

Sviluppo Di Uno Strumento, Funzionante A Temperatura Ambiente, Per La Misura Del TOC Con Sensore Costituito Da Un Elettrodo A CO₂ Gas Permeabile



G. Visco, T. Zoccarato and L. Campanella
Chemistry Department, Rome University "La Sapienza"
P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy, Europe

Introduzione

L'importanza di salvaguardare le risorse idriche e le falde acquifere dalla presenza di contaminanti inorganici ed organici è dovuta sia al rispetto dovuto al pianeta che ci ospita sia a sempre nuove situazioni di carenza d'acqua dolce unite ad una sua distribuzione ineguale fra i paesi industrializzati e non.

Ubiquitaria è invece la presenza di molecole organiche di sintesi nelle acque del pianeta e cresce la preoccupazione sulla loro diffusione nelle acque destinate al consumo umano, all'irrigazione, all'alimentazione animale ed alla itticultura.

Si sta sempre più diffondendo la misura del Total Organic Carbon (TOC) come indicatore globale di qualità che permette di classificare le acque in esame tenendo conto della aspecificità e del L.O.D. (limit of detection) nella matrice.

Alcune potenziali sorgenti di contaminazione da parte di molecole organiche di sintesi e/o naturali sono: i pesticidi, gli erbicidi, gli antiparassitari provenienti dai terreni agricoli; i tensioattivi, i detergenti, i solventi dagli scarichi urbani; gli oli, i solventi, i coloranti, i monomeri di sintesi dagli sversamenti industriali incontrollati e l'inquinamento dovuto ai farmaci smaltiti e/o non metabolizzati la cui concentrazione va via via aumentando nelle acque [1].

Politiche di prevenzione

Data l'importanza globale del tema sull'inquinamento delle acque, l'Unione Europea ha adottato una politica ambientale di prevenzione emanando una serie di direttive recepite in modo quasi unanime dai vari paesi dell'Unione.

Tra queste la direttiva 2000/60 del Parlamento Europeo [2], ha come obiettivo di fondo quello di migliorare e mantenere le risorse idriche dell'Unione e si ispira alla definizione di uso sostenibile dell'acqua formulata nei principali documenti internazionali quali la conferenza di Dublino del 1992 [3], il quinto Programma Quadro di azione ambientale dell'UE, il summit di Johannesburg del 2002 [4] fino al forum mondiale sull'acqua di Kyoto del 2003 [5].

Uno dei nuovi progetti europei, WSSTP (Water Supply and Sanitation Technology Platform) prevede lo studio di tutto il ciclo dell'acqua e dei metodi di sanificazione e riutilizzo.

La Misura del TOC

Il principio su cui è basata la misura del TOC, prevede la determinazione diretta della quantità di sostanze organiche, attraverso la rivelazione della CO₂ generata dall'ossidazione delle molecole stesse. Gli indici COD e BOD (domanda chimica e biologica di ossigeno) forniscono, invece, una valutazione indiretta della concentrazione delle sostanze organiche, poiché misurano l'ossigeno consumato nelle reazioni di ossidazione, ma risultano essere meno selettivi, sensibili e rapidi [6].

Il TOC può essere rappresentato dalla figura 1 che mostra tutte le possibili forme di carbonio presenti in soluzione acquosa con la principale separazione fra carbonio di origine inorganica, principalmente carbonati, e quello di natura organica.

Il TOC può essere determinato direttamente, dopo la rimozione del carbonio inorganico (ioni dell'acido carbonico, biossido di carbonio) attraverso l'acidificazione del campione ed il lavaggio con un gas inerte, o applicando il metodo differenziale che consiste nel determinare il carbonio totale (TC), quello inorganico (TIC) e dalla loro differenza determinare il TOC = TC-TIC.

Il controllo della qualità delle acque è necessario anche "on site". Bisogna differenziare fra monitoraggio in continuo (on-line) e discontinuo (off-line). Non esistono per ora strumenti di misura del TOC che non prevedano l'estrazione di una piccola aliquota di campione, la sua ossidazione, la registrazione della misura, la calibrazione e poi il prelievo di una nuova aliquota, e ciò lo rende uno dei sistemi intrinsecamente discontinui.

Principalmente i metodi analitici per la determinazione delle sostanze organiche si distinguono in tre gruppi:
a) ossidazione eterogenea multicomponente a bassa temperatura (sotto i 100 °C) con fotoattivazione anche multispettro, con preventivo allontanamento del TIC mediante acidificazione;
b) foto ossidazione catalitica anche mediante radiazioni UV, perossidi, ozono ed altri forti ossidanti, a media temperatura (da 500 a 700 °C) dopo preventivo allontanamento del TIC;
c) ossidazione catalitica ad alta temperatura (da 1000 a 1300 °C) direttamente in fase vapore su letti catalitici di metalli di transizione e rivelazione sempre in fase vapore.

Tutte queste tecniche utilizzano principalmente un rivelatore NDIR (Detector Infrarosso Non-Dispersivo) e durante una ricerca per una tesi precedente non è stato individuato nessun costruttore che utilizzasse un elettrodo per la rivelazione della CO₂.

Lo strumento

Lo strumento lavora a temperatura ambiente sfruttando: una doppia sorgente UV-Visibile, una catalisi eterogenea a base di TiO₂, ed una sorgente di O₂ generata dal perossido di idrogeno. La CO₂ così prodotta, disciolta in soluzione, in un sistema a flusso, isolato, è misurata dall'elettrodo. Anche questo strumento è discontinuo.

Il dispositivo di misura è stato costruito completamente nel nostro laboratorio a partire da componenti disponibili in commercio con attenzione anche all'aspetto economico. Seguendo la numerazione di Fig. 2 è così schematizzabile:

- 1) elettrodo a diffusione gassosa tipo 15 232 3000 della Mettler Toledo modificato nella membrana;
- 2,3) due celle di plexiglas: una contenente l'elettrodo, di forma cilindrica, e l'altra contenente le due lampade, sempre in plexiglas, con un volume totale circolante di circa 100 ml;
- 4) lampada germicida UV-C a vapori di mercurio, modello GTL3, 3W elettrici, dalla Fluorimport (prodotta dalla Sankyo Denki, Japan), emissione principale a 253.7 nm, parzialmente immersa nella soluzione; lampada alogena JC type, G4ax, bi-pin, della Fluorimport, Milano, Italy, 5W, 12V, completamente immersa nella soluzione, sovraltata del 15% per simulare al meglio lo spettro solare;
- 5) due agitatori magnetici: modello HI 180, Hanna Instrument e Microstirrer, Velp Scientifica, regolati in velocità per mantenere in sospensione il TiO₂;
- 6) pompa peristaltica: Velp Scientifica, modello SP 311, con tubi da 4 mm in silicone produce un flusso da 2 a 100 mL/minuto, per far circolare la soluzione su tutto il sistema;
- 7) pompa a membrana: Aeratore per acquari NewAir (caratteristiche: max 60 L/h, pressione fino a 80 cm Hg) con il triplice scopo di produrre un eccesso di O₂ in soluzione, di mantenere in sospensione il catalizzatore e di miscelare continuamente la soluzione, coadiuvando il lavoro della microancoretta presente nella cella;
- 8) refrigerante in linea: tipo Dimroth in vetro appositamente costruito minimizzando il volume della spirale;
- 9) nostro doppio alimentatore che fornisce corrente continua alla lampada alogena e corrente alternata alla GTL3;
- 10) pH metro, voltmetro: Orion EA940 Expandable Ion Analyzer per la misura dei mV prodotti dall'elettrodo;
- 11) Termometro digitale, a stilo, Hanna Instrument, checktemp per controllare la temperatura;
- 12) Software di acquisizione dei dati del display (purtroppo senza grafica), Orion Data Collect, ver. 2.0 su computer IBM ThinkPad 600 e Win ME;
- 13) pompa di siringa per la lenta infusione in continuo di 1 mL di H₂O₂ (120 vol.) nei 60 minuti dell'analisi;
- 14) matraccio tarato (110 mL) con scala graduata sul collo per misurare il volume immesso nella cella.

Il sensore

Il sensore utilizzato per la misura della CO₂ prodotta dalla fotodegradazione, è un elettrodo a diffusione gassosa con i seguenti valori dichiarati: intervallo di misura da 1.0*10⁻⁴ M a 2*10⁻² M, tempo di risposta dai 2 ai 5 minuti per concentrazioni di CO₂ fra 1*10⁻⁴ M a 1*10⁻² M.

È costituito da una membrana gas permeabile che separa il campione liquido dalla soluzione di riempimento interna del sensore. La CO₂ che si sviluppa, diffonde attraverso la membrana influenzando il livello di ioni idrogeno nella soluzione interna; il tutto viene misurato dall'elettrodo a vetro che costituisce il vero sensore dell'elettrodo, mostrato in fig. 3. La concentrazione degli ioni idrogeno è direttamente proporzionale alla concentrazione di CO₂.

Periodicamente viene controllata la risposta del sensore con una serie di soluzioni a titolo noto di CO₂. Allo scopo, sono

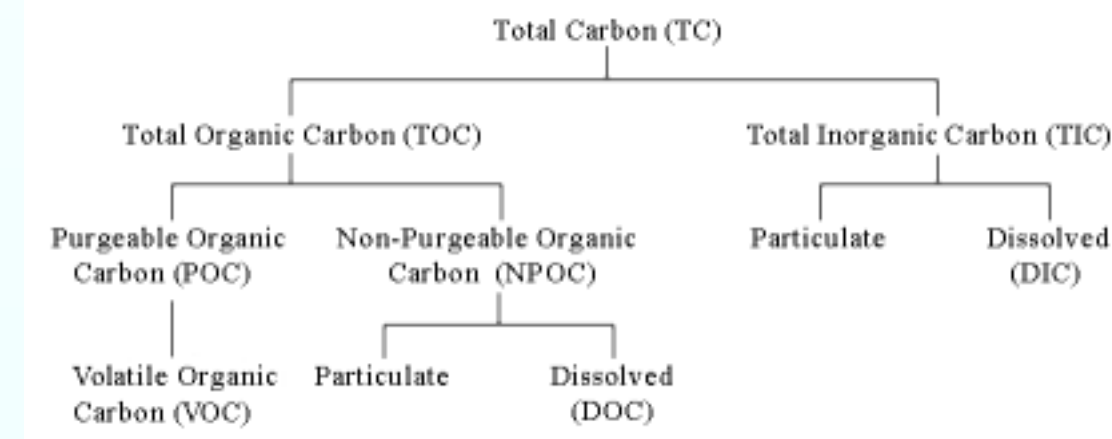


Fig. 1, Total Organic Carbon, collegamenti fra le definizioni

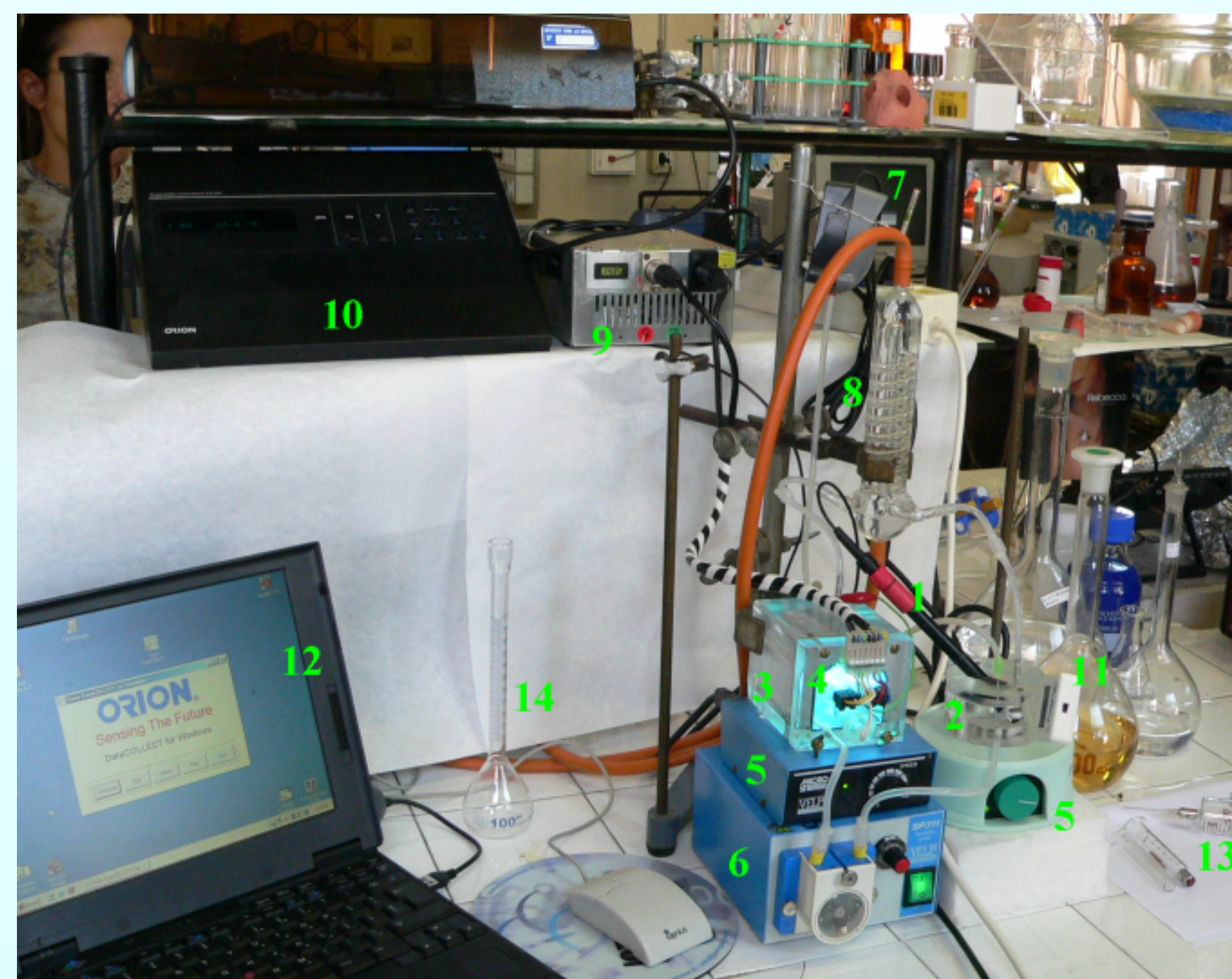


Fig. 2, Foto dello strumento da noi progettato e costruito per la misura del TOC, funzionante a temperatura ambiente e utilizzando un elettrodo a CO₂ come sensore. I numeri fanno riferimento alla descrizione nel testo.

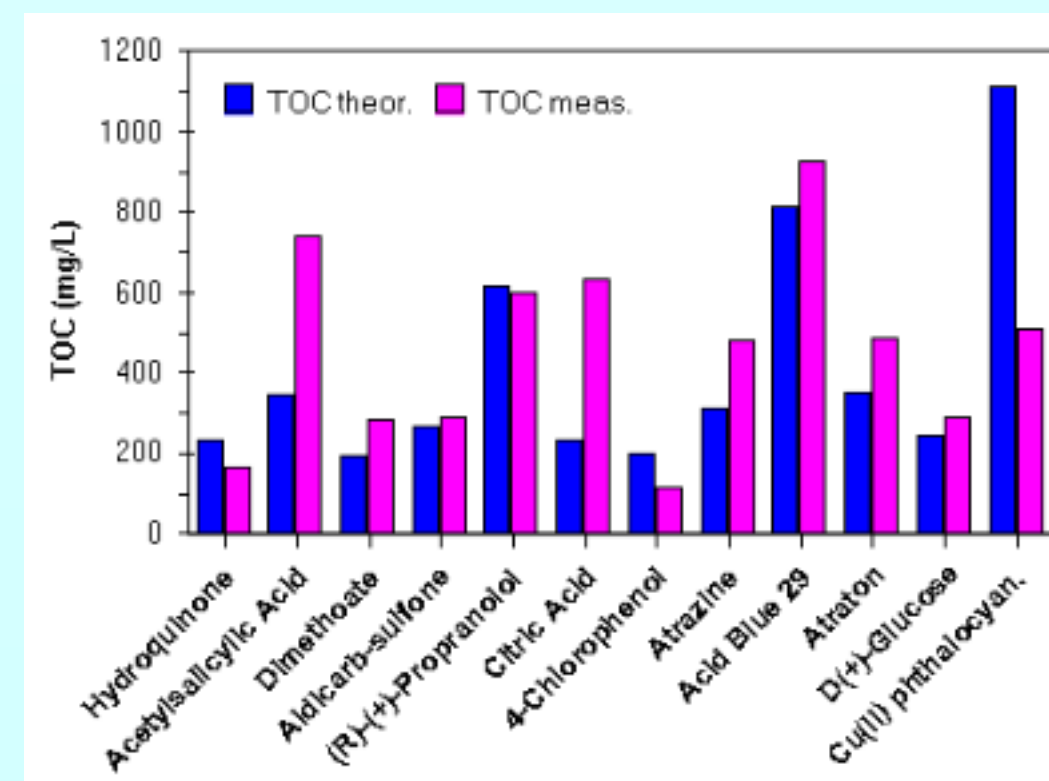


Fig. 5, Comparazione fra il TOC misurato dallo strumento ed il TOC calcolato stechiometricamente per le 12 molecole di calibrazione

utilizzate soluzioni note preparate con carbonato di sodio che coprono la zona di linearità ed oltre, al fine di verificare il funzionamento dell'elettrodo in particolare nella zona del L.O.D. che nel nostro caso è pari a 8*10⁻⁵ mol/L.

Alla soluzione viene aggiunto il tampone inorganico fosfato nella sua prima costante pK=2,1 che permette di spostare l'equilibrio del carbonato in soluzione verso la CO₂ libera la quale viene letta dall'elettrodo.

Come catalizzatore è stato scelto il TiO₂ della Degussa P25 industriale nanoparticellato, con dimensione media delle particelle di 40 nm.

Procedura di misura

La procedura di misura che deve considerare le due modifiche apportate all'elettrodo, la nuova membrana in Teflon ed il funzionamento in flusso, è divisa in due fasi. La prima con periodicità settimanale per rilevare la curva di risposta dell'elettrodo e misurare il TOC di una molecola campione. La seconda è l'analisi vera e propria che utilizza detta curva.

La curva di risposta del sistema strumento-elettrodo deve necessariamente essere rilevata in flusso poiché l'elettrodo è utilizzato in una condizione inusuale difficile da rilevare anche in bibliografia.

Secondo i principali costruttori la curva di risposta dell'elettrodo è determinata con l'utilizzo di soluzioni standard di NaHCO₃ con concentrazioni fra 5*10⁻⁵ M e 5*10⁻³ M.

Il sensore invece si troverà a lavorare in un ambiente diverso in cui la concentrazione della CO₂ varia di continuo (con la fotodegradazione). Al fine di studiare la risposta del sensore in questa condizione è stato utilizzato il metodo delle aggiunte:

1) si inizia con una soluzione di carbonato di sodio 2*10⁻⁵ M, si avvia il flusso, si aggiunge il tampone, si attende la stabilizzazione, si registrano i mV prodotti,

2) con la prima aggiunta di soluzione standard, sempre di carbonato di sodio, 5*10⁻² M per un volume di 0.2 mL, si ottiene un incremento della concentrazione, un dato tempo di stabilizzazione, un valore finale in mV,

3) una nuova aggiunta della stessa soluzione, con un volume di 0.3 ml porta ad un ulteriore incremento della concentrazione,

4) si ripete la procedura con una soluzione a titolo noto e tre aggiunte fino a ricoprire l'intervallo di lavoro dell'elettrodo.

Variando le pesate e le diluizioni si possono ottenere tutti i valori necessari a tracciare la curva. Vengono continuamente controllate la temperatura (si lavora ad una temperatura media di 18,5°C e la si controlla perché influenza la solubilità del gas in soluzione), il flusso (flussi troppo bassi aumentano i tempi di analisi mentre flussi troppo alti non favoriscono la stabilizzazione dell'elettrodo), il pH iniziale e finale (il tampone deve mantenere stabile il pH anche dopo l'ultima aggiunta), i tempi di stabilizzazione e la variazione dei mV in seguito alle aggiunte.

Dalla figura 4 si osserva che la risposta non è lineare ma, cosa essenziale, è riproducibile anche al variare casuale delle concentrazioni dovute alla ripreparazione delle soluzioni madri. Crediamo che sia una delle poche curve sperimentali di funzionamento di un elettrodo a diffusione gassosa in flusso disponibili.

Dopo la costruzione della curva di calibrazione si passa all'analisi del campione registrando l'andamento del potenziale in presenza del tampone e, se questo ricade nella zona di risposta dell'elettrodo, va calcolata la CO₂ prodotta che corrisponde al TIC.

In seguito all'accensione delle lampade e la presenza del catalizzatore, dopo 60 minuti, si registra il nuovo potenziale. Mediante la curva di regressione si calcola il valore di CO₂ prodotta, ove necessario si sottrae il TIC ottenendo il TOCexp.

La misura di 12 molecole, ed il calcolo stechiometrico, ha permesso di calcolare un fattore correttivo che dal TOCexp fornisce il TOC misurato [7].

Molecole bersaglio

Sia per ottimizzare le condizioni sperimentali sia per calcolare i valori di correzione dovuti principalmente alla difficoltà di misurare la sfuggente CO₂ prodotta, si sono voluti scegliere come target, alcuni composti aventi caratteristiche diverse tra loro, dal punto di vista della degradabilità e in base al loro diverso utilizzo ed impatto ambientale [8].

Tra i composti presi in esame si sono utilizzati 4 pesticidi, Atrazina, Aldicarb-sulfone, Atraton e Dimetoato che sono composti di difficile degradabilità; 3 farmaci, (R)-(+)-Propranololo, Acido acetilsalicilico e Acido citrico che consideriamo rappresentativi. Altri composti sono il 4-Clorofenolo, composto difficilmente degradabile, molto tossico e molto resistente ai raggi UV, l'Idrochinone che ha effetti nocivi per inalazione dei vapori o per contatto, che, insieme all'Acid Blue 29 sono rappresentanti degli scarichi industriali. Il D(+)-Glucosio dovrebbe per sua natura essere una molecola facile da degradare ed invece la Cu(II) Ftalocianina è un composto stabile e difficilmente ossidabile citato nelle linee guida per la misura del TOC (ISO/CEN EN 1484) [9].

Dei 12 composti sono state preparate soluzioni a concentrazione 10⁻³ mol/L, alla quale il nostro sensore risponde meglio e in maniera più riproducibile anche dopo una degradazione al 10%.

Molto lavoro è stato svolto per fissare i flussi, le velocità di agitazione in modo da ottimizzare la resa della fotodegradazione e mantenere la sospensione del catalizzatore (a concentrazione di 1g/L) con una tesi precedente [7].

Nella figura 5 è mostrato il grafico in cui vengono riportati i valori di TOC da noi calcolati confrontati con i valori di TOC teorici, utilizzando la mediana di tre misure.

Conclusioni

Sono stati ottenuti bassi valori di fotodegradazione a cui si potrà porre rimedio con una modifica del reattore, mentre per quanto riguarda i valori di TOC che oscillano per eccesso e per difetto intorno ai valori teorici, appare evidente come il metodo possa essere migliorato probabilmente con una nuova sorgente UV.

Il dispositivo di misura del TOC qui presentato è un progetto facilmente ed economicamente riproducibile, facile da rendere portatile ed affidabile rispetto ad altri analizzatori e questo ci ha spinto a renderlo disponibile alla comunità scientifica, nei risultati, nei particolari costruttivi, nella procedura operativa.

Uno dei problemi che affliggevano il primo modello, la breve vita dell'elettrodo sottoposto ai raggi UV, è stato risolto con la separazione della cella di reazione.

Una prospettiva futura è quella della ricerca di un insieme di sorgenti di fotoni, di catalizzatori misti ed di un nuovo "flow electrode" per misurare rapidamente valori di TOC in acque potabili.

References

- 1) R. Andreozzi, L. Campanella, B. Frayse, J. Garric, A. Gonnella, R. Lo Giudice, R. Marotta, G. Pinto, A. Pollio, Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals, Water Science and Technol. 50(5) (2004) 23-28
- 2) Direttiva 2000/60/CE, "che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque", Gazzetta ufficiale delle Comunità europee, L 327/1, 22.12.2000, <http://www.gruppo183.org/sintesidirettiva.html>
- 3) Conferenza Internazionale delle Nazioni Unite su Acqua e ambiente (ICWE), Dublino, Gennaio 1992, http://www.greencrossitalia.it/ita/acqua/risorse_acqua/accordi_acqua/accordi_acqua_002.htm
- 4) International Summit sullo Sviluppo Sostenibile, Johannesburg, Settembre 2002
- 5) 3^o World Water Forum, Kyoto, 16-23 March 2003, <http://www.worldwater-forum3.com>
- 6) Shimadzu application notes. Measure of TOC and correlated parameters, <http://www.shimadzu.com/apps/appsform2.cfm?product=TOC>
- 7) Valentina Nobili, Ottimizzazione del processo di fotodegradazione ai fini della realizzazione di un fotosensore per la determinazione del TOC, Thesis, Rome University, Feb 2004
- 8) F. Trifiro', Le Molecole Più Criminalizzate Della Terra, La Chimica e l'Industria, 86(8) (2004) 28-31
- 9) G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, Microchemical Journal, 79(1-2) (2005), 185-191