

## 2.3 TURBIDIMETRIA E NEFELOMETRIA

Irradiando un sistema disperso, formato cioè da particelle solide disperse in un mezzo disperdente liquido (sospensioni semplici, soluzioni colloidali) con una radiazione monocromatica, si osservano fenomeni di diffusione della luce che possono essere sfruttati a fini analitici, per la determinazione quantitativa del materiale in sospensione.

Perchè questi fenomeni di diffusione della luce possano essere utilizzati a fini analitici, occorre che si verifichino alcune condizioni necessarie:

- la radiazione incidente deve essere monocromatica o anche policromatica purchè costituita da una banda di lunghezze d'onda comprese in un intervallo ristretto di 40-50 nm (banda passante del filtro)
- le sospensioni devono essere stabili e non dare luogo a fenomeni di sedimentazione durante le letture; se ciò non è possibile, si possono aggiungere dei **colloido-protettori** alle sospensioni, al fine di stabilizzarle. Il loro meccanismo di azione sfrutta sia fenomeni dovuti alle cariche elettrostatiche che possono essere presenti sulle particelle e che ne impediscono l'aggregazione, sia un aumento della densità e della viscosità del mezzo liquido disperdente
- le dimensioni medie delle particelle sospese devono essere controllate e comunque, dello stesso ordine di grandezza delle lunghezze d'onda delle radiazioni incidenti
- il mezzo disperdente e le particelle sospese, devono avere indici di rifrazione abbastanza diversi

### 2.3.1 Principi teorici

La diffusione della luce da parte di particelle sospese in un mezzo, non comporta in genere fenomeni di eccitazione della materia irradiata a livelli atomici o molecolari più alti rispetto a quello fondamentale; le radiazioni piuttosto, interagendo con la materia, fanno sì che le particelle diventino a loro volta delle nuove sorgenti di radiazioni (dei piccoli oscillatori elettromagnetici) la cui lunghezza d'onda è la stessa della radiazione incidente. In questo caso si parla di fenomeni di **diffusione di Rayleigh, di Mie o di Tyndall** (per sospensioni colloidali). I primi due fenomeni differiscono tra loro per i valori relativi del rapporto:

$$\Phi_{\text{sospensione}} / \lambda_{\text{rad. incidente}}$$

Perchè si abbia una diffusione di Rayleigh, il diametro medio delle particelle deve avere un valore massimo di 1/20 della lunghezza d'onda della radiazione incidente. L'intensità della luce diffusa in questo caso, è inversamente proporzionale alla quarta potenza della  $\lambda$  della radiazione incidente. Per questo tipo di diffusione l'intensità della luce diffusa a 90° rispetto alla direzione di propagazione del raggio è di circa la metà di quella diffusa a valle della sospensione, nella stessa direzione di propagazione della luce incidente.

La diffusione Mie si ha quando il diametro medio delle particelle risulta  $> 1/20$  della  $\lambda$  della radiazione incidente. La relazione precedente (proporzionalità inversa della  $I_d$  rispetto alla quarta potenza di  $\lambda$ ) non è più rispettata e l'intensità maggiore della luce diffusa si registra

nella stessa direzione di propagazione del raggio incidente e cambia con l'angolo di osservazione.

La diffusione di Tyndall si riferisce alle sospensioni colloidali le cui particelle hanno valori di  $\Phi$  medio dello stesso ordine di grandezza della  $\lambda$  della radiazione incidente.

In questo tipo di diffusione l'intensità della luce diffusa risulta inversamente proporzionale a  $\lambda^2$  e si ha una diffusione di opalescenza.

Anche se i fenomeni descritti spesso coesistono si verifica sempre che un tipo di effetto prevale in genere sugli altri. Le conclusioni che quindi si possono trarre da un punto di vista pratico, sono le seguenti:

- nel caso in cui si abbia una netta prevalenza della diffusione di Rayleigh si verifica una rilevante attenuazione dell'intensità della luce trasmessa dalla sospensione nella direzione di propagazione della luce incidente. L'effetto della diffusione potrà valutarsi pertanto misurando la **trasmittanza** (T%) della sospensione o un parametro analogo all'assorbanza, cioè la **turbidanza** (S) mediante una tecnica analoga alla spettrofotometria chiamata **Turbidimetria**.

La turbidanza (S) o "scattering power" è definita, analogamente all'assorbanza, come il  $\log I_0 / I_d$ ; essa è data, con buona approssimazione dalla seguente espressione:

$$S = \log \frac{I_0}{I_d} = k \cdot \frac{\Phi^3}{\Phi^4 + \alpha \cdot \lambda^4} \cdot b \cdot c \quad (1)$$

- dove
- S = turbidanza
  - $I_0$  = intensità della radiazione incidente
  - $I_d$  = intensità della radiazione diffusa dalla sospensione nella stessa direzione della radiazione incidente
  - $\Phi$  = diametro medio delle particelle sospese
  - $\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione incidente
  - b = spessore della cuvetta porta-campione
  - c = concentrazione della sospensione
  - k = costante di proporzionalità che dipende dalla natura della sospensione e dal metodo di misura
  - $\alpha$  = costante di proporzionalità che dipende solo dal metodo di misura

Pertanto, per una sospensione avente una certa composizione chimica, ottenuta e misurata con un certo metodo e con una radiazione monocromatica incidente avente lunghezza d'onda  $\lambda$ , le grandezze  $\alpha$ , k,  $\lambda$  sono praticamente delle costanti e quindi l'espressione (1) si può scrivere, conglobando tutte le grandezze costanti:

$$S = K b c$$

che è analoga alla legge di Lambert-Beer per l'assorbimento molecolare.

- nel caso che l'intensità della radiazione trasmessa nella stessa direzione di incidenza sia poco diversa da quella della stessa radiazione incidente, al punto che le differenze risultano irrilevanti e quindi non suscettibili di misure differenziali, si misura la luce diffusa a  $90^\circ$  rispetto alla radiazione incidente. La tecnica prende allora il nome di **Nefelometria**.

In questo caso si è trovato che esiste una proporzionalità tra intensità della luce diffusa a 90° e concentrazione della sospensione:

$$I_{90^\circ} = K I_0 c$$

dove:  $I_{90^\circ}$  = intensità della luce diffusa misurata a 90° rispetto alla direzione della radiazione incidente

$I_0$  = intensità della radiazione incidente

$k$  = costante di proporzionalità che dipende dalla natura della sospensione e dal metodo di misura

$c$  = concentrazione della sospensione

Questa legge mostra una buona linearità entro certi limiti.

### 2.3.2 Apparecchiature ed aspetti strumentali

Nella Turbidimetria si misura l'intensità della luce trasmessa da una sospensione; allo scopo possono quindi essere usati i normali fotocolorimetri o spettrofotometri UV-VIS per la misura dei valori di T% o di assorbanza (in questo caso chiamata turbidanza). Non c'è bisogno pertanto di apparecchiature particolari o dedicate a questa tecnica. Uno schema semplificato di un turbidimetro è riportato in Fig. 1.

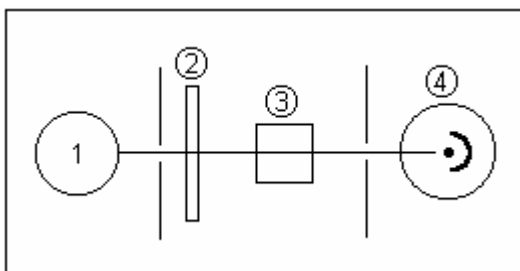


Fig. 1

1. sorgente continua
2. monocromatore (a filtri o a reticolo)
3. cuvetta (cella porta campione)
4. rivelatore (fototubo)

Nel caso della Nefelometria invece, occorre misurare l'intensità della luce diffusa dalla sospensione in una direzione a 90° rispetto a

quella della radiazione incidente. E' necessario quindi che il sistema di rivelazione sia posizionato in modo da raccogliere la radiazione diffusa a 90° rispetto al raggio entrante nella cuvetta. L'apparecchiatura deve essere perciò di tipo dedicato, con un'architettura che preveda questo uso. Uno schema semplificato di nefelometro è riportato in Fig. 2.

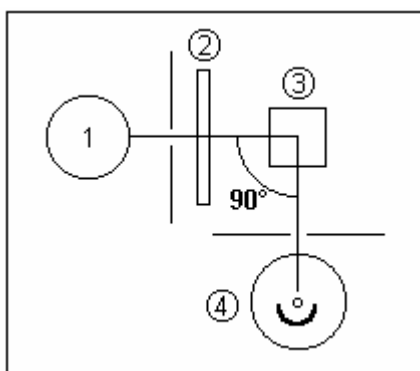


Fig. 2

1. sorgente continua
2. monocromatore (a filtri o a reticolo)
3. cuvetta
4. rivelatore (fototubo o fotomoltiplicatore)

### 2.3.3 Analisi quantitativa turbidimetrica e nefelometrica

Le tecniche turbidimetriche e nefelometriche sono applicabili entrambe, all'analisi di sistemi dispersi ma la seconda è più indicata per sospensioni le cui particelle hanno un diametro medio molto piccolo e, soprattutto per sospensioni colloidali che presentano un effetto Tyndall di rilevante entità.

Queste tecniche tuttavia risentono molte volte di una insoddisfacente riproducibilità dovuta essenzialmente a:

- dimensioni diverse delle particelle (diametro medio diverso tra le sospensioni standard e il campione) a seconda delle condizioni in cui si formano i germi di precipitazione
- stabilità delle sospensioni nel tempo

Per minimizzare questi effetti, occorre che le soluzioni standard impiegate per la costruzione delle rette di taratura e i campioni incogniti, siano trattati allo stesso modo e che siano rispettate rigorosamente tutte le condizioni operative; le soluzioni devono essere inoltre addizionate di colloidoprotettori per la stabilizzazione delle sospensioni. Questi ultimi possono essere costituiti da soluzioni acquose molto concentrate di elettroliti forti (per es. NaCl e HCl), addizionate ai solventi, composti organici come etanolo, e glicerina (per aumentare densità e viscosità del mezzo). Si possono aggiungere anche polimeri del tipo polivinilpirrolidone che aumentano di molto la viscosità del mezzo, rallentando i processi di aggregazione e di precipitazione delle particelle.

Per la costruzione delle rette di taratura si riportano sugli assi rispettivamente:

turbidimetria: valori di turbidanza  $S$  (in pratica assorbanza) in funzione delle concentrazioni dell'analita (soluzioni standard)

nefelometria: valori delle intensità di luce diffusa a  $90^\circ$  ( $I_d$ ) rispetto alla direzione della radiazione entrante, in funzione delle concentrazioni di analita (soluzioni standard).

Le applicazioni analitiche delle due tecniche possono avere come scopo o la determinazione di parametri non specifici come la torbidità nelle acque o parametri specifici come le concentrazioni di alcuni cationi o anioni. In questo secondo caso è necessario che:

- le concentrazioni dell'analita siano basse (per ottenere con il reattivo precipitante, solo sospensioni e non precipitati)
- esista un reattivo precipitante capace di formare con l'analita un composto poco solubile in sospensione
- le sospensioni ottenute siano dotate di relativa stabilità con l'aggiunta eventuale di un colloidoprotettore

Si riportano nella tabella seguente (Tab.1) le principali applicazioni analitiche in cui si utilizzano queste due tecniche, nel caso di determinazioni specifiche di ioni. Si fa ricorso ad esse, quando, a causa di concentrazioni troppo basse, non sono impiegabili i metodi convenzionali gravimetrici o volumetrici.

Cationi		Anioni	
Ag <sup>+</sup>	come AgCl	Cl <sup>-</sup>	come AgCl
Ni <sup>2+</sup>	come nichel-dimetilgliosima	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	come BaSO <sub>4</sub>
Cd <sup>2+</sup>	come CdS	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	come Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
		S <sup>2-</sup>	come CdS

Questi metodi quantitativi richiedono naturalmente la costruzione di rette di taratura ottenute utilizzando soluzioni standard preparate con sostanze madri come KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> ecc.

### **2.3.4 Applicazione delle misure turbidimetriche e/o nefelometriche all'analisi ambientale**

L'applicazione principale, se non esclusiva, di queste tecniche, è quella della determinazione di un parametro aspecifico come la torbidità delle acque in genere:

- torbidità delle acque superficiali
- controllo dei processi di trattamento delle acque superficiali ai fini di un loro utilizzo come acque industriali o come acque destinate all'alimentazione umana (potabilizzazione)
- controllo della trasparenza delle acque marine
- controllo delle acque di piscine pubbliche per la balneazione

Questi controlli possono essere fatti anche in continuo, inserendo dei turbidimetri in linea, con registrazione automatica dei valori. La torbidità delle acque si esprime nelle seguenti unità di misura:

- mg/l di SiO<sub>2</sub>
- NTU (Nephelometric Turbidity Units) o FTU (Formazine Turbidity Units) che sono equivalenti

Il primo sistema usa come standard, delle sospensioni ottenute mettendo farina fossile o caolino finissimi in acqua (5 g/l) e aspettando 24 ore per la sedimentazione delle particelle più grosse. La sospensione così ottenuta è costituita da silice colloidale ed è stabile per lungo tempo. La sua calibrazione si effettua gravimetricamente portando a secco in capsula, in stufa termostatica, un volume noto di essa. In tal modo si conosce la concentrazione di SiO<sub>2</sub> in questa sospensione madre; da essa si possono poi preparare gli standard desiderati, per diluizione con acqua deionizzata. Con questi standard si costruisce una retta di taratura misurandone i valori di turbidanza o di I<sub>90°</sub> e riportandoli su un diagramma, in funzione delle rispettive concentrazioni.

Per quanto riguarda le altre unità (NTU o FTU), esse sono basate su unità di formazina standard. La formazina è un polimero organico insolubile in acqua che dà origine a sospensioni stabili. Sospensioni concentrate standard di questo polimero si ottengono mescolando quantità determinate di una soluzione di urotropina (esametilentetrammina) e di una di solfato di idrazina (vedi nota 1). Dalle sospensioni concentrate così ottenute, si possono preparare poi degli standard diluiti, per aggiunta di acqua.

I valori di torbidità espressi in una unità di misura (per es. in mg/l di SiO<sub>2</sub>) possono essere convertiti in quelli espressi in un'altra scala (per es. NTU) utilizzando il fattore di conversione:

$$\mathbf{1 \text{ mg/l di SiO}_2 = 7,5 \text{ NTU}}$$

Con le soluzioni standard (di  $\text{SiO}_2$  colloidale o di formazina) si costruiscono le rette di taratura [ $S = f(c)$  o  $I_d = f(c)$ ] che consentono, misurando la turbidanza o la  $I_{90^\circ}$  di una soluzione incognita, di risalire alla torbidità di un campione misurata in mg/l di  $\text{SiO}_2$  o in NTU.

Esistono in commercio dei turbidimetri a lettura diretta così chiamati perchè si utilizzano per il controllo della torbidità delle acque (in realtà sono dei nefelometri come principio costruttivo) la cui taratura si effettua utilizzando dei campioni a torbidità nota e stabilizzata (10, 100, 1000 NTU) contenuti in tubi di misura sigillati; dopo la taratura, inserendo i campioni incogniti nell'apparecchio, si leggono sul display direttamente i valori di torbidità del campione in unità NTU.

---

Nota 1- Sospensione standard (concentrata ) di formazina

- Soluz. I: si sciolgono gr 1,0 di solfato di idrazina in un matraccio tarato da 100 cc portando a volume
- Soluz. II: si sciolgono 10,0 gr di urotropina in un matraccio tarato da 100 cc portando a volume

Si mescolano: 5 ml della Soluz. I + 5 ml della Soluz. II in un matraccio tarato da 100 cc portando a volume con acqua deionizzata.

La torbidità di questa soluzione risultante è pari a 400 NTU.