

2090. Solidi

I solidi rappresentano il materiale disciolto o in sospensione in un'acqua naturale o di scarico. Un contenuto elevato di solidi disciolti può rendere un'acqua potabile di scarsa palatabilità o inadatta per molte applicazioni industriali; un contenuto elevato di solidi sospesi può condizionare gli usi estetico-ricreativi. Le analisi dei solidi sono importanti nel controllo dei processi di trattamento chimico-fisico e biologico delle acque di scarico.

In Fig. 1 è riportato un elenco delle possibili forme in cui i solidi possono essere presenti nelle acque. Vengono quindi descritti i metodi per la determinazione delle forme più importanti per la definizione delle caratteristiche di qualità di un'acqua (metodo A, Solidi totali disciolti; metodo B; Solidi totali sospesi; metodo C, Solidi sedimentabili; metodo D, Solidi fissi).

METODO A – Solidi totali disciolti

Introduzione

Con il termine di solidi totali disciolti s'intende il residuo che permane in una capsula, dopo evaporazione di un campione d'acqua, previamente filtrato, e conseguente essiccamento in stufa a temperatura definita. Le temperature di essiccamento di norma utilizzate sono: 103-105°C; 180±2°C.

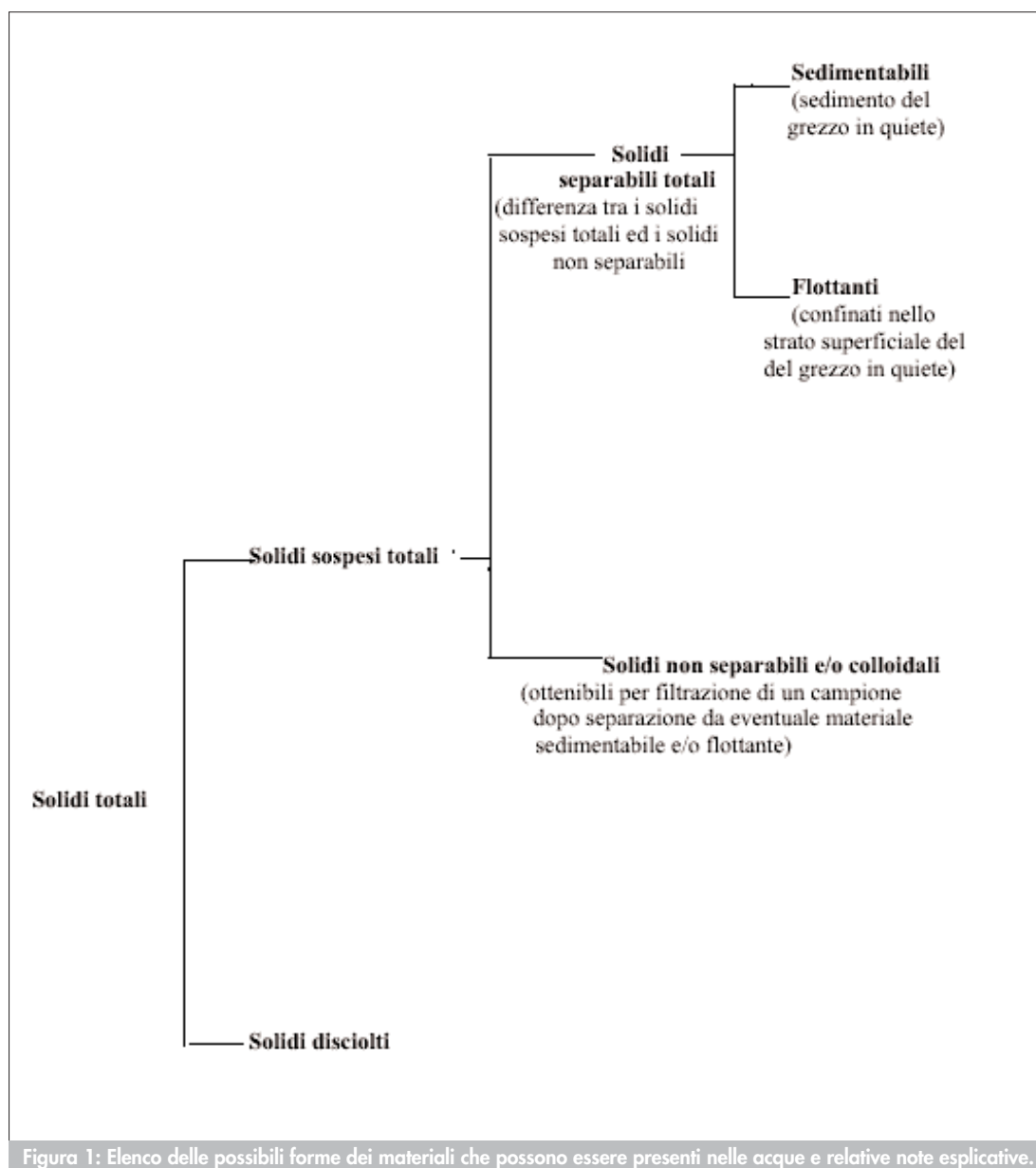
I residui essiccati a 103-105°C possono contenere non solo acqua di cristallizzazione, ma anche di occlusione meccanica. A questa temperatura, alla perdita di anidride carbonica contribuisce sostanzialmente la trasformazione dei bicarbonati in carbonati; inoltre le perdite di materiale organico per volatilizzazione sono molto esigue se la temperatura viene mantenuta costante. Poiché l'espulsione dell'acqua di occlusione è solo parziale a 105°C, il raggiungimento del peso costante, condizione determinante per una buona misura, non è sempre ottenibile rapidamente. Il residuo essiccato a 180±2°C perde quasi tutta l'acqua di occlusione, ma parte dell'acqua di cristallizzazione può rimanere, specialmente se sono presenti solfati. A loro volta le sostanze organiche sono rimosse per volatilizzazione, ma non completamente distrutte. I bicarbonati vengono trasformati in carbonati e questi possono essere parzialmente decomposti in ossidi e sali basici.

In genere, evaporando ed essiccando a 180±2°C un campione d'acqua si ottengono valori che sono maggiormente confrontabili con quelli che risultano dalla somma delle concentrazioni dei vari sali minerali singolarmente determinate.

L'analista dovrà scegliere la temperatura di essiccamento più adatta al tipo di acqua da esaminare. Acque che hanno un basso contenuto di sostanze organiche e di sali minerali possono essere analizzate con entrambe le procedure; acque contenenti, invece, quantità notevoli di sostanze organiche o il cui pH superi il valore di 9 devono essere essiccate alla temperatura più alta. In ogni caso, nell'analisi dovrà essere indicata la temperatura di essiccamento scelta.

1. Principio del metodo

Un campione d'acqua viene filtrato attraverso un filtro da 0,45 µm e il filtrato viene essiccato fino a peso costante in stufa alla temperatura di 103-105°C o a quella di 180±2°C. L'aumento in peso della capsula di essiccamento, rispetto al peso della stessa vuota, rappresenta il valore dei solidi totali disciolti.



2. Campo di applicazione

Il metodo è generalmente applicabile ad acque dolci e di scarico in ogni intervallo di concentrazione di solidi totali disciolti.

3. Interferenze e cause di errore

Trattandosi di una misura di tipo gravimetrico, i risultati possono essere affetti da errori dovuti alla perdita di anidride carbonica e di composti volatili durante l'evaporazione e l'essiccamento. Per quanto riguarda i residui di acque ad elevato contenuto di oli e di grassi, i risultati sono condizionati dalla difficoltà di essiccare il residuo in un tempo ragionevole. Errori dovuti a tempi di essiccamento insufficienti o a procedure di pesata troppo lente possono verificarsi con acque caratterizzate da elevate concentrazioni di sali igroscopici (es. sali contenenti ioni calcio, magnesio, cloruro, solfato).

4. Campionamento e conservazione del campione

Si consiglia di conservare il campione d'acqua in contenitori di plastica o di vetro resistente. Per campioni contenenti ioni di ferro o manganese, occorre evitare che l'ossigeno atmosferico venga in contatto con l'acqua da esaminare; inoltre è necessario analizzare i campioni nel più breve tempo possibile al fine di ridurre al minimo la possibilità di variazioni chimiche o fisiche o biologiche durante la conservazione.

5. Apparecchiature

5.1 *Capsule* di 150-200 mL di capacità, costituite dai seguenti materiali:

- Platino: generalmente soddisfacente per ogni test in quanto non viene attaccato dai sali minerali e contemporaneamente non subisce cambiamenti di rilievo durante le operazioni di riscaldamento.
- Porcellana, Vycor o Pyrex: soddisfacenti per campioni il cui valore di pH sia al di sotto di 9.

5.2 *Bagno ad acqua*

5.3 *Stufa a convezione naturale*, munita di termostato capace di mantenere costante la temperatura entro $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.4 *Essiccatore* provvisto di un indicatore colorato per segnalare il grado di esaurimento dell'agente essiccante.

5.5 *Bilancia analitica* di 200 g di capacità con risoluzione di 0,1 mg.

5.6 *Apparecchio per filtrazione sotto vuoto*, adeguato al tipo di filtro prescelto.

5.7 *Membrane filtranti* con diametro compreso tra 50 e 100 mm con pori di diametro medio di 0,45 μm .

6. Reattivi

In questo metodo non è previsto l'uso di reattivi.

7. Procedimento

Tenere la capsula preliminarmente in stufa per circa un'ora alla stessa temperatura scelta per la determinazione del residuo. Dopo accurato mescolamento, prelevare una aliquota del campione di acqua in esame che possa presumibilmente fornire un residuo compreso tra 25 mg e 250 mg e procedere alla filtrazione sotto vuoto. Un calcolo preliminare fatto in base alla conducibilità specifica è normalmente sufficiente per determinare il volume da evaporare. Se la filtrazione richiede più di dieci minuti, aumentare le dimensioni del filtro o ridurre il volume di campione. Lavare per tre volte il filtro con acqua deionizzata (10 mL per volta), facendo asciugare il filtro tra un lavaggio e l'altro e, a filtrazione completata, mantenere il vuoto per tre minuti. Trasferire il filtrato con i lavaggi nella capsula ed evaporare in bagno ad acqua. Dopo completa evaporazione dell'acqua dal residuo, trasferire la capsula in stufa alla temperatura di $103-105^\circ\text{C}$ oppure $180\pm 2^\circ\text{C}$.

Essiccare il residuo fino a peso costante (si considera costante quello ottenuto quando la variazione di peso tra due serie successive di riscaldamento, raffreddamento e pesata non superi il valore di 0,5 mg).

Lasciar raffreddare brevemente la capsula all'aria prima di porla ancora calda nell'essiccatore e completare successivamente il raffreddamento in atmosfera secca. E' opportuno non sovraccaricare l'essiccatore con troppe capsule, evitando che le stesse vengano in contatto reciprocamente o con le pareti dell'essiccatore stesso.

Pesare la capsula non appena sia completamente raffreddata. Il residuo non deve rimanere per molto tempo nell'essiccatore, poiché residui molto igroscopici possono rimuovere umidità da un essiccatore la cui atmosfera non sia completamente secca.

8. Calcoli

Il contenuto di solidi totali disciolti alla temperatura scelta è dato da:

$$\text{Solidi totali disciolti (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso (mg) della capsula e del residuo dopo essiccamento;

M_2 = peso (mg) della capsula;

V = volume (mL) di campione sottoposto a filtrazione.

9. Qualità del dato

Determinazioni (n=5) effettuate da tre laboratori su campioni aventi una concentrazione di solidi totali disciolti pari a 300 mg/L hanno fornito un coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio) · 100, del 7%.

METODO B – Solidi sospesi totali

Con il termine solidi sospesi totali si intendono tutte quelle sostanze indissolte, presenti nel campione di acqua da esaminare, che vengono trattenute da un filtro a membrana, di determinata porosità, quando il campione stesso viene sottoposto a filtrazione. Il filtro da usarsi, per ottenere una separazione della totalità di solidi sospesi (colloidali compresi), deve avere pori di diametro medio pari a 0,45 μm .

1. Principio del metodo

I solidi sospesi totali presenti in un'aliquota di campione d'acqua vengono raccolti per filtrazione su un apposito filtro a membrana e determinati per via gravimetrica dopo essiccamento del filtro ad una temperatura di 103-105°C fino a peso costante.

Se il tempo richiesto per la filtrazione risulta troppo lungo (superiore a un'ora) è opportuno operare una prefiltrazione del campione su filtro avente porosità superiore a 0,45 μm e filtrare il liquido risultante su filtro da 0,45 μm . Il contenuto di solidi sospesi si determina dalla somma dei due residui. Una stima dei solidi sospesi totali può essere ottenuta calcolando la differenza tra il valore dei solidi totali* e quello dei solidi totali disciolti.

Nel caso la determinazione sia finalizzata alla verifica dei limiti previsti dalle Tabb. 1, 3, 4 dell'All. 5 del D.Lgs. 152/99, la membrana filtrante utilizzata dovrà avere pori di diametro medio pari a 0,45 μm .

* Per la determinazione dei solidi totali si può fare riferimento al protocollo descritto nel metodo A eliminando la fase di filtrazione del campione.

2. Campo di applicazione

Il metodo è generalmente applicabile ad acque naturali e di scarico in ogni intervallo di concentrazione di solidi sospesi totali.

3. Interferenze e cause di errore

Per campioni caratterizzati da elevate concentrazioni di solidi disciolti, è opportuno lavare accuratamente il filtro con acqua deionizzata per assicurare la completa rimozione del materiale disciolto dal filtro ed evitare sovrastime del contenuto di solidi sospesi.

Analogamente, tempi di filtrazione eccessivamente lunghi, causati dall'occlusione dei pori della membrana filtrante, determinano una sovrastima del contenuto di solidi sospesi per l'incremento della quantità di materiale colloidale catturato dal filtro intasato.

4. Campionamento e conservazione del campione

E' necessario analizzare i campioni nel più breve tempo possibile al fine di ridurre al minimo la possibilità di variazioni chimiche o fisiche o biologiche durante la conservazione.

5. Apparecchiature

5.1 *Apparecchio per filtrazione sotto vuoto*, adeguato al tipo di filtro prescelto.

5.2 *Membrane filtranti* con diametro compreso tra 50 e 100 mm con pori di diametro medio di 0,45 μm .

5.3 *Stufa a convezione naturale*, munita di termostato capace di mantenere costante la temperatura entro $\pm 1^\circ\text{C}$.

5.4 *Essiccatore* provvisto di un indicatore colorato per segnalare il grado di esaurimento dell'agente essiccante.

5.5 *Bilancia analitica* di 200 g di capacità con risoluzione di 0,1 mg.

6. Reattivi

In questo metodo non è previsto l'uso di reattivi.

7. Procedimento

Porre il filtro per 1 ora in stufa alla temperatura di 105°C ; lasciarlo raffreddare in essiccatore per 30 minuti e pesarlo al decimo di milligrammo. Collocare il filtro nell'apparecchio di filtrazione.

Prelevare un'opportuna aliquota del campione da analizzare, dopo preventiva omogeneizzazione, ed effettuare la filtrazione sotto vuoto, avendo cura di lavare il dispositivo di prelievo (cilindro graduato o altro) con il liquido filtrato. Per campioni a bassa torbidità (50 mg/L SiO_2 o meno) il volume prelevato deve essere almeno di un litro, mentre per valori di torbidità più elevati deve essere tale da fornire da 20 a 100 mg di solidi sospesi.

Lavare per tre volte il filtro con acqua deionizzata (10 mL per volta) e, a filtrazione completata, mantenere il vuoto per tre minuti.

Ultimata la filtrazione, trasferire il filtro con il suo contenuto in una stufa alla temperatura di 105°C . Dopo 1 ora lasciar raffreddare il filtro in essiccatore per 30 minuti e pesare.

Ripetere l'operazione fino ad ottenere un peso costante o fino a quando la perdita di peso sia inferiore a 0,5 mg.

8. Calcoli

Il contenuto di solidi totali sospesi è dato da:

$$\text{Solidi totali sospesi (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso (mg) del filtro e del residuo dopo essiccamento;

M_0 = peso (mg) del filtro;

V = volume (mL) di campione sottoposto a filtrazione.

9. Qualità del dato

Determinazioni (n=5) effettuate da tre laboratori su campioni aventi una concentrazione di solidi sospesi pari a 15 mg/L hanno fornito un coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, del 33%. A concentrazioni più elevate (200 mg/L) il coefficiente di variazione è risultato pari al 10%.

METODO C – Solidi sedimentabili

Con il termine di solidi sedimentabili si intendono quei solidi che sedimentano quando il campione di acqua in esame viene lasciato in condizioni di quiete per un periodo di tempo determinato.

1. Principio del metodo

La misura dei solidi sedimentabili può essere effettuata per via volumetrica o gravimetrica. Nel primo caso i solidi sedimentabili vengono determinati mediante immissione in un cono di Imhoff di 1000 mL di acqua in esame e successiva misura del volume occupato sul fondo del cono dai solidi sedimentati in un periodo di tempo determinato. Nel secondo caso si determina il peso della parte solida dello stesso volume di fango.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque dolci e di scarico in ogni intervallo di quantità di solidi sedimentabili.

3. Interferenze e cause di errore

Il metodo non presenta interferenze. Alcune classi di sostanze naturali ed artificiali, quali ad esempio fibre cellulosiche e tessili, sia sintetiche che naturali, a causa della notevole voluminosità che possono presentare i loro sedimenti, danno luogo a dei precipitati di notevole volume apparente. In tali casi la determinazione volumetrica non risulta correlabile con la determinazione dei solidi totali e si deve ricorrere alla misura gravimetrica.

4. Campionamento e conservazione del campione

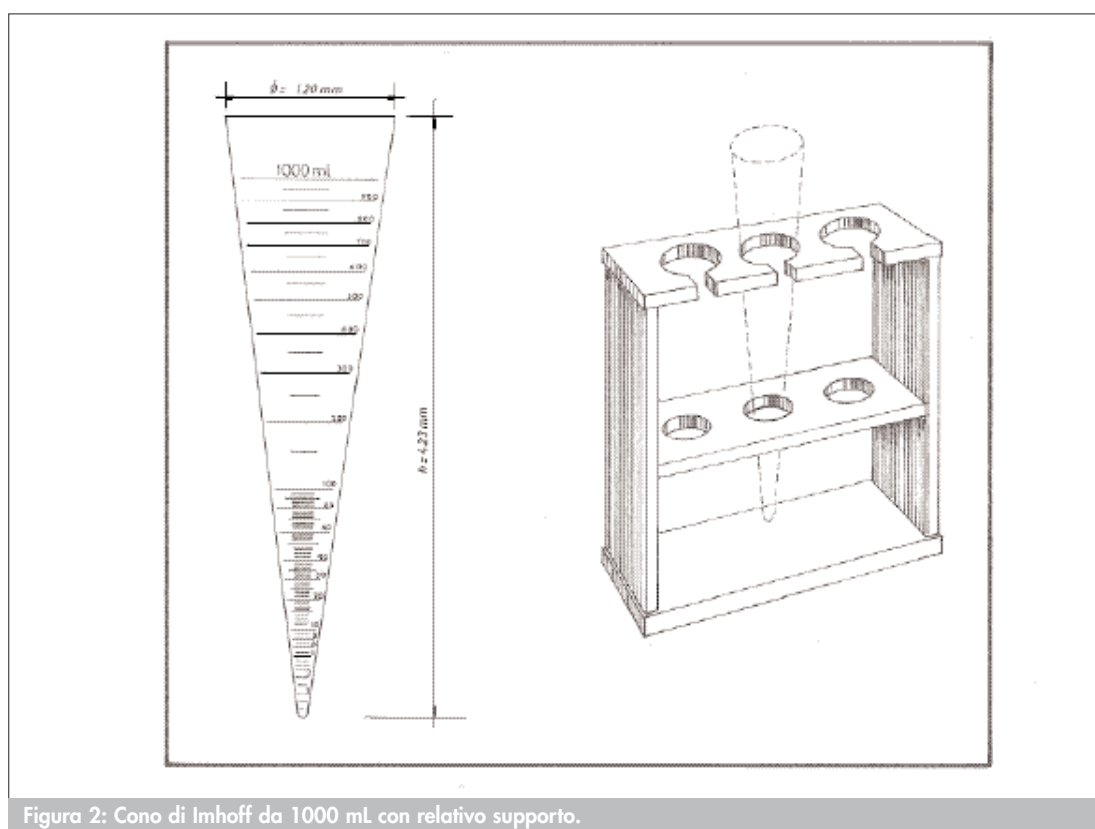
E' necessario analizzare i campioni nel più breve tempo possibile al fine di ridurre al minimo la possibilità di variazioni chimiche o fisiche o biologiche durante la conservazione.

5. Apparecchiature

5.1 *Materiale di uso comune di laboratorio.*

5.2 *Cono di Imhoff graduato da 1000 mL, in vetro, corredato di apposito supporto (Fig. 2).*

5.3 *Contatempo da laboratorio*



6. Reattivi

In questo metodo non è previsto l'uso di reattivi.

7. Procedimento

7.1 *Metodo volumetrico*

Riempire fino al segno di 1000 mL un cono Imhoff con un campione di acqua vigorosamente mescolato. Lasciare sedimentare per un tempo fissato (in genere 30 minuti) intervenendo di tanto in tanto, cautamente, con una bacchetta di vetro lungo la parete del cono, per staccare i solidi eventualmente aderenti ad essa, ed imprimendo allo stesso un leggero movimento rotatorio. Trascorso il tempo fissato annotare il valore dei solidi sedimentati.

7.2 Metodo gravimetrico

In questo caso il cono è dotato di un opportuno dispositivo che consente di raccogliere il materiale sedimentato sul fondo del cono. Detto materiale viene trasferito in una capsula previamente tarata, essiccato fino a peso costante e pesato.

8. Calcoli

8.1 Metodo volumetrico

La misura del volume, espresso in mL, occupato sul fondo del cono graduato dalle sostanze sedimentate da 1000 mL di campione dà direttamente il valore dei solidi sedimentabili espressi in mL/L.

Accanto al valore dei solidi sedimentabili riportare la durata della sedimentazione, espressa in ore.

Questo procedimento consente di ottenere un indice (mL/L) che non è omogeneo con le unità di misura utilizzate nella determinazione degli altri tipi di solidi; tuttavia tale indice fornisce utili indicazioni sul volume di fango che si ottiene in un procedimento di sedimentazione.

8.2 Metodo gravimetrico

Il peso dei solidi essiccati si esprime in mg/L, riferendosi al volume di campione d'acqua prelevato.

METODO D – Solidi fissi e volatili a 600°C

La determinazione dei solidi fissi e volatili fornisce una stima molto grossolana della sostanza organica contenuta nella frazione solida di un'acqua di scarico o di un fango attivo; per questo motivo viene spesso utilizzata per controllare il funzionamento degli impianti di trattamento delle acque.

1. Principio del metodo

I residui ottenuti eseguendo i metodi A (Solidi totali disciolti) e B (Solidi sospesi totali) vengono inceneriti in muffola alla temperatura di 600°C per un'ora. I solidi rimanenti dopo il trattamento di incenerimento rappresentano i solidi fissi mentre la frazione perduta nel riscaldamento rappresenta i solidi volatili.

2. Campo di applicazione

Il metodo è generalmente applicabile a tutti i tipi di acque e in ogni intervallo di concentrazione di solidi.

3. Interferenze e cause di errore

Errori significativi possono essere commessi nella determinazione di basse concentrazioni di solidi volatili in presenza di elevate concentrazioni di solidi fissi; in questi casi è opportuno ricorrere ad altri tipi di misure (Sezione 5040 Carbonio organico totale).

4. Campionamento e conservazione del campione

È necessario analizzare i campioni nel più breve tempo possibile al fine di ridurre al minimo la possibilità di variazioni chimiche o fisiche o biologiche durante la conservazione.

5. Apparecchiature

Vedi Capitolo 5 dei metodi A e B.

6. Reattivi

In questo metodo non è previsto l'uso di reattivi.

7. Procedimento

Incenerire i residui ottenuti nella determinazione dei solidi disciolti totali e dei solidi sospesi totali in muffola alla temperatura di 600°C per un'ora. Incenerire anche un filtro dello stesso tipo di quello utilizzato per la determinazione dei solidi sospesi totali, per la correzione del contributo delle ceneri provenienti dal filtro. Tale contributo è molto consistente se si sono utilizzati filtri in fibra di vetro. Dopo l'incenerimento, lasciar raffreddare parzialmente i recipienti all'aria finché la maggior parte del calore sia dissipata e trasferire quindi capsula e filtri in essiccatore per un completo raffreddamento in atmosfera secca.

Ripetere il ciclo di operazioni (incenerimento, raffreddamento, essiccamento e pesata) fino ad ottenere un peso costante o fino a quando la perdita di peso sia inferiore a 0,5 mg.

8. Calcoli**8.1 Solidi totali volatili**

Il contenuto di solidi totali volatili è dato da:

$$\text{Solidi totali volatili (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso (mg) del residuo + peso (mg) della capsula o del filtro prima dell'incenerimento;

M_0 = peso (mg) del residuo + peso (mg) della capsula o del filtro dopo l'incenerimento;

V = volume (mL) di campione sottoposto ad analisi.

8.2 Solidi fissi

Il contenuto di solidi fissi è dato da:

$$\text{Solidi fissi (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000}{V}$$

dove:

M_1 = peso (mg) del residuo + peso (mg) della capsula o del filtro dopo l'incenerimento;

M_0 = peso (mg) della capsula o del filtro dopo l'incenerimento;

V = volume (mL) di campione sottoposto ad analisi.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, XX Ed. (Washington, APHA), 2-54/2-59.