



*Giovanni Visco, Tatiana Zoccarato,
Mauro Castrucci, Luigi Campanella
Dipartimento di Chimica
Università di Roma "La Sapienza"
visco@uniroma1.it*

PROTOTIPO DI DISPOSITIVO PER LA MISURA DEL TOC IN MATRICI ACQUOSE

Uso come rivelatore di un elettrodo a diffusione gassosa funzionante a temperatura ambiente

La presenza di molecole organiche di sintesi nelle acque del pianeta è ormai ubiquitaria e preoccupa sempre di più la loro diffusione nelle acque dolci destinate al consumo umano, all'irrigazione, all'alimentazione animale ed all'itticoltura. Anche l'industria, elettronica e farmaceutica in primis, ha sempre più problemi a reperire oppure a produrre acque di elevata purezza.

Uno degli indicatori globali di qualità che sta sempre più diffondendosi è la misura del Total Organic Carbon (TOC) che permette di classificare con facilità le acque in esame. Purtroppo i dispositivi di misura del TOC, anche se presenti sul mercato ormai da un decennio, sono costosi e non forniscono risultati univoci perché dipendenti dalla matrice e dalle molecole presenti.

In tutti i Paesi industrializzati ci si trova sempre più di fronte a situazioni di vera e propria carenza d'acqua dolce o ad una sua distribuzione ineguale, inefficiente ed irrazionale con l'accrescimento di aree a rischio di desertificazione. Da ciò l'importanza di salvaguardare le risorse idriche e le falde acquifere dalla presenza di contaminanti inorganici ed organici.

Vi sono molte potenziali sorgenti di crescente contaminazione da parte di mole-

cole organiche di sintesi e/o naturali come: i pesticidi, gli erbicidi, gli antiparassitari provenienti dai terreni agricoli; i tensioattivi, i detergenti, ed i solventi dagli scarichi urbani; gli oli, i solventi, i monomeri di sintesi dagli sversamenti industriali incontrollati, i farmaci [1].

Data l'importanza globale del tema sull'inquinamento delle acque l'Unione Europea ha adottato una politica ambientale di prevenzione, emanando una serie di direttive

recepite in modo quasi unanime dai vari Paesi dell'Unione.

Tra queste la direttiva 2000/60 del Parlamento Europeo [2], ha come obiettivo di fondo quello di migliorare e mantenere le risorse idriche dell'Unione e si ispira alla definizione di uso sostenibile dell'acqua formulata nei principali documenti internazionali, quali la conferenza di Dublino del 1992 [3], il quinto Programma Quadro di azione ambientale

dell'UE, il summit di Johannesburg del 2002 [4] fino al forum mondiale sull'acqua di Kyoto del 2003 [5].

Per il monitoraggio della qualità di una materia prima o di matrici estremamente complesse (cui possiamo assimilare l'acqua dolce nel nostro caso) sono nate tecniche analitiche che fanno uso di "indicatori globali". Un esempio noto è il monitoraggio di una sorgente d'acqua dolce con la rilevazione continua della conducibilità: un'improvvisa variazione di questo indice comporta la conseguente sospensione del suo utilizzo. Per monitorare la presenza globale di sostanze organiche disciolte, oggi è consigliabile uno dei tanti dispositivi per l'analisi del Total Organic Carbon (TOC) con gli opportuni valori di sensibilità e L.O.D. (limit of detection) per la matrice sotto esame.

La determinazione del TOC permette di valutare il grado di purezza delle acque, ed è stato recentemente raccomandato dalla CEE in alternativa al COD (domanda chimica di ossigeno), i cui valori non sono perfettamente correlati con il carbonio effettivamente presente a causa delle numerose interferenze dovute a sostanze riducenti inorganiche.

L'analisi del TOC è stata recepita dalla



legislazione italiana come indicatore per le acque potabili e quelle destinate alla potabilizzazione.

Il principio su cui è basata la misura del TOC, prevede la determinazione diretta della quantità di sostanze organiche, attraverso la rilevazione della CO_2 generata dall'ossidazione delle molecole stesse. Gli indici COD e BOD (domanda chimica e biologica di ossigeno) forniscono, una valutazione indiretta della concentrazione delle sostanze organiche, poiché misurano l'ossigeno consumato nelle reazioni di ossidazione, ma risultano essere meno selettivi, sensibili e rapidi [6].

La misura del TOC, se ben eseguita, è in grado di certificare la potabilità delle acque, di verificare l'effettiva depurazione delle acque sporche, di analizzare la materia prima per la produzione di medicinali, e controllare la qualità di un'acqua destinata all'irrigazione.

È da ricordare che esistono tecniche tradizionalmente usate per l'abbattimento delle sostanze inquinanti che si basano, sostanzialmente, su metodi di separazione fra fasi (anche se non sono in grado di assicurare una rapida eliminazione delle sostanze organiche), o su metodi come l'ozonizzazione, l'abbattimento biologico o l'idrolisi chimica, mediante gli ultrasuoni e su varie forme di elettrolisi, le quali risultano essere costose e lente [7-9]. In tutti questi processi è necessario comunque misurare il TOC prima e dopo il processo di depurazione per controllare l'efficienza del processo stesso.

È stato da noi sviluppato un nuovo dispositivo per la misura del TOC in soluzione acquosa che utilizza un elettrodo a CO_2 ,

per la misura del gas prodotto durante la degradazione. Lo strumento lavora a temperatura ambiente su una matrice acquosa sfruttando: una doppia sorgente UV-visibile, una catalisi eterogenea a base di TiO_2 ed una sorgente di O_2 generata dal perossido di idrogeno.

La fotocatalisi eterogenea e l'eccesso di O_2 promuove la degradazione ossidativa, anche a temperatura ambiente, delle molecole organiche; la CO_2 così prodotta in un sistema a flusso, isolato, è facilmente misurata dall'elettrodo.

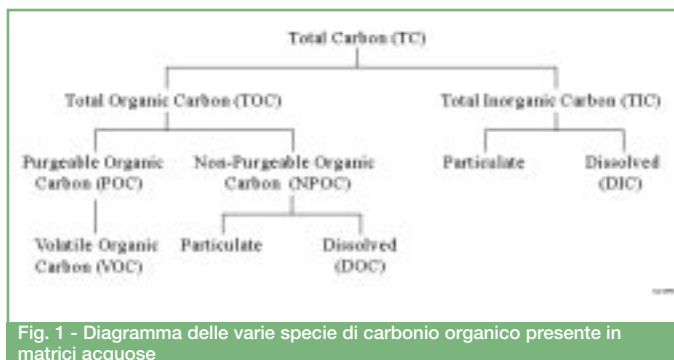


Fig. 1 - Diagramma delle varie specie di carbonio organico presente in matrici acquose

Per la messa a punto sono state utilizzate 12 molecole target (4-Clorofenolo, D(+)-Glucosio, Acid Blue 29, Atraton, Acido acetilsalicilico, Dimetoato, Aldicarb-sulfone, Idrochinone, (R)-(+)-Propranololo, Acido citrico, Atrazina, Cu(II) ftalocianina).

La misura del TOC

Il TOC può essere rappresentato dalla Figura 1, che mostra tutte le possibili forme di carbonio presenti in soluzione acquosa. Una prima separazione va fatta fra carbonio di origine inorganica, principalmente carbonati, e quello di natura organica.

Ad una seconda separazione fra il carbonio organico estraibile dalla soluzione (per gorgogliamento, temperatura, ecc.) e quello solubile, bisogna farne seguire un'ultima che tenga conto del carbonio legato e/o costituente il particolato sospeso. Il TOC può essere determinato

direttamente, dopo la rimozione del carbonio inorganico (ioni dell'acido carbonico, biossido di carbonio) attraverso la purificazione del campione acidificato con un gas che non contiene CO_2 e composti organici, o applicando il metodo differenziale che consiste nel determinare il carbonio totale (TC), quello inorganico (TIC) e dalla loro differenza determinare il $\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$.

Questo secondo metodo è preferibile nel caso in cui il valore del TOC sia maggiore del valore del TIC o almeno dello stesso ordine di grandezza.

Il metodo analitico prevede la determinazione diretta delle sostanze organiche, tramite la misura della CO_2 generata dalla loro ossidazione. Principalmente i metodi si distinguono in tre gruppi in funzione della temperatura sperimentale: quelli a bassa temperatura (sotto i 100°C), quelli a media temperatura con ossidanti (da 500 a 700°C) e ad elevata temperatura (da 1.000 a 1.300°C). La differenza tra le tre tecniche sta anche nella loro diversità di ordine economico ed applicativo; tutte prevedono dei sistemi ossidanti che devono rispettare le metodologie d'analisi, per i composti organici presenti nelle acque ed in particolare per la determinazione del TOC [10].

Lo strumento di misura

L'analisi di controllo delle acque è necessaria, oltre che in laboratorio, anche "on site". Inoltre bisogna differenziare fra monitoraggio in continuo (on-line) e discontinuo (off-line). La conducibilità è un pregevole esempio di analisi in continuo, tanto che la cella elettrochimica può essere immersa direttamente nel corpo idrico. Non esistono per ora strumenti di misura del TOC che non prevedano l'estrazione di una piccola aliquota di campione, la sua ossidazione, la registrazione della misura, la calibrazione e poi il prelievo di

una nuova aliquota, e ciò lo rende uno dei sistemi intrinsecamente discontinui.

Le varie case costruttrici di analizzatori di TOC [11] hanno messo a punto diversi metodi di analisi dettati dall'esigenza di determinare vari parametri in diverse matrici. Le tecniche comunemente usate per la misura del TOC sono tre:

- ossidazione eterogenea multicomponente a bassa temperatura con fotoattivazione anche multispettro, con preventivo allontanamento del TIC mediante acidificazione;
- foto-ossidazione catalitica anche mediante radiazioni UV, perossidi, ozono ed altri forti ossidanti, a media temperatura dopo preventivo allontanamento del TIC;
- ossidazione catalitica ad alta temperatura direttamente in fase vapore su letti catalitici di metalli di transizione e rilevazione sempre in fase vapore.

Tutte queste tecniche utilizzano principalmente un rivelatore NDIR (Detector Infrarosso Non-Dispersivo) e, durante la ricerca da noi eseguita circa le possibilità offerte dal mercato, non è stato individuato nessun costruttore che, in seguito alla degradazione delle sostanze organiche ed inorganiche presenti nel campione, accennasse all'uso di un elettrodo per la rivelazione della CO_2 .

Il sensore da noi utilizzato per la misura della CO_2 prodotta in seguito alla fotodegradazione, è un elettrodo a diffusione gassosa per il biossido di carbonio (di tipo commerciale) di cui volevamo testare il funzionamento come rivelatore (Fig. 2). I

possibili interferenti per l'elettrodo sono l' SO_2 , gli NO_x e l' H_2S . È costituito da una membrana gas permeabile che separa il campione liquido dalla soluzione di riempimento interna del sensore. La CO_2 che si sviluppa, diffonde attraverso la membrana influenzando il livello di ioni idrogeno nella soluzione interna; il tutto viene misurato dall'elettrodo a vetro che costituisce il vero sensore dell'elettrodo. La concentrazione degli ioni idrogeno è direttamente proporzionale alla concentrazione di CO_2 da cui si determina il TOC.

Periodicamente lo strumento deve essere calibrato con una serie di soluzioni a titolo noto di CO_2 . Allo scopo, sono utilizzate soluzioni note preparate con carbonato di sodio, invece che da bicarbonato come suggerito dal costruttore. Le soluzioni coprono la zona di linearità ed oltre, al fine di verificare il funzionamento dell'elettrodo in particolare nella zona del L.O.D., che nel caso è pari a $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

Alla soluzione viene aggiunto un tampone inorganico che permette di spostare l'equilibrio del carbonato in soluzione verso

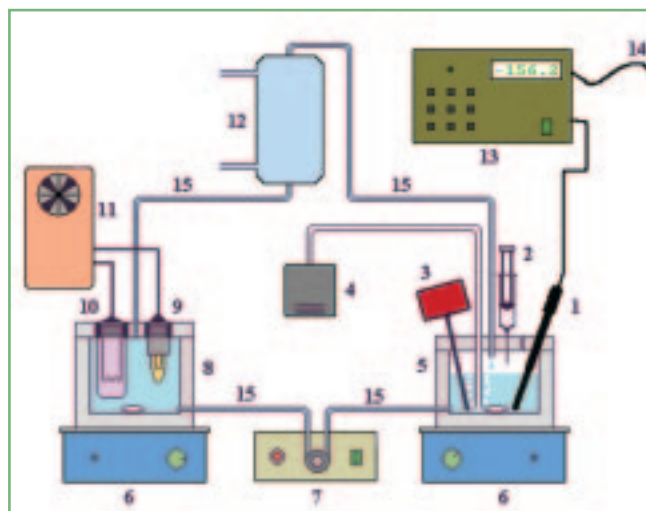


Fig. 2 - Schema a blocchi dello strumento di misura del TOC. 1) elettrodo a membrana gas permeabile per la misura della CO_2 , 2) siringa con H_2O_2 3) termometro digitale, 4) pompa per l'aria, 5) cella di misura in metacrilato (PMMA), 6) agitatore magnetico, 7) pompa peristaltica di circolazione, 8) cella di fotodegradazione in PMMA, 9) lampada alogena, 10) lampada UV, 11) doppio alimentatore, 12) refrigerante di Dimroth, 13) pHmetro, mVmetro, 14) collegamento al PC ed al registratore, 15) tubi in teflon

la CO₂ libera, la quale viene letta dall'elettrodo. Fra i possibili valori, dopo una ricerca su vari acidi deboli inorganici, abbiamo utilizzato il tampone fosfato nella sua prima costante a pK=2,1.

A seguito di una ricerca per un altro progetto di fotodegradazione di farmaci in soluzione, sono stati analizzati vari catalizzatori e fra questi è stato scelto il TiO₂ della Degussa P25 industriale nanoparticellato, con dimensione media delle particelle di 20 nm.

Dispositivo strumentale

Il dispositivo di misura è stato costruito completamente nel nostro laboratorio a partire da componenti disponibili in commercio, ed è così schematizzabile (Fig. 3):

- due celle di plexiglas: una contenente l'elettrodo, di forma cilindrica con diametro esterno di 8 cm e del volume di 29 ml, e l'altra contenente le due lampade, sempre in plexiglas, con diametro esterno di 8 cm ed un volume di 59 ml;
- refrigerante in linea: tipo Dimroth in vetro appositamente costruito minimizzando il volume della spirale;
- doppio alimentatore che fornisce corrente continua alla lampada alogena e corrente alternata alla GTL3;
- lampada alogena dicroica MR11, JC-Type, GZ/GU 4, della Fluorimport, Milano, Italy, senza UV stop con una potenza assorbita di 5 watt ed un voltaggio nominale di 12 volt, completamente immersa nella soluzione, survoltata del 15% per simulare bene lo spettro solare;
- lampada germicida UV-C a vapori di mercurio, modello GTL3 fornitaci dalla Fluorimport (prodotta dalla Sankyo Denki, Japan), che emette principalmente una radiazione di 253,7 nm e con una potenza assorbita di 3 watt, parzialmente immersa nella soluzione;
- elettrodo a diffusione gassosa tipo 15-232-3000 della Mettler Toledo (intervallo

di misura da 6x10⁻⁵ mol/L a 2x10⁻² mol/L; intervallo di temperatura da 0 a 50 °C; tempo di risposta dai 2 ai 5 minuti per concentrazioni di CO₂ fra 1x10⁻⁴ mol/L a 1x10⁻² mol/L, più di 5 minuti per le altre concentrazioni);

- termometro digitale, a stilo, Hanna Instrument, checktemp per controllare la temperatura di esercizio fissata a 20 °C.
- pH metro, voltmetro: modello Orion EA940 doppio canale per la misura dei mV prodotti dall'elettrodo;
- software di acquisizione Orion Data Collect v. 2.0 per Windows;
- registratore a carta X-time: modello Amel 868 Chart Recorder;
- pompa peristaltica: Velp Scientifica, modello SP 311, velocità del flusso regolabile; con tubi da 4 mm in silicone produce un flusso da 2 a 100 mL/minuto, per far circolare la soluzione su tutto il sistema;
- pompa a membrana: aeratore per acquari NewAir (60 L/h, pressione fino a 80 mm Hg) con il triplice scopo di produrre un eccesso di O₂ in soluzione, di mantenere in sospensione il catalizzatore e di miscelare continuamente la soluzione, coadiuvando il lavoro della microancoretta presente nella cella;
- agitatore magnetico: modello HI 180, Hanna Instrument (da 0 a 1500 giri/min).

Procedura di misura

La procedura di misura si può considerare divisa in due fasi, una con periodicità settimanale per rilevare la curva di risposta dell'elettrodo e l'altra di analisi vera e propria che utilizza detta curva.

La curva di risposta del sistema strumento-elettrodo deve essere rilevata necessa-



Fig. 3 - Foto del nuovo sistema per la determinazione del TOC: sulla sinistra la cella di degradazione in PMMA, sulla destra la cella di misura. Fra le due celle è visibile il refrigerante, sotto le celle si nota l'agitatore e la pompa peristaltica. Sul ripiano il pH metro di misura e l'alimentatore

riamente in flusso in quanto l'elettrodo è utilizzato in una condizione inusuale difficile da rilevare anche in bibliografia.

Iniziamo dalla rilevazione della risposta che viene eseguita a lampade spente, con la circolazione di 20 mL/min., utilizzando sempre l'acqua ultrapura, mantenendo in funzione il sistema di raffreddamento. La procedura è la seguente:

- a) tutte le celle, i tubi, l'elettrodo, il refrigerante, sono smontati ed accuratamente puliti per eliminare residui di degradazione e di catalizzatore;
- b) le celle sono riempite con una soluzione di carbonato di sodio 1x10⁻⁵ mol/L che viene fatta circolare fino a stabilità; viene poi aggiunto con la siringa il tampone (concentrazione iniziale 0,1 mol/L) nella proporzione di un decimo rispetto alla soluzione circolante;
- c) si attende la stabilità dell'elettrodo il cui segnale è registrato dal software;
- d) le celle vengono svuotate accuratamente;

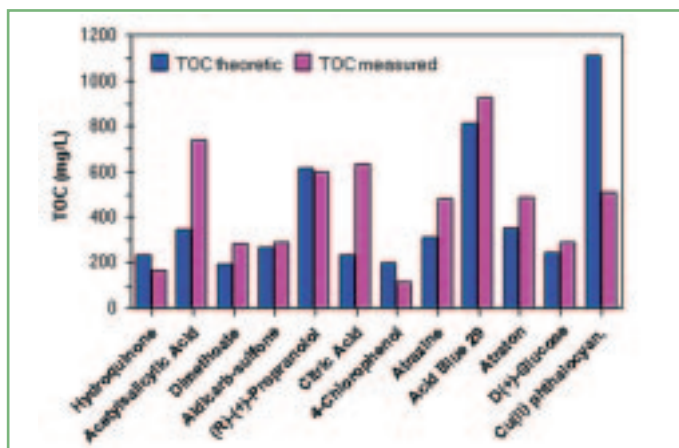


Fig. 4 - Valori del TOC per le 12 molecole sotto esame, in violetto il valore sperimentale in blu quello teorico

e) vengono riempite per due volte con 100 mL di acqua di lavaggio per eliminare residui della soluzione precedente;
f) si sceglie una nuova concentrazione di valore maggiore del precedente, secondo la serie 1, 2, 5, 10, 20 ecc. fino a raggiungere il valore di 1×10^{-2} mol/L ritornando sempre al punto b) precedente;
g) con un foglio elettronico (Lotus 123 nel nostro caso), o con un software di statistica (Origin 7), si può calcolare la curva di risposta ed individuare la zona di linearità [12];
h) ove i parametri operativi (LOD, pendenza, ecc.) siano fra loro comparabili e cioè variabili di circa il 2-3% si può continuare con la misura, oppure si deve procedere all'indi-

di di un disassemblaggio, per eliminare residui di degradazione e di catalizzatore;
b) le celle sono riempite con 100 mL di soluzione in esame e vengono avviati l'agitatore e la pompa peristaltica per 10 minuti. Al termine si scarica la soluzione usata per l'avvinamento;
c) circa 90 mL della soluzione in esame sono trasferiti nelle celle in cui precedentemente sono stati aggiunti 100 mg di catalizzatore;
d) vengono avviati l'agitatore e la pompa di circolazione;
e) si registra il potenziale prodotto dall'elettrodo e si attende la stabilità (con valore in mV inferiore a quello normalmente

duazione del difetto (spesso nell'elettrodo) ed eliminarlo. Accertato sia il buon funzionamento sia la riproducibilità a lungo termine del dispositivo-elettrodo si può descrivere una tipica misura:
a) tutti i dispositivi e le celle vengono accuratamente lava-

prodotto dall'elettrodo per il LOD);
f) si aggiungono circa 10 mL di tampone fosfato e si attende la nuova stabilità;
g) si registra l'andamento del potenziale e se questo ricade nella zona di linearità dell'elettrodo va calcolata la CO_2 prodotta che corrisponde al TIC;
h) si aggiunge 1 mL di H_2O_2 a 130 volumi, si accendono le lampade e si registra sia il tempo sia il potenziale prodotto;
i) dopo 60 minuti si registra il nuovo potenziale anche in assenza della costanza di segnale;
j) con il valore in mV ottenuto si calcola, mediante la curva di regressione settimanale, il valore di CO_2 prodotta, TOC_{exp} ;
k) si scarica la soluzione sempre sotto agitazione mediante l'aggiunta continua di circa 200 mL di acqua di lavaggio;
l) il sistema è pronto per ritornare al punto a). La misura di 12 molecole ed il calcolo stechiometrico hanno permesso di calcolare un fattore correttivo che dal TOC_{exp} fornisce il TOC misurato [11].

Osservazioni sperimentali

Sia per ottimizzare le condizioni sperimentali sia per calcolare i valori di correzione dovuti principalmente alla difficoltà di misurare la sfuggente CO_2 prodotta, si

Prototype of a Device for TOC Determination in Aqueous Matrices Using as Detector a CO_2 Gas Permeable Electrode Working at Room Temperature

ABSTRACT

The actual ubiquitarian presence of synthetic organic molecules in all of the fresh waters alarms the researchers. Danger for humans arises from their direct use as well as from their utilisation for irrigation, animal breeding and ichthyology. More, pharmaceutical and electronics industries have several problems to find or to produce high purity waters due to the recalcitrance of many of the organic compounds present in waters as a consequence of pollution. One of the global indicators of water quality is the Total Organic Carbon (TOC). This parameter allows an easy classification of waters under test. We developed a new device for the measure of the water's TOC based on a photochemical degradation, assisted by a semiconducting catalyst, and the contemporary measure of the produced CO_2 by means of a potentiometric gas-diffusion electrode. With respect to most of the commercial devices, our instrument works at room temperature. Two lamps, the spectra of which cover a wide UV-vis range (Hg vapours GTL3 lamp, and MR11 halogen lamp) are used to promote the degradation process together with nanosized dispersed TiO_2 as catalyst and hydrogen peroxide as oxygen source. The produced CO_2 , is then easily measured by the electrode in a closed flow system. The following molecules have been tested: (4-Chlorophenol, D(+)-Glucose, Acid Blue 29, Atraton, Acetylsalicylic Acid, Dimethoate, Aldicarb-sulfone, Hydroquinone, (R)-(+)-Propranolol hydrochloride, Citric Acid, Atrazine, Cu(II) phthalocyanine).

sono voluti scegliere come target, alcuni composti aventi caratteristiche diverse tra loro, dal punto di vista della degradabilità e in base al loro diverso utilizzo ed impatto ambientale [13].

Tra i composti presi in esame si sono utilizzati quattro pesticidi, Atrazina, Aldicarb-sulfone, Atraton e Dimetoato, composti di difficile degradabilità. I tre farmaci, (R)-(+)-Propranololo, Acido acetilsalicilico e Acido citrico sono rappresentativi di questa classe di composti. Altri composti sono il 4-Clorofenolo, composto difficilmente degradabile, molto tossico e molto resistente ai raggi UV ai quali lo abbiamo sottoposto, l'Idrochinone che ha effetti nocivi per inalazione dei vapori o per contatto con cute ed occhi che, insieme all'Acid Blue 29, sono rappresentanti degli scarichi industriali. Il D(+)-Glucosio dovrebbe per sua natura essere una molecola facile da degradare ed invece la Cu(II) Ftalocianina è un composto stabile e difficilmente ossidabile, citato nelle linee guida per la misura del TOC (ISO/CEN EN 1484) [10].

Di questi 12 composti si sono preparate soluzioni a concentrazione 10^{-3} mol/L, ritenuta da noi ottimale per effettuare studi di fotodegradazione ed alla quale il nostro sensore risponde meglio e in maniera più riproducibile.

Per le sostanze difficilmente solubili, come il Dimetoato, è stata preparata una soluzione satura.

Molto lavoro è stato svolto per fissare i flussi, le velocità di agitazione in modo da ottimizzare la resa della fotodegradazione e mantenere la sospensione del catalizzatore (a concentrazione di 1 g/L).

Trovate le condizioni ottimali, tutte le molecole sono state rianalizzate e rimisurate i valori del TOC in queste condizioni.

Nei grafici rappresentati in Figura 4 vengono riportate i valori di TOC da noi calcolati confrontati con i valori di TOC teorici.

Si sono ottenuti valori di fotodegradazione bassi a cui si potrà porre rimedio con una modifica del reattore, mentre per quanto riguarda i valori di TOC che oscillano per eccesso e per difetto intorno ai valori teorici, appare evidente come il

metodo possa essere migliorato probabilmente con una nuova sorgente UV.

Conclusioni

Il dispositivo di misura del TOC, basato su un'applicazione della fotocatalisi [14], qui presentato, è un progetto facilmente ed economicamente riproducibile, facile da rendere portatile ed affidabile rispetto ad altri analizzatori.

Uno dei problemi che affliggevano il primo modello, la breve vita dell'elettrodo sottoposto ai raggi UV, è stato risolto con la separazione della cella di reazione.

La volontà di renderlo disponibile alla comunità scientifica, ci ha spinto a pubblicare non solo i suoi risultati ma anche particolari costruttivi e procedura operativa. Anche la versione definitiva, che comprenderà una sorgente UV con emissione a 185 nm, un nuovo catalizzatore o catalizzatori misti, un elettrodo più rapido e sensibile e magari un "flow electrode", sarà da noi pubblicata in ogni particolare con l'obiettivo di misurare rapidamente valori di TOC tipici delle acque potabili.

Bibliografia

- [1] R. Andreozzi *et al.*, *Water Science and Technology*, 2004, **50**(5), 23.
- [2] Direttiva 2000/60/CE, "che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque", GU delle Comunità Europee, L 327/1, 22.12.2000, <http://www.gruppo183.org/sintesidirettiva.html>.
- [3] Internazionale delle Nazioni Unite su Acqua e ambiente (ICWE), Dublino, Gennaio 1992, http://www.greencrossitalia.it/ita/acqua/risorse_acqua/accordi_acqua/accordi_acqua_002.htm.
- [4] International Summit sullo Sviluppo Sostenibile, Johannesburg, Settembre 2002.
- [5] 3° World Water Forum, Kyoto, 16-23 March 2003, <http://www.world.water-forum3.com>.
- [6] Shimadzu application notes. Measure of TOC and correlated parameters, <http://www.shimadzu.com/apps/appsform2.cfm?product=TOC>.
- [7] J.M. Wu, H.S. Huang, C.D. Livengood, *Environmental Progress*, 1992, **11**(3), 195.
- [8] D. Schmal *et al.*, Electrochemical treatment of organohalogens in process waste waters, *Proceedings of 2nd European Conference on Environ. Technol.*, 1987, 284.
- [9] M. Kositz *et al.*, *Water research*, 2004, Mar., **38**(5), 1147.
- [10] G. Visco *et al.*, *Microchemical Journal*, 2005, **79**(1-2), 185.
- [11] V. Nobili, Ottimizzazione del processo di fotodegradazione ai fini della realizzazione di un fotosensore per la determinazione del TOC, Thesis, Rome University, Feb. 2004.
- [12] G. Visco, Regressione e correlazione, calcolo dei parametri analitici, Slide di lezione, <http://w3.uniroma1.it/chemo/heritage/correlazione/rslide3.html>.
- [13] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2004, **86**(8), 28.
- [14] L. Palmisano, *Chimica e Industria*, 2004, **86**(8), 60.