

Determinazione dei cloriti nella disinfezione delle acque attraverso titolazione coulometrica con elettrodo poroso al carbonio amorfo.

A. Manova, M. Strelec and E. Beinrohr *

Slovak University of Technology, Institute of Analytical Chemistry, Bratislava, Slovakia

Introduzione

I cloriti nella disinfezione delle acque, vengono determinati tramite titolazione coulometrica sfruttando un elettrodo poroso di carbonio amorfo.

L'elettrodo viene riempito con il campione acidificato, i cloriti vengono ossidati attraverso una corrente costante a clorati e durante l'ossidazione viene monitorato il potenziale all'elettrodo.

Il limite di rilevabilità è risultato essere di 0.02 mg/L .

Il range di linearità, la ripetibilità e la precisione sono risultate essere di 0.06 – 6.7 mg/L, 2.9 %, e 4.8 %, rispettivamente.

E' inoltre stato valutato l'effetto dell'interferenza di ioni metallici, anioni, acidi umici, EDTA e solidi sospesi.

Il metodo è stato applicato a campioni di acqua disinfettata con cloro e biossido di cloro.

Analisi dei cloriti

La disinfezione è un processo chimico utilizzato per disattivare agenti patogeni presenti nelle acque di laghi, fiumi, bacini, o falde acquifere da cui le acque vengono prelevate per essere trattate.

La disinfezione generalmente utilizza agenti disinfettanti come cloro, ozono, biossido di cloro o combinazioni di cloro e ammoniaca (clorammine) che possono rendere tali agenti patogeni inattivi.

In ogni caso disinfettanti differenti producono differenti risultati nella disinfezione. I sottoprodotti della disinfezione delle acque potabili che sono stati regolamentati sono i trialometani, acidi aloacetici bromati e cloriti.

Il biossido di cloro viene spesso utilizzato per la disinfezione poichè possiede elevata stabilità e un'ottima capacità di penetrazione attraverso le membrane delle cellule grazie alla sua struttura radicalica e al suo stato di gas. [1].

I cloriti sono sottoprodotti che si formano quando si utilizza biossido di cloro e si sospetta possano causare anemia nei bambini piccoli e disturbi del sistema nervoso [2].

L'EPA nel "Stage 1 Disinfectants/Disinfection Byproducts Rule" ha pubblicato come [3] devono essere regolati i cloriti la cui media mensile per l'acqua potabile deve essere di 1 ppm.

I cloriti generalmente vengono determinati tramite analisi colorimetrica alla DPD (N,N-diethyl-1.4-phenylene diammine) [4, 5].

Questo metodo si basa sulla determinazione indiretta dei cloriti generando pertanto cause di errore. [6].

L'indicatore DPD viene utilizzato per misure spettrofotometriche ma anche per titolazioni che utilizzano come titolante solfato ferroso di ammonio. [7, 8].

Anche la cromatografia ionica è un metodo attendibile per la determinazione dei cloriti[9, 10, 11].

Le interferenze dovute ad elevate concentrazioni di cloruri possono essere eliminate tramite l'utilizzo di una pre colonna ionica caricata con ioni Ag^+ .

Il presente articolo descrive un metodo coulometrico semplice che garantisce la misura diretta dei cloriti nelle acque che hanno subito processi di disinfezione. Il metodo sfrutta l'ossidazione elettrochimica diretta dei cloriti in clorati utilizzando un elettrodo poroso di carbonio vetroso e una corrente costante.

Il potenziale dell'elettrodo viene monitorato durante l'ossidazione e lo stesso indica conclusione del processo ossidativo e quindi la fine della titolazione coulometrica.

E' stata inoltre valutata l'influenza di parametri sperimentali e possibili interferenze



Analizzatore ECAMON 10 on line per Cloriti anche multiparametrico



Analizzatore ECAFLOW da laboratorio per Cloriti

Esperimento

Le misure sono state effettuate con un analizzatore EcaFlow (Istran, Ltd., Bratislava, Slovakia) equipaggiato con 2 valvole solenoidi, una pompa peristaltica e un microprocessore potenziato statico / galvanostatico controllato.

Lo schema a blocchi del sistema è stato fornito in letteratura [12]. Il segnale viene registrato e valutato tramite la tecnica "memory-mapping" [13, 14].

La misura è stata effettuata in due steps principali:

i) per primo viene registrato il segnale di background del bianco.

ii) quindi vengono misurati il campione o lo standard. Questa seconda misura viene corretta con il segnale di background del bianco rendendo più realistica la misura. Il segnale di background del bianco viene sottratto alla seconda misura portando così a un segnale di background reale.

E' stata utilizzata una cella a flusso elettrochimica compatta tipo 353c composta da un elettrodo Pt, un elettrodo di riferimento Ag/AgCl e un elettrodo poroso compatto E-53 (Istran, Ltd., Bratislava, Slovakia).

L'elettrodo è stato utilizzato fino a che non si è sporcato, poi è stato sostituito. Al fine di minimizzare sporcamenti dell'elettrodo a causa di solidi o particelle colloidali, è stato utilizzato un filtro in-line (0.45 micron, materiale nylon) a monte della cella.

I parametri operativi sono riportati in tabella 1.

Tabella 1. Parametri operativi dell'analizzatore elettrochimico

<i>Parametri</i>	<i>Valore</i>
Potenziale iniziale, mV	-100
Potenziale quiescente, mV	200
Tempo di quiescenza, s	5
Potenziale finale, mV	1000
Corrente di ossidazione, mA	25
Potenziale Standby I, mV	600
Flusso, ml/min	6

L'accuratezza è stata testata utilizzando tecniche spettrofotometriche indirette [15].

Reattivi

Per le prove sono stati utilizzati reattivi ad elevata purezza.

Le soluzioni sono state preparate con acqua deionizzata e degasata.

Elettrolita carrier:

$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH} + 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COONa}$.

Elettrolita per il trattamento del campione:

$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COONa}$.

La soluzione di ClO_2^- per la calibrazione è stata preparata da una soluzione di clorito di sodio puro contenente circa l'80% di NaClO_2 .

Il titolo della soluzione standard di ClO_2^- è stato valutato tramite titolazione iodometrica.

Campionamento

Il campione è stato analizzato subito dopo il trattamento di disinfezione. L'acqua è stata campionata secondo le norme U.S. EPA Method 300.1 [10]:

> L'acqua è stata campionata in un contenitore di vetro ambrato.

> Il campione è stato trattato con argon per 30 min.

> E' stata aggiunta ethilenediammina fino alla concentrazione di 50 mg/dm^3 .

Procedura

Aggiungere 5 ml di elettrolita per il trattamento del campione in un contenitore asciutto di 50 ml e aggiungere il campione sino al volume totale di 50 ml. Miscelare il campione e procedere immediatamente all'analisi.

Il bianco viene preparato nello stesso modo utilizzando acqua deionizzata anziché il campione.

Risultati e discussione

La titolazione coulometrica utilizza l'elettrolisi diretta dell'analita all'interno di un elettrodo poroso, sfruttando una corrente costante.

Questa risulta migliore poiché permette misure coulometriche in uno strato sottile di soluzione [16] con elevata superficie di contatto.

A differenza delle classiche titolazioni coulometriche non è necessario utilizzare un titolante poiché l'analita viene titolato direttamente dalla carica elettrica.

Inoltre, grazie alla bassa densità di corrente utilizzata, il potenziale dell'elettrodo poroso viene controllato tramite l'ossidazione coinvolta nella titolazione.



Analizzatore PCA portatile per Cloriti

Questo permette una facile valutazione del punto finale.

Inoltre, poiché non è necessario alcun altro indicatore, l'elettrodo di lavoro funziona come "generatore" e come "indicatore".

Il metodo infatti è definito come cronopotenziometria con corrente costante.

Poiché l'elettrolisi avviene virtualmente soltanto nella zona di diffusione, non è necessario alcun mescolamento della soluzione e pertanto il sistema risulta essere molto semplice.

Il completamento dell'elettrolisi all'interno dell'elettrodo dipende dalla dimensione dei pori, dalla densità di corrente e dalla costante di diffusione.

Piccoli pori e densità bassa assicurano elevati recuperi elettrochimici e viceversa.

Piccoli pori però significano una più elevata superficie dell'elettrodo e una maggiore corrente di background che può influire negativamente sulle misure di basse concentrazioni di analita.

Basse densità di corrente al contrario accrescono il tempo di misura.

Quindi entrambi i parametri devono essere ottimizzati.

Poiché per quanto riguarda gli elettrodi commerciali non vi è possibilità di modificare la porosità, l'unico parametro ottimizzabile resta la riduzione della corrente.

Teoricamente, conoscendo il volume vuoto dell'elettrodo poroso e prevedendo un recovery elettrochimico totale in accordo con l'Eq. (1), la concentrazione dell'analita potrebbe essere valutabile direttamente attraverso la legge di Faraday dell'elettrolisi attraverso la carica elettrica consumata per la riduzione, e pertanto in principio il metodo

risulta non aver bisogno di calibrazione. [17].

Il volume vuoto dell'elettrodo può essere valutato tramite dati di porosità o tramite misure coulometriche di soluzioni con concentrazione nota di analita.

In principio i cloriti possono essere sia ridotti che ossidati in ambiente acquoso.

In ogni caso con l'elettrodo utilizzato non si sono notati picchi di riduzione mentre, applicando una corrente positiva all'elettrodo è apparso un intenso picco di ossidazione.

Sono state testate numerose soluzioni elettrolitiche:

la soluzione $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ contenente un tampone acetato a pH 4.8 ha prodotto i risultati migliori.

Soluzioni alcaline hanno portato un rumore di fondo maggiore, mentre soluzioni acide hanno portato a uno spostamento del picco di ossidazione verso potenziali più positivi causando nuovamente incrementi del rumore di fondo.

Sono stati testati vari elettrodi porosi, come elettrodi al Pt e all'Au.

L'elettrodo in carbonio ha mostrato il minor rumore di fondo e per questo motivo è stato scelto per le prove successive.

La vita dell'elettrodo è legata all'ostruzione dei pori da parte di solidi e/o a un graduale e irreversibile incremento del rumore di fondo causato da una lenta ossidazione della superficie dell'elettrodo stesso.

Utilizzando un filtro in linea si è trovato che la vita media dell'elettrodo si allungava di circa 3 giorni o di alcune centinaia di misure.

La stechiometria dell'ossidazione elettrochimica dei cloriti è in accordo con la seguente equazione:

$$Q = I t = z F c V_{el} \quad (1)$$

dove

> Q è la carica elettrica netta consumata durante l'ossidazione elettrochimica dell'analita nei pori dell'elettrodo,

> I è la corrente di ossidazione,

> t è il tempo di transizione cronopotenziometrica (equivalente all'area del picco di ossidazione del segnale dt/dE vs E),

> z è la carica effettiva di elettroni coinvolta nella reazione,

> F è la costante di Faraday,

> c la concentrazione dell'analita e

> V_{el} il volume vuoto effettivo dell'elettrodo poroso.

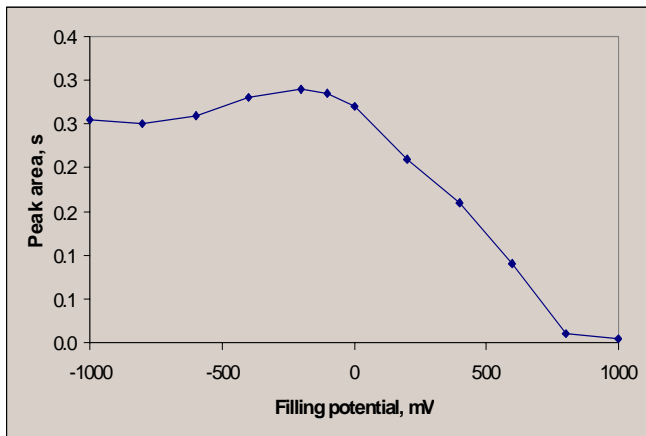


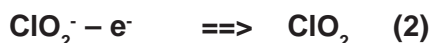
FIG 1 Dipendenza del segnale dal potenziale durante il riempimento dell'elettrodo. Concentrazione di cloriti di 100 micromol dm³.

Il volume effettivo dell'elettrodo poroso V_{el} è stato determinato attraverso misure con soluzioni di ferrocianuro a concentrazione nota nello stesso elettrolita utilizzato per i cloriti.

Il volume effettivo in differenti elettrodi E-53 varia da 19–21 microl.

Pertanto, utilizzando questi elettrodi, il numero di carica effettivo nell'ossidazione elettrochimica è stato calcolato utilizzando l'equazione (1).

Questo valore è risultato essere 1.02± 0.05 che indica l'ossidazione dei cloriti a biossido di cloro:



Potenziale di riempimento

Il campione dovrebbe essere trasportato in cella ad un potenziale che non vari la concentrazione dei cloriti.

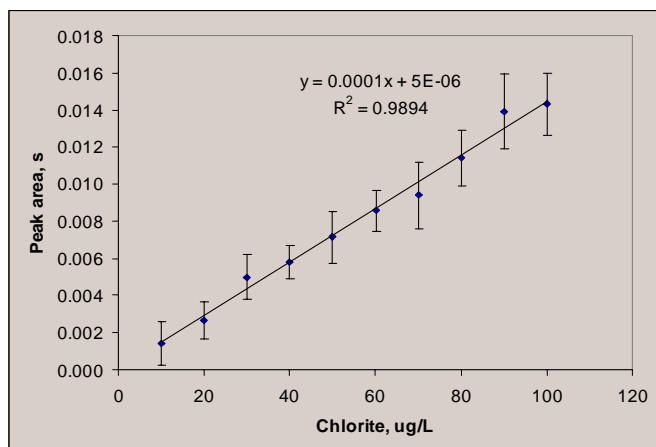


Fig. 2 Minimo range di concentrazione.

Come mostra la Fig. 1, applicando un potenziale positivo il segnale decresce e a circa 700 mV crolla a zero, probabilmente a causa della completa ossidazione dei cloriti.

Applicando un potenziale al di sotto di -500 mV si osserva un decremento attribuito alla riduzione dei cloriti.

Pertanto il potenziale durante il riempimento dell'elettrodo è stato mantenuto ad un valore di -100 mV.

Corrente di ossidazione

Il valore della corrente forzata nell'elettrodo durante esperimenti cronopotenziometrici influisce notevolmente sulla sensibilità del segnale.

In generale, più bassa è la corrente e più alta è la sensibilità, ma il rapporto con il rumore di fondo non è influenzata.

Teoricamente in un elettrodo poroso con diametro dei pori vicino allo spessore dello strato di diffusione, si ha una elettrolisi esaustiva, e la carica elettrica consumata per il cambiamento elettrochimico viene fornita dalla quantità di specie elettrolitiche presenti all'interno dei pori dell'elettrodo.

La carica elettrica consumata durante l'ossidazione dei cloriti è virtualmente indipendente dal valore della corrente utilizzato nel range da 20 a 800 microA.

Comunque il rapporto con il rumore di fondo decresce significativamente per correnti maggiori di 200 microA.

A causa della resistenza ohmica della soluzione il picco di ossidazione risulta spostato verso potenziali più positivi modificando la corrente di ossidazione.

Per correnti inferiori ai 10 microA la durata di ogni singola misura va dai 5 ai 15 min.

Pertanto nei successivi esperimenti verrà utilizzata una corrente di 25 microA.

Sono state testate concentrazioni di cloriti fino ad alcuni mg dm⁻³ e il risultato è stato lineare fino a 7 mg dm⁻³.

Il più basso range di concentrazione (Fig. 2) è stato utilizzato per testare il limite di rilevabilità in accordo con le procedure IUPAC [18] (Tab. 2).

La ripetibilità è stata calcolata su 10 analisi di cloriti a differenti concentrazioni.

Interferenze

Numerose sostanze possono interferire in questa analisi, tra cui speci che possono essere ossidate con potenziali simili, specie adsorbite sulla superfi-

cie dell'elettrodo o sostanze che potrebbero ossidare o ridurre I cloriti prima della misura.

Particelle solide o colloidali possono ostruire i pori dell'elettrodo microporoso e pertanto il campione necessita di essere filtrato prima dell'analisi.

Fortunatamente i campioni di acqua proveniente da disinfezione sono generalmente chiarificati e pertanto l'analisi risulta meno problematica.

Cloruri e bromuri non interferiscono fino a 1000 volte in eccesso rispetto ai cloriti.

Gli ioduri interferiscono a causa della loro ossidazione a iodio che avviene allo stesso potenziale utilizzato per I cloriti.

I fosfati incrementano poco il segnale per concentrazioni di 10 volte, lo raddoppiano per concentrazioni di 100 volte.

Mg(II), Ca(II) e Mn(II) non interferiscono.

Il ferro incrementa il segnale dei cloriti a causa dell'ossidazione Fe(II) a Fe(III) che avviene allo stesso potenziale dei cloriti.

Anche se il Fe(III) interferisce, viene ridotto a Fe(II).

Aggiungendo fluoruri, il picco di ossidazione del Fe

si sposta verso potenziali più negativi ma è ancora sovrapposto al segnale dei cloriti.

Quindi il ferro deve essere eliminato dal campione tramite resine a scambio ionico.

Sono stati inoltre testati sodio dodecil solfato, Triton X100 e Hyamine come tensioattivi anionici, neutri e cationici.

Non sono state trovate interferenze fino a eccessi di 1000 volte di essi.

L'EDTA è risultato non interferente.

Gli acidi umici interferiscono a concentrazioni di 1 mg dm⁻³ aumentando il segnale dei cloriti, e questo fatto si può attribuire all'ossidazione di alcuni componenti ad acidi umici.

A concentrazioni di 10 mg dm⁻³ il segnale dei cloriti decresce e arriva a zero.

Campioni reali

Il "recovery" per i cloriti è stato testato su acqua potabile non contenente cloriti.

Nel range da 50 a 2500 microgr dm⁻³ (Tab. 3) il "recovery" è risultato essere dall' 87 al 101 %

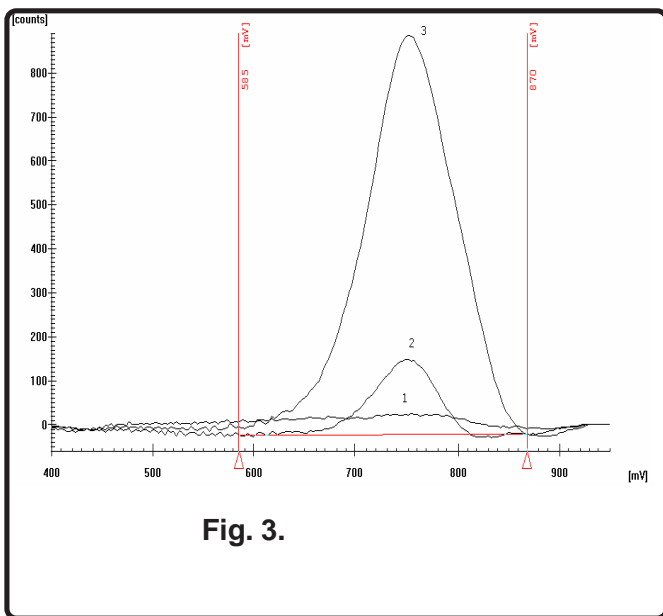


Table 3. Recovery con acqua potabile

Campione	ClO ₂ ⁻ trovato, µg dm ⁻³	Recovery, %
Tap water ^a	< 20	
+ 50 µg dm ⁻³	43.5±6.8	87.0
+ 250 µg dm ⁻³	251±14	100.4
+ 500 µg dm ⁻³	505±34	101.0
+ 1000 µg dm ⁻³	965±61	96.5
+ 2500 µg dm ⁻³	2410±101	96.4

^a Acqua potabile trattata con cloro

Un esempio è riportato in Fig. 3.

Successivamente è stata testata acqua addizionata di biossido di cloro gassoso e i risultati sono mostrati in Tab.4.

Table 4. Acqua potabile trattata con varie concentrazioni di ClO₂

Campione No	Questometodo ClO ₂ ⁻ trovati, µg dm ⁻³	Metodo di riferimento ClO ₂ ⁻ trovati, µg dm ⁻³
1	ND	ND
2	21.6±6.1	ND
3	68.1±6.8	64.1±8.1
4	74.9±6.8	81.7±8.1
5	128±7	120±8
6	248±9	261±10

Conclusioni

Il metodo testato ha mostrato risultati accurati e riproducibili nel range da 60 a 7000 microg dm⁻³.

La preparazione del campione è semplice e consiste nell'aggiunta di un reattivo al campione.

Il limite di rilevabilità del metodo permette il suo utilizzo per acque potabilizzate al di sotto del valore di soglia. (e.g. 0.2 mg dm⁻³ in Slovak Republic).

Grazie alla durata della vita dell'elettrodo è possibile utilizzare il metodo in processi automatizzati.

A differenza dei metodi colorimetrici, il colore del campione non interferisce.

Particelle solide o colloidali possono ostruire i pori e pertanto devono essere rimosse.

November 1992, Hautman, Daniel P.; Bolyard, Michele *Journal AWWA*, Vol. 84 Iss. 11, November 1992, Page(s) 88-93

12. Beinrohr E, Cakrt M, Dzurov J, Jurica L, Broekaert J A C (1999) *Electroanalysis* 11: 1137

13. Mortensen J, Ouziel E, Skov H J, Kryger L (1979) *Anal Chim Acta* 112: 297

14. Hu A, Dessy R E, Graneli A (1983) *Anal Chem* 55: 320

15. Tkacova J., Lenartova D., Kutnikova D., Determination of chlorites, bromates in drinking water – Photometry versus ion chromatography. In: *Proc. Hydrochemia 2004, Bratislava 2004*, p. 192-210.

16. Bard A L, Faulkner L R (1980) *Electrochemical Methods, Chapter 10.6*, Wiley, New York

17. Beinrohr E (2001) *Accred Qual Assur* 6: 321

18. Mocak J, Bond A M, Mitchell S, Scollary G (1997) *Pure Appl Chem* 69: 297

References

1. W.J. Masschelein: *Chlorine dioxide, Chemistry and environmental impact of oxychlorine compounds*, Ann Arbor Science, 1979.

2. *Toxicological Profile for Chlorine Dioxide and Chlorite*, Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA: U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2004.

3. *National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts* AGENCY: Environmental Protection Agency (EPA). December 16, 1998. Vol. 63, No 241, p. 69389-69476, <http://www.epa.gov/OGWDW/mbp/dbpfr.html>.

4. Palin AT, *Current DPD methods for residual halogen compounds and ozone in water*. *Journal AWWA* 67 (1), 32-33, 1975

5. Palin AT, *Current DPD methods to disinfectant residual measurement*. *Journal of the Institution of water Engineers and scientists* 40(6), 501-510, 1986.

6. Gordon G, Cooper WJ, Rice RG, Pacey GE, *Methods of measuring disinfectant residuals*. *Journal AWWA* 80(9), 94-108, 1998.

7. STN EN ISO 7393-1,2. *Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part 1: Titrimetric method using N, N-diethyl-1,4-phenylenediamine*, 2001. *Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part 2: Colorimetric method using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine, for routine control purposes*, 2001

8. *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, 1992, APHA, AWWA, WEF, 18th Edition, Maryland.

9. STN EN ISO 10304. *Water quality. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination*. 2001

10. U.S. EPA Method 300.1, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1997. *Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography*.

11. D.P. Hautman, M. Bolyard: *Using ion chromatography to analyse inorganic disinfection by-products*, J.A.W.W.A.



La Cella e l'elettrodo



analizzatore on line ECAMON TE10 per i cloriti



per informazioni

AST ANALYTICA srl

Via Francesco Pozzo 4 - 16145 Genova

tel : 010-318620 Fax 010-311172

Email : info@ast-analytica.it

www.stateoftheart.it