

Effetti della variazione del pH sui sensori amperometrici di cloro

COMPRENDERE L'INFLUENZA CHE IL PH HA SUL CLORO NELL'ACQUA È FONDAMENTALE PER UNA MISURAZIONE ACCURATA. IN QUESTA NOTA TECNICA OFFRIAMO UN'ANALISI DEGLI ERRORI, DEI METODI DI CORREZIONE E COMPENSAZIONE DEL PH E DELLA SOLUZIONE OFFERTA DALLA TECNOLOGIA HALOSENSE.

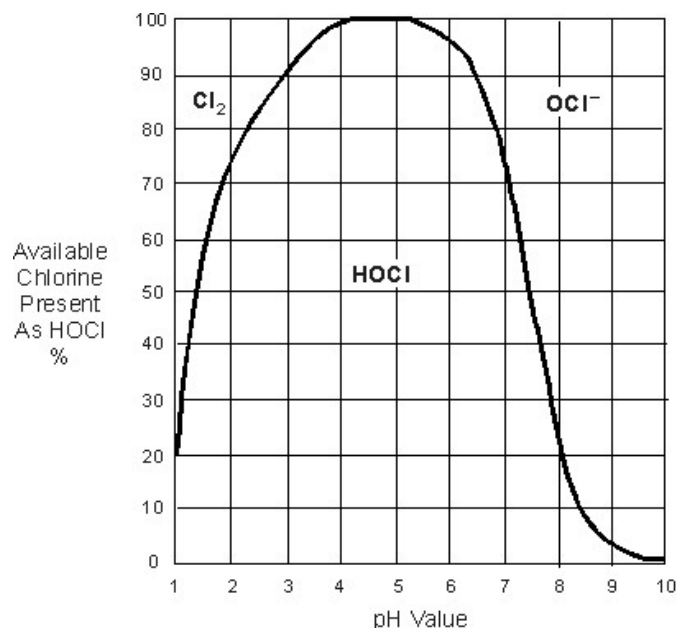
INTRODUZIONE

Molte aziende, municipalizzate e private, nel settore dell'acqua hanno la necessità di misurare il cloro libero residuo senza usare i tamponi chimici tradizionalmente associati a questa misurazione. I tamponi di acetato e fosfato sono generalmente **costosi e dannosi** per l'ambiente. I sistemi di consegna delle soluzioni tampone richiedono inoltre molta manutenzione ed i materiali di consumo associati sono relativamente costosi.

Vi sono anche considerazioni sulla sicurezza, sulla salute e sui costi di smaltimento per la gestione degli acidi, soprattutto se l'acqua trattata con acido non può essere reimpressa nella rete idrica.

Le celle amperometriche e la maggior parte delle sonde polarografiche **rispondono solo all'acido ipocloroso (HOCl)**.

L'HOCl si dissocia in ipoclorito (OCl^-) in maniera dipendente dal pH. Questo è il motivo per cui gli analizzatori di cloro tradizionali necessitano di una **soluzione tampone acida** nella maggior parte delle applicazioni di misurazione: prima di effettuare la misurazione del cloro usano il tampone per **diminuire il pH ad un livello in cui la maggior parte del cloro libero è nella forma di HOCl**, molecola che i sensori tradizionali riescono a misurare.



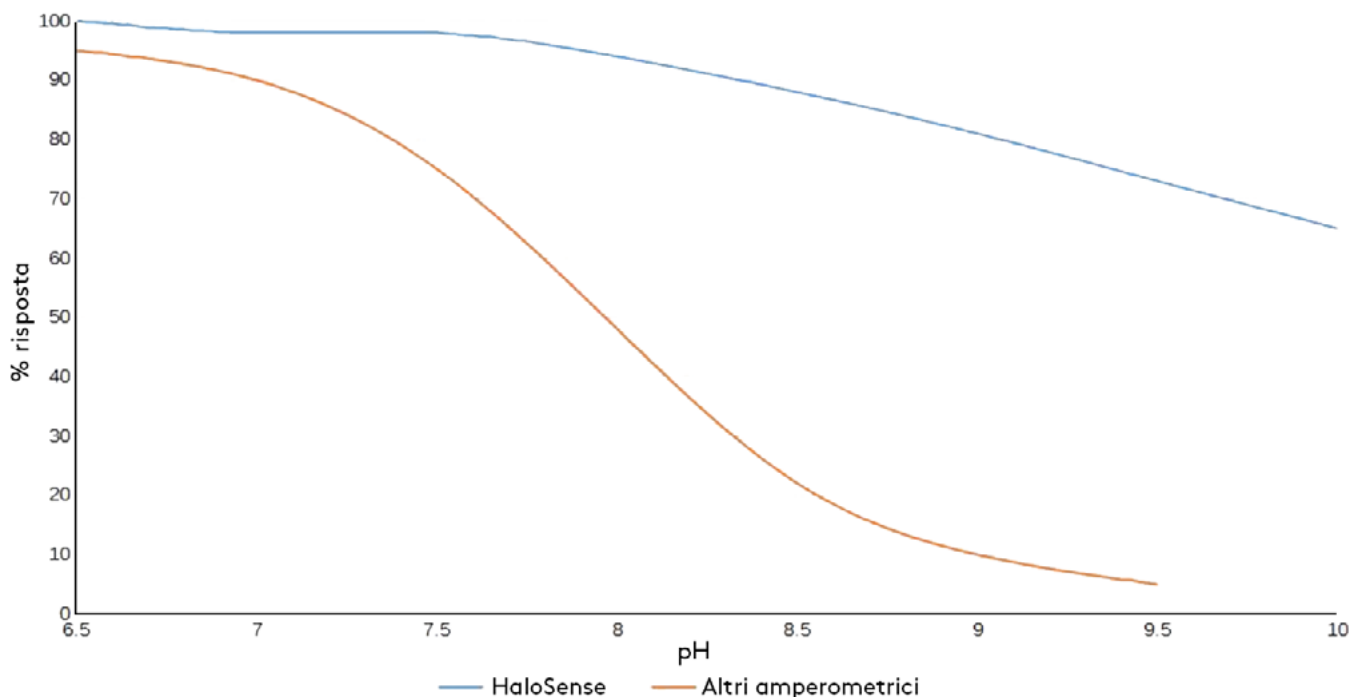
Dissociazione del cloro in base al pH

Tenendo in mente questo grafico, possiamo ora affrontare un secondo grafico che ci mostra cosa significa questo quando osserviamo il segnale generato dal sensore.

RISPOSTA TIPICA DEI SENSORI AMPEROMETRICI SENZA TAMPONE

Il grafico sottostante compara la risposta del sensore di cloro libero HaloSense (linea blu) ad un sensore amperometrico di cloro standard (linea rossa) all'aumentare del pH.

Idealmente, la risposta dovrebbe essere sempre al 100%, ossia si dovrebbe misurare sempre tutto l' HOCl e l' OCl^- dato che entrambi sono cloro libero. Tuttavia, questo non è fisicamente possibile con la sensoristica oggi esistente.



Confronto tra le risposte di un sensore HaloSense ed un sensore amperometrico tradizionale al variare del pH

Linea Rossa

Come si può notare, a livelli superiori al pH 7 – pH 7.5, un sensore amperometrico tradizionale che misura soltanto l' HOCl , soffrirà di una **perdita di segnale molto accentuata**. Per questo motivo vi sarà bisogno di utilizzare soluzioni tampone e/o una compensazione del pH utilizzando un sensore di pH. Queste soluzioni aggiungono costo, complessità ed errori come vedremo di seguito.

Linea Blu

Nel caso del sensore HaloSense si può notare come, ad un pH di 8.5, il segnale è ancora al 90%, mentre i sensori tradizionali sono solo al 20%. Questo significa che, nella maggior parte delle applicazioni, il sensore HaloSense funzionerà correttamente senza usare né soluzioni tampone né compensazione del pH. Inoltre, nel caso fosse necessaria la compensazione del pH (ad esempio per applicazioni industriali dove il pH sia superiore a pH 9.5 e quindi la perdita del segnale troppo elevata), questa compensazione **sarebbe effettuata su un segnale ancora relativamente grande** e gli errori associati a questa tecnica, sarebbero ridotti, come vedremo in seguito.

SOLUZIONI TRADIZIONALMENTE PROPOSTE E PROBLEMI ASSOCIATI

Correzione del pH (soluzioni tampone)

Il pH tipico dell'acqua misurato in un impianto di trattamento può variare da pH 7 a pH 9.2. Una soluzione tampone riduce il pH a valori tra pH 5 e pH 6 ed assicura che la maggior parte del cloro residuo sia **presente nella forma di HOCl**. Il problema principale dell'utilizzo di soluzioni tampone è il fatto che l'acqua non può essere reimpressa in rete e che vi sono costi associati non indifferenti. In questo caso si parla di **correzione del pH**.

Compensazione (matematica) de pH

D'altra parte, alcuni fabbricanti di strumentazione propongono di effettuare una **compensazione del pH**, unendo un analizzatore di cloro che misura l'HOCl ad un sensore di pH. In questo caso quello che si effettua è una compensazione della misura dell'HOCl seguendo la curva di dissociazione dell'HOCl al cambiare del pH.

LA COMPENSAZIONE DEL PH COME SOLUZIONE AL PROBLEMA

Misurando il pH del campione ed utilizzando tale misura per applicare una **compensazione al segnale generato dalla misura dell'HOCl** si pensa (o si afferma) di fornire una misurazione accurata del cloro libero.

Ovviamente, prima di acquistare un sistema di questo tipo, bisognerebbe essere pienamente consci dei problemi di questo approccio:

- esistono **varie curve di dissociazione** tra HOCl e OCl⁻ e la forma della curva specifica dipende dalla forza ionica della soluzione e dalla temperatura;
- gli **errori** nella misurazione del pH possono essere relativamente **grandi** ed hanno un effetto sproporzionato sul calcolo del cloro libero;
- maggiore è il pH, **minore è il segnale generato dall'HOCl** quindi, in proporzione, gli errori diventano ancora più importanti.

ERRORI

Sebbene i cambiamenti della temperatura e della forza ionica, attraverso l'effetto sulle curve di dissociazione, introducano errori significativi, **gli errori maggiori sono introdotti proprio utilizzando il pH**

come segnale di compensazione.

Ad esempio, se si assume un'accuratezza di ± 0.1 pH, spesso non raggiungibile in una applicazione reale, è possibile esaminare il tipo di errori che potrebbero verificarsi.

Se assumiamo acqua a 25 °C, con pH 8.5 e 40 ppm di solidi disciolti totali, otteniamo:

% HOCl a pH 8.5 = 10%

% HOCl a pH 8.4 = 11.5%

% HOCl a pH 8.6 = 8.5%

Il fattore di correzione applicato alla misurazione dell'HOCl (utilizzando la misura del pH) sarebbe 10 volte più grande del segnale: il fattore di correzione effettivo necessario potrebbe essere compreso tra 8.7 e 11.8. L'errore nella misurazione del cloro dovuto esclusivamente all'errore nel pH sarebbe $\pm 18\%$. Se poi si considerano gli errori sulla misurazione HOCl e gli errori associati alla temperatura ed alla forza ionica si comprende che **l'accuratezza di questo approccio è gravemente compromessa**.



Analizzatore multiparametrico CRIUS® HaloSense con sensore di cloro e pH per effettuare la compensazione del pH

ALTRI ESEMPI

Nella tabella di seguito è possibile consultare alcuni numeri che rappresentano gli errori potenzialmente associati a questo metodo a tre diversi livelli di pH e con varie variazioni a diverse concentrazioni di cloro (in ppm).

pH 7		
pH varia di ± 0.1 pH	pH varia di ± 0.5 pH	pH varia di ± 1 pH
0.5 ppm, errore di ± 0.02 ppm 1 ppm, errore di ± 0.02 ppm 3 ppm, errore di ± 0.06 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.02 ppm 1 ppm, errore di ± 0.04 ppm 3 ppm, errore di ± 0.12 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.05 ppm 1 ppm, errore di ± 0.1 ppm 3 ppm, errore di ± 0.3 ppm
pH 8		
pH varia di ± 0.1 pH	pH varia di ± 0.5 pH	pH varia di ± 1 pH
0.5 ppm, errore di ± 0.02 ppm 1 ppm, errore di ± 0.04 ppm 3 ppm, errore di ± 0.12 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.05 ppm 1 ppm, errore di ± 0.1 ppm 3 ppm, errore di ± 0.3 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.08 ppm 1 ppm, errore di ± 0.15 ppm 3 ppm, errore di ± 0.45 ppm
pH 9		
pH varia di ± 0.1 pH	pH varia di ± 0.5 pH	pH varia di ± 1 pH
0.5 ppm, errore di ± 0.03 ppm 1 ppm, errore di ± 0.06 ppm 3 ppm, errore di ± 0.18 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.07 ppm 1 ppm, errore di ± 0.14 ppm 3 ppm, errore di ± 0.42 ppm	0.5 ppm, errore di ± 0.16 ppm 1 ppm, errore di ± 0.30 ppm 3 ppm, errore di ± 0.90 ppm

Considerazioni

- Questi dati sono approssimativi e variano da sensore a sensore.
- L'effetto sul sensore è prevedibile: maggiore il pH, minore sarà il segnale del sensore.
- Quando il pH torna al livello normale, la lettura del sensore di cloro torna a letture normali.
- Un test DPD ha un'esattezza standard di ± 0.06 ppm.

LA SOLUZIONE HALOSENSE

Il sensore di cloro libero HaloSense misura tutto l' HOCl e la maggior parte dell' OCl^- (linea blu sul grafico). Ciò si traduce in un effetto di distorsione del pH notevolmente ridotto, pertanto, nella maggior parte delle applicazioni di monitoraggio **non vi è bisogno né di correzione (soluzioni tampone) né di compensazione del pH.**

Inoltre, quando il pH è elevato e variabile, è comunque possibile effettuare la compensazione utilizzando un sensore di pH.

Questo sensore di pH può essere fornito dalla Leafy Technologies o può essere il segnale proveniente dal un pH-metro già installato. Ovviamente, **grazie alla capacità del sistema HaloSense di misurare HOCl e OCl^- , l'errore sarà molto più contenuto** rispetto ad un sensore amperometrico o ad un sensore a membrana che non misura l' OCl^- .

Riprendendo l'esempio precedente è possibile osservare la riduzione dell'errore. Se assumiamo un'acqua a 25°C, con pH 8.5 e 40 ppm di solidi disciolti totali, otteniamo:

% del segnale a pH 8.5 = 80%

% del segnale a pH 8.4 = 83%

% del segnale a pH 8.6 = 78%

Il fattore di correzione applicato al segnale sarebbe 1.25. Il fattore effettivo necessario sarebbe compreso tra 1.28 e 1.20, quindi l'errore nella misurazione del cloro, dovuto alla compensazione del pH, è **solo di $\pm 4\%$.**

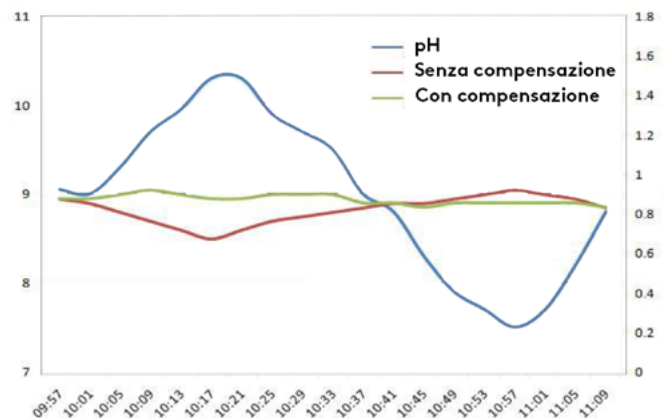
Questa è una considerazione matematica degli errori coinvolti in questo tipo di misura e tecnologia. La conoscenza della teoria dei segnali dice che qualsiasi segnale a cui si debba applicare una correzione di x10 soffrirà anche di un rapporto segnale-rumore non soddisfacente.

CONCLUSIONE

La correzione/compensazione del pH applicata ad un sensore che misura solo HOCl produce **errori molto elevati** e rapporti segnale/rumore molto scarsi. La stessa correzione/compensazione del pH applicata

ad un sensore di cloro libero HaloSense **produce risultati migliori**, con rapporti segnale/rumore molto più elevati (migliore).

Il grafico mostra gli errori su di un vero sensore di cloro libero HaloSense quando il pH cambia da pH 9 a più di pH 10 e poi a pH 7.5 in un campione d'acqua con cloro libero ad 1 ppm. Il grafico mostra che **la stragrande maggioranza delle applicazioni non vi è bisogno della compensazione del pH** e che, nel caso fosse necessaria, il sensore di cloro libero HaloSense risulta essere il sensore migliore per effettuarla.



Confronto di due sistemi: con e senza compensazione

NOTE FINALI

Esistono tamponi chimici di CO_2 ed acido acetico che possono essere applicati al sistema, oltre alla compensazione del pH, se l'errore (minimo) esistente anche nel sensore di cloro libero HaloSense sia nonostante tutto inaccettabile per il processo specifico.

Per maggiori informazioni sul sensore HaloSense visitare la pagina www.leafytechnologies.it/prodotti/analizzatore-di-cloro/

Per discutere di applicazioni di misurazione del cloro contattare: info@leafytechnologies.com