



CORSO FORMAZIONE

Formazione risorse

Revisione Aprile 2009 – Ver.1.0

MODULO 10

# **CORSO DI FORMAZIONE PER ADDETTI ALLA CONDUZIONE IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE**

**MODULO 10**



CORSO FORMAZIONE

Formazione risorse

Revisione Aprile 2009 – Ver.1.0

## Indice

<b>1 Premessa.....</b>	<b>5</b>
<b>2 I parametri chimici e microbiologici per la definizione dei requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano.....</b>	<b>7</b>
<b>3 I parametri di controllo del D. lgs. 31/01.....</b>	<b>9</b>
3.1 Aspetti chimici.....	16
3.1.1 Alluminio.....	17
3.1.2 Nitriti e ammonio.....	17
3.1.3 Colore.....	17
3.1.4 Conduttività.....	17
3.1.5 Concentrazione di ioni idrogeno.....	18
3.1.6 Ferro.....	19
3.1.7 Odore.....	19
3.1.8 Sapore.....	19
3.1.9 Torbidità.....	20
3.1.10 Manganese.....	20
3.1.11 Temperatura.....	21
<b>4 Strumentazione di processo.....</b>	<b>22</b>
4.1 Torbidimetro (Esempio:HACH-LANG).....	22
4.2 Torbidimetro ad infrarossi ULTRATURB plus sc.....	22
4.3 Torbidimetro a luce bianca 1720E sc.....	22
4.4 pH-metro.....	24
<b>5 STRUMENTAZIONE DA BANCO.....</b>	<b>25</b>
5.1 PH-METRO (Esempio CRISON).....	25
5.1.1 Calibrazione con tamponi.....	25
5.1.2 Frequenza di calibrazione.....	25
5.1.3 Compensazione automatica della temperatura.....	25
5.2 Conduttimetro (esempio Crison).....	26
5.2.1 L'effetto della temperatura.....	26
5.2.2 Calibrazione con standard.....	27
5.2.3 Calibrazione a un punto.....	27
5.2.4 Calibrazione a due punti.....	27
5.2.5 Calibrazione a tre punti.....	27
5.2.6 Frequenza di calibrazione.....	27
5.2.7 Agitazione e conducibilità.....	28
5.3 Determinazione ferro/alluminio/manganese/ammoniaca (esempio con cuvetta LANGE): .	29
5.4 Torbidimetro (esempio hach lange).....	30



CORSO FORMAZIONE

Formazione risorse
Revisione Aprile 2009 – Ver.2.0
Indice

5.4.1 Alcalinità .....	30
5.5 Determinazione titolo ipoclorito.....	32
5.6 Determinazione titolo soda.....	33

## 1 Premessa.

Trattamento fanghi Con l'entrata in vigore del D. lgs. n. 31 del 2 febbraio 2001, fra le varie innovazioni nel controllo delle acque destinate al consumo umano, si osserva una modifica evidente dei parametri chimici e microbiologici cui deve conformarsi la qualità di tali acque.

Rispetto al DPR 236/88, nel nuovo decreto vi è un maggiore orientamento verso il controllo delle sostanze tossiche. Viene evidenziato inoltre un maggiore livello di precauzione basato sull'acquisizione di nuove evidenze tossicologiche, mantenendo l'invito a indagare sulla presenza di sostanze non esplicitamente indicate nel decreto. Si assiste inoltre alla riduzione dei valori limite di arsenico, idrocarburi aromatici policiclici, piombo e altri parametri.

Il D. lgs. n. 31/01 consente che alcuni degli obiettivi di qualità possano essere raggiunti in tempi successivi alla sua entrata in vigore (vedi cloriti, vanadio), data la complessità delle attuali tecniche di potabilizzazione, la necessità, in alcuni casi, di reperire adeguate fonti di approvvigionamento e i forti investimenti per la sostituzione di vecchie reti di distribuzione: una rete idrica obsoleta non solo è responsabile delle perdite, ma anche dell'alterazione dei requisiti di qualità dell'acqua trasportata. Vecchi referti che risalgono alla fine degli anni sessanta mostrano quali erano i parametri chimici di quei tempi nel controllo delle acque destinate al consumo umano. Si osserva che i parametri erano numericamente molto ridotti e che alcuni di questi erano analizzati con metodiche che non fornivano risultati numerici. In quegli anni non era tanto la mancanza di tecniche analitiche adeguate (già all'inizio del '900 si disponeva di analisi di acque, per lo più di uso termale, con tanto di bilancio ionico dei componenti principali e con determinazioni di elementi minori), quanto la mancanza di una cultura sulla chimica delle acque potabili, poiché si privilegiavano, e non senza ragione, gli aspetti microbiologici.

Bisogna giungere al DPCM 8 febbraio 1985 per trovare una prima normativa organica sulle acque destinate al consumo umano e successivamente al 1988, con l'entrata in vigore del DPR 236 , in pratica entrambe derivanti dall'applicazione di una direttiva Europea. Con quel decreto si assegna alle acque potabili finalmente il ruolo insostituibile nell'ambito umano, mentre leggi successive in tema di acque arrivano a correlare lo stato e l'uso di altre acque a quelle potabili, così come viene definito anche nell'art. 2 della Legge n° 36 del 5 gennaio 1994 (6): *"L'uso dell'acqua per il consumo umano è prioritario rispetto agli altri usi del medesimo corpo idrico superficiale o sotterraneo. Gli altri usi sono ammessi quando la risorsa è sufficiente e a condizione che non ledano la qualità dell'acqua per il consumo umano"*.

Dal 1988 ad oggi sono trascorsi molti anni: sarebbe ingeneroso negare l'importanza che il DPR 236/88 ha avuto sulla tutela della salute pubblica attraverso la fornitura di acqua di migliore qualità rispetto al passato.

	<p align="center">CORSO FORMAZIONE</p>	Formazione risorse
		Revisione Aprile 2009 – Ver.2.0
		Cap. I – Premessa

Resta comunque difficile disporre di dati oggettivi per affermare quanto l'acqua potabile sia migliore rispetto a quella fornita circa 15 anni fa perché è mancata una sistematizzazione dei dati che possa consentire di verificare l'evoluzione di molte variabili inerenti questa materia. Appare comprensibile che nell'attuale carenza di dati analitici organizzati, quindi facilmente trasferibili a tutti i soggetti interessati, abbiano trovato spazio altre forme di produzione e di diffusione delle informazioni sulla materia "acqua potabile", cioè quelle basate su momenti e ondate emozionali sulla scia di qualche evento clamoroso o prodotte in ambito divulgativo con supporti scientifici spesso non adeguati a trattare una materia così complessa.

## 2 I parametri chimici e microbiologici per la definizione dei requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano.

Per valutare l'evoluzione dei parametri di controllo delle acque destinate al consumo umano con l'entrata in vigore del D. lgs. 2 febbraio 2001, n. 31, attuazione della direttiva comunitaria 98/83/CE (9) è indispensabile ricordare, anche se brevemente, lo stato dei precedenti controlli. I requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano erano valutati sulla base dei valori e delle indicazioni relative a 56 parametri chimici e 6 biologici riportati nell'allegato 1 del DPR 236/88. Si continuava a ritenere come valori limite per lo stato di qualità le **concentrazioni massime ammissibili** (CMA). Queste sono state sostituite dai **valori di parametro** indicati nell'allegato 1, parte A e B dal D. lgs. 2 febbraio 2001, n. 31

Per la valutazione della qualità delle acque destinate al consumo umano, il DPR 236/88 definiva tipologia dei parametri e loro frequenza in funzione del numero di abitanti serviti e secondo quanto ritenuto necessario da parte delle autorità sanitarie competenti sulla base delle criticità ambientali che potevano indurre contaminazioni particolari delle acque, siano queste legate ad attività umana o per cause naturali.

Generalmente, anche in seguito ad accordi con le autorità sanitarie, viene determinato, con attività di controllo ordinario, un numero ridotto dei 62 parametri chimici e microbiologici indicati nell'allegato 1 del D.P.R. 236/88. I parametri che venivano prevalentemente determinati per stabilire i requisiti di potabilità delle acque sono riportati nelle tabelle seguenti:

**Tab. 1**

Routine		Controlli minori
Colore	Idrocarburi disciolti o emulsionati	Boro
Odore	Sodio	Bicarbonati
Torbidità	Calcio	Prodotti fitosanitari
pH	Magnesio	Cloro libero residuo
Conducibilità elettrica	Composti organo alogenati	Potassio
Fluoruro	Ferro	Fenoli
Cloruri	Manganese	Policlorobifenili Idrocarburi aromatici policiclici
Ammoniaca	Cadmio	Antimonio
Solfati	Cromo	Arsenico

Routine		Controlli minori
Nitriti	Piombo	Mercurio
Nitrati		Nichel
Fosfati		Rame
		Selenio
		Vanadio
		Zinco

Tab. 2

Routine	Controlli Mirati
Coliformi totali	Spore di clostridi solfito riduttori
Coliformi fecali	Strafilococchi patogeni
Streptococchi fecali	Enterobatteri patogeni
Carica batterica a 36°C	Batteriofagi anti E coli
Carica batterica a 22°C	Enterovirus
	Pseudomonas aeruginosa
	Protozoi
	Elminiti
	Alghe

### 3 I parametri di controllo del D. lgs. 31/01.

Il D. lgs. 2 febbraio 2001, n. 31, con le integrazioni del D. lgs. 2 febbraio 2002, n. 27, indica una generale revisione dei parametri di controllo di tipo chimico e, in misura minore, di tipo microbiologico. Non sono più riportati i valori guida, che in passato sono stati solo fonte di equivoci perché ritenuti dei valori ottimali di riferimento (*valori a cui l'autorità amministrativa deve tendere*) o addirittura valori limite. A titolo di esempio si ricorda come in qualche comunicazione scientifica si sia dissertato sulla conformità di alcune acque di acquedotto al valore guida di 25 mg/L per i solfati, quando molti acquedotti richiedevano una deroga a causa del superamento della CMA di 250 mg/L, o come in alcuni ambiti di controllo, il valore guida di 1 mg/L per il boro sia stato erroneamente considerato come concentrazione massima ammissibile. Per la qualità delle acque potabili, come affermato in precedenza, si fa riferimento alle parti A e B dell'allegato I del D. lgs. 31/01.

#### PARTE A:

##### PARAMETRI MICROBIOLOGICI:

Parametro	Valore di parametro (numero/100 ml)
Escherichia coli (E. coli)	0
Enterococchi	0

Per le acque messe in vendita in bottiglie o contenitori sono applicati i seguenti valori:

Parametro	Valore di parametro
Escherichia coli (E. coli)	0/250 ml
Enterococchi	0/250 ml
Pseudomonas aeruginosa	0/250 ml
Conteggio delle colonie a 22° C	100/ml
Conteggio delle colonie a 37° C	20/ml

#### PARTE B:

##### PARAMETRI CHIMICI:

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Acetilammide	0.10	µg/l	Nota 1
Antimonio	5.0	µg/l	
Arsenico	10	µg/l	
Benzene	1.0	µg/l	
Benzo(a)pirene	0.010	µg/l	

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Boro	1.0	mg/l	
Bromato	10	µg/l	Nota 2
Cadmio	5.0	µg/l	
Cromo	50	µg/l	
Rame	1.0	mg/l	Nota 3
Cianuro	50	µg/l	
1,2 dicloroetano	3.0	µg/l	
Epicloridrina	0.10	µg/l	Nota 1
Fluoruro	1.50	mg/l	
Piombo	10	µg/l	Note 3 e 4
Mercurio	1.0	µg/l	
Nichel	20	µg/l	Nota 3
Nitrato (come NO <sub>3</sub> ) (29)	50	mg/l	Nota 5
Nitrito (come NO <sub>2</sub> ) (30)	0.50	mg/l	Nota 5
Antiparassitari	0.10	µg/l	Note 6 e 7
Antiparassitari-Totale	0.50	µg/l	Note 6 e 8
Idrocarburi policiclici aromatici	0.10	µg/l	Somma delle concentrazioni di composti specifici; Nota 9
Selenio	10	µg/l	
Tetracloroetilene	10	µg/l	Somma delle concentrazioni
Tricloroetilene			dei parametri specifici
Triometani-Totale	30	µg/l	Somma delle concentrazioni di composti specifici; Nota 10
Cloruro di vinile	0.5	µg/l	Nota 1
Clorito	200	µg/l	Nota 11
Vanadio	50	µg/l	

Indipendentemente dalla sensibilità del metodo analitico utilizzato, il risultato deve essere espresso indicando lo stesso numero di decimali riportato in tabella per il valore di parametro.

o **Nota 1**

Il valore di parametro si riferisce alla concentrazione monomerica residua nell'acqua calcolata secondo le specifiche di rilascio massimo del polimero corrispondente a contatto con l'acqua.

o **Nota 2**

Ove possibile, ci si deve adoperare per applicare valori inferiori senza compromettere la disinfezione.

Per le acque di cui all'articolo 5 comma 1, lettere *a)*, *b)* e *d)*, il valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2008. Il valore di parametro per il bromato nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 ed il 25 dicembre 2008 è pari a 25 µg/l.

o **Nota 3**

Il valore si riferisce ad un campione di acqua destinata ad consumo umano ottenuto dal rubinetto tramite un metodo di campionamento adeguato e prelevato in modo da essere rappresentativo del valore medio dell'acqua

ingerita settimanalmente dai consumatori. Le procedure di prelievo dei campioni e di controllo vanno applicate se del caso, secondo metodi standardizzati da stabilire ai sensi dell'articolo 11 comma 1 lettera *b)*. L'Autorità

sanitaria locale deve tener conto della presenza di livelli di picco che possono nuocere alla salute umana.

o Nota 4

Per le acque di cui all'articolo 5, comma 1, lettere *a)*, *b)* e *d)*, questo valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2013. Il valore di parametro del piombo nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 ed il 25 dicembre 2013 è pari a 25 µg/l.

Le regioni, le Aziende sanitarie locali ed i gestori d'acquedotto, ciascuno per quanto di competenza, devono provvedere affinché venga ridotta al massimo la concentrazione di piombo nelle acque destinate al consumo umano durante il periodo previsto per conformarsi al valore di parametro; nell'attuazione delle misure intese a garantire il raggiungimento del valore in questione deve darsi gradualmente priorità ai punti in cui la concentrazione di piombo nelle acque destinate al consumo umano è più elevata.

o **Nota 5**

Deve essere soddisfatta la condizione:  $[(\text{nitrato}/50)] + [\text{nitrato}/0.5(0.1)] \leq 1$ , ove le parentesi quadre esprimono la concentrazione in mg/l per nitrato (NO<sub>3</sub>) e per il nitrito (NO<sub>2</sub>), e il valore di 0,10 mg/l per i nitriti sia rispettato nelle acque provenienti da impianti di trattamento.

o **Nota 6**

Per antiparassitari s'intende:

- insetticidi organici
- erbicidi organici
- fungicidi organici
- nematocidi organici
- acaricidi organici
- alghicidi organici
- rodenticidi organici
- sostanze antimuffa organiche
- prodotti connessi (tra l'altro regolatori della crescita) e i pertinenti metaboliti, prodotti di degradazione e di reazione.

Il controllo è necessario solo per gli antiparassitari che hanno maggiore probabilità di trovarsi in un determinato approvvigionamento d'acqua.

○ **Nota 7**

Il valore di parametro si riferisce ad ogni singolo antiparassitario. Nel caso di aldrina, dieldrina, eptacloro ed eptacloro epossido, il valore parametrico è pari a 0,030 µg/l.

○ **Nota 8**

«Antiparassitari - Totale» indica la somma dei singoli antiparassitari rilevati e quantificati nella procedura di controllo.

○ **Nota 9**

I composti specifici sono i seguenti:

- benzo(*b*)fluorantene
- benzo(*k*)fluorantene
- benzo(*ghi*)perilene
- indeno(1,2,3-*cd*)pirene.

○ **Nota 10**

I responsabili della disinfezione devono adoperarsi affinché il valore parametrico sia più basso possibile senza compromettere la disinfezione stessa.

I composti specifici sono: cloroformio, bromoformio, dibromoclorometano, bromodichlorometano.

○ **Nota 11**

Per le acque di cui all'articolo 5, comma 1, lettere *a*), *b*) e *d*), questo valore deve essere soddisfatto al più tardi entro il 25 dicembre 2006. Il valore di parametro clorito, nel periodo compreso tra il 25 dicembre 2003 e il 25 dicembre 2006, è pari a 800 µg/l.

Non si usa più il termine *concentrazione massima ammissibile*, ma *valore parametrico*, una dizione che avrebbe potuto essere anche più esplicita, che comunque sembra indicare un valore limite, superato il quale occorre provvedere con degli interventi. A differenza del passato, quando al

superamento della CMA, indipendentemente dall'entità di tale superamento e della natura del parametro, troppo spesso si rispondeva da parte delle autorità sanitarie con il divieto d'uso fino al ripristino della conformità, oggi viene fortemente raccomandato un differente approccio. L'articolo 10 del D. lgs. 27/02 è esplicito in questo senso: "*...nel caso in cui le acque destinate al consumo umano non corrispondono ai valori di parametro fissati a norma dell'allegato I, l'azienda unità sanitaria locale interessata, comunica al gestore l'avvenuto superamento e, effettuate le valutazioni del caso, propone al sindaco l'adozione degli eventuali provvedimenti cautelativi a tutela della salute pubblica, tenuto conto dell'entità del superamento del valore di parametro pertinente e dei potenziali rischi per la salute umana nonché dei rischi che potrebbero derivare da un'interruzione dell'approvvigionamento o da una limitazione di uso delle acque erogate*".

Poiché la presenza in un'acqua di acquedotto di 70 µg/L di manganese, pur superiore alla CMA, non è la stessa cosa di 500 µg/L di idrocarburi, si dovrebbe quindi riflettere su questa differenza e intervenire di conseguenza, senza applicare "pacchetti procedurali preconfezionati" alle non conformità come in varie realtà per troppo tempo si è fatto.

### Aspetti microbiologici

L'articolo 4, al punto 2, del D. lgs. 31, indica che "Le acque destinate al consumo umano non devono contenere microrganismi e parassiti, né altre sostanze, in quantità o concentrazioni tali da rappresentare un potenziale pericolo per la salute umana". Con questa affermazione viene posta una particolare attenzione sugli aspetti microbiologici: a livello mondiale e in particolare nelle aree affette da sottosviluppo, sono le contaminazioni da microrganismi patogeni principali responsabili della trasmissione di gravi malattie e della maggior parte dei decessi imputabili ad acque non idonee all'uso potabile. Sono almeno 50 milioni all'anno sul totale della popolazione della Terra i casi accertati di malattie indotte da acqua contaminata da microrganismi; questi determinano su ben 10 milioni di esseri umani esiti mortali. In tabella è riportato un quadro

Classificazione	Patologia	Specie
Elminti (vermi)	Elmintiasi	<i>Schistosoma</i> * (larva) altri elminti** <i>Fasciola hepatica</i> (larva) <i>Taenia solium</i> (uova) <i>Echinococcus</i> (uova)
Protozoi	Dissenteria amebica Giardiasi Criptosporidiosi	<i>Entameba histolitica</i> <i>Giardia intestinalis</i> <i>Cryptosporidium parvum</i>
Batteri	Tifo e paratifo Gastroenterite  Colera	<i>Salmonella typhi</i> e <i>paratyphi A e B</i> altre <i>Salmonelle</i> (varie specie) <i>Shigella</i> (varie specie) <i>Yersinia enterocolitica</i> <i>Escherichia coli</i> (enteropatogeno), <i>Campylobacter jejuni</i> , <i>Vibrio cholerae</i>
Virus	Gastroenterite  Epatite	<i>Adenovirus</i> <i>Echovirus</i> <i>Norwalk virus</i> <i>Epatite A, Epatite E</i>

di sintesi degli agenti eziologici e delle patologie da ingestione di acqua contaminata.

Le analisi microbiologiche hanno lo scopo di assicurare che l'acqua non contenga germi patogeni; questi microrganismi, quando sono presenti nelle acque, sono spesso in piccola quantità e poco resistenti. Per questa ragione il loro numero diminuisce rapidamente ed è facile che sfuggano al

controllo: la loro ricerca diretta è in genere piuttosto complessa. Pertanto l'esame microbiologico, nel controllo ordinario di routine, non è diretto alla loro individuazione, ma è volto a rilevare la presenza di altri batteri che sono utilizzati come *indicatori* della possibile contaminazione. Questi microrganismi devono rispondere a precise condizioni e in particolare, rispetto all'agente patogeno, devono:

- 1) 1. essere presenti contemporaneamente e in numero molto superiore;
- 2) 2. avere una maggiore sopravvivenza nell'ambiente idrico;
- 3) 3. possedere una più alta resistenza all'azione dei disinfettanti.

Per un efficace utilizzo della tecnica analitica si richiede che i microrganismi siano ben distribuiti, identificabili rapidamente senza ambiguità e non inibiti nella crescita da altri organismi. Infine gli indicatori non devono proliferare in ambiente acquatico e non devono essere patogeni. Per quanto attiene ai controlli analitici microbiologici, questi vertono essenzialmente sulla ricerca degli indicatori di contaminazione fecale e ambientale. Inoltre, a giudizio dell'autorità

sanitaria competente, possono venire ricercati i seguenti parametri accessori: alghe, Batteriofagi anti E. coli, Elminti, Enterobatteri patogeni, Enterovirus, Funghi, Protozoi, *Pseudomonas aeruginosa*, Stafilococchi patogeni.

Con il tempo i batteri del gruppo coliformi hanno perso gran parte della loro importanza perché molto sensibili agli agenti disinfettanti ed al cloro in particolare. E' infatti opinione diffusa che la clorazione possa essere ritenuta un "mascheramento" della fecalizzazione.

E' inoltre possibile che un'acqua senza coliformi non sia necessariamente di buona qualità o esente da rischi. Da qui il bisogno di avvalersi di altri batteri indicatori da affiancare ai parametri del "controllo occasionale". Tra questi, le alghe, gli elminti, i funghi, i protozoi e la *Pseudomonas aeruginosa* sono considerati indicatori di qualità, infatti se ne auspica la loro assenza perché solo in particolari circostanze possono rendere pericolosa l'assunzione dell'acqua, mentre per gli altri parametri, batteriofagi anti E. coli, enterobatteri patogeni, enterovirus e stafilococchi patogeni è prescritta l'obbligatoria assenza perché di sicura origine umana o animale. Si auspica inoltre l'impiego di nuovi indicatori intravedendo in alcune specie mesofile del Gen. *Aeromonas* e *Pseudomonas* la capacità di

dare informazioni sull'efficacia del processo di potabilizzazione e sullo stato trofico delle reti di distribuzione. E' in queste reti che spesso si altera la qualità dell'acqua. Destano, infatti, sempre maggiore attenzione le ricrescite batteriche, la formazione di biofilm e altri fenomeni che vanno dalla contaminazione microbica cronica, alla formazione di sostanze maleodoranti e acque colorate per la corrosione delle tubazioni mediata dai batteri. Nel biofilm che si forma nelle tubazioni e che poi evolve in biofouling, si instaurano vere e proprie biocenosi in cui si avvicendano, oltre ai batteri, vari elementi figurati: protozoi e metazoi.

La presenza di queste specie non parassite nell'acqua potabile viene considerata solo indice di scarsa qualità ma in proposito rimane qualche perplessità, se non altro per la possibilità che hanno queste specie di fare da vettore per altre ben più pericolose.

Con l'emanazione del D. lgs. 31/01, nell'allegato 1, parte A, vengono introdotti i *parametri e valori di parametro* microbiologici che costituiscono i *requisiti minimi* di qualità delle acque destinate al consumo umano secondo quanto indicato, come per i parametri chimici, nell'articolo 4 del decreto sopra citato. Inoltre nella parte C, fra i parametri indicatori, vengono riportati quelli che seguono:

Parametro	Valore di parametro	Unità di misura	Note
Clostridium perfringens (spore comprese)	0	Numero/100 ml	Nota2
Conteggio delle colonie a 22°C	senza variazioni anomale		
Batteri coliformi a 37° C	0	Numero/100 ml	Nota5

o Nota 2

Tale parametro non deve essere misurato a meno che le acque provengano o siano influenzate da acque superficiali. In caso di non conformità con il valore parametrico, l'Azienda sanitaria locale competente al

controllo dell'approvvigionamento d'acqua deve accertarsi che non sussistano potenziali pericoli per la salute

umana derivanti dalla presenza di microrganismi patogeni quali ad esempio il cryptosporidium. I risultati di tutti

questi controlli debbono essere inseriti nelle relazioni che debbono essere predisposte ai sensi dell'articolo 18,

comma 1

o Nota 5

Per le acque confezionate in bottiglie o contenitori, l'unità di misura è «Numero/250 ml».

Anche in questo caso, viene ricordato, come nel precedente decreto, che a giudizio dell'autorità sanitaria competente, possono essere oggetto di controllo vari parametri accessori. In questa tabella non si osservano sostanziali variazioni rispetto al DPR 236/88, ad eccezione della sostituzione degli elminti con una voce più precisa (nematodi a vita libera) e della definizione dei volumi di analisi. Si nota la scomparsa del parametro coliformi fecali sostituito da *Escherichia coli* come indicatore di fecalizzazione; allo stesso modo gli enterococchi sostituiscono gli streptococchi fecali.

Parametro	Volume di Riferimento
Alghe	1 L
Batteriofagi anti E. coli	100 L
Nematodi a vita libera	1 L
Enterobatteri patogeni	1 L
Enterovirus	100 L
Funghi	100 ml
Protozoi	100 L
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	250 ml

Parametro	Volume di Riferimento
Stafilococchi patogeni	250 ml

Questi cambiamenti sono da mettere in relazione alla necessità di avere indicatori più precisi e di uniformare la normativa italiana a quelle già vigenti in altri paesi dell'Unione Europea. Tuttavia l'identificazione di specie comporta spesso aggravio di lavoro e tempi più lunghi di risposta.

### **3.1 Aspetti chimici.**

Il nuovo modello di controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano dedica una maggiore attenzione ai parametri tossici e sembra inoltre riconoscere l'inutilità di effettuare ripetizioni analitiche come ancora oggi avviene con la determinazione di quei parametri che hanno generalmente nelle acque un valore conservativo e che non possono cambiare nel tempo in modo significativo.

Per fare un esempio: dato l'approvvigionamento di acque da un conosciuto campo pozzi o da corpi idrici superficiali di cui si dispone da almeno un decennio di serie di dati analitici, sembra inutile continuare il dosaggio dei cloruri, solfati, calcio, sodio e altri, specialmente quando questi sono molto inferiori ai rispettivi valori limite. Si pensi a quanto differente materiale analitico di maggior valore avrebbe potuto essere prodotto risparmiando decine di migliaia di determinazioni che niente hanno aggiunto né al patrimonio conoscitivo di quelle acque, né ad una maggiore tutela della salute degli utilizzatori.

Il controllo di routine mira a fornire ad intervalli regolari informazioni sulla qualità organolettica e microbiologica delle acque fornite per il consumo umano nonché informazioni sull'efficacia degli eventuali trattamenti dell'acqua potabile (in particolare di disinfezione), per accertare se le acque destinate al consumo umano rispondano o no ai pertinenti valori di parametro fissati dal presente decreto.

Vanno sottoposti a controllo di routine almeno i seguenti parametri:

- - Alluminio
- - Ammonio
- - Colore
- - Conduttività
- - Concentrazione ioni idrogeno
- - Ferro
- - Nitriti
- - Odore
- - Sapore
- - Torbidità

- - Disinfettante residuo
- - Manganese

### 3.1.1 Alluminio.

L'alluminio, con un contenuto di circa l'8% nella crosta terrestre rappresenta il metallo più abbondante sulla Terra e il terzo elemento della litosfera dopo l'Ossigeno e il Silicio. Il minerale più importante per l'estrazione del metallo è la bauxite ( $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ ). L'alluminio, allo stato metallico, trova notevole impiego nell'edilizia, nell'industria automobilistica, nell'industria alimentare e, per la sua buona conducibilità elettrica, in elettrotecnica. I sali di alluminio trovano applicazione nella depurazione delle acque, nella preparazione di prodotti cosmetici e farmaceutici. Nelle acque dolci superficiali è generalmente presente associato a colloidi organici.

Il valore di parametro è fissato in 200  $\mu g$ .

### 3.1.2 Nitriti e ammonio.

il superamento di questi parametri è sporadico. Vanno associati alle determinazioni degli indicatori microbiologici perché potrebbero derivare da inquinamento di tipo fecale.

### 3.1.3 Colore.

Il colore di un'acqua è dovuto alla presenza di ioni metallici (ferro, manganese, rame), sostanze organiche (acidi umici e fulvici) e scarichi industriali. Il colore di un'acqua si riferisce al "colore vero", cioè al colore della luce trasmessa dopo eliminazione delle sostanze in sospensione, includendo fra queste le particelle pseudo-colloidali, per distinguerlo dal "colore apparente" a cui contribuiscono non solo le sostanze disciolte ma anche quelle in sospensione.

### 3.1.4 Conduttività.

Si definisce conducibilità elettrica (o conduttanza) di un mezzo omogeneo il reciproco della sua resistenza (espressa in ohm). Per conducibilità elettrica specifica (o conduttività) si intende la conducibilità elettrica di un centimetro cubo di soluzione misurata, ad una determinata temperatura, fra due elettrodi a facce piane parallele aventi la superficie di 1  $cm^2$ .

La determinazione della conducibilità elettrica specifica viene effettuata misurando la resistenza elettrica specifica di un campione acquoso mediante un ponte di Kohlrausch.

Le misure si dovrebbero eseguire a 25°C per evitare di adoperare correzioni per differenze di temperatura ed eliminare una delle maggiori fonti di errore. Si tenga presente che la conducibilità varia di circa il 2% per grado centigrado. La temperatura a cui si esegue la misura della conducibilità deve essere quindi specificata.

Periodicamente è necessario controllare il valore della costante di cella (\*) utilizzando soluzioni di riferimento di KCl, i cui valori di conducibilità elettrica specifica sono noti (Tab. 1).

Tabella 1: Conducibilità specifica delle soluzioni di riferimento di KCl

Soluzione di riferimento	Normalità	Temperatura (°C)	Conducibilità specifica (μS·cm <sup>-1</sup> )
A	0,1	0	7138
	18	11167	
	25	12856	
B	0,01	0	773,6
	18	1220,5	
	25	1408,8	
C	0,001	25	146,93

### 3.1.5 Concentrazione di ioni idrogeno.

Il pH di una soluzione è definito dalla relazione:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+}$$

dove  $a_{H^+}$  è l'attività degli ioni idrogeno. Nel metodo elettrochimico proposto il valore del pH viene ricavato dalla misura della tensione elettrica (in Volt) della pila:

La misura del pH risente principalmente di tre effetti:

#### a) Effetto di Ediff sulla misura del pH

- Ediff dipende dalla geometria e dalle caratteristiche chimico-fisiche del ponte salino che realizza la giunzione liquida; dal tipo e dalla concentrazione dei sali presenti nella soluzione X.

#### b) Effetto della temperatura sulla misura del pH

- La temperatura gioca un ruolo rilevante sugli equilibri chimici che in un'acqua condizionano il pH. Nei casi in cui sia necessario eliminare gli effetti dovuti alle variazioni di temperatura occorre condizionare termicamente gli elettrodi alla temperatura attuale del corpo idrico (o dello scarico) prima di effettuare la misura ed effettuare le misure di taratura alla stessa temperatura ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

#### c) Effetto dovuto a non specificità dell'elettrodo a vetro

- Causa di errore di tipo strumentale può essere la presenza di ioni  $\text{Na}^+$  a pH superiori a 8. Usando elettrodi appropriati l'errore alcalino, che dipende, a parità di tipo di vetro, dal rapporto concentrazione di ioni  $\text{Na}^+$ /concentrazioni di ioni  $\text{H}^+$ , è molto piccolo e costante.

Il pH di una soluzione viene determinato per via potenziometrica utilizzando, come sensore, un elettrodo a vetro combinato con opportuno elettrodo di riferimento. Il valore da determinare viene ottenuto dopo aver effettuato una operazione di taratura con due soluzioni tampone a pH noto portate alla stessa temperatura del campione.

### 3.1.6 Ferro.

Il ferro è il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre. Si trova raramente allo stato nativo, mentre i minerali più importanti del ferro sono  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il ferro è largamente impiegato in metallurgia per la produzione di ghise e acciai. Nelle acque naturali è presente solitamente nelle forme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Il ferro ferroso è più solubile e si trova in acque prive di ossigeno ed a bassi potenziali redox, quali ad esempio quelle ipolimni che di laghi profondi e stratificati. Se le condizioni anossiche portano alla produzione di  $\text{H}_2\text{S}$ , si può formare il solfuro ( $\text{FeS}$ ) che precipita. Al contrario, una ossigenazione delle acque porta rapidamente all'ossidazione dello ione ferroso a ione ferrico, con conseguente precipitazione dell'idrossido che mostra una spiccata tendenza a dar luogo a processi di adsorbimento e coprecipitazione. In presenza di elevate quantità di sostanza organica disciolta (ad esempio acidi umici e fulvici), il ferro può raggiungere concentrazioni più elevate. In acque aventi alta alcalinità con pH tra 7 e 10, la solubilità del ferro dipende essenzialmente da quella del  $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ . La mobilità geochimica globale del ferro è bassa perchè nell'ambiente superficiale prevalgono le forme ossidate poco solubili VP:200  $\mu\text{g}$ .

### 3.1.7 Odore.

Nelle acque alterazioni dell'odore possono essere di origine naturale (decomposizione di materiale vegetale) o antropica (contaminazione prodotta da effluenti urbani ed industriali, da composti secondari generati durante processi di ossidazione e disinfezione).

Il metodo prevede l'identificazione e la classificazione dell'odore e la misura della sua intensità. La determinazione dell'odore viene di norma eseguita per diluizione del campione in esame, con acqua inodore, al fine di valutare la diluizione più spinta alla quale può essere ancora percepito l'odore. Tale diluizione rappresenta la soglia di percezione dell'odore ed è una misura indiretta della sua "concentrazione" nel campione.

### 3.1.8 Sapore.

I sapori fondamentali sono quattro: salato, dolce, amaro, acido. Altri sapori derivano dalla combinazione di due o più sapori fondamentali e dalla contemporanea percezione dell'odore.

In molti casi risulta difficile differenziare le due sensazioni: il gusto di un'acqua è normalmente determinato dall'associazione di sapore ed odore. Soluzioni di sali inorganici sono rivelabili al sapore, mentre tracce di sostanze organiche possono impartire ad un'acqua un sapore associato ad un odore. Alterazioni del sapore di un'acqua possono avere origine naturale

(presenza di alghe e attinomiceti, solubilizzazione di sali minerali contenuti nel terreno) o antropica (contaminazione da effluenti industriali ed urbani, da composti secondari generati durante processi di disinfezione, ossidazione, coagulazione). Non esistono metodi strumentali ufficialmente riconosciuti che siano in grado di fornire una valutazione assoluta del sapore. Il metodo descritto consiste nell'assaporare l'acqua in esame e nel sottoporla a diluizioni successive, con acqua priva di qualunque sapore, fino a che l'analista non avverte più alcun sapore. La diluizione più spinta alla quale può essere ancora percepito il sapore (soglia di percezione del sapore) costituisce una misura indiretta della sua "concentrazione" nel campione. Il metodo dipende dalla sensibilità dell'operatore; una valutazione rigorosa, basata su una maggiore rappresentatività, prevede l'impiego di almeno sei operatori.

### 3.1.9 **Torbidità.**

È la riduzione della trasparenza di un campione, dovuta alla presenza di sostanze in sospensione. La presenza nel campione in esame di particelle sospese di più grosse dimensioni può causare improvvisi aumenti nella lettura della torbidità, a causa della loro continua fluttuazione dentro e fuori il raggio di luce incidente. Per compensare tali deviazioni può essere determinato

il valore medio. La presenza di bolle d'aria, sia in sospensione che aderenti alle pareti della cella, causa errori in eccesso, specialmente ai più bassi valori di torbidità. Tale interferenza può essere eliminata degasando il campione sotto leggero vuoto o ricorrendo ad altri metodi (degassamento con bagno ad ultrasuoni a bassa energia, debole riscaldamento, ecc.).

Altra interferenza è causata dalla colorazione del campione, dovuta a sostanze disciolte che assorbono la luce. Frequenti cause di errore sono la non perfetta pulizia della cella di misura (presenza di polvere, impronte digitali, graffiature, ecc.) o imperfezioni del vetro. Un leggero strato di olio di silicone applicato e strofinato sulla superficie esterna in modo da ottenere un film uniforme evita il depositarsi di polvere e minimizza gli effetti delle graffiature o altre piccole imperfezioni del vetro. Costituiscono causa di errore anche le vibrazioni che disturbano visibilmente la superficie libera del campione.

In ambiente umido o quando si effettuano misurazioni con campioni troppo freddi si può verificare un appannamento della parete esterna della cella, con conseguente falso incremento della torbidità.

### 3.1.10 **Manganese**

Il manganese rappresenta il decimo elemento, in ordine di abbondanza nella crosta terrestre. I minerali più comuni sono  $MnO_2$ ,  $MnCO_3$ ,  $MnSiO_3$ . Viene usato in siderurgia e nella produzione di leghe con Al, Mg, Fe, Co e Cu e nell'industria chimica (ossidante nell'industria pirotecnica,

fiammiferi, vernici, fungicidi, catalizzatori). Il manganese può essere presente in natura in diversi stati di ossidazione. Allo stato ridotto  $Mn^{2+}$  si comporta come elemento solubile in acqua, mentre nelle forme ossidate forma degli ossidi ed idrossidi estremamente insolubili ( $Mn(OH)_2$ ,  $MnO_3$ ,  $MnO_2$  e  $Mn_3O_4$ ). Acque naturali con caratteristiche riducenti, una volta entrate a contatto con l'atmosfera, vengono ossidate con conseguente precipitazione degli idrossidi di Mn. Acque di scarichi urbani ed industriali possono contenere concentrazioni apprezzabili di Mn(II) ed anche in questo caso la loro immissione in acque superficiali conduce, in un tempo e/o percorso più o meno lungo, all'ossidazione del Mn con conseguente precipitazione dell'idrossido insolubile.

La mobilità geochimica globale del manganese è bassa perchè nell'ambiente superficiale prevalgono le forme ossidate poco solubili. VP=50 µg/l .

### 3.1.11 Temperatura.

La misura della temperatura consente di controllare il problema dell'inquinamento conseguente all'immissione di energia termica nei corpi idrici. A differenza di altri parametri la normativa prevede oltre ad un limite all'effluente, un limite all'incremento di temperatura ( $\Delta T$ ) nel corpo idrico ricevente. La temperatura dell'acqua si misura immergendo l'elemento sensibile dello strumento e attendendo il raggiungimento dell'equilibrio termico prima di effettuare la lettura.

Per garantire la continuità del processo vanno effettuati lungo la filiera del trattamento dei controlli analitici. In particolare nel:

- pretrattamento: pH, conducibilità, temperatura, torbidità, ferro, alluminio, manganese, ammoniaca, alcalinità (all'occorrenza)
- Chiarificata: pH ferro alluminio manganese ossidante residuo
- Filtrata: torbidità
- Potabilizzata: torbidità, cloro residuo, ferro, alluminio, manganese, ammoniaca, alcalinità (all'occorrenza).

L'analisi di questi parametri in impianto avviene sia con strumentazione da processo, sia con strumenti da banco.

## **4 Strumentazione di processo.**

### **4.1 Torbidimetro (Esempio:HACH-LANG).**

Come sopra più volte ribadito ed evidenziato, la torbidità è un parametro di controllo di essenziale importanza nell'impianto di Potabilizzazione non solo per rispettare i limiti normativi ma anche e soprattutto, come variabile di processo, per ottimizzare la fase di disinfezione e minimizzare la produzione di sottoprodotti (DBP). Nelle varie fasi del processo di potabilizzazione, la misura della torbidità è fondamentale nel controllo delle acque grezze in ingresso, dei processi di chiariflocculazione, nel monitoraggio dell'efficienza della filtrazione nel controllo dell'ingresso ai filtri, fino alla distribuzione. In linea generale, torbidimetri ad infrarossi con sorgente luminosa a 860 nm, risentendo meno dell'interferenza del colore ed essendo meno sensibili alle piccole particelle, sono adatti per misure in by-pass di valori medio-bassi di torbidità mentre torbidimetri a luce bianca con filamento al tungsteno, risultando estremamente sensibili alle piccole particelle e al colore del campione, si configurano come lo strumento ideale per il monitoraggio di bassi valori di torbidità (analizzatore 1720E sc).

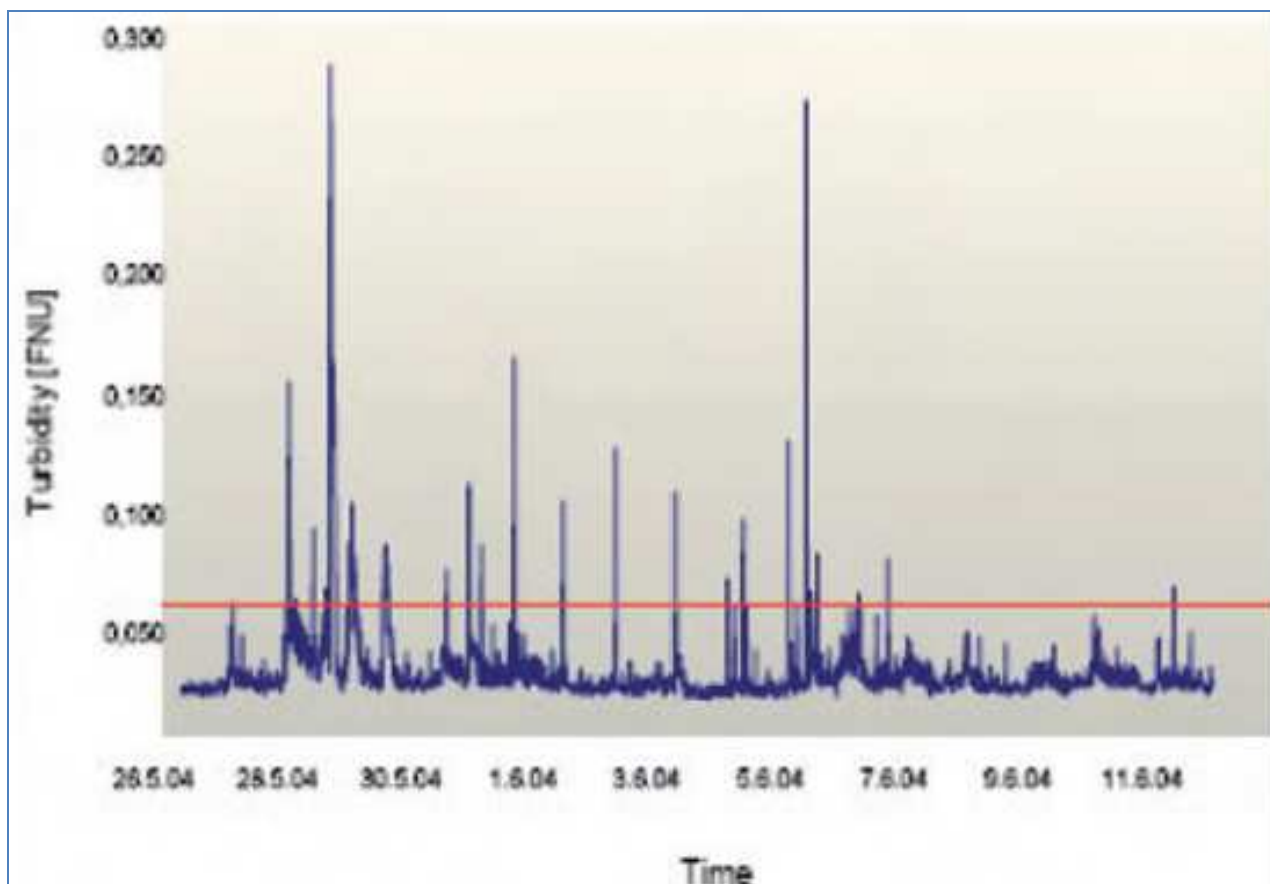
### **4.2 Torbidimetro ad infrarossi ULTRATURB plus sc.**

Il torbidimetro ULTRATURB plus sc si contraddistingue per l'ampio range di misura (da 0,0001 a 1.000 FNU) e la ridotta percentuale di luce diffusa che rendono l'analizzatore ideale per acque con valori medi e ridotti di torbidità: esso permette quindi la gestione ottimale della filtrazione nel processo di trattamento delle acque potabili, dal controllo dell'acqua grezza al monitoraggio dell'efficienza del processo ed infine alla distribuzione. La sorgente luminosa IR, insieme con la cella di misura auto-pulente e la compensazione fisica e matematica delle bolle, garantisce valori di misura stabili ed estremamente affidabili. La manutenzione ridotta al minimo, la facilità di utilizzo e i costi di investimento ridotti completano il profilo tecnico dello strumento. La Figura 1 mostra l'andamento tipico della torbidità rilevato dallo strumento ULTRATURB plus sc in uscita dall'impianto di trattamento delle acque potabili nell'arco di due settimane. In questo esempio, la misura della torbidità viene utilizzata in aggiunta agli altri parametri per il controllo del sistema di disinfezione: i processi di ozonizzazione e clorazione vengono attivati nel momento in cui la torbidità supera un determinato valore e sono disattivati quando la torbidità torna al di sotto del valore specificato.

### **4.3 Torbidimetro a luce bianca 1720E sc.**

Il torbidimetro 1720E sc (in accordo alla normativa USEPA 180.1) è invece caratterizzato da una sensoristica ottimizzata per valori estremamente bassi di torbidità (da 0,0001 a 100 NTU): questa caratteristica lo rende idoneo per il controllo di bassi valori della torbidità nella gestione

del processo di filtrazione delle acque potabili. Mentre da una parte il sistema integrato per la rimozione delle bolle ad alta efficienza garantisce un'elevata affidabilità di misura, dall'altra la struttura del sensore e l'uso di uno speciale dispositivo per la calibrazione (STABL CAL) fa sì che non sia più necessario eseguire la pulizia della cella di misura riducendo in tal modo drasticamente le tempistiche di manutenzione e i costosi fermo macchina.



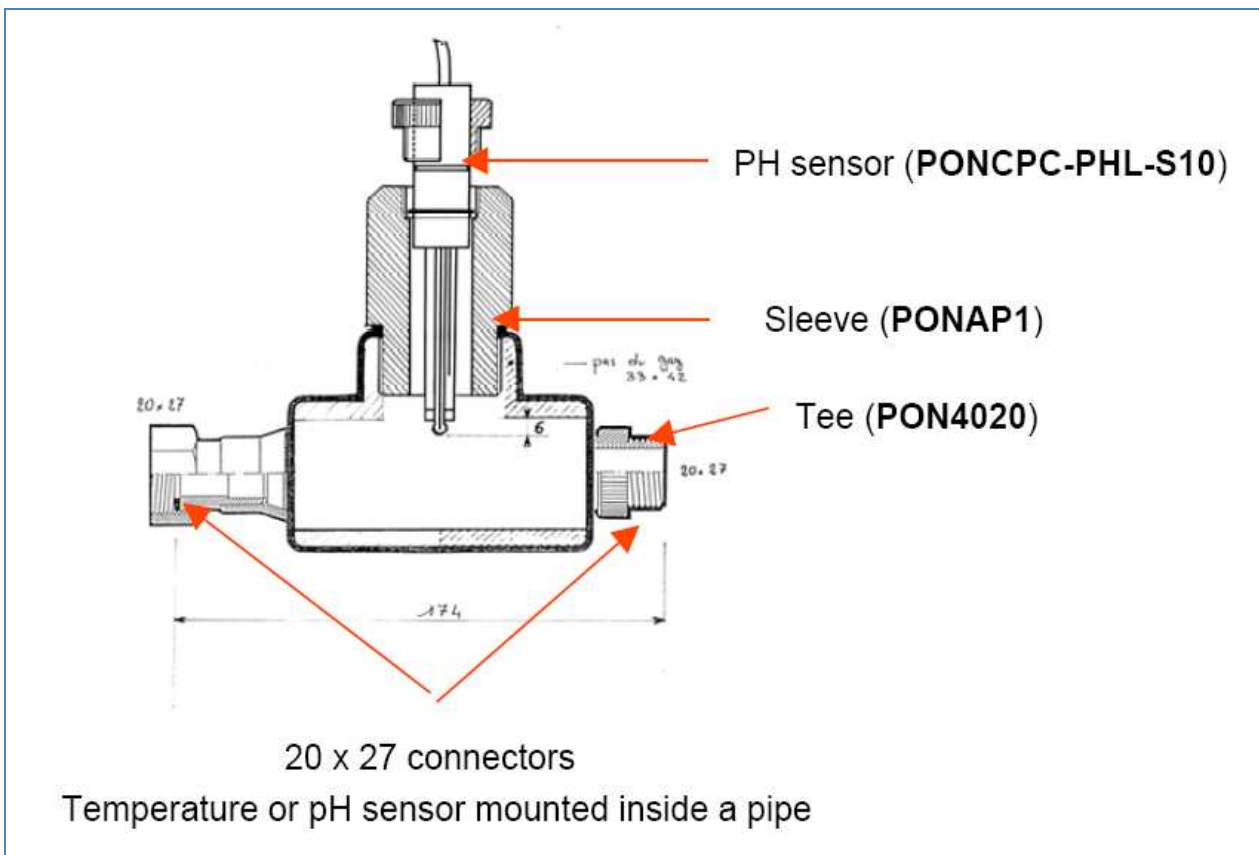
**Fig. Andamento della torbidità in uscita da un impianto di potabilizzazione.**

#### 4.4 pH-metro.

I pHmetri sono strumenti di misurazione che indicano il valore pH di una soluzione acquosa. Il principio di funzionamento più usato è quello che usa il potenziale di un elettrodo di vetro. Una reazione nella membrana del vetro genera un potenziale elettrochimico che ha dipendenza diretta con la concentrazione degli ioni H. Dalla differenza del potenziale agli elettrodi di riferimento si ottiene una tensione che mostra in modo lineare il valore pH. Di solito si può usare una cella di cloruro di argento come elettrodo di riferimento che è ricoperto con un elettrodo di vetro, formando così un circuito di misurazione. L'elettrodo di riferimento è connesso con la soluzione mediante un diaframma che è composto normalmente da una membrana di vetro, ceramica o platino.



Es: PONSEL ACTEON 2010



## 5 STRUMENTAZIONE DA BANCO.

### 5.1 PH-METRO (Esempio CRISON).

Si raccomanda di utilizzare un sensore di temperatura quando si analizzano campioni a diverse temperature. Utilizzando anche un agitatore si ottengono risultati con maggiore rapidità e precisione.

- Il sensore di pH, elettrodo in vetro

Si tratta di un elettrodo che genera un segnale elettrico proporzionale al pH secondo la legge di Nernst. Di questo segnale si prendono in considerazione vari aspetti:

**Punto di zero:** Valore di pH a cui l'elettrodo genera un potenziale di 0 mV. Nella maggior parte degli elettrodi tale valore si trova all'incirca a pH 7.

Potenziale di asimmetria: mV generati da un elettrodo quando immerso in un tampone a pH 7. Generalmente oscilla tra  $\pm 20$  mV.

**Pendenza:** Risposta dell'elettrodo espressa in mV per unità di pH. La pendenza teorica di un elettrodo a 25°C è 59,16 mV / pH. In un elettrodo nuovo la pendenza si avvicina al valore teorico.

**Sensibilità:** È l'espressione della pendenza dell'elettrodo in termini relativi. Si ricava dividendo il valore effettivo della pendenza per il valore teorico e si esprime in %.

Il potenziale di asimmetria e la pendenza variano nel tempo e con l'uso dell'elettrodo, da qui la necessità di calibrarlo periodicamente.

#### 5.1.1 Calibrazione con tamponi.

Consiste nella regolazione dei valori letti da un sistema di misura del pH (strumento - elettrodo) secondo i valori di alcune soluzioni tampone (standard).

In questo modo si compensano le deviazioni di potenziale zero e della pendenza a cui l'elettrodo è soggetto con il passare del tempo.

#### 5.1.2 Frequenza di calibrazione.

Dipende dalla precisione desiderata dall'utente e dall'effetto che i campioni da misurare hanno sull'elettrodo. Generalmente si raccomanda una calibrazione quotidiana, ma è compito dell'utente, alla luce della sua personale esperienza, stabilire il momento più opportuno.

L'utilizzo di un agitatore magnetico o a paletta migliora la qualità delle misure, aumentandone la rapidità di risposta e la riproducibilità.

La velocità di agitazione deve essere moderata e identica per tamponi e campioni.

#### 5.1.3 Compensazione automatica della temperatura.

In una misura corretta del pH, è necessario che i risultati vengano espressi sempre unitamente al valore della temperatura a cui viene effettuata la lettura.

**Esempio:** la temperatura di una soluzione tampone a pH 7 è di 7,00 a 25°C e di 6,97 a 50°C. Per questo motivo è importante comunicare allo strumento la temperatura del campione. Esistono varie possibilità:

- Collegare al pH-metro un sensore di temperatura, oltre all'elettrodo.
- Utilizzare un elettrodo con sensore di temperatura incorporato il cui vantaggio principale è la maggior facilità di manipolazione. Con un solo sensore e un solo cavo si trasmettono allo strumento i due segnali, pH e temperatura.
- Immettere la temperatura manualmente.

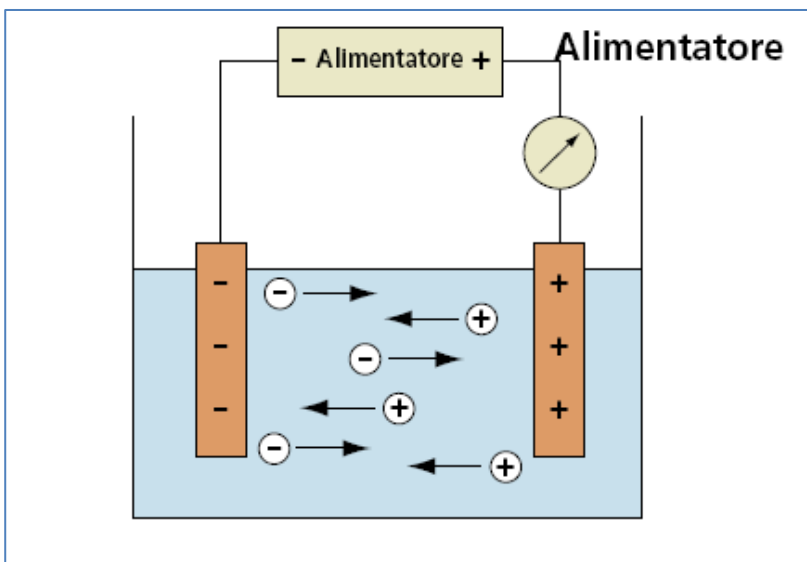
Esistono applicazioni che non richiedono la misura della temperatura o perché questa è costante o perché viene accettata un'ampia tolleranza nel valore del pH, ecc. In questi casi la temperatura del campione può essere inserita manualmente utilizzando la tastiera dello strumento.

## 5.2 Conduttimetro (esempio Crison).

Un sistema completo per la misura della conducibilità è composto dai seguenti elementi di base:

- - Cella di conducibilità.
- - Sonda di temperatura.
- - Strumento di misura.

Il conduttimetro misura la conducibilità elettrica degli ioni disciolti in una soluzione. Per questo motivo si applica un campo elettrico tra due elettrodi e si misura la resistenza elettrica della



soluzione. Per evitare alterazioni all'interno delle sostanze o effetti di cappa sugli elettrodi, ecc. viene applicata una corrente alternata.

Le unità di misura sono espresse generalmente in S/cm.

### 5.2.1 L'effetto della temperatura.

La conducibilità di una soluzione dipende altamente dalla temperatura. Questa ha un doppio effetto sugli elettroliti, influisce sulla loro soluzione e sulla mobilità ionica.

La conducibilità di una soluzione aumenta all'aumentare della temperatura. Questo aumento si esprime generalmente in  $\%/^{\circ}\text{C}$  e viene denominato coefficiente di temperatura (CT). In generale le soluzioni acquose possiedono un CT di circa il  $2\%/^{\circ}\text{C}$ . La compensazione della temperatura consiste nel calcolo, a partire dal CT, del valore della conducibilità che avrebbe un campione ad una temperatura detta "di riferimento", generalmente  $25^{\circ}\text{C}$  (UNE EN 27888). Per poter applicare questa compensazione, alcune celle di conducibilità CRISON alloggiavano al loro interno un sensore di temperatura, mentre in altri casi si è necessario acquistarlo a parte.

#### 5.2.2 **Calibrazione con standard.**

Consiste nel regolare i valori letti da un gruppo strumento – cella in base ai valori di alcune soluzioni standard. La calibrazione è estremamente importante per ottenere letture ad elevata precisione. Gli strumenti CRISON consentono di eseguire la calibrazione a uno, due o tre punti a seconda del modello.

#### 5.2.3 **Calibrazione a un punto.**

Questa modalità di calibrazione è consigliata quando si misurano valori di conducibilità che si avvicinano al valore dello standard utilizzato. È la modalità di calibrazione maggiormente utilizzata. In questo tipo di calibrazione, lo standard più utilizzato è quello da  $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### 5.2.4 **Calibrazione a due punti.**

Quando si desidera lavorare con precisione sia nella zona a bassa conducibilità che in quella a media conducibilità, si consiglia di utilizzare il metodo di calibrazione a due punti. In questo modo si potranno scegliere gli standard da  $147$  e da  $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$  per la zona a bassa conducibilità e quelli da  $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$  e da  $12,88\ \text{mS}/\text{cm}$  per quella a media conducibilità.

Se si effettua la calibrazione con più di uno standard, si consiglia di iniziare con quello a minor conducibilità. Si evitano in questo modo problemi di contaminazione.

#### 5.2.5 **Calibrazione a tre punti.**

Si raccomanda di scegliere il metodo di calibrazione a tre punti quando i campioni da misurare presentano valori di conducibilità che comprendono un'ampia zona di conducibilità.

#### 5.2.6 **Frequenza di calibrazione**

Dipende dalla precisione desiderata dall'utente e dall'effetto che i campioni da misurare hanno sulla cella. Se le piastre di misura non subiscono alcun genere di alterazione, la calibrazione rimane corretta a lungo.

### 5.2.7 **Agitazione e conducibilità.**

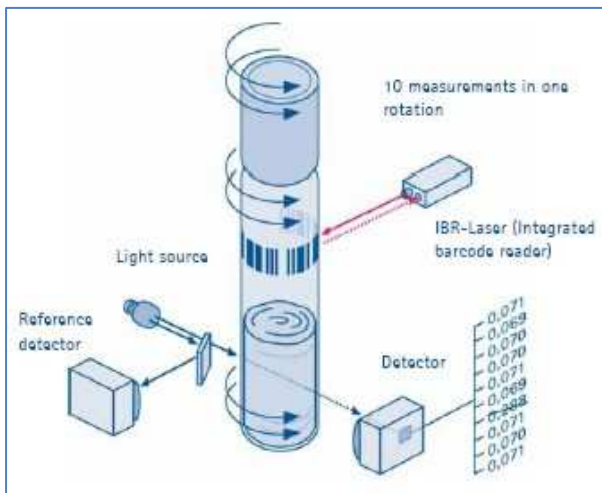
L'utilizzo di un agitatore migliora la qualità delle misure, aumentandone la rapidità di risposta e la riproducibilità. L'agitazione deve essere sempre moderata.

### 5.3 Determinazione ferro/alluminio/manganese/ammoniaca (esempio con cuvetta LANGE):

La lettura dei Test in Cuvetta LANGE viene eseguita totalmente in automatico garantendo misure precise e affidabili; Infatti, il sistema spettrofotometrico: identifica il parametro in analisi e richiama la curva di calibrazione in base al codice a barre (IBR) posto sulla cuvetta, fa ruotare la cuvetta effettuando 10 misure, elimina i valori aberranti e calcola immediatamente il

risultato, nella corretta unità di misura.

In alternativa alle cuvette si possono utilizzare i pocket colorimeter. I vantaggi sono che ci troviamo di fronte a strumenti versatili, idonei per applicazioni differenti grazie ad ampi e diversi intervalli di misura, semplici da usare, affidabili nei risultati.



## 5.4 Torbidimetro (esempio hach lange).



Sistema ottico RATIO che corregge le interferenze per mezzo di una miscela di luce trasmessa e diffusa. Rileva le torbidità più basse (per es. acqua potabile). Semplice da calibrare grazie ai campioni di riferimento STABL CAL (calibrazione automatica 4 punti).

### 5.4.1 Alcalinità.


Il presente metodo riguarda la determinazione dell'alcalinità dovuta a basi forti. Esso consiste nel titolare un campione dell'acqua in esame con una soluzione di riferimento di un acido forte. Al fine di evidenziare il contenuto di basi forti in presenza di carbonati è necessario condurre la titolazione fino ai due successivi punti di equivalenza del bicarbonato e dell'acido carbonico. Tali punti di equivalenza possono essere individuati potenziometricamente tramite i due flessi che risultano dalla curva di titolazione, oppure osservando il viraggio di indicatori appropriati. La determinazione si basa sull'aggiunta di una quantità nota di un acido minerale diluito a un campione di acqua, fino ai due punti di equivalenza citati al metodo A evidenziati dal viraggio di indicatori appropriati. Il metodo non è applicabile quando il campione è colorato oppure quando, durante la titolazione, si ha formazione di un precipitato che maschera il viraggio dell'indicatore; oppure quando sono presenti sostanze che distruggono l'indicatore. Fra queste ultime va ricordato il cloro residuo libero. Questa interferenza può, peraltro, essere eliminata con piccole aggiunte di tiosolfato di sodio.

Tutti i reattivi usati devono essere prodotti puri per analisi, l'acqua usata per la preparazione delle soluzioni deve essere deionizzata, priva di CO<sub>2</sub> (\*) e deve avere un pH compreso tra 6,2 e 7,2 a 25°C.

Soluzioni da preparare:

- **1 Soluzione di carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,05 N**

Sciogliere in acqua 2,65 g di carbonato di sodio, previamente essiccato a 250°C per 4 ore per eliminare eventuali tracce di NaHCO<sub>3</sub>, e portare a volume in matraccio tarato da

	<b>CORSO FORMAZIONE</b>	Formazione risorse
		Revisione Aprile 2009 – Ver.2.0
		Cap. V – Strumenti da banco

1000 mL.

## **2 Soluzione di riferimento di acido cloridrico 0,1 N**

Si consiglia di utilizzare soluzioni a titolo noto disponibili in commercio. In alternativa, aggiungere 8,5 mL di HCl concentrato ( $d=1,19$  g/mL) a 100 mL di acqua e diluire a un litro.

### **• 3 Soluzione di riferimento di acido cloridrico 0,02 N**

Diluire 200 mL della soluzione (6.2) a 1000 mL con acqua. Controllare il titolo della soluzione mediante titolazione con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , utilizzando come indicatore una miscela di verde di bromocresolo ( $pK=4,5$ ) e rosso metile ( $pK=5,5$ ). In prossimità del punto di equivalenza far bollire la soluzione per allontanare la  $\text{CO}_2$ , successivamente raffreddare e continuare la titolazione fino a viraggio netto dell'indicatore.

### **• 4 Soluzione di riferimento di acido solforico 0,1 N**

Si consiglia di utilizzare soluzioni a titolo noto disponibili in commercio. In alternativa, aggiungere cautamente 2,8 mL di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato ( $d=1,84$  g/mL) a 100 mL di acqua e diluire a un litro.

### **• 5 Soluzione di riferimento di acido solforico 0,02 N**

Diluire 200 mL della soluzione (6.4) a 1000 mL con acqua. Controllare il titolo della soluzione mediante titolazione  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6.1), seguendo le modalità descritte al Paragrafo 3.

### **• 6 Indicatore misto verde di bromocresolo-rosso metile**

Sciogliere 0,1 g di ciascuno dei due suddetti indicatori in 2,9 mL di NaOH 0,02 N, e portare a 100 mL con acqua distillata.

### **• 7 Indicatore alla fenolftaleina**

Sciogliere 0,5 g di fenolftaleina in 50 mL di  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  95% e diluire a 100 mL con acqua distillata.

## **Procedimento**

Trasferire un volume noto di campione in un beaker. Aggiungere 3-4 gocce di indicatore alla fenolftaleina (7) (il campione dovrebbe colorarsi in rosa) e titolare con HCl (o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,02 N (3 o 5), fino a viraggio dell'indicatore. Annotare i mL di titolante consumati al punto di equivalenza. Se, dopo aggiunta della fenolftaleina, il campione rimane incolore, aggiungere 3-4 gocce di indicatore misto (6) e titolare con HCl (o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,02 N fino a viraggio dell'indicatore.

## **Calcoli**

Punto di equivalenza alla fenolftaleina  $P(\text{meq}\cdot\text{L}^{-1})= a\cdot N\cdot 1000$  (1) V

Punto di equivalenza all'indicatore misto  $T(\text{meq}\cdot\text{L}^{-1})= b\cdot N\cdot 1000$  (2) V

in cui:

- a = volume (mL) di titolante usato fino al viraggio della fenolftaleina;
- b = volume (mL) di titolante usato fino al viraggio dell'indicatore misto (incluso il volume a);
- N = normalità della soluzione titolante;

- $V$  = volume (mL) di campione prelevato.

L'alcalinità totale, espressa come mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , si ricava moltiplicando per 50 (peso equivalente del  $\text{CaCO}_3$ ) il risultato ottenuto dalla relazione (2).

E' indispensabile nella fase del trattamento dosare i reattivi nelle giuste quantità. Ci potremmo però trovare di fronte al caso che i reattivi stoccati da tempo possano aver perso in termini di concentrazione. E' necessaria quindi la verifica del titolo dei reattivi che si stanno utilizzando. Questo può avvenire tramite una semplice titolazione: la sostanza a concentrazione nota viene detta titolante, quella a concentrazione incognita è il titolando e la reazione che permette la determinazione della concentrazione di quest'ultima è detta titolazione. Una titolazione si realizza aggiungendo gradualmente mediante una buretta una soluzione A ad una soluzione B sotto agitazione di quest'ultima.

Non necessariamente si aggiunge il titolante al titolando. Affinché possa essere sfruttata per la determinazione quantitativa, la reazione tra titolante e titolando deve soddisfare una serie di requisiti: deve essere quantitativa; deve avere una stechiometria nota; deve essere veloce. La velocità che si richiede a una reazione di titolazione è un requisito di praticità e consente di apprezzare "in tempo reale" gli effetti dell'aggiunta del titolante. Il momento della titolazione in cui si ha la completa neutralizzazione della sostanza da titolare con il titolante è detto "punto equivalente", che si distingue da quello in corrispondenza del quale si arresta l'operatore, che viene chiamato "punto finale" della titolazione.

La differenza tra il punto equivalente e quello finale costituisce l'errore della titolazione. Occorre ovviamente disporre di un sistema che consenta di stabilire quando la reazione è giunta a completamento.

Si possono a tale scopo sfruttare delle sostanze chiamate indicatori, le quali hanno la caratteristica di impartire alla soluzione una netta variazione di colore in corrispondenza del punto equivalente.

### 5.5 Determinazione titolo ipoclorito.

Diluire opportunamente al momento dell'uso una soluzione commerciale a titolo noto( se per esempio l'ipoclorito che abbiamo a disposizione ha una concentrazione di 100 gr/l per avere una soluzione di 0.1 gr/l effettuerò una diluizione 1:1000).

Effettuare il controllo del titolo nel seguente modo: introdurre 2 mL di acido acetico glaciale ( o solforico diluito) in una beuta contenente 25 mL di acqua; aggiungere circa 1 g di ioduro di potassio e 50 mL della soluzione diluita dell'ipoclorito. Miscelare accuratamente e titolare con la soluzione di tiosolfato di sodio 0.01 N fino ad ottenere un colore giallo paglierino; aggiungere quindi 2 mL di soluzione di salda d'amido (stemperare in un mortaio 5-6 g di amido con alcuni millilitri di acqua fredda. Versare la pasta risultante in 1000 mL di acqua bollente. Lasciar depositare una notte e utilizzare il liquido sovrastante. La soluzione può essere stabilizzata

aggiungendo per ogni litro di soluzione circa 1 g di acido salicilico) e continuare a titolare fino a completa decolorazione della soluzione.

Per risalire alla concentrazione di cloro attivo nella soluzione in esame applicare la seguente formula:

$$\text{Cloro (mg/L)} = \frac{a \cdot N \cdot 35,45}{V} \cdot 1000$$

dove:

- a = volume (mL) di soluzione di tiosolfato di sodio impiegato per la titolazione del campione;
- N = normalità del tiosolfato di sodio;
- V = volume (mL) di campione prelevato;
- 35,45 = peso equivalente del cloro.

La soluzione va controllata settimanalmente.

## 5.6 Determinazione titolo soda.

Per determinare la concentrazione di una soluzione di NaOH (base forte) mediante titolazione con soluzione di HCl (acido forte) 0.1 M dobbiamo aver il seguente materiale:

- 2 burette
- 2 beker
- 2 imbuti
- 1 beuta
- 1 soluzione di NaOH a concentrazione incognita ed 1 soluzione di HCl a concentrazione nota
- 1 indicatore ("ROSSO DI METILE", "METILARANCIO", "BLU DI BROMOTIMOLO", "VERDE DI BROMOCRESOLO")

**Procedimento:** preparare la soluzione di HCl a concentrazione nota utilizzando una fiala contenente una quantità esattamente nota di HCl (3,456 grammi corrispondenti a 0,1 moli): trasferire il suo contenuto in un matraccio da 1 litro, risciacquando accuratamente la fiala stessa; successivamente si porta a volume.

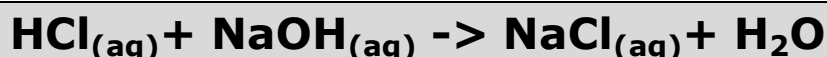
- La vetreria deve essere pulita e asciutta. Per evitare alterazioni delle concentrazioni dovute al fatto che la vetreria, a volte, non è perfettamente asciutta è conveniente risciacquare una o più volte le burette e gli imbuti con le soluzioni che verranno utilizzate per la determinazione (tale operazione viene detta avvinamento). Una buretta ed un imbuto sono

stati avvinati con la soluzione di NaOH, l'altra buretta e l'altro imbuto con la soluzione di HCl. Le soluzioni usate per avvinare, naturalmente, devono essere scartate.

- L'esperienza vera e propria inizia col caricamento e l'azzeramento delle due burette, una con l'acido e l'altra con la base.
- Dalla buretta contenente la soluzione dell'acido sono stati trasferiti 20 ml nella beuta.
- Ai 20 ml di soluzione di HCl già presenti nella beuta si aggiungono alcune gocce di indicatore e si agita.
- Per titolare, a questo punto, si introduce nella beuta, goccia a goccia, la soluzione di NaOH.
- Si interrompe il flusso di titolante non appena il cambiamento di colore dell'indicatore (viraggio) è permanente; sulla scala graduata della buretta si può leggere il valore del volume di soluzione basica risultato necessario per la titolazione e si possono eseguire i calcoli (vedi più oltre).

### Reazioni.

Nella beuta avviene la seguente reazione:



che, in forma ionica, scriviamo;



**Calcoli:** Terminata la titolazione, dopo aver eseguito ripetute prove, possiamo calcolare il volume medio di soluzione di NaOH e successivamente il valore della concentrazione di NaOH:

$$M_a = 0.1 \text{ mol/l}$$

$$M_b = ?$$

$$V_a = 20 \text{ ml} = 0.02 \text{ l}$$

$$V_{b\text{medio}} = 22.1 \text{ ml} = 0.0221 \text{ l}$$

$$n_a = 0.1 * 0.02 = 0.002 \text{ mol}$$

$$n_b = n_a \text{ (per la stechiometria di reazione)} = 0.002 \text{ mol}$$

$$M_b = n_b / V_b = 0.002 / 0.0221$$

$$M_b = 0.0905 \text{ mol/l.}$$