ciascuno dei reattivi e solventi impiegati. Le condizioni di determinazione del bianco devono essere esattamente le stesse di quelle adottate

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 46 a 85

nell'analisi, compreso soprattutto il sistema di rivelazione. Il metodo deve in ogni caso essere testato con materiale di riferimento certificato, se disponibile in commercio. Dopo avere determinato i "bianchi" di ciascun reattivo, l'analista deve provvedere alla determinazione del bianco dell'intero metodo al fine di verificare se esistono interferenze sinergiche con l'analisi. Il bianco del metodo è determinato seguendo il procedimento in ogni suo stadio, soprattutto impiegando le quantità di ogni reattivo e solvente descritte nel metodo. Se il bianco completo interferisce con la determinazione è necessario introdurre una fase volta ad eliminare o ridurre l'interferenza ad un livello accettabile e, nel caso in cui ciò non possa essere realizzato, bisognerà tener conto del valore del bianco al momento del calcolo della concentrazione dello specifico costituente analizzato all'interno del campione.

3. Vetreria.

La determinazione degli inquinanti in traccia, presenti nelle acque, richiede metodi capaci della massima sensibilità. Questo è particolarmente vero nel caso di analisi di metalli, di sostanze organiche come i pesticidi, di ammoniaca e del fosforo. Oltre a metodi sensibili esistono numerosi altri accorgimenti da adottare, primo fra tutti quello della pulizia della vetreria di laboratorio. Ovviamente i sistemi analitici molto sensibili sono i più influenzati da eventuali errori che derivano da una scelta o da un utilizzo improprio dell'apparecchiatura sperimentale, come anche da effetti di contaminazione dovuti a non adeguate operazioni di pulizia. Lo scopo di questo capitolo è quello di discutere i differenti tipi di vetreria disponibile, l'uso dei contenitori a volume, le esigenze ed i metodi di pulizia.

3.1. Tipi di vetreria.

I recipienti che possono essere usati in laboratorio debbono soddisfare tre esigenze fondamentali: la conservazione dei reattivi, la misura esatta di volumi di soluzioni e l'attuazione delle reazioni. Il vetro è il materiale di più comune utilizzazione, tuttavia, per motivi particolari possono essere impiegati materiali come porcellana, nichel, ferro, alluminio, platino, acciaio inossidabile e plastica.

L'impiego di recipienti di plastica, di contenitori e altre apparecchiature fatte di teflon, polietilene, polipropilene e polistirene è cresciuto notevolmente negli ultimi anni. Alcuni di questi materiali, come il teflon, sono piuttosto costosi; d'altra parte, i rubinetti di teflon hanno rimpiazzato quelli di vetro nelle burette e negli imbuti separatori dal momento che possono essere evitate le operazioni di lubrificazione che sarebbero necessarie nei rubinetti di vetro.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 47 a 85

3.2. Vetreria volumetrica.

La vetreria tarata accuratamente e adibita a misure di volume è denominata “vetreria volumetrica” e include matracci, pipette e burette tarati. Altri tipi di vetreria come i cilindri e le pipette graduate possono essere utilizzate quando la misura esatta non è necessaria. La precisione e l’accuratezza della determinazione volumetrica dipendono dalla concentrazione delle sostanze da determinare. In ogni caso vi sono certe sorgenti di errore da considerare. In primo luogo, le letture debbono essere effettuate correttamente operando nel modo seguente:

- 1) il segno di taratura deve essere tangente al fondo del menisco del liquido;
- 2) cambiamenti di temperatura possono provocare un cambiamento dell’effettiva capacità del contenitore e quindi del volume di soluzione ivi contenuto; quindi, le soluzioni debbono essere misurate alla temperatura indicata sulla vetreria.

Le apparecchiature volumetriche possono essere di due tipi:

- 1) apparecchiature tarate TC (“to contain”) come ad esempio matracci tarati;
- 2) apparecchiature tarate TD (“to deliver”) come le burette e le pipette tarate.

I matracci tarati sono generalmente disponibili in dimensioni da 1-2000 mL di capacità. Le pipette tarate sono destinate al rilascio di un volume prefissato; in genere sono utilizzate quelle da 1 a 100 mL. Nell’operazione di rilascio della soluzione le pipette devono essere tenute in posizione verticale, la punta deve essere posta in contatto con la parete del contenitore per un secondo o due dopo che il flusso è stato interrotto. Il liquido rimanente non deve essere assolutamente rimosso.

Le burette sono usate per il rilascio di un volume definito; le più comuni sono da 25-50 mL di capacità, graduate in divisioni di un millilitro. Esistono anche microburette da 5-10 mL graduate in divisione fino a 0,01 mL e burette automatiche da 10-100 mL con serbatoi della capacità da 100 a 400 mL.

Le regole da seguire nell’impiego delle burette sono le seguenti:

- 1) non utilizzare la buretta secca o appena pulita per l’uso, ma sciacquare due o tre volte la medesima con piccoli volumi della soluzione con cui deve essere riempita;
- 2) non lasciare nella buretta soluzioni alcaline che possono attaccare il vetro;
- 3) la velocità di uscita del flusso in una buretta da 50 mL non deve superare i 0,7 mL/sec, altrimenti si corre il rischio, lasciando indietro troppo liquido attaccato alle pareti della buretta, di introdurre vistosi errori.

3.3. Lavaggio della vetreria.

I sistemi di lavaggio hanno il duplice scopo di eliminare le sostanze estranee, che devono essere rimosse, e di consentire l’effettuazione delle determinazioni in condizioni ottimali.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 48 a 85

Per l'eliminazione delle sostanze solubili sono sufficienti lavaggi con acqua calda o fredda ed il risciacquo finale con piccole porzioni di acqua distillata.

Altre sostanze, più difficili da rimuovere, possono essere eliminate usando detergenti alcalini esenti da fosfati e solventi organici. In tutti i casi dopo l'uso è opportuno, in via preliminare, sciacquare abbondantemente ogni recipiente con acqua di rubinetto, dal momento che il materiale secco sulle pareti della vetreria è più difficile da asportare. La vetreria tarata (in particolar modo le burette) deve essere lavata con una soluzione preparata ponendo in 1 litro di acqua distillata 30 g di idrossido di sodio e 8 g di fosfato trisodico (1-2 g di laurilsolfato di sodio, o di altro tensioattivo, in alcuni casi incrementa il potere lavante).

La miscela cromica è un agente lavante molto energico; d'altra parte, proprio a causa della sua aggressività, si consiglia di operare in laboratorio con estrema cautela. Tale miscela può essere preparata aggiungendo lentamente e agitando, 1 L di acido solforico concentrato a 35 mL di soluzione satura di dicromato di sodio. Questa miscela deve essere tenuta almeno 15 minuti nel recipiente che deve essere lavato. Quest'ultimo, dopo che la miscela cromica è stata recuperata, va sciacquato ripetutamente con acqua di rubinetto e alla fine con acqua distillata.

L'acido nitrico fumante agisce più rapidamente ma è d'impiego meno pratico. La miscela acido solforico concentrato-acido nitrico fumante è ancora più efficiente, ma anche più pericolosa. Persistenti strati di grasso possono essere eliminati trattando con acetone o con una soluzione calda di idrossido di sodio (1 g/50 mL H₂O); dopo aver sciacquato con acqua, si tratta con acido cloridrico diluito, quindi nuovamente con acqua distillata. Allo stesso scopo può essere utilizzata una soluzione alcoolica di idrossido di potassio.

Le celle di assorbimento usate in spettrofotometria devono essere pulite scrupolosamente. Possono essere lavate con detergenti o con solventi organici per rimuovere residui organici. Possono essere anche effettuati lavaggi con soluzioni diluite di acido nitrico; invece è sconsigliato l'impiego del dicromato di potassio a causa del suo possibile adsorbimento sul vetro. Le celle debbono essere quindi sciacquate con acqua distillata e poi con alcool.

Per certe determinazioni, ad esempio per metalli in tracce, la vetreria dovrebbe essere sciacquata con una soluzione acido nitrico-acqua 1+1, risciacquata più volte con acqua di rubinetto e quindi con acqua distillata. La vetreria da usare per la determinazione di fosfati non deve essere lavata con detergenti contenenti queste sostanze. Detta vetreria deve essere sciacquata con acqua di rubinetto e poi con acqua distillata. Per la determinazione dell'ammoniaca, la vetreria deve essere sciacquata con acqua esente d'ammoniaca.

Le bottiglie da utilizzare per la raccolta dei campioni e per l'analisi organica dovrebbero essere lavate con miscela cromica, poi con acqua di rubinetto, quindi con acqua distillata e infine alcune volte con un appropriato solvente.

Le capsule e i crogioli debbono essere lavati con detergenti, sciacquati con acqua di rubinetto, con acqua distillata e infine con solvente.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 49 a 85

3.4. Vetreria da scartare.

Quando il rischio nel lavaggio della vetreria per il riuso diventa troppo grande, come nel caso dell'uso di sostanze molto tossiche, può essere necessario gettare via la vetreria utilizzata. Esistono in commercio vari tipi di vetreria da scartare (incluso in essa pipette per determinazioni batteriologiche e sierologiche) costituita in genere di materiale di vetro morbido.

3.5. Vetreria specialistica.

L'uso di recipienti e vetreria con giunti conici, sferici, ecc. offre notevoli vantaggi, come il risparmio di tempo e soprattutto la minor rigidità del sistema (assemblaggio apparecchi). Per questo particolare tipo di vetreria esiste la possibilità di classificazione e standardizzazione

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 50 a 85

Capitolo V. Lineamenti di tecniche analitiche

1. Generalità.

L'analisi chimica può essere definita come quell'insieme di operazioni volte a mettere in evidenza gli elementi che costituiscono un composto o una miscela di composti. Generalmente essa viene distinta in analisi qualitativa e analisi quantitativa: la prima ha il solo scopo di identificare i componenti del campione da analizzare, la seconda si propone di determinare le proporzioni in cui tali componenti sono presenti. Perché un fenomeno chimico possa essere utilizzato quale reazione analitica, devono essere soddisfatte tre condizioni: esso deve essere caratteristico (precipitazione, solubilizzazione, comparsa o scomparsa di un colore, svolgimento di un gas), specifico – legato cioè alla capacità di evidenziare una sola specie –, sensibile, cioè deve essere rilevabile anche per le quantità di sostanza che debbono essere determinate. La prima e la terza condizione sono più o meno spesso soddisfatte, la seconda invece, cioè la specificità, è relativamente rara.

Per rimediare a tale stato di cose si fa ricorso alle separazioni. Con tale operazione si intende l'utilizzazione di reattivi generali, che permettono di isolare un certo numero di elementi, comunemente detto "gruppo" prima di effettuare i saggi di identificazione. Nel caso dell'analisi quantitativa è necessario conoscere anche con esattezza l'equazione stechiometrica e la composizione dei prodotti ottenuti.

L'analisi quantitativa comprende diversi metodi che possono essere distinti in tre categorie: metodi gravimetrici, metodi volumetrici, metodi chimico-fisici. Ad ogni metodo compete un particolare intervallo ottimale di concentrazione dell'elemento o della sostanza da analizzare. Pertanto, la scelta di un metodo è anche funzione dell'ordine di grandezza della concentrazione dell'analita da determinare.

Teoricamente è possibile ricondurre qualunque concentrazione nell'ordine di grandezza desiderato mediante operazioni di concentrazione per evaporazione del solvente (il che in pratica non si fa mai) o di diluizione (comunemente impiegata).

Nell'analisi gravimetrica la sostanza da analizzare viene precipitata quantitativamente con un eccesso di reattivo di concentrazione sconosciuta o conosciuta soltanto approssimativamente e dopo filtrazione e lavaggio il precipitato viene pesato.

Nell'analisi volumetrica la sostanza da analizzare viene trattata con un volume misurato di reattivo avente una concentrazione perfettamente conosciuta e dal volume adoperato si calcola la quantità della sostanza che si vuole determinare.

I metodi chimico-fisici di analisi quantitativa si basano sulla misura di certe grandezze fisiche dal cui valore si può risalire alla concentrazione di quelle specie che sono caratterizzate da tali grandezze.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 51 a 85

2. Metodi gravimetrici

La base dell'analisi gravimetrica è la precipitazione. In tale operazione la sostanza da determinare viene trasformata in un composto di solubilità così piccola da poter essere separato per filtrazione in modo praticamente totale. I metodi gravimetrici sono sempre meno utilizzati nei laboratori di analisi, essendo ad essi preferiti i metodi volumetrici e quelli chimico-fisici.

3. Metodi volumetrici

La volumetria si basa sull'impiego di soluzioni a titolo noto che vengono aggiunte, sotto forma di piccole frazioni volumetriche successive e note, alla soluzione che contiene la specie che si vuole dosare.

Il punto finale della titolazione, dal quale perciò è possibile, sulla base della conoscenza della concentrazione della soluzione titolante, ricavare la concentrazione della soluzione titolata, viene messo in evidenza dalla variazione di colore che subisce un indicatore aggiunto a tale fine alla soluzione.

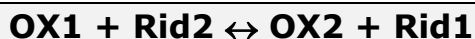
I principali metodi volumetrici sono:

- 1) - l'alcali-acidimetria;
- 2) - le titolazioni di ossido-riduzione;
- 3) - le titolazioni per precipitazione;
- 4) - le titolazioni complessometriche.

L'alcali-acidimetria è basata sulla equazione di neutralizzazione



Essa consente di dosare gli acidi, le basi ed i sali di acidi forti e basi deboli o di basi forti ed acidi deboli. Le titolazioni di ossidoriduzione si basano su una reazione del tipo:



nella quale cioè la forma ridotta della coppia 2 agisce da riducente nei confronti della forma ossidata della coppia 1 con formazione della forma ossidata della coppia 2 e della forma ridotta della coppia 1. I metodi per precipitazione e complessometrici, infine, sono basati sulla formazione rispettivamente di composti molto poco solubili e di complessi molto stabili, generalmente chelati. La bontà dei risultati ottenuti applicando tali metodi dipende dal valore del prodotto di solubilità del composto che si ottiene nella reazione e dalla precisione con cui si può determinare la fine della reazione.

4. Recipienti di misura

I recipienti comunemente impiegati nell'analisi volumetrica sono:

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 52 a 85

a) Palloni tarati: sono palloni a collo lungo e sottile, con un segno sul collo; servono a preparare soluzioni titolate e a portare a volume una quantità qualunque di liquido.

b) Cilindri graduati: sono cilindri divisi in centimetri cubici che servono solo per misure grossolane (Fig. 1).

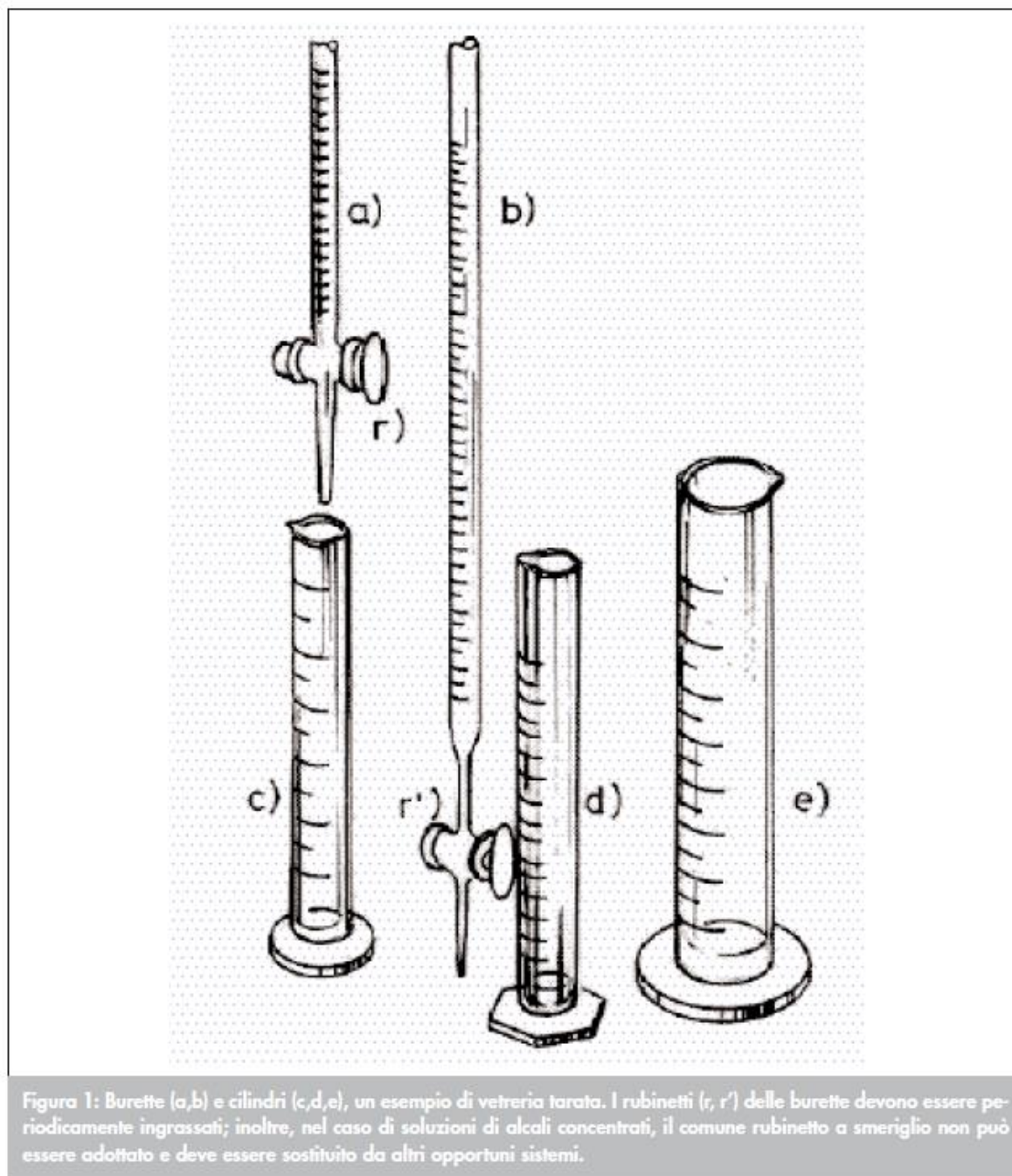
c) Burette: sono tubi divisi in centimetri cubici e frazioni, chiusi inferiormente con un rubinetto di vetro (Fig. 1).

Nei palloni e nelle pipette (vedi sotto) le marche sono segnate su tutta la circonferenza del tubo, in modo che sia possibile fissare con esattezza la posizione del punto più basso del menisco, nelle burette che pur sono lo strumento volumetrico più importante, i segni ordinariamente sono limitati ad una parte del tubo. Poiché con ciò la lettura diventa insicura o più difficile, si è cercato di ovviare agli errori di parallasse od almeno di diminuirli con disposizioni speciali, come ad esempio la striscia colorata sul fondo bianco proposta da Schellbach.

d) Pipette: si distinguono le pipette a volume e le pipette graduate. Le pipette a volume possono avere un unico segno o un segno inferiore e uno superiore e servono a misurare un volume determinato di liquido. Le pipette graduate sono tubi fatti a guisa di buretta, divisi in centimetri cubici, tirati all'estremità inferiore in una punta sottile, come le pipette a volume.

È chiaro che col metodo volumetrico si possono ottenere risultati esatti solo quando i recipienti di misura sono tarati in modo esatto. Quantunque oggi i recipienti di misura vengano per lo più costruiti con molta cura, tuttavia ogni analista dovrebbe controllarne l'esattezza mediante apposite esperienze o meglio ancora effettuare le tarature graduate. Deve anche tenersi presente che in tutte le operazioni che prevedono l'utilizzazione di recipienti tarati è di fondamentale importanza il controllo della temperatura di esperienza a causa dei ben noti fenomeni di dilatazione termica.

Fig. 1) Cilindri graduati e burette



	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 54 a 85

4.1. Soluzioni titolanti

Il titolo di tali soluzioni è comunemente espresso in normalità. Per soluzione normale si intende una soluzione che contiene disciolto per ogni litro un grammo equivalente della sostanza in questione. Poiché le soluzioni normali, per la maggior parte dei lavori analitici, sono troppo concentrate, si adoperano spesso soluzioni 0,5 - 0,2 - 0,1 - 0,05 - 0,01 normali e, in alcuni rari casi, 0,001 normali. Una soluzione 0,5 normale contiene mezzo grammo equivalente per litro, una soluzione 0,2 normale contiene un quinto del grammo equivalente per litro, ecc..

Il peso equivalente, ossia la quantità in grammi di soluzione da sciogliere in un litro per ottenere una soluzione normale, dipende, come è noto, oltre che dalla sostanza anche dalla particolare reazione alla quale essa prende parte. La preparazione delle soluzioni titolanti viene eseguita in due tempi. Dopo aver preparato una soluzione a titolo approssimato (per pesata o per diluizione di una soluzione più concentrata) è necessario determinare con esattezza tale titolo, se si vuole impiegare la soluzione quale titolante in un'analisi volumetrica. Tale titolo può essere determinato ricorrendo a sostanze madri o a soluzioni a titolo noto, avendo l'accorgimento di operare tale controllo in condizioni sperimentali che siano il più possibile simili a quelle in cui si esegue il dosaggio. Si rilevi quanto sia importante e necessario che il peso della sostanza madre o il volume e la concentrazione della soluzione impiegata per il controllo siano determinati con rigorosa correttezza.

4.2. Reattivi chimici: limiti di purezza e classificazione

Nell'analisi chimica volumetrica basata, come si è detto, sul confronto fra i volumi e le concentrazioni del titolante o del titolato, è necessario disporre di soluzioni a concentrazione nota di opportuni reattivi chimici. Questi sono prodotti chimici ad alta purezza usati per scopo analitico e, in genere, per tutti quei lavori chimici dove le impurezze devono essere assenti o in concentrazioni note. Nel caso in cui non è conosciuta la concentrazione delle sostanze estranee, è indispensabile determinarne il contenuto.

Il contenitore dei reattivi chimici deve essere sempre accuratamente chiuso per evitare la contaminazione con polvere o altri prodotti diversi. Il prelievo deve essere effettuato versando il prodotto senza l'aiuto di cucchiaini o spatole; per nessun motivo si deve rimettere del materiale nel recipiente. I reattivi chimici sono spesso classificati in base alla loro utilizzazione pratica; in considerazione di ciò si possono avere reattivi di precipitazione, di ossidazione, di riduzione, ecc.. Si possono distinguere anche in reattivi generali quando il loro uso permette di caratterizzare una intera classe di composti, come gli acidi, le basi, i reattivi degli alcaloidi, dei grassi, ecc. e reattivi speciali, intesi come quelli che reagiscono con un solo composto o con un numero limitato di composti omologhi. Fra questi si annoverano quei reattivi organici o inorganici che formano, mediante legami coordinati, dei complessi con ioni inorganici, detti chelati, inten-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 55 a 85

samente colorati e frequentemente insolubili in acqua, fatto che li rende molto utili nell'analisi chimica. Poiché alcune delle determinazioni che si effettuano nell'analisi di un'acqua sono eseguite a valori di concentrazioni molto basse, è indispensabile scegliere con cura, oltre ai reattivi, anche l'acqua da impiegare nell'esecuzione dell'analisi.

Sostanzialmente è opportuno operare con acqua distillata e deionizzata (conducibilità=2 $\mu\text{S/cm}$) tenendo presente che anche la natura dell'apparecchio di distillazione (in vetro o in metallo) può influenzare la composizione del distillato:

distillatore in vetro:

Zn<1 $\mu\text{g/L}$;

B=1,2 $\mu\text{g/L}$;

Fe=1 $\mu\text{g/L}$;

Mn<1 $\mu\text{g/L}$;

Al<5 $\mu\text{g/L}$;

Cu=5 $\mu\text{g/L}$;

Ni<2 $\mu\text{g/L}$;

Pb<2

$\mu\text{g/L}$

distillatore in metallo:

Zn<9 $\mu\text{g/L}$;

B=13 $\mu\text{g/L}$;

Fe=2 $\mu\text{g/L}$;

Mn<1 $\mu\text{g/L}$;

Al<5 $\mu\text{g/L}$;

Cu=11 $\mu\text{g/L}$;

Ni<2 $\mu\text{g/L}$;

Pb<26 $\mu\text{g/L}$

5. Metodi chimico-fisici

Le grandezze fisiche fondamentali che possono essere misurate direttamente sono in realtà non molte. La maggior parte delle misure che l'analista effettua in laboratorio consiste nel rilevare lo spostamento lineare od angolare di un certo indice su una scala. Così nell'impiego della buretta si registra la posizione iniziale e finale del menisco; in quello della bilancia il valore dei pesi tarati che dobbiamo aggiungere su uno dei due piatti per riportare a zero l'indice, nelle misure elettriche si misura lo spostamento angolare dell'ago dello strumento impiegato (ampe-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 56 a 85

rometro, potenziometro, conduttimetro). Le apparecchiature più moderne, tuttavia, impiegano sistemi di rilevazione digitale.

Molte altre grandezze, come l'intensità della luce o del suono, possono essere sfruttate soltanto come indicatori di zero, nel senso che o il valore della grandezza o la differenza fra questo valore ed un altro assunto come riferimento sono nulli quando si porta l'indice della scala dell'apparecchio sul valore che spetta alla grandezza misurata. Per risalire dal valore del segnale a quello della concentrazione, che è poi il dato richiesto dall'analisi, si ricorre generalmente al metodo di comparazione nel senso che si confronta il segnale fornito dallo strumento per il campione incognito con il segnale fornito nelle stesse condizioni per un campione di riferimento. La maggior parte dei metodi analitici strumentali è basato su solide teorie matematiche. Pur tuttavia in qualche caso può accadere di applicare procedimenti strumentali del tutto empirici non supportati da un'adeguata conoscenza teorica; in tal caso l'applicazione puramente analitica è lecita, ma è sempre conveniente e consigliabile accompagnarla con un attento controllo dei dati sperimentali e da uno studio approfondito del sistema sotto misura, al fine di avere precise e chiare informazioni sulle grandezze che vengono misurate e sulle correlazioni fra tali grandezze e la concentrazione.

Ricordato che la titolazione può essere definita come quella operazione analitica che consente di determinare una concentrazione incognita sulla base della esatta misura dell'equivalente quantità di un reattivo di riferimento, possiamo dire che i metodi chimico-fisici di analisi sono correlabili a quelli titrimetrici sotto due aspetti: individuazione del punto finale della titolazione, misura della quantità di reattivo aggiunta fino all'equivalenza.

Generalmente il volume di reattivo viene misurato mediante una buretta. L'unica eccezione è rappresentata dall'analisi coulombometrica in cui il reattivo viene generato elettroliticamente e la sua quantità è determinata mediante misure elettriche. Parecchie delle grandezze fisiche possono essere sfruttate per determinazioni analitiche, con o senza una vera e propria titolazione.

6. Metodi fotometrici

Con il termine di analisi fotometrica si intende l'insieme dei metodi di analisi chimica basati sulla misura della intensità luminosa di una radiazione (analisi spettrochimica, colorimetrica, spettrofotometrica, turbidimetrica).

Le regioni spettrali di particolare interesse sono il vicino ultravioletto (3000-4000 Å°), il visibile (4000-7500 Å°) e la regione dell'infrarosso compresa fra 1 e 25 nm.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 57 a 85

7. Metodi spettrochimici

Con l'espressione analisi spettrochimica s'intende l'applicazione della spettroscopia di emissione all'analisi chimica, cioè al riconoscimento ed alla determinazione quantitativa delle specie chimiche.

Il metodo spettrochimico per emissione rivela generalmente soltanto la specie chimica degli elementi, non del composto; esaminando cioè un composto, se ne mettono in evidenza soltanto gli elementi chimici che lo costituiscono, come se si trattasse di un miscuglio. L'analisi chimica invece attraverso reazioni particolari caratterizza la molecola del composto o gli ioni in cui essa è dissociata.

La sensibilità di riconoscimento degli elementi è per quasi tutti molto più elevata per via spettroscopica che per via chimica.

In linea generale quindi il metodo spettroscopico è molto superiore al metodo chimico nell'analisi qualitativa per la ricerca di tracce di elementi e nell'analisi quantitativa per la determinazione di piccole quantità di elementi.

8. Assorbimento molecolare

A differenza dei metodi per emissione, i metodi per assorbimento rivelano la struttura molecolare delle sostanze e possono quindi venire applicati al riconoscimento ed alla determinazione quantitativa dei composti, i quali vengono in tal caso esaminati di regola in soluzione, impiegando solventi praticamente privi di un proprio spettro di assorbimento.

I metodi per assorbimento si basano sulla capacità di una soluzione (o di un mezzo trasparente qualsiasi) di assorbire in funzione della frequenza della luce che la attraversa.

Misurando il valore dell'assorbimento per le diverse frequenze o lunghezze d'onda si ottiene la curva di assorbimento (Fig. 3) che è caratteristica della sostanza e che può quindi servire al suo riconoscimento, mentre il valore assoluto dell'assorbimento per una data frequenza o lunghezza d'onda può servire per stabilire la concentrazione della sostanza nella soluzione.

Lo spettro di assorbimento nel visibile - relativo cioè al colore di una sostanza - è una piccola parte dello spettro elettromagnetico; esso è significativamente diverso da zero quando l'energia di transizione elettronica, che accompagna l'assorbimento, è debole. Il colore osservato è complementare di quello assorbito (Tab. 4).

Tabella 4: Corrispondenza (complementarietà) tra colore osservato e colore assorbito	
Colore osservato	Colore assorbito
VIOLETTA	GIALLO-VERDE
BLU	GIALLO

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 58 a 85

VERDE-BLU	ARANCIO
VERDE	PORPORA
GIALLO-VERDE	VIOLETTO
GIALLO	BLU
ARANCIO	VERDE-BLU
ROSSO	BLU-VERDE

8.1. Turbidimetria e nefelometria

Oltre ad un fenomeno di assorbimento, la luce subisce anche un fenomeno di diffusione da parte delle particelle in sospensione. La determinazione quantitativa può essere allora eseguita effettuando una misura turbidimetrica o una misura nefelometrica.

I metodi turbidimetrici e nefelometrici di analisi quantitativa si basano sul seguente principio: trattando una soluzione contenente una sostanza da determinare con un particolare reattivo precipitante si ha un intorbidimento che è tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione della sostanza in esame. Quando un fascio di luce va a colpire la sospensione o soluzione colloidale in esame, la luce viene in parte trasmessa e in parte diffusa in tutte le direzioni. Se l'intensità della radiazione diffusa è molto piccola, la quantità di sostanza viene determinata facendo uso degli apparecchi usati per le determinazioni colorimetriche. L'intensità della radiazione trasmessa dipenderà ovviamente dalla concentrazione del colloide oppure dalla quantità di precipitato in sospensione.

Quando l'intensità della radiazione diffusa è molto elevata, cioè quando l'intensità della luce riflessa dalle particelle in sospensione è maggiore dell'intensità della luce trasmessa dalla soluzione stessa, si deve misurare la prima per evitare errori grossolani. La misura in questo caso viene eseguita a 90° rispetto alla luce incidente. Gli apparecchi usati sono particolari colorimetri, disposti in modo tale da misurare l'intensità delle radiazioni diffuse anziché di quelle trasmesse.

Per compiere analisi turbidimetriche e nefelometriche si deve tener conto di diversi fattori:

- la dimensione dei granuli precipitati e la velocità di precipitazione, parametri che influiscono direttamente sulle proprietà assorbenti e riflettenti delle particelle, dipendono dalla concentrazione degli ioni precipitanti, di conseguenza la concentrazione di questi ultimi deve rimanere costante;
- si devono standardizzare al massimo le condizioni sperimentali e cioè modalità di mescolamento e temperatura della soluzione;

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 59 a 85

c) a volte si rende necessaria la presenza in soluzione di colloidi protettori che influiscono sulla finezza e stabilità del precipitato: nel caso si ricorra all'uso di queste sostanze è chiaro come debbano essere costanti la loro natura chimica e la loro concentrazione;

d) poiché per tale genere di analisi si ricorre a reazioni di precipitazione e queste non sono istantanee, ma obbediscono a una certa cinetica, occorre conoscere il tempo che intercorre tra mescolamento e massimo della torbidità e tenere costante questo intervallo per ogni determinazione.

Come abbiamo visto la torbidità è funzione della concentrazione e della distribuzione delle particelle; è funzione anche del percorso compiuto dalla luce nel campione. Di conseguenza, poiché è molto difficile ogni volta riprodurre esattamente tutte le condizioni operative (cioè preparare una sospensione stabile e uguale di precipitato), questo metodo non è molto preciso.

In genere si ottiene una precisione del $\pm 5-10\%$: in casi particolari però è possibile ottenere risultati migliori. Il campo di applicazione di queste tecniche è in compenso veramente vasto poiché può essere esteso a tutti i casi in cui si ha formazione di precipitati e di soluzioni colloidali.

8.2. Metodi elettrochimici

8.3. Potenzimetria

La potenziometria può essere definita come il metodo di misura della forza elettromotrice fra due elettrodi di una cella galvanica. Per convenzione nella scala dei potenziali si assume uguale a zero il potenziale dell'elettrodo normale ad idrogeno che consiste di una soluzione ad attività idrogenionica unitaria, nella quale è immersa una laminetta di platino ricoperta di nero di platino, cioè di metallo allo stato finemente suddiviso, caratterizzato pertanto da un'elevata attività superficiale, su cui gorgoglia idrogeno gassoso alla pressione di 1 atmosfera. Il potenziale di un elettrodo è perciò numericamente uguale alla differenza di potenziale misurata ai capi della cella galvanica di analisi, soltanto nel caso in cui l'altro elettrodo, elettricamente connesso al primo con una opportuna giunzione, sia quello normale ad idrogeno.

Al fine di evitare variazioni della forza elettromotrice (f.e.m.) della cella è necessario effettuare la misura senza che vi sia erogazione sensibile di corrente. La misura della f.e.m. viene quindi effettuata con il metodo in opposizione, cioè contrastando l'erogazione suddetta con un sistema costituito da una batteria e da un partitore di tensione.

Gli strumenti impiegati per tale tipo di misura sono i potenziometri ed i pHmetri, che operano con impedenze di ingresso di parecchie centinaia di megaohm, per cui consentono erogazioni di corrente del tutto trascurabili da parte della cella di misura.

Elettrodi a membrana: sono caratterizzati dal fatto di essere costituiti da una membrana permeabile ad alcune specie ioniche. Questa permeabilità provoca sulle due facce della mem-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 60 a 85

brana la formazione di una certa differenza di potenziale che è funzione della concentrazione della specie a cui la membrana è permeabile. Il caso più semplice degli elettrodi a membrana è quello dell'elettrodo a vetro costituito da una membrana di vetro speciale permeabile solo agli ioni idrogeno.

Sono attualmente disponibili sul mercato diversi tipi fondamentali di elettrodi a membrana. Il primo funziona per mezzo di una membrana costituita da uno scambiatore liquido di ioni, il secondo è caratterizzato da una membrana solida omogenea costituita in genere da uno strato di sale d'argento insolubile, nel terzo la membrana solida eterogenea è sostituita da gomma al silicone o polietilene impregnata di un sale insolubile; nel quarto, detto a diffusione gassosa, una membrana di opportuna porosità separa la soluzione in esame, nella quale si fa sviluppare il gas (generalmente mediante acidificazione), da una di riferimento il cui pH varia per effetto del gas che, passando attraverso la membrana, diffonde in essa.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 61 a 85

Capitolo VI. L'analisi delle acque

1. Parte teorica

1.1. La classificazione delle acque ai fini analitici.

Di seguito verranno elencati i principali tipi di acque che possono essere sottoposti ad analisi chimica.

1.2. Acque per uso alimentare e civile

I metodi analitici per eseguire le determinazioni relative a queste acque non differiscono sensibilmente da quelli impiegati per le acque minerali, anche se si richiede una precisione inferiore e il numero di saggi occorrenti è molto minore.

Le caratteristiche chimiche delle acque destinate al consumo umano sono stabilite dal D. Lgs. 18/2023

I requisiti di qualità per le acque destinate al consumo umano sono da ricercare nei seguenti punti:

1.3. Acque naturali non inquinate

Se si tratta di acque sotterranee, si possono applicare senz'altro i metodi citati nei punti precedenti.

Se invece ci si riferisce ad acque superficiali, occorre anzitutto tener presente che l'analisi chimica di un'acqua si intende sempre eseguita sul campione accuratamente filtrato.

Se le sostanze solide sospese presentano interesse, esse vanno separate ed analizzate a parte, e di ciò va fatto cenno nel referto.

Le acque di fiume (acque correnti) hanno una composizione chimica simile a quella delle acque sotterranee, ma sono in generale meno concentrate.

Nelle acque di lago (e in genere nelle acque stagnanti) assume importanza particolare la determinazione dei composti del fosforo e dell'azoto, per la loro attitudine a provocare indebite fioriture algali, nonché quella dell'ossigeno disciolto e dei solfuri, soprattutto per gli strati inferiori (ipolimnio).

L'analisi dell'acqua marina è molto difficile, a causa dell'alta concentrazione salina, la quale altera gli equilibri chimici e la cinetica delle reazioni, per effetto dell'elevata forza ionica.

1.4. Acque per usi agricoli e industriali

Le acque destinate ad essere impiegate per l'irrigazione dei campi devono possedere particolari requisiti, soprattutto per quanto riguarda la salinità totale, che non deve superare certi limiti;

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 62 a 85

anche il sodio, i bicarbonati e il boro devono essere tenuti sotto accurato controllo. Inoltre, non devono essere presenti metalli fitotossici.

1.5. Acque residue

I metodi da adottare per le acque residue di ogni provenienza differiscono sensibilmente da quelli adatti alle acque più o meno "pulite". Anzitutto i parametri fondamentali da determinare sono diversi; ma anche nella determinazione dei parametri comuni alle acque "pulite" e "sporche", si seguono a volte metodi differenti, sia per timore di interferenze, sia anche perché il significato di un medesimo parametro non è lo stesso nei due casi.

Proprio per la possibilità di interferenze in questo tipo di acque è sempre indispensabile conoscere a fondo l'origine dei liquami e, quando si tratti di residui industriali, occorre sapere quali materie prime siano impiegate nelle lavorazioni.

1.6. Acque naturali inquinate

Se l'inquinamento è lieve, si ricade praticamente nel caso delle acque naturali non inquinate; si veda al riguardo la tabella, dovuta alla Royal Commission inglese.

DETERMINAZIONE	VALORE LIMITE mg/l
BOD	max 4
Consumo di permanganato come O ₂ (4 ore)	max 4
Azoto albuminoide	max 0,45
Sostanze solide sospese	max 15
Ossigeno disciolto	min 5,7

Vi sono sfortunatamente in Italia esempi di corsi d'acqua il cui rapporto idrico è costituito principalmente, se non unicamente, da acque residue non depurate.

Il chimico incaricato ad eseguire l'analisi deve essere la medesima persona che esegue il prelievo del campione; in ogni caso lo stesso chimico deve conoscere perfettamente il fiume o il lago dal quale il campione proviene, e gli insediamenti urbani, agricoli e industriali gravitanti nel bacino idrico.

2. Parte pratica.

2.1. Operazioni preliminari.

Eseguire una accurata revisione di materiali e delle sostanze che dovranno essere utilizzate per svolgere l'analisi.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 63 a 85

2.2. Parametri che devono essere analizzati e criteri.

Nonostante i parametri da tenere in considerazione per l'analisi delle acque sono numerosi, dobbiamo considerare solo quelli più essenziali, che servono per la verifica del processo. In questa sezione rappresentiamo, anche per abituarci a ragionare in termini chimici, le metodiche analitiche riferite ad alcuni parametri.

- 1) 5 TEMPERATURA
- 2) 6 pH
- 3) 7 CONDUCIBILITÀ ELETTRICA SPECIFICA
- 4) 8 CLORURI
- 5) 9 SOLFATI
- 6) 11 CALCIO
- 7) 12 MAGNESIO
- 8) 16 DUREZZA TOTALE E TEMPORANEA
- 9) 18 OSSIGENO DISCIOLTO
- 10) 20 AZOTO NITRICO
- 11) 21 AZOTO NITROSO
- 12) 24 OSSIDABILITÀ
- 13) 25 ALCALINITÀ

Altri parametri, quali Ferro, Alluminio, Manganese, verranno trattati in altri moduli quando si affronteranno in dettaglio gli aspetti del controllo pratico del processo

2.3. L'analisi.

Le analisi sono state effettuate secondo metodiche diverse acquisite attraverso fonti di vario genere. Tra queste fonti le più comuni sono quelle del CNR (Centro Nazionale di Ricerca), UNICHIM (Ente di Unificazione per il Settore Chimico), ASTM (American Society for Testing and Materials Bulletin), Standard Methods A.P.H.A, IRSA (Istituto di Ricerca Sulle Acque) e Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario n° 152 del 30/06/1988, DPR 24/05/1988 n°0236..

In generale per l'analisi delle acque è vi è una procedura che descrive le operazioni necessarie che un chimico deve saper riprodurre.

2.4. Temperatura.

Definizione: La **temperatura** è un parametro fisico di notevole interesse in quanto fattore condizionante di tutte le cinetiche delle reazioni che avvengono nel corpo idrico. Una sua variazione può infatti alterare, talvolta in modo irreversibile, gli equilibri chimici e biochimici dell'acqua. Per le acque sorgive la misura della temperatura fornisce preziose indicazioni sulle caratteristiche della falda in quanto, un valore costante della sorgente, testimonia un'origine

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 64 a 85

profonda, che non risente cioè delle variazioni né diurne né stagionali della temperatura esterna. Ciò al contrario delle acque di falda freatica, e ancor più di quelle superficiali, che sono soggette a escursioni termiche più o meno ampie.

Valori normali di temperatura di una buona acqua potabile sono compresi tra i 9 ed i 12 °C, ma sono comunque tollerate temperature sino a 25 °C. Valori superiori sono indizio di inquinamento termico, di cui le cause più frequenti risiedono negli scarichi caldi delle acque di raffreddamento, o di altra natura, prodotti dalle industrie (valido soprattutto per le acque superficiali).

Questo fatto si ripercuote sfavorevolmente sul bilancio dell'ossigeno, con tutte le conseguenze negative che il fatto può comportare, sia direttamente, a causa della sua diminuita solubilità, sia indirettamente, attraverso il maggior consumo di ossigeno che l'aumentato metabolismo della flora acquatica comporta.

Principio: Determinazione della temperatura dopo taratura degli strumenti con soluzioni standard. Interferiscono nella misura la presenza di eventuali corpi estranei che sottraggono calore o viceversa al fluido in esame.

Apparecchiatura:

- ➡ Termometro a mercurio con intercapedine in vetro e scala 1/10 di °C (il termometro deve avere il bollo di garanzia di precisione; occorre anche conoscere il tempo di risposta dello strumento, onde evitare di eseguire la lettura prima del raggiungimento dell'equilibrio).
- ➡ Termometro con sondino e apparecchiatura di lettura digitale Modello HI8424.

Procedimento: La temperatura dell'acqua deve essere sempre misurata contemporaneamente alla presa del campione; naturalmente, occorre sempre assicurarsi che durante la lettura il bulbo del termometro sia sempre immerso nel campione.

Se si tratta di un fiume o canale abbastanza largo e profondo, è opportuno eseguire misure in vari punti in senso normale a quello della direzione della corrente, ed a varie profondità.

Per quanto riguarda l'utilizzo di un sondino elettronico valgono le stesse procedure, ovviamente lo strumento prima dell'utilizzo deve essere opportunamente tarato con soluzioni standard di riferimento. Dopo le misurazioni si appuntino su un quaderno i risultati e le condizioni operative.

Espressione dei risultati: Effettuata la misura con i due sistemi il valore di temperatura è direttamente quello evidenziato dallo strumenti, senza bisogno di calcoli.

2.5. Determinazione del pH (attività idrogenionica).

Definizione: Il pH, detto anche "esponente di idrogeno", rappresenta il logaritmo dell'attività degli ioni idrogeno presenti in soluzione. Il pH esprime efficacemente le proprietà dell'acqua derivanti dall'attività idrogenionica, ma non tiene conto della quantità e della qualità delle sostanze che concorrono alla definizione del suo valore.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 65 a 85

Principio: Determinazione potenziometrica dopo taratura con soluzioni tampone a pH noto. Non interferiscono nella misura il colore della soluzione, la torbidità, la presenza di sostanze colloidali, ossidanti e riducenti. L'efficienza degli elettrodi può essere alterata a seguito del deposito di sostanze estranee sulla loro superficie.

Reagenti:

- 1) Soluzione tampone a pH 4 (a 25 °C).
- 2) Soluzione tampone a pH 7 (a 25 °C).
- 3) Soluzione tampone a pH 10 (a 25 °C).

Apparecchiatura:

- 1) pH-metro con compensazione di temperatura.
- 2) pH-metro con compensazione di temperatura
- 3) Elettrodo a vetro ed elettrodo di riferimento (Ag/AgCl) o sistemi elettrodi equivalenti.

Procedimento: Taratura del sistema di misura: A causa delle differenze costruttive esistenti nei vari strumenti in commercio è praticamente impossibile fornire istruzioni generalizzate per l'uso di tali apparecchiature. In tutti i casi valgono comunque le istruzioni specifiche d'uso fornite dal costruttore. Tarare il sistema di misura facendo uso di una soluzione tampone di riferimento avente pH vicino a quello del campione.

Introdurre in 25-50 ml di soluzione tampone posti in un becher pulito e asciutto, la coppia di elettrodi, curando che il pH letto sullo strumento corrisponda a quello della soluzione di riferimento scelta.

Una volta eseguita la taratura tenendo conto dei fenomeni fisici, chimici e biochimici, eseguire la determinazione nel minor tempo possibile (per misure accurate tarare con due tamponi; il primo sempre a pH 7, il secondo con pH vicino alla zona delle misure).

Determinazione: Lavare accuratamente con acqua distillata il sistema elettrodo, asciugare ed effettuare la misura del campione in esame posto in un bicchiere pulito ed asciutto.

2.6. Espressione dei risultati.

Effettuata la misura con il sistema elettrodo, il pH è dato direttamente dal valore letto al pH-metro senza bisogno di ulteriori calcoli.

2.7. Determinazione della conducibilità elettrica specifica (metodo conduttimetrico).

Definizione: Per conducibilità elettrolitica si intende l'inverso della resistenza elettrica che una soluzione elettrolitica presenta al passaggio della corrente, quando viene interposta tra due elettrodi. Questo parametro dipende dalle componenti ioniche dell'acqua e costituisce quindi una misura indiretta del suo contenuto salino. La sua determinazione viene effettuata mediante i conduttometri che si dimostrano particolarmente adatti sia per misure discontinue di labo-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 66 a 85

ratorio, sia per il controllo continuo di impianti ove sia importante rilevare eventuali variazioni di composizione dell'acqua nel tempo. Questo parametro, che viene espresso in $\mu\text{S}/\text{cm}$, nella maggior parte delle acque naturali è compreso tra 100 e 1000, ma non sono rare le acque che presentano valori esterni a questo intervallo (l'acqua distillata per esempio ha un valore inferiore a 2).

Principio: Determinazione della conducibilità del campione in esame, espressa in $\mu\text{S}/\text{cm}$, previa conoscenza e verifica periodica della costante delle celle, mediante l'uso di soluzioni di riferimento a conducibilità specifica nota.

Non interferiscono nella misura il colore della soluzione, la torbidità, la presenza di sostanze colloidali, ossidanti e riducenti. Alcuni prodotti però, come grassi, oli e particolari sostanze possono depositarsi sugli elettrodi, avvelenandoli.

Reagenti: Soluzione di riferimento di KCl (Potassio Cloruro) 0,1 N.

Introdurre 7,4365 g di cloruro di potassio essiccato in stufa a 105 °C per due ore, in un matraccio tarato da 1000 ml, sciogliere con acqua distillata e portare a volume alla temperatura di 25 °C.

Apparecchiatura:

- 1) Conduttimetro con compensazione di temperatura.
- 2) Conduttimetro con compensazione di temperatura.
- 3) Cella conduttimetrica a costante di cella nota.

Procedimento: Taratura del sistema di misura: A causa delle differenze costruttive esistenti nei vari strumenti in commercio è praticamente impossibile fornire istruzioni generalizzate per l'uso di tali apparecchiature. In tutti i casi valgono comunque le istruzioni specifiche d'uso fornite dal costruttore. Tutte le apparecchiature montano celle a costante nota ed adattabili al conduttimetro in uso, per cui non esiste più il problema della determinazione della costante di cella.

Tuttavia, è bene controllare il valore della costante di cella nel tempo, in quanto, in seguito ad usura, potrebbe modificarsi lo stato fisico degli elettrodi. In tal caso vale il seguente procedimento:

- 1) Lavare a lungo e accuratamente la cella conduttimetrica con la soluzione di riferimento di cloruro di potassio scelta (nel mio caso quella 0,1 N);
- 2) Misurare il valore della conducibilità della soluzione di riferimento in $\mu\text{S}/\text{cm}$, operando alla temperatura ambiente e confrontare il valore ottenuto con la tabella allegata riguardante le conducibilità specifiche alla temperatura di lavoro, se questo è diverso si ritira lo strumento.

Determinazione: Lavare accuratamente con acqua distillata la cella conduttimetrica, asciugarla ed effettuare la misura sul campione posto in becher asciutto e pulito.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 67 a 85

TABELLA 1: Conducibilità specifica delle soluzioni di riferimento di cloruro di potassio

Normalità soluzione di riferimento	Temperatura °C	Conducibilità specifica $\mu\text{S}/\text{cm}$
0,1	0	7.138
0,1	18	11.167
0,1	25	12.856

Espressione dei risultati: Riportare il dato di conducibilità ottenuto direttamente al conduttimetro secondo le istruzioni d'uso, ed esprimerlo in $\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$.

Precisione e accuratezza: A causa di possibili variazioni delle condizioni di misura ed a causa degli errori insiti nella misura strumentale, la precisione del metodo è $\pm 2\%$ del valore letto allo strumento.

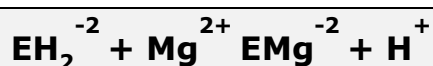
3. Determinazione della durezza totale (Metodo complessometrico)

Definizione: Dicesi "durezza" di un'acqua il contenuto complessivo di ioni calcio e ioni magnesio che conferiscono particolari proprietà. Altri ioni di metalli pesanti, come ferro, alluminio, zinco, manganese, ecc. sono apportatori di durezza, ma il loro contributo nelle acque naturali non è rilevante. È ormai superata la vecchia distinzione tra durezza permanente, che rimane in soluzione anche dopo una prolungata ebollizione, e durezza temporanea, che per ebollizione precipita sotto forma di CaCO_3 e di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Si preferisce invece caratterizzare un'acqua (specialmente se per uso industriale) mediante i due parametri della durezza totale e della alcalinità.

Principio: Si esegue una determinazione complessometrica della somma calcio + magnesio, con nero eriocromo come indicatore.

Questa determinazione della durezza è basata sulla reazione:



che in campo alcalino ha un decorso veloce e quantitativo verso destra. Al punto di equivalenza si ha, al solito, l'identità tra equivalenti di EDTA (acido etilendiamminotetracetico) consumati ed equivalenti di ioni alcalino-terrosi presenti. Poiché tutti gli ioni che partecipano alla suddetta reazione sono incolori, il P.E. deve essere rivelato con l'aiuto di un indicatore.

La spiccata tendenza dello ione EH_2^{-2} a legarsi stabilmente con molti ioni metallici, è dovuta, sia alla funzione salificante dei carbossili, sia a quella complessante degli atomi di azoto. Esso forma così dei complessi con molti ioni metallici sempre nel rapporto molare 1:1, indipendentemente dal-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 68 a 85

la carica dello ione. Il complesso ottenuto deve avere un colore diverso da quello dell'indicatore al pH di esercizio ed inoltre deve essere più instabile del complesso metallo-EDTA (e quindi decomponibile dal reattivo titolante). Molti indicatori soddisfano a tali requisiti. Per l'analisi delle acque è particolarmente usato il NET (nero eriocromo T)

Reagenti: EDTA 0,01 M. Sciogliere in acqua distillata 3,72 g di sale bisodico di EDTA e diluire a 1000 ml. Per controllare il titolo, si fa essiccare in stufa a 150-200 °C per 2 ore del carbonato di calcio purissimo, se ne pesano esattamente 50 mg e si sciolgono nella minima quantità necessaria di acido cloridrico al 10 %. Si elimina per agitazione l'anidride carbonica disciolta, poi si diluisce a 100 ml con H₂O distillata. Si aggiungono 3 ml di una soluzione al 5 % di complesso magnesiano poi si esegue la. Sono richiesti 50 ml di EDTA esattamente 0,01 M.

- 1) Soluzione tampone a pH 10. Diluire 350 ml di ammoniaca concentrata con 300 ml di acqua distillata; aggiungere 54 g di cloruro d'ammonio sciolti a parte in 200 ml di acqua distillata e portare il tutto fino a 1000 ml con matraccio.
- 2) Nero eriocromo T (NET). La soluzione se non si trova già pronta viene preparata miscelando il NET con Cloruro di sodio, nel rapporto 1:100, entrambi in forma salina e ben polverizzata. La soluzione di questo indicatore non è stabile.

Apparecchiatura:

- 1) Buretta da 50 ml con accuratezza 1/25.
- 2) Matraccio tarato da 1 litro per soluzione tampone.
- 3) Recipiente per l'acqua da esaminare.

Procedimento: Ad un campione di 100 ml dell'acqua in esame, aggiungere 10 ml di soluzione tampone (prelevare con pipetta), una punta di spatola di nero eriocromo e titolare con EDTA 0,01 M fino a viraggio da violetto-rosso a azzurro-bluaastro.

Espressione dei risultati:

- a) Il risultato si esprime in mg/l CaCO₃. Durezza totale (in mg/l di CaCO₃) = $a * 1000 / c$
dove *a* sono i ml di soluzione di EDTA impiegati, e *c* è il volume in ml dell'acqua in esame utilizzata per il saggio.
- b) Il risultato si esprime in gradi francesi (°F). Durezza totale (in °F) = $a * 0,01 * 100$
dove *a* è la quantità di EDTA utilizzata. Si ha anche che per ogni ml di titolante consumato corrisponde 1 grado francese di durezza.

4. Determinazione della durezza calcica (metodo complessometrico).

Definizione: Questa determinazione evidenzia il contenuto di ioni Ca⁺⁺ presenti nell'acqua in esame. È anche chiamata determinazione separata.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 69 a 85

Principio: Si esegue una determinazione complessometrica, impiegando come indicatore la muresside (purpurato d'ammonio), che assume un colore rosso in presenza di ione calcio, e viola in sua assenza. Il tenore di magnesio si calcola per differenza della durezza totale. Questa determinazione della durezza è basata sulla reazione vista per la determinazione della durezza totale.

Reagenti:

3) EDTA 0,01 M. Sciogliere in acqua distillata 3,72 g di sale bisodico di EDTA e diluire a 1000 ml. Per controllare il titolo, si fa essiccare in stufa a 150-200 °C per 2 ore del carbonato di calcio purissimo, se ne pesano esattamente 50 mg e si sciolgono nella minima quantità necessaria di acido cloridrico al 10 %. Si elimina per agitazione l'anidride carbonica disciolta, poi si diluisce a 100 ml con H₂O distillata. Si aggiungono 3 ml di una soluzione al 5 % di complesso magnesiacco poi si esegue la [manca testo]. Sono richiesti 50 ml di EDTA esattamente 0,01 M.

- 1) Soluzione di sodio idrato ~ 2 N. Sciogliere in H₂O distillata 80 g di NaOH (gocce) e diluire a 1000 ml.
- 2) Muresside (purpurato d'ammonio) La soluzione di questo indicatore non è stabile; pertanto conviene miscelare la muresside in polvere con cloruro di sodio in forma salina e ben polverizzata.

Apparecchiatura:

- 4) Buretta da 50 ml con accuratezza 1/25.
- 5) Matraccio tarato da 1 litro per soluzione di NaOH.
- 6) Recipiente per l'acqua da esaminare.

Procedimento: Ad un campione di 100 ml dell'acqua in esame, aggiungere 2 ml di idrato di sodio circa 2 N, una punta di spatola di muresside, e titolare con EDTA 0,01 M fino a viraggio dal rosso al violetto porpora.

Espressione dei risultati: Come per la durezza totale si utilizzano gli stessi calcoli

a) Il risultato si esprime in mg/l CaCO₃.

$$\text{Durezza totale (in mg/l di CaCO}_3\text{)} = a * 1000 / c$$

dove a sono i ml di soluzione di EDTA impiegati, e c è il volume in ml dell'acqua in esame utilizzata per il saggio.

b) Il risultato si esprime in gradi francesi (°F).

$$\text{Durezza totale (in } ^\circ\text{F)} = a * 0,01 * 100$$

dove a è la quantità di EDTA utilizzata. Si ha anche che per ogni ml di titolante consumato corrisponde 1 grado francese di durezza.

c) I mg/l di magnesio si ricavano per differenza tra la durezza totale e la durezza calcica o separata.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 70 a 85

Magnesio (in mg/l di CaCO_3) = $b - d$

dove b è la durezza totale e d è il tenore di calcio, calcolato come sopra.

5. Determinazione dell'alcalinità.

Definizione: Dicesi alcalinità di una soluzione la sua capacità quantitativa di reagire con gli ioni idrogeno. Tale definizione si riferisce alla "alcalinità stechiometrica", mentre invece la "alcalinità attuale" è data dall'attività degli ioni ossidrilici; questa si può calcolare, noto il pH, e tenendo conto del prodotto ionico dell'acqua alla temperatura alla quale il pH è stato determinato.

Principio: L'acqua in esame viene titolata con acido forte, usando come indicatori dapprima la fenolftaleina e quindi il metilarancio. Il consumo di acido nella prima titolazione può essere dovuto alla presenza di CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , ecc. mentre l'acido consumato nella seconda titolazione dipende da HCO_3^- , HPO_4^{2-} , ecc. In base a questi consumi si possono calcolare due parametri aspecifici (alcalinità alla fenolftaleina e alcalinità al metilarancio), nonché tre parametri specifici (idrossidi, carbonati, bicarbonati). Questa seconda possibilità richiede che le altre specie presenti, oltre alle tre citate, diano un contributo trascurabile all'alcalinità, la qual cosa è spesso verificata.

Reagenti: Acido Cloridrico 0,02 N.

- 1) Misurare 1,67 ml di acido cloridrico concentrato 37 % (densità 1,185 g/ml) e diluire a 1000 ml. Si riscalda in stufa a 110 °C per 2 ore del bicarbonato di sodio, si lascia raffreddare 30 minuti in essiccatore e si pesa in un pesafiltri tappato alla bilancia analitica. Dopodiché si pesano esattamente circa 0,0318 g di carbonato di sodio, adoperando un pesafiltri chiuso, per evitare l'assorbimento di umidità durante la pesata. Si scioglie in 100 ml di acqua distillata, e si titola potenziometricamente a pH 3,9 con la soluzione di acido cloridrico preparata. Conoscendo normalità e volume della soluzione di Na_2CO_3 e il volume di HCl usato nella titolazione, per la legge degli equivalenti si risale alla normalità incognita di HCl. (Per ulteriori informazioni consultare pagina 377 del libro "Chimica analitica" Crea - Falchet)
- 2) Fenolftaleina. Sciogliere 0,5 g di fenolftaleina in 50 ml di alcol etilico, e aggiungere 50 ml di acqua.
- 3) Metilarancio. Sciogliere 0,05 g di metilarancio in 100 ml di acqua.
- 4) Indicatore misto. Sciogliere 0,02 g di rosso metile e 0,1 g di verde bromocresolo in 100 ml di alcol etilico.

Apparecchiatura:

- 1) Buretta da 50 ml con accuratezza 1/25.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 71 a 85

2) Vetreria necessaria per la preparazione delle soluzioni.

3) Recipiente per l'acqua da esaminare.

Procedimento:

Misurare 100 ml dell'acqua in esame, introdurre in una beuta e aggiungere 2-3 gocce di fenolftaleina. Se si produce una colorazione da rosa a rossa, il pH è superiore a 8,2; in tal caso titolare con HCl 0,1 N fino a viraggio dal rosa all'incolore. Si annotino i ml di titolante consumati (**F**). Aggiungere 2-5 gocce di metilarancio e, senza riempire nuovamente la buretta, proseguire la titolazione con acido cloridrico fino a viraggio dal giallo al primo rosa-aranciato (non arrivare al rosa netto). Si annotino i ml di soluzione titolante impiegati (**M**).

Se l'acqua in esame è leggermente colorata, ovvero si deve operare in luce artificiale, è difficile cogliere il punto finale della titolazione con metilarancio. In tal caso è preferibile usare l'indicatore misto, che fornisce un viraggio molto netto dal verde al rosso.

Espressione dei risultati: si possono presentare 5 casi tipo:

- 1) **F** = 0, **M** ≠ 0: non avendosi alcalinità alla fenolftaleina sono presenti i soli bicarbonati, calcolabili in base a **M**.
- 2) **F** ≠ 0, **M** = 0: sono assenti sia i bicarbonati (**M** = 0), sia i carbonati (che non sono stati rilevati in II titolazione) e quindi sono presenti i soli idrossidi, la cui quantità è deducibile in base a **F**.
- 3) **F** = **M** ≠ 0: sono presenti i soli carbonati rilevati sia in prima (**F**) che in seconda titolazione (**M**) e la cui quantità è deducibile sia in base ad **F** che ad **M**.
- 4) **F** > 0, **M** ≠ 0: sono presenti soltanto idrossidi e carbonati, i primi corrispondono al volume **F-M**, i secondi al volume **M**, sia in I che in II titolazione.
- 5) **M** > **F** ≠ 0: sono presenti solo carbonati e bicarbonati, i primi corrispondono al volume **F** sia in I che in II titolazione, i secondi al volume **F-M**.

I parametri aspecifici relativi all'alcalinità si esprimono in meq/l di HCO_3^- nell'acqua in esame e sono calcolabili in base alla relazione:

$$N * v * P.E (\text{HCO}_3^-) * 1000$$

Alcalinità meq/l = A

Dove:

A = ml di acqua impiegati

N = normalità dell'acido

v = ml di acido consumati

In particolare, se $v = F$ si ha l'alcalinità alla fenolftaleina; se $v = M$ si ha l'alcalinità al metilarancio. Nel nostro caso si sono voluti determinare gli equivalenti/litro di alcalinità dati dalla

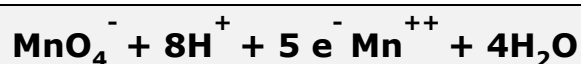
	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 72 a 85

presenza di ioni HCO_3^- ma si possono calcolare anche altri parametri specifici moltiplicando nella formula i P.E di OH^- , CO_3^{2-} .

6. Determinazione dell'ossidabilità (Metodo al permanganato di potassio)

Definizione: Questo parametro serve a valutare la quantità di ossigeno consumata dalle sostanze facilmente ossidabili (solfiti, solfuri, nitriti, ferro II, fenoli, ecc.) e può fornire utili indicazioni sulle caratteristiche dell'acqua. Per la sua determinazione si può ricorrere ad una ossidazione con permanganato (metodo di Kubel).

Principio: Si tratta il campione d'acqua in esame con permanganato di potassio in soluzione acida; le sostanze organiche sono ossidate secondo la reazione:



dalla quale si vede che il peso equivalente del permanganato corrisponde in questo caso ad 1/5 del suo peso molecolare. La quantità di permanganato consumato è quindi un indice del tenore di sostanze organiche.

L'aggiunta di acido è molto importante in quanto è fondamentalmente un catalizzatore della reazione la quale procede verso i prodotti in un ambiente ricco di idrogenioni.

Reagenti: Permanganato di potassio 0,1 N

- 1) Si pesano 3,16 g di permanganato di potassio alla bilancia tecnica, si sciolgono e si porta la soluzione a un litro con acqua distillata. Si fa bollire per 30 minuti coprendo il recipiente. Dopo la cottura si fa riposare per una notte, successivamente si filtra su crogiolo filtrante. La soluzione viene poi conservata in una bottiglia di vetro scuro per la standardizzazione. (Per ulteriori informazioni consultare pagina 518 del libro "Chimica analitica" Crea - Falchet)
- 2) Permanganato di potassio 0,01 N. Preparare al momento dell'uso per diluizione dalla precedente.
- 3) Acido ossalico 0,1 N. Sciogliere in acqua 6,303 g di acido ossalico ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aggiungere 100 ml di acido solforico diluizione 1+3 e portare a 1000 ml.
- 4) Acido ossalico 0,01 N. Preparare al momento dell'uso per diluizione della precedente.
- 5) Acido Solforico 20 %

Preparare per diluizione da soluzione concentrata al 96 - 99 %

Standardizzazione di una soluzione di KMnO_4 0,01 N CON $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Una certa quantità di sale $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (PM = 134,014 g/mol; P.E = 67,007 g/eq) viene fatta essiccare in stufa per circa 2 ore a 110-120 °C per eliminare l'umidità assorbita.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 73 a 85

Si lascia raffreddare in essiccatore e poi si pesa su bilancia analitica una quantità tale da consumare ~ 30 ml di titolante per ogni prova. I grammi di sale necessari per preparare 250 ml di soluzione sono circa 0,1005 g.

Il campione di sale pesato viene introdotto in un matraccio tarato da 250 ml, viene solubilizzato e portato a volume. Tramite pipetta tarata, esattamente 50 ml della soluzione, vengono prelevati e addizionati con 6-8 gocce di H₂SO₄ 2 M. Dopo l'aggiunta dell'acido, si scalda a 60-70 °C e quindi si titola, agitando continuamente, fino alla scomparsa di una colorazione rosa persistente per almeno 30 secondi, che indica il raggiungimento del punto di fine titolazione.

Dai ml di titolante (permanganato) consumati si determina la rispettiva normalità secondo i calcoli seguenti.

Calcoli relativi alla standardizzazione:

I grammi di sale puro si calcolano nel modo seguente:

$$g \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = N * v * P.E (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) * R$$

Dove:

N è la normalità di permanganato di cui si deve determinare il titolo esatto

v è il volume di titolante che si vuole consumare per ogni prova

R è il fattore di diluizione che vede i 250 ml totali diviso i 50 di ogni prelievo che risulta uguale a 5.

I ml di acido necessari per la titolazione si calcolano tenendo conto delle moli stechiometriche di acido che sono gli 8/5 di quelle di ossalato di sodio.

Pertanto:

$$\text{mol H}_2\text{SO}_4 = 8/5 * (g \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 134,01 \text{ g/mol} * R)$$

$$\text{ml H}_2\text{SO}_4 = \text{mol H}_2\text{SO}_4 / \text{mol/l acido}$$

Infine la concentrazione di KMnO₄ si calcola con la formula seguente:

$$N \text{ KMnO}_4 = (g \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / P.E (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) * R) / V_e$$

Dove:

Ve è il volume di titolante effettivamente utilizzato nella prova

Apparecchiatura:

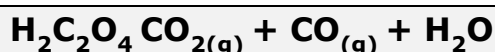
- 1) Buretta da 50 ml con accuratezza 1/25.
- 2) Vetreria necessaria per la preparazione delle soluzioni.
- 3) Recipiente per l'acqua da esaminare.
- 4) Bagno a sabbia.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 74 a 85

Procedimento: A 100 ml del campione in esame aggiungere 10 ml di acido solforico, poi mediante buretta o pipetta tarata, 10 ml di permanganato 0,01 N. Far scaldare su bagno a sabbia per 5 minuti a 30 °C, e sempre a caldo si aggiungono accuratamente 4,8 ml di acido ossalico (0,018 N). Titolare a caldo con permanganato 0,01 N (0,0095 N) fino a debole colorazione rosa persistente. Se il consumo di permanganato è superiore ai 6 ml, occorre ripetere il saggio con quantità d'acqua in esame inferiori a 100 ml, diluendo a 100 ml con acqua distillata.

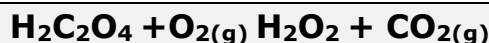
È importante che sia nella standardizzazione che nella determinazione vera e propria si controllino oltre all'acidità anche i seguenti fattori:

Temperatura: bisogna tenere presente che a temperatura superiore a 60 °C $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ si decompone in:



reazione catalizzata da Mn^{2+} ;

Velocità di aggiunta del titolante: bisogna titolare rapidamente per evitare che , in presenza di ossigeno atmosferico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ si ossidi secondo la reazione:



L'acqua ossigenata formatasi reagisce con lo stesso numero di equivalenti di KMnO_4 dell'ossalato, ma, essendo un composto instabile, può decomporsi prima di reagire se l'aggiunta di titolante è troppo lenta.

Espressione dei risultati: Il parametro si esprime in mg/l di ossigeno e si può calcolare in base alla relazione:

$$N * v * 8 * 1000$$

Ossidabilità mg/l O_2 =A

Dove:

A = ml di acqua impiegati

N = normalità del permanganato

v = ml di permanganato consumati

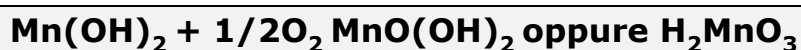
7. Determinazione dell'ossigeno disciolto (Metodo di Winkler)

Definizione: La solubilità dell'ossigeno nell'acqua dipende da numerosi fattori, ma in genere è piuttosto scarsa, risultando inferiore alle 10 ppm. È molto importante esprimere la quantità di ossigeno disciolto come valore percentuale rispetto al limite di saturazione in determinate condizioni: in tal caso si trova che una buona acqua deve contenere oltre il 90 % di ossigeno,

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 75 a 85

mentre valori al di sotto del 75 % sono indizio di inquinamento. L'ossigeno libero disciolto nell'acqua si può determinare mediante il metodo iodometrico di Winkler, sia nella classica versione volumetrica al tiosolfato, sia nella versione fotometrica. In alternativa si può utilizzare il metodo polarografico.

Principio: Si fa reagire l'ossigeno disciolto con cloruro di manganese in soluzione alcalina; in tal modo il manganese si ossida passando da valenza due a valenza 4.



Il composto formatosi è un composto con un comportamento anfotero. Successivamente, in soluzione acida e in presenza di ioduro di potassio, il manganese ritorna a valenza 2, e libera una quantità equivalente di iodio.



Lo iodio è titolato con tiosolfato di sodio, impiegando la salda d'amido come indicatore redox.

Reagenti:

- 1) Cloruro di manganese oppure solfato. Soluzione al 40 % di $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Soluzione alcalina di ioduro. Sciogliere in acqua 50 g di idrato di sodio (NaOH) e 15 g di ioduro di potassio (KI) portando poi a 100 ml con H_2O .
- 3) Acido solforico al 50 %
- 4) Tiosolfato di sodio 0,01 N. Pesare 2,482 g di sale pentaidrato che poi devono essere sciolti in 1 l di acqua. La soluzione così preparata risulta essere molto instabile quindi dovrà essere controllata di frequente.
- 5) Salda d'amido all'1%.

Standardizzazione di una soluzione di: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N CON KIO_3

Il prodotto commerciale KIO_3 può presentare un elevato grado di purezza, pertanto è sufficiente essiccarlo per qualche ora in stufa a 110 °C per eliminare l'umidità assorbita.

La quantità di sale da prelevare si calcola tenendo conto che per ogni singola prova è opportuno consumare un volume di 30- 40 ml di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0,01$ N. Per poter operare su campioni di 50 ml ognuno si prepara una soluzione dal volume finale pari a 250 ml.

Dopo aver pesato i grammi di sale puro, sciolti in acqua e portati a volume in un matraccio tarato. Si preleva 1/5 di questa soluzione e lo si pone in una beuta, vi si aggiungono 2-3 g di KI, 2,5 ml di H_2SO_4 2 M e si titola immediatamente lo iodio liberato con la soluzione di tiosolfato precedentemente preparata fino a colore giallo pallido; dopodiché si aggiungono 6 gocce di salda d'amido e si continua la titolazione fino alla scomparsa del colore blu per la trasparenza.

Calcoli relativi alla standardizzazione:

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 76 a 85

I grammi di sale puro si calcolano nel modo seguente:

$$g \text{ KIO}_3 = N * v * P.E (\text{KIO}_3) * R$$

Dove:

N è la normalità di tiosolfato di cui si deve determinare il titolo esatto

v è il volume di titolante che si vuole consumare per ogni prova

R è il fattore di diluizione che vede i 250 ml totali diviso i 50 di ogni prelievo che risulta uguale a 5.

Infine la concentrazione di KMnO_4 si calcola con la formula seguente:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (g \text{ KIO}_3 / P.E (\text{KIO}_3) * R) / V_e$$

Dove: V_e è il volume di titolante effettivamente utilizzato nella prova

Apparecchiatura:

- 1) Buretta da 50 ml con accuratezza 1/25.
- 2) Vetreria necessaria per la preparazione delle soluzioni.
- 3) Matraccio da 250 ml per il prelievo dell'acqua.
- 4) Contagocce sfinato per innesto alla base del matraccio.

Procedimento: In un matraccio da 250 ml, viene dapprima introdotta dell'acqua fino al volume della tacca, in seguito tramite una buretta si gocciola fino al livello del tappo (250 + A ml aggiunti). Sempre nello stesso matraccio si preleva l'acqua in esame sino a totale riempimento. Quindi facendo uso di una pipetta o contagocce molto assottigliato si iniettano sul fondo 2 ml della soluzione di cloruro manganoso e 2 ml della soluzione alcalina. Con un tappo si chiude il matraccio e si agita in modo da favorire la reazione e si lascia depositare il precipitato di acido manganoso. Si fa riposare per 5 minuti.

Si travasa la miscela in una beuta e si aggiungono 2 ml di acido solforico che scioglie l'acido manganoso. Si titola immediatamente lo iodio liberatosi con tiosolfato ~ 0,01 N (0,0011975 N) fino a colore camomilla, dopodiché si fissa con la salda d'amido e si prosegue a titolare da azzurro a incolore.

Espressione dei risultati: Il parametro si esprime in mg/l di ossigeno disciolto calcolabile in base alla relazione:

$$N * v * 8 * 1000$$

Ossigeno disciolto (in mg/l) = A

Dove:

A = ml di campione dati dai 250 del matraccio più i ml aggiunti dalla tacca al tappo

N = normalità del tiosolfato

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 77 a 85

$v = \text{ml di tiosolfato consumati}$

Espressione del titolo di tiosolfato:

La titolazione è stata condotta su una aliquota di soluzione standard pari a 50 ml preparata secondo la metodica precedente. Visto che la quantità di soluzione era di 250 ml sono state fatte 4 prove eseguite ognuna da 4 operatori (sempre su aliquote da 50 ml); ecco i risultati:

Grammi di KIO_3 pesati: 0,0560

P.M KIO_3 : 35,67 g/eq

1) Operatore 1:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (0,0560 \text{ g} / 35,67\text{g/eq} * 5) / 0,0261 \text{ l} = \mathbf{0,0120 \text{ eq/l}}$$

2) Operatore 2:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (0,0560 \text{ g} / 35,67\text{g/eq} * 5) / 0,0260 \text{ l} = \mathbf{0,0120 \text{ eq/l}}$$

3) Operatore 3:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (0,0560 \text{ g} / 35,67\text{g/eq} * 5) / 0,0261 \text{ l} = \mathbf{0,0120 \text{ eq/l}}$$

4) Operatore 4:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = (0,0560 \text{ g} / 35,67\text{g/eq} * 5) / 0,0262 \text{ l} = \mathbf{0,0119 \text{ eq/l}}$$

Media matematica delle concentrazioni ottenute = 0,0112 eq/l
--

Espressione della quantità di ossigeno disciolto:

Ossigeno disciolto in mg/l = $0,011975 \text{ eq/l} * 24 \text{ ml} * 8 * 1000 / 260,4 \text{ ml} = \mathbf{8,829 \text{ mg/l}}$

% di saturazione (calcolata secondo tabella relativa alla solubilità di O_2) = **91,96 %** [®]

Questa percentuale si trova facendo la differenza tra il valore in mg/l di O_2 trovati e quelli teorici tabulati nella tavola seguente e in base alla temperatura dell'ambiente.

Considerazioni e operazioni alternative: In molti casi, il contenuto di ossigeno disciolto possiede un significato anche se espresso come valore assoluto. Vi sono altri casi, invece, nei quali è indispensabile esprimere il tenore di ossigeno come percentuale di saturazione nelle condizioni registrate al momento del prelievo del campione.

Tabella della solubilità dell'ossigeno in acqua distillata, in equilibrio con aria atmosferica alla pressione di 760 mmHg

Temperatura °C	Solubilità in ppm di O_2 nell'acqua distillata	Temperatura °C	Solubilità in ppm di O_2 nell'acqua distillata
0	14,2	18	9,2
1	13,8	19	9,0
2	13,4	20	8,8

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 78 a 85

Temperatura °C	Solubilità in ppm di O ₂ nell'acqua distillata	Temperatura °C	Solubilità in ppm di O ₂ nell'acqua distillata
3	13,0	21	8,7
4	12,7	22	8,5
5	12,4	23	8,4
6	12,1	24	8,3
7	11,8	25	8,1
8	11,5	26	8,0
9	11,2	27	7,9
10	10,9	28	7,8
11	10,7	29	7,6
12	10,4	30	7,5
13	10,2	31	7,4
14	10,0	32	7,3
15	9,8	33	7,2
16	9,6	34	7,1
17	9,4	35	7,0

8. Determinazione dei solfati (metodo turbidimetrico al cloruro di bario)

Definizione: I solfati sono presenti nelle acque piovane in seguito alle emissioni di fumi carichi di acido solfidrico, anidride solforosa e solforica di origine vulcanica e industriale. Tutte le forme di zolfo sono destinate, prima o poi, a essere ossidate ad anidride solforica e a precipitare sul terreno come acido solforico presente nell'acqua piovana o, in generale, nelle deposizioni acide. Altre fonti di solfati sono il dilavamento di terreni sulfurei e gessosi.

Principio: I solfati vengono determinati formando dapprima un precipitato di BaSO₄ per reazione con BaCl₂:



e misurando poi la radiazione diffusa mediante un turbidimetro o un semplice spettrofotometro. Il precipitato viene mantenuto in sospensione in una soluzione idroalcolica di glicerina e cloruro di sodio in ambiente acido. In queste condizioni la sospensione è sufficientemente stabile da diffondere in modo omogeneo le radiazioni che la colpiscono.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 79 a 85

Nel laboratorio di analisi non essendoci un turbidimetro si utilizza uno spettrofotometro, misurando semplicemente l'assorbanza, cioè il rapporto fra l'intensità della luce che filtra dalla sospensione nella direzione del raggio e l'intensità della luce incidente.

Le misure che si ottengono in questo modo sono sufficientemente precise e accurate.

Infine, la concentrazione viene determinata in riferimento a una retta di taratura.

Reagenti:

- 1) Soluzione idroalcolica di glicerina. Sciogliere 150 g di NaCl in 500 ml di H₂O distillata, aggiungere 60 ml di HCl concentrato, 100 ml di glicerina e 200 ml di etanolo. Portare a volume in matraccio tarato da un litro.
- 2) BaCl₂ * 2H₂O
- 3) Soluzione standard concentrata di SO₄⁼ (1 g/l). Pesare accuratamente circa 1,48 g di Na₂SO₄ anidro essiccato in stufa a 120 °C per circa 2 ore e raffreddato poi in essiccatore; scioglierlo in un matraccio da 1 l e portare a volume con acqua distillata. Calcolare la concentrazione della soluzione in base alla seguente relazione:

$$\text{SO}_4^= (\text{mg/l}) = \text{mg pesati} * 96,07/142,05$$

⇒ Soluzione standard diluita di SO₄⁼ (100 mg/l)

Diluire 1+9 la precedente soluzione con acqua distillata. Calcolare la concentrazione.

Apparecchiatura:

- 1) Spettrofotometro UV/visibile mono raggio
- 2) coppia di cuvette per piccoli volumi (cammino ottico 1 cm, 0,5 ml)
- 3) Matraci da 100, 250, e 1000 ml
- 4) Pipette da 25 ml 5 ml

Procedimento: Retta di taratura: Prelevare in una serie di matracci da 100 ml volumi compresi tra 10 e 40 ml di soluzione standard diluita di solfato (100 ppm); aggiungere 5 ml di soluzione idroalcolica di glicerina e portare a volume con acqua distillata. Calcolare la concentrazione di questi standard:

$$\text{SO}_4^= (\text{mg/l}) = \text{C standard diluito} * \text{ml prelevati}/100$$

Aggiungere a ciascuna soluzione standard e al bianco una abbondante punta di spatola di BaCl₂ e mescolare per 1 minuto con agitatore magnetico. Estrarre l'ancoretta magnetica senza scuotere eccessivamente la soluzione.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 80 a 85

Leggere le assorbanze a 420 nm con cuvette da 2 cm dopo 19 minuti dall'aggiunta del BaCl₂ contro acqua distillata.

Tracciare la retta di taratura ponendo in ascissa la concentrazione degli standard e in ordinata le rispettive assorbanze lette.

Determinazione: Versare in un matraccio da 100 ml, 50 ml di H₂O in esame, aggiungere con 5 ml di soluzione idroalcolica di glicerina e portare a volume con acqua distillata. Aggiungere poi BaCl₂ nel modo descritto per la retta di taratura.

Leggere l'assorbanza a 420 nm contro acqua distillata.

Preparazione del bianco: Preparare lo stesso campione precedente senza aggiungere il bario cloruro e leggerne l'assorbanza.

Espressione dei risultati: Ricavare la concentrazione del campione dal valore di assorbanza usando la retta di taratura. Calcolare poi la concentrazione effettiva:

$$SO_4^{=} \text{ (mg/l) } = C * R$$

Dove:

R è la fattore di diluizione (nel nostro caso è 100/50)

C è la concentrazione ottenuta dalla retta di taratura

9. Determinazione dei cloruri (Metodo argentometrico di Mohr)

Definizione: Questo parametro è sempre presente nelle acque naturali e può raggiungere una concentrazione relativamente elevata (ma comunque sempre inferiore a 100 mg/l), senza costituire elemento di disturbo e di pericolosità in relazione agli impieghi cui l'acqua è destinata. L'origine di questa sostanza nelle acque è infatti dovuta principalmente alla solubilizzazione di sali incontrati negli strati di terreno attraversati, ed è quindi testimonianza di uno scambio attivo di materia con i terreni stessi. La sua determinazione si effettua preferibilmente col classico metodo argentometrico di Mohr, ma in alternativa si può adottare il metodo E.A.W.A.G (Eidge-nossische Anstalt fur Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewasserschutz) con nitrato d'argento (indicatore blu di bromofenolo), oppure la titolazione conduttimetrica con nitrato d'argento e ancora, la determinazione turbidimetrica del cloruro d'argento in sospensione.

Principio: La soluzione in esame, neutra o debolmente alcalina, è trattata con soluzione titolata di nitrato d'argento, in presenza di cromato di potassio come indicatore.

Precipita cloruro d'argento bianco e, quando non sono più presenti in soluzione ioni Cl⁻, la prima goccia in eccesso di soluzione titolante fa precipitare cromato d'argento rosso mattone, che indica la fine della titolazione. La concentrazione dello ione cromato presente in soluzione deve essere tale da comportare un basso errore di titolazione e può essere calcolata tenendo pre-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 81 a 85

sente i principi teorici della precipitazione frazionata (vedi pag. 408-409 del libro: Chimica analitica, Crea-Falchet)

Reagenti:

- 1) Soluzione standard di cloruro di sodio. Far calcinare per un ora a 750 °C del cloruro di sodio (NaCl) e, dopo raffreddamento, pesarne 0,35 g, scioglierli in acqua distillata e portarli a 1000 ml.
- 2) Nitrato d'argento 0,01 N. Si pesano 1,7 grammi circa di sale commerciale, si sciolgono in acqua e si portano al volume di 1 litro con acqua. La soluzione così preparata deve essere conservata in recipienti di vetro scuro per evitare la decomposizione fotochimica.
- 3) Soluzione al 5 % di K₂CrO₄

Standardizzazione di una soluzione di AgNO₃ 0,01 N CON NaCl

Questa titolazione viene eseguita con sostanza madre di NaCl puro (PM = PE = 58,46 g/mol). La quantità di NaCl necessaria per preparare 1000 ml di soluzione standard viene calcolata tenendo presente che si vuole eseguire la titolazione su aliquote di 50 ml, consumando ~ 30 ml di AgNO₃ 0,01. Dopo aver pesato i grammi di sale puro, sciolti in acqua e portati a volume in un matraccio tarato. Si preleva 1/20 della soluzione preparata e lo si pone in una beuta, si aggiunge 1 ml di soluzione di cromato e si titola agitando continuamente con la soluzione di AgNO₃. Quando si nota una variazione di colore dal giallo al giallo-rossastro, si leggono i ml di AgNO₃ consumati e si risale alla concentrazione esatta di titolante.

Calcoli relativi alla standardizzazione:

I grammi di sale puro si calcolano nel modo seguente:

$$g \text{ NaCl} = N * v * P.E (KIO_3) * R$$

Dove:

N è la normalità di argento nitrato di cui si deve determinare il titolo esatto

v è il volume di titolante che si vuole consumare per ogni prova

R è il fattore di diluizione che vede i 1000 ml totali diviso i 50 di ogni prelievo che risulta uguale a 20.

Infine la concentrazione di AgNO₃ si calcola con la formula seguente:

$$N \text{ AgNO}_3 = (g \text{ NaCl} / P.E (NaCl) * R) / V_e$$

Dove:

Ve è il volume di titolante effettivamente utilizzato nella prova

Apparecchiatura:

- 1) Buretta da 50 ml divisione 1/10 o maggiore
- 2) Beuta da 300 ml

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 82 a 85

3) Matraccio da 1000 ml

4) Eventuali attrezzature necessarie

Procedimento: Il campione d'acqua da 100 ml viene addizionato con 2 ml di indicatore e titolato col nitrato d'argento sino a viraggio (dal giallo a rosso chiaro). Poiché una certa quantità di titolante viene consumata per produrre il viraggio, si rende necessaria una prova in bianco su 100 ml di acqua distillata esente da cloruri. Se il tenore di cloruri è elevato, misurare un'aliquota minore di acqua in esame, portando a 100 ml con acqua distillata esente da cloruri.

Espressione dei risultati: Il parametro si esprime in mg/l di Cl^- e viene calcolato in base alla relazione:

$$\text{Cl}^- \text{ (mg/l)} = N * (\text{Ve} - \text{Vb}) * 35,453 * 1000/A$$

Dove:

N è la concentrazione esatta di AgNO_3

Ve è il volume di titolante effettivamente utilizzato

Vb è il volume di titolante richiesto per il bianco

A sono i ml di campione prelevati

10. Determinazione dei nitrati (metodo spettrofotometrico UV)

Definizione: I nitrati presenti nelle acque derivano soprattutto dall'inquinamento biologico dovuto agli agglomerati urbani e dai liquami provenienti dai rifiuti, dai fertilizzanti in agricoltura, dagli scarichi di alcune industrie e dai processi di combustione.

In condizioni normali, i nitrati vengono eliminati rapidamente dalle urine. Tuttavia i nitrati rappresentano un pericolo per l'uomo se messi nella condizione di essere ridotti a nitriti; questi infatti possono causare metaemoglobinemia (soprattutto agli anziani). Inoltre, se reagiscono con alcune ammine, i nitriti possono dare origine alle nitrosammine, che sono cancerogene.

Principio: Questo metodo può essere applicato solo a campioni che abbiano un contenuto di sostanze organiche molto basso, come le acque potabili.

Dopo aver acidificato il campione, si misura l'assorbanza rispettivamente a 220 nm (dove assorbono sia i nitrati che le sostanze organiche) e a 275 nm (dove assorbono solo le sostanze organiche) e poi si calcola l'assorbanza netta:

$$A = A_{220} - 2 * A_{275}$$

Questa relazione, puramente empirica, si basa sul presupposto che l'assorbanza delle sostanze organiche a 220 nm sia il doppio di quella a 275 nm. Tuttavia, se l'assorbanza a 275 nm supe-

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 83 a 85

ra del 10 % l'assorbanza a 220 nm, il metodo non può essere usato e fornisce risultati puramente indicativi.

Reagenti:

- 1) Soluzione standard concentrata di KNO_3 (200 mg/l). Pesare accuratamente 1,44 g di KNO_3 essiccato in stufa a 105 °C per 2 ore. Sciogliere in acqua distillata, aggiungere 2 ml di cloroformio e portare a volume in un matraccio tarato da un litro con acqua distillata.. Calcolare la concentrazione in base alla seguente relazione:

$$\text{KNO}_3 \text{ (mg/l)} = \text{mg}_{\text{pesati}} * 14,008/101,1096$$

- 2) Soluzione standard diluita di KNO_3 (10 mg/l). Al momento dell'uso, prelevare 50 ml di soluzione standard concentrata e diluire a 500 ml con acqua distillata, in matraccio tarato.

- 3) HCl 1 M

Apparecchiatura:

- 1) Spettrofotometro UV doppio raggio
- 2) Cuvette di quarzo da 1 cm
- 3) Matracci da 50 ml, 100 ml e 1 l
- 4) Pipetta tarata da 25 ml

Procedimento: Retta di taratura: Versare in una serie di matracci tarati da 50 ml volumi della soluzione standard diluita di KNO_3 compresi tra 1 e 20 ml. Portare a volume con acqua distillata e aggiungere poi 1 ml di HCl. Calcolare la concentrazione di ogni soluzione:

$$\text{KNO}_3 \text{ (mg/l)} = C \text{ standard diluito} * \text{ml prelevati}/50$$

Agitare e misurare l'assorbanza a 220 e 275 nm con cuvette di quarzo da 1 cm, contro il bianco reagenti. Costruire la retta di taratura ponendo in ascissa la concentrazione e in ordinata l'assorbanza netta (A).

Determinazione: Aggiungere a 20 ml di campione 1 ml di HCl 1 M, portare a 100 ml con un matraccio tarato, agitare e determinare l'assorbanza netta con lo stesso procedimento usato per gli standard.

Preparazione del bianco: Aggiungere a 50 ml di acqua distillata 1 ml di HCl 1 M

Espressione dei risultati: Ricavare la concentrazione del campione dal valore di assorbanza usando la retta di taratura. Calcolare poi la concentrazione effettiva:

$$\text{NO}_3^- \text{ (mg/l)} = C * R$$

Dove:

R è la fattore di diluizione (nel nostro caso è 100/20)

C è la concentrazione ottenuta dalla retta di taratura.

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 84 a 85

	NOZIONI DI POTABILIZZAZIONE <i>decantazione, flottazione, chiarificazione</i>	Settore Complesso Potabilizzazione
		MODULO I
		Pag. 85 a 85

BIBLIOGRAFIA

G.AMANDOLA, V.TERRENI

Analisi chimica strumentale e tecnica - MassonScuola VI edizione

BIANUCCI & BIANUCCI

L'analisi chimica delle acque naturali ed inquinate - Hoepli 1993

A.CREA, L.FALCHET

Chimica Analitica - MassonScuola 1994- MANUALI APAT 2003 – METODI ISS