

IL CONTROLLO IN CONTINUO DI AZOTO E FOSFORO NELLE ACQUE

UNO STUDIO HA CONSENTITO DI METTERE A PUNTO UN DISPOSITIVO IN GRADO DI ESEGUIRE ANALISI AUTOMATIZZATE DEI PARAMETRI CHIMICI AZOTO TOTALE E FOSFORO TOTALE NELLE ACQUE DI SCARICO O DI DEPURAZIONE.

Le nuove direttive comunitarie e le vigenti normative sugli scarichi idrici prevedono, in modo sempre più stringente, il controllo in continuo dell'*azoto totale* (TN) e del *fosforo totale* (TP) per prevenire forme di inquinamento delle acque e tutelare la qualità ambientale dei corpi idrici. Il controllo in continuo dell'azoto totale e del fosforo totale è perciò indispensabile per la verifica del buon funzionamento di ogni impianto di depurazione di acque reflue urbane e industriali. L'automazione dei due parametri chimici, TN e TP, presenta una criticità dovuta all'ossidazione completa di tutte le forme azotate e fosforate in un solo stadio, evitando la formazione di specie interferenti per la loro successiva determinazione spettrofotometrica online. Questo studio ha consentito di mettere a punto un nuovo dispositivo di mineralizzazione a freddo fotochimico, progettato come modulo aggiuntivo di un analizzatore portatile fotometrico in grado di eseguire analisi on-line del TN, TP e di metalli pesanti. La mineralizzazione avviene a pH alcalino e a temperatura ambiente, con la tecnica di ossidazione UV-C (ultravioletti 280-100 nm). La resa del processo ossidativo è quantitativa (maggiore del 90%) per l'azoto totale, il fosforo totale e i metalli di matrici campione complesse e/o colorate.

L'obiettivo di questo studio è stato quello di trasferire su centraline, nate per il controllo in continuo delle acque, la determinazione del TP e TN con metodi del tutto confrontabili, per sensibilità e precisione, a quelli eseguiti in laboratorio con i tradizionali metodi Irsa-Cnr. La

determinazione del TN e TP è stata realizzata su un analizzatore chimico colorimetrico Hydronova 2010/P, attraverso la realizzazione di un modulo aggiuntivo per la mineralizzazione a freddo, con foto-ossidazione chimica, in ambiente alcalino di campioni d'acqua colorati o torbidi. Il modulo aggiuntivo denominato WHT (Water High Technology), rende ancora più flessibile l'analizzatore Hydronova 2010 Portable, in quanto le nuove applicazioni analitiche si aggiungono e si integrano a quelle già disponibili nelle svariate configurazioni triparametriche: TN-TP-Metallo, TN-TP-NH₄, TN-TP-NO₃ ecc.

Com'è noto, la mineralizzazione nelle analisi di acque e degli scarichi idrici si rende necessaria allorché ricorrano una o più delle condizioni seguenti:

- richiesta della concentrazione "totale" di un elemento presente in diverse forme o stati di ossidazione (azoto, fosforo)
- richiesta della concentrazione "totale" di un metallo presente anche in complessi stabili (chelati), che devono essere distrutti, prima della determinazione colorimetrica
- colorazione o torbidità organica, che rendono difficoltosa la determinazione analitica per via colorimetrica.

L'azoto, infatti, può essere presente in varie forme, organiche e inorganiche. Quelle maggiormente interessanti sono, in ordine di ossidazione crescente: azoto organico, ammoniaca (NH₄), nitriti (NO₂) e nitrati (NO₃). Il parametro definito come *azoto totale* non è perciò che la somma di tutti i composti azotati, nitriti e nitrati compresi, al contrario del parametro definito come *azoto Kjeldahl*, che risulta invece dalla somma del solo azoto organico e dell'azoto ammoniacale.

Il parametro definito come *fosforo totale* risulta dalla somma delle diverse forme fosfatiche organiche (fosfonati, fosfolipidi ecc.) e inorganiche (fosfati condensati e ortofosfato).

Diverse sono le tecniche manuali di mineralizzazione (digestione ossidativa) riportate in letteratura:



1

1 La centralina Ecofield Hydronova 2010/P con modulo WHT per il controllo di azoto totale, fosforo totale e metalli (sopra) e un particolare del modulo di fotoossidazione WHT (sotto) utilizzati nello studio.

- 1) digestione ossidativa con permanganato ad alta temperatura, in ambiente acido
- 2) digestione ossidativa con bicromato ad alta temperatura in ambiente acido
- 3) digestione ossidativa con perossidisolfato, in ambiente acido e ad alta temperatura
- 4) digestione ossidativa con

perossidisolfato, in ambiente acido, con UV-C a bassa temperatura

5) digestione ossidativa con perossidisolfato, in ambiente alcalino, ad alta temperatura

6) digestione ossidativa, con perossidisolfato in ambiente alcalino, con UV-C a bassa temperatura.

Tutte le tecniche elencate rendono minerali le sostanze organiche presenti nel campione, ma solo le tecniche in ambiente alcalino sono idonee per una determinazione abbinata del TN e TP. Infatti, in ambiente acido, potremmo avere il TP, ma solo l'azoto Kjeldahl (determinato come ammoniaca) al posto del TN, poiché in ambiente acido non avviene la conversione dell'ammoniaca a nitrato. Inoltre l'uso di alte temperature crea un forte stress termico alle apparecchiature automatiche utilizzate per le misure online in impianti di trattamento acque. Quindi, solo la digestione ossidativa in ambiente alcalino, a bassa temperatura è quella che più risponde alle nostre esigenze chimiche e tecnologiche.

Parte sperimentale

Escluse le procedure di mineralizzazione in ambiente acido, per lo sviluppo della procedura automatica di determinazione abbinata del TN e TP, si è scelta come base investigativa di mineralizzazione la procedura di foto ossidazione chimica, UV-C, in ambiente alcalino, eseguendo prove su campioni di acque contenenti miscele complesse di composti organofosforati, organoazotati e metallorganici.

La ragione dell'importanza della fotossidazione consiste nel fatto che tale tecnica di mineralizzazione è compatibile con analizzatori multiparametrici, per la determinazione colorimetrica contemporanea dei parametri sopracitati, mediante una sola fase ossidativa e successiva distribuzione del mineralizzato nelle varie celle, per le successive determinazioni.

Chiaramente, le condizioni da soddisfare nella mineralizzazione debbono essere tali da consentire sia la completa digestione, che la successiva determinazione colorimetrica, evitando il formarsi di specie chimiche interferenti.

La principale condizione da osservare, per l'azoto totale, riguarda il pH da mantenere sempre superiore a 10 per garantire l'ossidazione completa dell'azoto ammoniacale ad azoto nitrico.

È importante che il valore del pH resti in ambiente alcalino fino al termine

TAB. 1
PROCEDURE
A CONFRONTO

Confronto tra i metodi di mineralizzazione.

Manuale (Apat-Irsa 4060)	Automatica (Ecofield)
Campione dosaggio a pipetta	Campione dosaggio automatico
Reagente ossidante alcalino (MOA) 5% $K_2S_2O_8$ + Tampone NaOH / H_3BO_3	Reagente ossidante alcalino (MOA) 20% $Na_2S_2O_8$ + NaOH continuo in loop
Digestione in autoclave a 120°C per 30'	Digestione Uvc Loop coil + cella per 20'
Analisi N tot. (NO_3^-) metodo UV a 220nm	Analisi N tot. (NO_3^-) metodo cromotropico
Analisi P tot. (PO_4^{3-}) metodo Blu Molibdeno	Analisi P tot. (PO_4^{3-}) metodo Blu Molibdeno

della fase ossidativa dal momento che le ossidazioni con perossidisolfato, liberando ioni H^+ , tende ad acidificare la miscela di reazione, secondo lo schema seguente:

$$5S_2O_8^{2-} + 2Mn^{2+} + 8H_2O \rightleftharpoons 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$$

oppure, come nell'ossidazione dello ione ammonio:

$$4S_2O_8^{2-} + NH_4^+ + 3H_2O \rightleftharpoons 8SO_4^{2-} + NO_3^- + 10H^+$$

Pertanto le condizioni che debbono essere garantite, in fase di mineralizzazione sono le seguenti:

- eccesso di perossidisolfato in modo da garantire la completa ossidazione
 - tempi di esposizione alla luce UV-C e spessore dello strato irraggiato sufficientemente sottile
 - pH sempre maggiore di 10, fino al termine dell'ossidazione.
- È evidente come, al termine della digestione del campione, avremo ancora un ambiente ossidante e alcalino che può essere controindicato per le determinazioni successive. Occorre

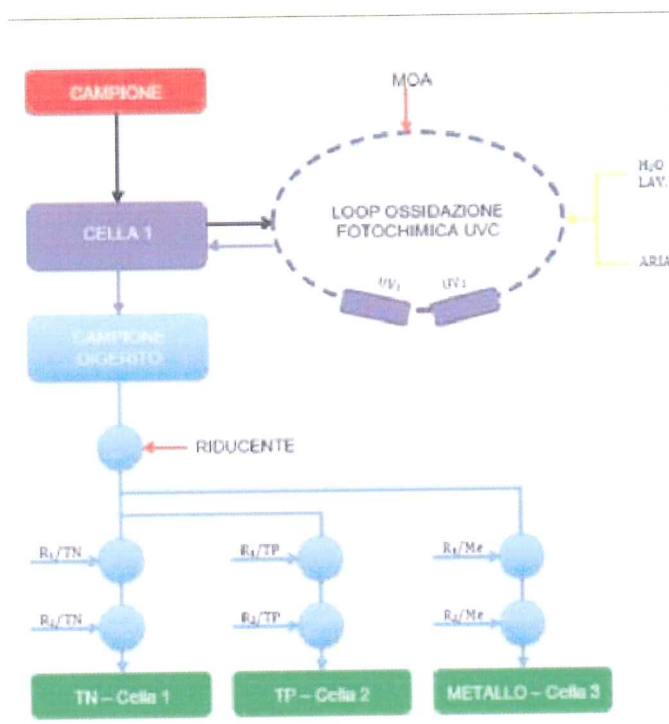
pertanto prevedere una fase di riduzione dell'eccesso di perossidisolfato, mediante aggiunta di un riducente, sodio solfito, che non interferisce con le successive reazioni di sviluppo della specie colorata. Nel caso della determinazione successiva dei metalli, in una cella dedicata, dovrà essere aggiunto un tampone in grado di stabilizzare il pH alle condizioni previste dal metodo.

Per soddisfare le modalità ottimali di irraggiamento UV-C, si è scelta la realizzazione di un *loop* esterno, con doppio coil in quarzo, di sezione sufficientemente sottile, in modo da garantire la maggior efficienza dell'irraggiamento attraverso due lampade UV-C inserite nei rispettivi coil.

Il processo automatico di mineralizzazione, è stato realizzato nel modulo aggiuntivo WHT (figura 1), che forma un *loop* chiuso con una delle tre celle dell'analizzatore Hydronova. Nel caso in esame, la cella 1 chiude il *loop* nella fase di ossidazione e, nella fase successiva, di sviluppo del

FIG. 1
PROCESSO DI
MINERALIZZAZIONE

Schema del processo di mineralizzazione delle acque per l'analisi dei parametri azoto totale e fosforo totale.



“colore”, funziona da cella di analisi del parametro TN.

La messa a punto della procedura automatica, si è concentrata specificatamente su azoto totale e fosforo totale, perché abbiamo verificato che la decomplessazione dei metalli non presenta particolari problemi di mineralizzazione quantitativa.

Si è preso come riferimento del nostro metodo automatico fotossidativo, il metodo manuale da laboratorio n. 4060 Apat-Irsa, basato su una trasformazione di tutti i composti di azoto e fosforo (organici e inorganici) mediante ossidazione a caldo (autoclave a 120°C per 30') con miscela di perossidossolfato, acido borico e idrossido di sodio.

Rispetto alla procedura manuale, quella automatica prevede un diverso Moa (Miscela ossidante alcalina), a più alta concentrazione di ossidante e distribuito in continuo; le procedure di analisi del TP sono identiche, diverse invece sono le metodiche utilizzate per il TN.

Tutti i risultati eseguiti su matrici reali o, su campioni contenenti forme azotate e fosforate organiche e/o inorganiche, presentano una resa di conversione maggiore o uguale al 90%, determinando l'azoto come l'NO₃ con acido cromotropico e il fosforo come PO₄ come Blu di Molibdeno. L'efficacia della tecnica di foto ossidazione automatica, dove gli N-composti sono ossidati e trasformati in nitrato, e i P-composti in ortofosfati, è stata approfondita verificando il

recupero di diverse molecole N-composte quali tiourea, EMTA, EDTA e acido glutammico, e P-composte, quali sono i fosfonati, fosfolipidi e fosfati condensati. Il risultato quantitativo ha mostrato valori sempre superiori al 90% per entrambi i parametri. Tutti i risultati del metodo automatico sono compatibili con il metodo manuale Apat-Irsa e con i kit test della Dr. Lange che rappresentano, attualmente, il metodo da campo utilizzato anche come riferimento. È importante far notare come in certi casi, per l'azoto totale, sia opportuno eseguire la calibrazione del sistema analitico, con uno standard in matrice, il più possibile simile alla matrice del campione da analizzare (“percolati duri”). Ovviamente anche nel corso della nostra indagine è stata verificata l'utilità del controllo periodico dell'efficacia della mineralizzazione online, mediante controlli QC, con soluzioni a titolo noto sia di N-ammoniacale che N-nitrico.

Processo di mineralizzazione online

La figura 1 evidenzia come il volume del campione predosato in cella 1 viene aspirato, tramite pompa peristaltica, nel loop di ossidazione fotochimica UV-C, dove in continuo viene iniettata la miscela ossidante alcalina (MOA).

Il tempo di ricircolo nel loop, di cui la cella 1 fa parte, è stato di 20 minuti, che sono risultati sufficienti per l'ossidazione quantitativa del substrato. Scaduti 20

minuti, si attivano automaticamente due pompe peristaltiche per l'immissione di H₂O e aria, che provvedono al completo spostamento del contenuto dal loop alla cella 1.

Il volume del campione digerito, presente in cella 1, risulta dal volume iniziale sommato con il volume MOA distribuito nei 20 minuti di processo ossidativo, più il volume di H₂O pompato per 3 minuti con aria per lo svuotamento e lavaggio loop.

Il campione digerito viene successivamente addizionato di soluzione riducente (Na₂SO₃ al 20%) per eliminare l'ossidante residuo in eccesso e, quindi, suddiviso tramite aspirazione a volume residuo e pompe peristaltiche, in tre aliquote, poste rispettivamente nelle celle 1, 2 e 3. Sulle tre aliquote di campione digerito, seguono in contemporanea i rispettivi processi analitici fotometrici, per la determinazione dei parametri TN, TP e del metallo pesante prescelto.

Considerazioni sul metodo

L'automazione analitica, per il controllo in continuo dell'azoto totale, fosforo totale e di un metallo, è stato reso possibile dalla messa a punto dello step di mineralizzazione online tramite il modulo aggiuntivo WHT e la trasformazione con ricavo completo delle specie chimiche organiche e inorganiche azotate, fosforate e metalliche.

L'integrazione del processo di mineralizzazione con il processo analitico, realizzato con il modulo aggiuntivo WHT, aumenta le prestazioni analitiche delle unità di monitoraggio da campo.

Il metodo automatizzato è risultato essere relativamente semplice e con la stessa affidabilità analitica del metodo manuale. Il metodo automatico di foto ossidazione alcalina presenta, infine, una grande flessibilità, in quanto è possibile adattarlo alla tipologia del refluo da analizzare agendo sui tempi di ossidazione e la forza ossidante nel loop di digestione.

La soluzione tecnologica sperimentata risponde alle moderne esigenze di gestione degli impianti di depurazione, dove è sempre più importante disporre del totale dei “nutrienti” azoto e fosforo.

Giorgio Cavallini¹, Franco Scarponi², Armando Bedendo³

1. Già collaboratore Hera

2. Già dirigente Arpa Emilia-Romagna

3. Ecofield

