

Telerilevamento chimico dei corpi idrici

di Armando Bedendo

Una nuova tecnologia per l'analisi colorimetrica nel monitoraggio chimico delle acque in campo. Stato dell'arte ed evoluzione delle tecnologie strumentali.

Discontinuous on-line chemical monitoring of liquid samples

A new colorimetric analysis technology for field chemical monitoring of liquid samples. State of the art and evolution of the instrumentation.

La tecnica colorimetrica risulta a tutt'oggi la metodologia più adatta al monitoraggio chimico delle acque in campo.

Una innovazione tecnologica strumentale, che applica un concetto alternativo per il dosaggio volumetrico del campione, rende estremamente affidabile la tecnica colorimetrica di analisi in condizioni non presidiate.

La possibilità di gestire le qualità delle risorse idriche utilizzando sistemi di telerilevamento è sempre stato l'obiettivo degli amministratori pubblici, che sono stati lusingati ad investire in tale direzione. Purtroppo però gli investimenti finora fatti, nel telerilevamento chimico dei

corpi idrici, non hanno mai dato le soddisfazioni sperate.

Da una analisi si è evidenziato che l'anello debole della catena, che costituisce l'intero sistema di telerilevamento, è risultato essere sempre il primo, costituito dalla determinazione analitica dei parametri chimici scelti come indicatori della qualità delle acque.

Infatti tutto ciò che sta a valle della determinazione analitica, ovvero memorizzazione e trasmissione del dato analitico e successiva elaborazione e rappresentazione grafica, oggi con i recenti sviluppi dell'elettronica (hardware e software), ha raggiunto un alto grado di affidabilità, da essere considerato di sicura applicazione. L'inaffidabilità di una singola parte rende peraltro inaffidabile l'intero sistema. Le dit-

te specializzate nel settore analitico strumentale, in questi ultimi anni hanno fatto grossi sforzi per rendere forte l'anello debole (determinazione analitica) dell'intera catena del sistema di telerilevamento chimico, ovvero per disporre di una sensoristica chimica da campo completamente affidabile.

Le strade intraprese si sono rivolte ai seguenti due ambiti principali:

1) Ricerca di soluzioni tecnologiche strumentali innovative, atte a permettere una affidabile applicazione della tecnica analitica colorimetrica in campo. Ciò in considerazione del fatto che i metodi ufficiali a cui fanno riferimento le leggi si basano in maggioranza su questa tecnica analitica.

Ulteriori informazioni sull'applicazione presentata possono essere richieste all'autore. Armando Bedendo, consulente tecnico ambientale, via Rudena 65/1, 35100 Padova, tel. e fax 049/8758467.

- 2) Ricerca di tecniche analitiche alternative a quella colorimetrica da impiegare con maggior successo in campo.

Relativamente al punto 2) si può dire subito che le tecniche analitiche alternative, in genere di tipo elettrochimico (polarografia, elettrodi a ione-selettivi) oltre ad essere non ufficiali come riferimento di legge, finora non hanno dato grandi soddisfazioni in campo, a causa della complessità strumentale e della non specificità della determinazione in acque a matrice chimica variabile. Inoltre risultano essere poco sensibili a bassissime concentrazioni. La colorimetria non presenta tutte le limitazioni delle tecniche alternative e, risultando la metodologia più semplice di analisi in assorbimento, è la tecnica che più si appresta ad essere automatizzata in campo.

Tecnica colorimetrica

L'evoluzione dello stato dell'arte della tecnologia strumentale che impiega come metodologia analitica la colorimetria anche detta fotometria di assorbimento molecolare, ha visto l'affermarsi di due sistemi operativi per il campo:

- A) Sistema colorimetrico a flusso continuo.

L'unità di monitoraggio automatico deriva da quella a flusso continuo di laboratorio. Il dosaggio del campione e reattivi con il principio del flusso continuo si avvale dell'impiego di pompe peristaltiche sempre in funzione.

- B) Sistema colorimetrico e batch-wise (on-line discontinuo).

L'unità di monitoraggio deriva da quella analoga di laboratorio. Il principio dell'analisi discreta prevede il dosaggio del campione e reattivi ad intervalli di tempo che dipendono dal ciclo di analisi prescelto. Il dosaggio del campione e reattivi nella colorimetria a batch-wise non implica l'uso esclusivo di pompe peristaltiche.

Attualmente esistono sul mercato soluzioni strumentali che dosano il campione con pipetta calibrata a over-flow dotata di valvola di intercettazione posta prima della cella fotometrica di misura.

Tecnica colorimetrica a flusso continuo

In ordine di tempo è stata la prima ad essere ampiamente usata in campo, ma purtroppo senza risultati soddisfacenti. La necessità dell'utilizzo di pompe peristaltiche in continuo ha sempre creato grossi problemi di funzionalità operativa, con frequenti manutenzioni e ampie derive tali da rendere inaffidabile l'intero sistema soprattutto in presenza di campione con solidi sospesi. Dall'esperienza fatta, è ormai convinzione generale che per il monitoraggio in laboratorio di campioni discreti sia applicabile il principio del flusso continuo, mentre per il monitoraggio in campo del campione on-line bisogna necessariamente ricorrere al principio dell'analisi discreta (batch-wise).

Tecnica colorimetrica batch-wise

In questi ultimi anni le famiglie di analizzatori proposte per il monitoraggio chimico in campo adottano quasi esclusivamente il sistema discreto di analisi. Il ciclo analitico presenta la seguente sequenza operativa:

- 1) dosaggio e trasferimento del campione nella cella di misura tramite pompa peristaltica o pipetta calibrata ad over-flow con valvole di intercettazione;
- 2) lettura del Bianco e memorizzazione del risultato;
- 3) aggiunta di reattivi mediante pompe peristaltiche, burette di precisione o valvole di intercettazione;
- 4) lettura del campione con calcolo dell'assorbanza in riferimento al Bianco;
- 5) espressione del risultato nell'unità di misura desiderata (fattore dell'assorbanza e di una costante determinata una sola volta in sede di taratura).

Il dosaggio volumetrico del campione anche nella tecnica a batch-wise rappresenta l'operazione più delicata dell'intera sequenza analitica, ovvero l'anello debole dell'unità di monitoraggio.

Sia l'uso della pompa peristaltica che l'impiego della pipetta ad over-flow nel dosaggio del campione, non risultano del tutto compatibili con l'analisi on-line in campo. Ciò a causa delle inevitabili fermate per manutenzioni (cambio tubo di pompaggio della pompa peristaltica, pulizia della pipetta calibrata ad over-flow ecc.).

Nuova filosofia di progettazione

La progettazione per strumentazioni di processo o di campo necessariamente risulta diversa dalla stessa relativa a strumentazioni di laboratorio. Il monitoraggio in-linea in condizioni non presidiate deve rispondere principalmente ai prerequisiti di:

- affidabilità della misura,
- assenza di fermate.

Ciò è ottenibile con una strumentazione

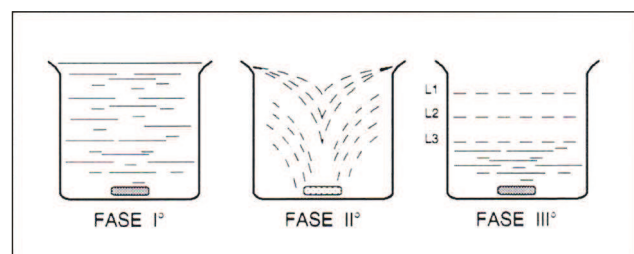


Figura 1 - Le tre fasi che esemplificano la sequenza di dosaggio volumetrico con il solo ausilio della agitazione magnetica

zione semplice che risponda al principio secondo il quale tutto ciò che in una strumentazione non c'è non si usura o si rompe. Una progettazione orientata al processo è volta ad eliminare dalla strumentazione quante più parti possibili, coniugando la massima semplicità del sistema analizzatore con la migliore funzionalità operativa. Questa nuova soluzione tecnologica ha fatto sì che il dosaggio volumetrico del campione si ottenga senza l'uso di pompa peristaltica o pipetta calibrata ad over-flow.

Dosaggio volumetrico per centrifugazione

L'agitazione magnetica può essere usata per il dosaggio volumetrico di un liquido. Nella Figura 1 sono illustrate le tre fasi che esemplificano la sequenza di dosaggio volumetrico con il solo ausilio della agitazione magnetica

Nella fase I si vede il contenitore cilindrico (cella) riempito fino al traboccamento tramite over-flow naturale a caduta.

Nella fase II l'agitazione magnetica provoca correnti ascensionali in situazione di equilibrio dinamico che si traduce in un traboccamento forzato di un volume AV proporzionale al numero dei giri del magnete. La fase III finale, riporta la situazione ad equilibrio statico (avvenuta centrifugazione con indicati i livelli di dosaggio L1, L2 e L3 ottenuti a tre diverse velocità di rotazione). La Figura 2 illustra la geometrizzazione del principio del dosaggio volumetrico mediante agitazione magnetica. Sperimentalmente si è rilevato che solo dopo 20 secondi, per ciascuna velocità di rotazione, si raggiunge l'equilibrio dinamico, che vede le correnti ascensionali stabilizzate e la fine del traboccamento. Ciascuna curva della intera famiglia di curve parametriche nel numero dei giri del magnete, presenta dopo un tempo di 20 secondi un andamento lineare a derivata prima nulla, che dimostra la situazione di equilibrio dinamico relativo alla fase II di Figura 1.

Questo principio (dosaggio volume-

trico mediante agitazione magnetica), è stato utilizzato per la progettazione della cella fotometrica inclusa nella unità monitor da campo o di processo. Ciò ha consentito la riduzione del numero dei componenti del sistema analizzatore, e di avere ottenuto nel contempo in maniera semplice ed elegante una maggiore semplicità costruttiva.

L'Ecogamma 2040

L'analizzatore chimico Ecogamma 2040 è l'ultima risposta alla domanda del mercato del monitoraggio chimico delle acque in campo. L'Ecogamma 2040 è stato progettato e realizzato per monitorare in continuo i parametri chimici di acque di varia natura (minerali, superficiali, di scarico ecc.) in condizioni non presidiate con la massima affidabilità. La tecnica di misura utilizzata nell'Ecogamma 2040 è quella colorimetrica.

L'innovazione strumentale consiste nella tecnologia costruttiva (meccanica-idraulica), che vede l'impiego di una cella fotometrica di nuova concezione e brevettata (Hvdrobe-ta). Infatti con la nuova cella fotometrica aperta, vero cuore dell'intero sistema di monitoraggio, le fasi relative al caricamento e dosaggio del campione on-line avvengono direttamente nella cella stessa sfruttando i due tipi di traboccamento a over-flow: 1) traboccamento naturale (per caduta) nella fase di caricamento del campione; 2) traboccamento forzato (tramite rotazione magnetica) nella fase di dosaggio volumetrico campione. Il dosaggio volumetrico del campione viene ottenuto quindi direttamente

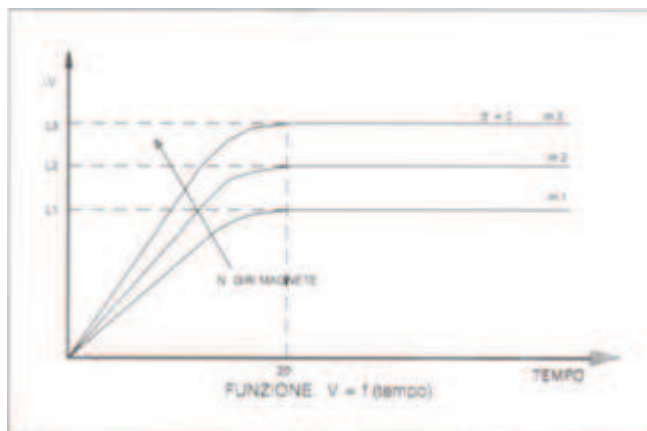


Figura 2 - 11 principio del dosaggio volumetrico tradotto in grafico: in ordinate i volumi di traboccamento fornito (AV over-flow) e in ascissa il tempo in secondi; le curve parametriche sono in funzione del numero di giri del magnete

in cella, senza l'ausilio di pipette o dosatori esterni, sfruttando un principio fisico di centrifugazione come illustrato in Figura 1.

In pratica, si dispone sotto la cella un unico agitatore magnetico a due velocità programmate: con la velocità più alta si ottiene il dosaggio volumetrico per over-flow centrifugo: con quella più bassa, successivamente all'aggiunta dei volumi dei reattivi, si ottiene la miscelazione del contenuto di reazione della cella. Nell'Ecogamma 2040 è stata inoltre adottata la soluzione delle valvole di intercettazione a schiacciamento (pinch-valve) all'entrata e all'uscita della cella fotometrica Hy-drobeta.

L'intercettazione per schiacciamento di un tubo di gomma siliconica, è la soluzione più semplice e funzionale per la chiusura e apertura dei condotti di adduzione alla cella.

Il ciclo analitico

Un microprocessore gestisce interamente le seguenti fasi della sequenza del ciclo analitico, e cioè:

- I Caricamento campione on-line nella cella fotometrica tramite over-flow naturale (per caduta);
- II Dosaggio campione direttamente nella cella fotometrica tramite rotazione magnetica ad alta velocità (over-flow centrifugo);

- III Lettura del Bianco con memorizzazione del dato;
- IV Addizione reattivi e miscelazione con rotazione magnetica a bassa velocità;
- V Attesa per sviluppo della reazione cromatica con eventuale agitazione magnetica ad una terza bassissima velocità (nel caso di presenza di acque con particolato sospeso);
- VI Lettura del campione con memorizzazione del dato;
- VII Espressione del risultato nella unità di misura desiderata ricavato dalle letture III e VI;
- VIII Invio del dato tramite modem alla stazione di controllo centrale previo raffronto dello stesso alla soglia preimpostata di allarme. In caso di superamento di detta soglia di allarme, automaticamente entra in funzione il controllo di validazione con ciclo di ricalibrazione con standard.

L'Ecogamma 2040 è provvisto di un circuito di taratura e ricalibrazione automatica con standard.

In detto ciclo la cella fotometrica viene riempita dall'alto fino a traboccamento con lo standard tramite l'ausilio di una pompa immersa nella riserva dello standard localizzata nella parte inferiore dello strumento.

Il dosaggio volumetrico viene fatto come per il campione con l'agitatore

ad alta velocità.

L'Ecogamma 2040 è inoltre equipaggiato con un circuito automatico di lavaggio chimico, che entra in funzione di routine o allorquando la trasmittanza del Bianco scende al di sotto di una soglia preimpostata.

Questo garantisce una maggiore autonomia operativa anche nel caso di acque particolarmente sporche o in presenza di particolato sospeso. Il sistema di caricamento del liquido di lavaggio in cella è lo stesso previsto per lo standard di taratura, e l'operazione di lavaggio cella si ottiene procedendo alla centrifugazione con la rotazione magnetica ad alta velocità.

Il sensore diagnostico

L'Ecogamma 2040 è stato progettato in modo da garantire la perfetta integrazione fra il sistema di caricamento e il sistema diagnostico. Un sensore diagnostico basato sul principio della conducibilità permette il controllo delle fasi idrauliche essenziali del sistema.

Il sensore consiste in due asticelle metalliche fissate al coperchio della cella, posizionate una centralmente e all'altezza dello sfioramento e la seconda lateralmente ad una profondità tale da risultare immersa anche dopo il dosaggio volumetrico. Il sensore diagnostico dà informazioni relative a:

- 1) Caricamento campione in cella. In questa fase il sensore segnala che il campione è in linea e ha raggiunto il traboccamento e quindi che la valvola di intercettazione in entrata sia aperta

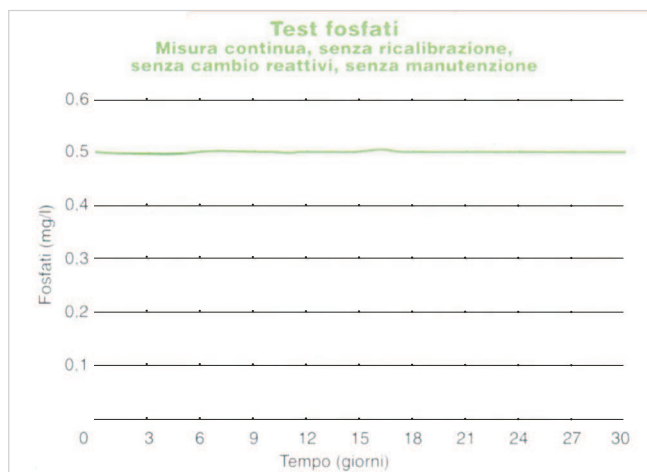


Figura 4 - Risultati tirile simulazioni di funzionamento in campo, nel caso degli orto-fosfati. (Fonte: Laboratorio chimico Acega, Trieste)

- 2) Dosaggio volumetrico campione (standard). In questa fase la rotazione magnetica porta ad un traboccamento forzato del contenuto della cella creando correnti ascensionali che interrompono il contatto ionico nel sensore.
- 3) Caricamento Standard in cella. La pompa a immersione adibita al caricamento della cella dall'alto viene immediatamente spenta allorquando si chiude il circuito per avvenuto traboccamento. In questo modo si riduce al minimo il consumo dello standard permettendo nel contempo una lunga autonomia della riserva.
- 4) Caricamento liquido di lavaggio in cella. Come per il punto 3) anche in questo caso si riduce al minimo il consumo del liquido di lavaggio.

Tutte le funzionalità su descritte possono essere monitorate con modalità ottiche o acustiche. L'Ecogamma 2040 può operare anche a varie temperature superiori a quella d'ambiente. In questo caso è previsto un agitatore magnetico a piatto riscaldante con controllore dinamico della temperatura incorporato nel sensore di conducibilità immerso nel campione. L'Ecogamma 2040 rappresenta a tutti gli effetti l'ultima generazione delle unità monitor chimico-colorimetrico di processo e da campo. *

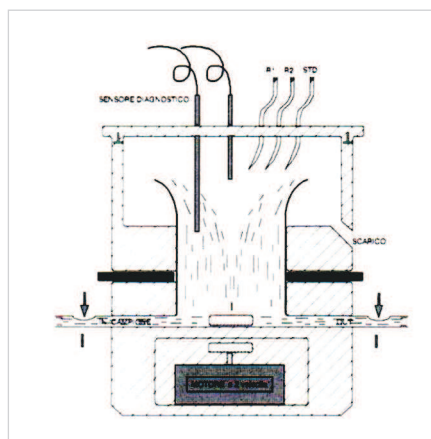


Figura 3 - Schema funzionale della cella fotometrica Hydrobeta