

DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO TOTALE

0. Generalità e definizioni

Il carbonio può essere presente nelle acque sotto forma di specie inorganiche (carbonati, bicarbonati e anidride carbonica) e di composti organici che si distribuiscono tra fase disciolta e sospesa.

Nelle acque naturali le sostanze organiche sono prevalentemente costituite da acidi fulvici e umici. La formazione di trialometani nelle acque destinate al consumo umano in seguito ai trattamenti di disinfezione con composti a base di cloro è funzione, oltre che di altri parametri, della concentrazione del carbonio organico presente nelle acque. Il carbonio totale (TC) presente nelle acque risulta dalla somma del carbonio inorganico totale (TIC) e di quello organico (TOC) presente nelle due fasi.

Il carbonio organico disciolto (DOC) rappresenta la frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da 0,45 µm, mentre il carbonio organico sospeso o particolato (POC) rappresenta la frazione trattenuta dalla membrana. La somma di queste due frazioni dà il carbonio organico totale (TOC). Sono anche determinati cianati, carbonio elementare e tiocianati. Infine il carbonio organico volatile (VOC) costituisce quella frazione di carbonio che può essere rimosso dall'acqua mediante stripping con gas in determinate condizioni. Con la sigla NPOC (not purgeable organic carbon), si intende la frazione non volatile di carbonio organico.

Una sintesi delle definizioni è riportata nella tabella 1

Tab. 1 – Definizioni utilizzate per indicare le diverse specie di carbonio presenti nelle acque

Specie di carbonio	Acronimi
Carbonio totale	$TC = TIC + TOC$
Carbonio inorganico totale	TIC
Carbonio organico disciolto	DOC
Carbonio organico particolato	POC
Carbonio organico totale	$TOC = DOC + POC$
Carbonio organico volatile	VOC
Carbonio organico – frazione non volatile	NPOC

La determinazione del carbonio come indice di sostanza organica è, tra l'altro, indipendente dallo stato di ossidazione di quest'ultima ed inoltre non comprende specie inorganiche che invece possono contribuire alla richiesta di ossigeno espressa dal BOD e dal COD. Il valore riscontrato è una misura aspecifica, dato che non identifica la natura chimica delle sostanze presenti.

Un aspetto importante da affrontare per una corretta determinazione del carbonio organico è quello del bianco. In analisi strumentali di questo tipo, il bianco risulta da due diversi contributi,

quello dell'acqua ultrapura utilizzata per la calibrazione dello strumento e quello strumentale connesso con il tipo di apparecchiatura e, in particolare, del catalizzatore impiegato. Solo il secondo contributo è effettivamente da sottrarre alle misure sperimentali, ma in pratica è molto difficile distinguere i due contributi, per cui si finisce con il sottrarre il bianco complessivo.

1. Campo di applicazione

La procedura analitica viene utilizzata per acque sorgive, di falda, di fiume e di lago e per acque destinate o da destinare al consumo umano.

L'intervallo di concentrazioni misurabile è variabile in funzione delle condizioni sperimentali (tipo di apparecchiatura impiegata, aliquota di campione introdotta), generalmente da 0,1 a 100 mg/L.

Il limite di rivelabilità del metodo è funzione sia del tipo di trattamento del campione (1 - Ossidazione a umido con persolfato e UV; 2 - Combustione /rivelazione all'infrarosso non dispersivo di gas), sia dell'evoluzione tecnologica delle apparecchiature in uso; pertanto questo può venire compreso in un campo di 1 – 0,005 mg/L C.

2. Principio del metodo

Un'aliquota del campione in esame, opportunamente trattata in funzione del tipo di carbonio da analizzare, viene introdotta nell'apparecchiatura dove il carbonio presente viene ossidato a CO₂.

Il trattamento può avvenire mediante ossidazione ad umido con persolfato e radiazioni ultraviolette oppure mediante ossidazione catalitica ad alta temperatura.

Il campione di acqua, diluito e ben omogeneizzato se necessario, viene iniettato, di solito mediante autocampionatore, nell'apposita apparecchiatura. La CO₂ formatasi per ossidazione del carbonio, viene trascinata per mezzo di un opportuno gas di trasporto, ad un apposito rivelatore dove viene determinata. Di solito è impiegato un rivelatore infrarosso non dispersivo (NDIR) che rivela la CO₂. Il rivelatore invia un segnale analogico che genera un picco la cui area è determinata da un integratore.

Il metodo consente di impiegare un microcampione di acqua (50-200 µL) e di eseguire il dosaggio con rapidità e possibilità di automazione.

Attraverso un sistema di misura del segnale prodotto dal campione in esame, corretto del contributo del bianco, si ricava la concentrazione del carbonio organico o totale mediante confronto con una curva di calibrazione ottenuta con soluzioni acquose di riferimento a concentrazione nota di carbonio organico.

3. Interferenze e cause di errori

Le maggiori interferenze possono essere rappresentate dalla presenza in alcune acque di anidride carbonica in concentrazione elevata e bicarbonati, sostanze che devono essere totalmente eliminate prima di procedere alla determinazione del carbonio organico. Nelle acque naturali, infatti, il carbonio inorganico è superiore di un fattore 20 circa rispetto all'organico, per

cui anche piccole tracce residuali di inorganico dell'ordine dell'1% possono comportare un errore significativo nella determinazione del carbonio organico.

Le operazioni di omogeneizzazione del campione, soprattutto in presenza di un innalzamento della temperatura, possono determinare una perdita di sostanze organiche volatili. L'eliminazione del carbonio inorganico mediante acidificazione e allontanamento della CO₂ con un gas inerte può provocare un'ulteriore perdita di sostanze organiche volatili. In questo caso la misura del carbonio organico si riferisce alla sola frazione non volatile (not purgeable organic carbon, NPOC). Si può comunque notare che in molte acque superficiali e sotterranee la frazione volatile fornisce un contributo trascurabile al carbonio organico totale.

La filtrazione del campione, operazione necessaria per eliminare il materiale sospeso, può comportare un aumento o una diminuzione del DOC, in funzione delle proprietà fisiche dei composti del carbonio e dell'eventuale adsorbimento o desorbimento di materiale carbonioso. E' opportuno valutare il contributo al DOC dovuto al filtro analizzando un bianco di filtrazione.

Fonti di contaminazione possono derivare dai reagenti, dalla vetreria, dai materiali plastici utilizzati. Tutto il materiale dovrà essere opportunamente testato prima dell'uso.

Quando si effettua il trattamento mediante ossidazione ad umido con persolfato e radiazioni ultraviolette, gli ioni cloruro nella misura dello 0,1 % interferiscono nella misura per inibizione dell'ossidazione delle sostanze organiche in quanto vengono ossidati a cloro.

4. Campionamento e conservazione dei campioni

Prelevare i campioni di acqua in bottiglie di vetro scuro o in contenitori di polietilene ad alta densità. Contenitori di altro materiale plastico possono essere utilizzati dopo aver attentamente verificato che non rilascino sostanze contenenti carbonio.

Acidificare il campione con acido fosforico a pH inferiore o uguale a 2 nel caso in cui si presuma che possa essere presente attività biologica.

Se si presume la presenza di composti organici volatili, effettuare la determinazione senza acidificare entro 8 dal campionamento. Riempire completamente il contenitore.

Trasportare il campione in borse refrigerate. Il campione può essere conservato al massimo per 48 ore se mantenuto a 4 ± 2 °C in recipienti di vetro o polietilene riempiti completamente.

Per la determinazione del carbonio organico disciolto (DOC), i campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro e, solitamente, vengono scartati i primi 20-30 mL di campione per condizionare il sistema.

Per la determinazione del carbonio organico totale (TOC), il campione deve essere analizzato tal quale, senza procedere a filtrazione. Se esso non è omogeneo, occorre omogeneizzarlo mediante agitazione o con l'uso di ultrasuoni.

I campioni devono essere conservati a bassa temperatura, al riparo della luce e dell'aria, onde prevenire fenomeni di decomposizione batterica e di ossidazione. Il campione può essere conservato per varie settimane mantenuto a temperature fra -15 °C e -20 °C.

5. Apparecchiature

5.1. Normale attrezzatura da laboratorio

Tutta la vetreria e i contenitori di materiale plastico dovranno essere preventivamente trattati secondo le modalità indicate al punto 4. “Campionamento e conservazione del campione”.

La vetreria graduata utilizzata per l'esecuzione di questa analisi deve avere una precisione almeno equivalente alla classe "B", preferibilmente alla classe "A".

5.2. Miscelatore

Può essere utilizzato un miscelatore a sbattimento o un omogeneizzatore

5.3. Agitatore magnetico

Dotato di ancorette in teflon

5.4. Microsiringhe

Devono essere utilizzate microsiringhe per iniettare volumi fino a 1000 μL .

5.5. Filtri

Per l'eventuale filtrazione dei campioni utilizzare filtri con micropori da 0,45 μm , costituiti da fibre di vetro o da altro materiale compatibile con il pH della soluzione in esame. Vengono scartati i primi 20-30 mL di campione per condizionare il sistema.

5.6. Analizzatore di carbonio organico totale

Gli apparecchi più utilizzati impiegano la tecnica della combustione con sistema di rivelazione all'infrarosso non dispersivo. In alternativa, oltre alla digestione ad umido con persolfato, esistono in commercio strumenti dotati di rivelatori a ionizzazione di fiamma in grado di determinare il metano prodotto dalla reazione di conversione della CO_2 .

6. Reagenti

Tutti i reattivi devono essere di grado ultrapuro per analisi in tracce.

6.1. Acqua ultrapura

Utilizzare l'acqua, esente da CO₂ per la preparazione dei bianchi, delle soluzioni di riferimento e di lavoro e per il risciacquo finale della vetreria, avendo cura di evitare al massimo il contatto con l'aria.

6.2. Acido cloridrico

Deve essere utilizzato acido cloridrico **concentrato (d=1,19)**

6.3. Soluzione concentrata di riferimento contenente 1000 mg/L di carbonio organico

Sciogliere 0,2125 g di ftalato acido di potassio (C₈H₅KO₄) in acqua (6.1) e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL. Acidificare con HCl (6.2) fino a pH=2 e conservare in recipiente ben chiuso, al buio e a 4 ± 2 °C. La soluzione è stabile per circa due mesi.

6.4. Soluzione diluita di riferimento contenente 10 mg/L di carbonio organico

Trasferire 10 mL di soluzione di riferimento concentrata (6.3) in un matraccio tarato da 1000 mL, diluire a volume con acqua e omogeneizzare. Conservare in recipiente ben chiuso, al buio e a 4 ± 2 °C.

6.5. Sodio persolfato soluzione

Come previsto dal manuale operativo dello strumento

6.6. Acido fosforico

Deve essere utilizzato H₃PO₄ 85% m/m

6.7. Aria purissima, esente da CO₂ e idrocarburi

Caratteristiche a seconda delle necessità dell'apparecchiatura utilizzata per l'analisi.
Il controllo della linea di base strumentale consente di verificare la purezza dell'aria.

7. Procedura di misura

7.1 - Operazioni preliminari

Le differenze tra le varie apparecchiature disponibili non consentono una codificazione dettagliata di istruzioni adatte ad ogni tipo di strumento. Quindi, per l'attivazione e la predisposizione dell'apparecchio al funzionamento attenersi alle indicazioni riportate nel manuale dello strumento che indica, di norma, anche le condizioni più appropriate per l'esecuzione delle analisi.

Il volume di campione da iniettare nel tubo di combustione è variabile a seconda della capacità del tubo stesso e della quantità di carbonio da dosare.

7.1. Calibrazione

Preparare la curva di calibrazione all'inizio di ogni ciclo analitico utilizzando soluzioni di lavoro in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate. Le concentrazioni delle soluzioni di lavoro saranno scelte all'interno del campo di linearità dello strumento, nell'intervallo di valori atteso per i campioni. Ad esempio, lavorando in un campo di misura fra 0 e 5 mg/L C, preparare le seguenti soluzioni: 0,25 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – e 5,0 mg/L C diluendo opportunamente aliquote della soluzione diluita di riferimento 6.4.

Verificare ad intervalli regolari la validità della curva di calibrazione inserendo, in una serie di campioni, l'analisi di un bianco e di una soluzione di lavoro.

Iniettare a turno un'aliquota delle soluzioni di lavoro nel tubo di combustione e registrare la risposta relativa alla CO₂ prodotta. Effettuare almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare. Costruire la curva di calibrazione riportando in ascissa le concentrazioni di carbonio organico in mg/L e in ordinata le aree dei picchi corrette del valore ottenuto da un bianco di acqua (6.1) sottoposta alla stessa procedura delle soluzioni di lavoro.

La curva di calibrazione può essere ottenuta direttamente se si dispone di un sistema di elaborazione dati collegato all'apparecchio analizzatore.

7.2. Dosaggio del campione

Iniettare il campione nel tubo di combustione adottando le stesse condizioni operative utilizzate per la curva di calibrazione.

Per quanto riguarda l'eliminazione del carbonio inorganico prima dell'analisi, gli strumenti consentono di aggiungere automaticamente acido cloridrico concentrato (6.2) per avere un pH inferiore a 2. In queste condizioni i carbonati e i bicarbonati vengono trasformati in CO₂ che viene allontanata dalla soluzione facendo gorgogliare un gas, aria purissima (6.7) o altro gas esente da CO₂ e idrocarburi, per il tempo necessario. Altri strumenti determinano la concentrazione del TOC sottraendo la concentrazione del carbonio inorganico (TIC) dalla concentrazione del carbonio totale (TC).

8. Calcoli ed espressione dei risultati

Il valore medio dell'area del picco, corretto del valore del solo bianco strumentale o del bianco complessivo (bianco dell'acqua + bianco strumentale) qualora non sia possibile distinguere tra i due contributi, consente di ricavare dalla curva di calibrazione (7.1) i mg/L di carbonio organico totale (TOC) nel campione in esame.

9. Precisione e accuratezza

Al presente non vengono indicate precisione ed accuratezza del metodo.

BIBLIOGRAFIA

1. APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - American Public Health Association, American Water Works Association, 20th Ed., Washington, D.C., 2000.
2. UNI EN 1484:1999 - Linee guida per la determinazione del carbonio organico totale (TOC) e del carbonio organico disciolto (DOC).
3. APAT-IRSA CNR Metodi analitici per le acque Met. 5040 Man. 29/03: 2003.