

5040. Carbonio organico disciolto

Introduzione

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 (Tab. 1). Il carbonio complessivo risultante dalla somma del carbonio inorganico (TIC) e di quello organico (TOC) presente nelle due fasi costituisce il carbonio totale (TC). Il carbonio organico disciolto (DOC) rappresenta la frazione organica di carbonio che passa attraverso una membrana filtrante da $\sim 1 \mu\text{m}$, 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).

La determinazione della sostanza organica nelle acque è stata spesso effettuata, in attività di monitoraggio di corpi idrici e di controllo di qualità degli effluenti, facendo ricorso a parametri di tipo aspecifico quali la richiesta chimica di ossigeno (COD) e la richiesta biologica di ossigeno (BOD). La diffusione di questo

Carbonio inorganico totale	TIC
Carbonio organico totale	TOC = DOC + POC
Carbonio totale	TC = TIC + TOC
Carbonio inorganico disciolto	DIC
Carbonio organico disciolto	DOC
Carbonio totale disciolto	DC = DIC + DOC
Carbonio organico particolato	POC

tipo di misure, che fa riferimento all'effetto prodotto dal carico organico sul bilancio di ossigeno del sistema, è stata favorita dalla semplicità e dal basso costo delle apparecchiature richieste. Tuttavia, la necessità di avere in tempi rapidi risposte sul contenuto di sostanza organica, l'opportunità di ridurre la produzione di rifiuti tossici derivanti dall'attività analitica (Hg, Ag e Cr(VI) nel caso del COD; sodioazide per il BOD) e l'interesse scientifico ad avere informa-

zioni puntuali sul carbonio organico hanno determinato un crescente interesse per determinazioni di tipo strumentale rivolte direttamente alla misura del carbonio.

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 TOC, o meglio il DOC e il POC assumono notevole importanza nelle acque di mare, in quanto rappresentano l'unica via praticabile per determinare il contenuto di carbonio organico in matrici saline. Il BOD e il COD, infatti, a causa dell'interferenza dei cloruri (presenti in elevate concentrazioni) e dei bassi contenuti di sostanza organica, non possono essere utilizzati in acqua di mare.

Il problema chiave 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 taratura dello strumento e quello strumentale connesso con il tipo di apparecchiatura e, in particolare, di 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; è ovvio quindi, che le misure potranno essere accurate solo nel caso in cui il bianco dell'acqua sia trascurabile rispetto a quello strumentale.

La delicatezza nell'esecuzione delle misure del bianco si manifesta soprattutto qualora si operi in acque marine ove i livelli di DOC sono in genere nell'intervallo $100\text{-}200 \mu\text{M}$. In altre matrici ove le concentrazioni di carbonio organico sono maggiori le incertezze sul bianco influenzano in misura minore l'accuratezza delle misure.

Il TOC è inserito tra i parametri indicatori nel D.Lgs. 31/2001 concernente le caratteristiche di qualità delle acque destinate al consumo umano, in quanto le sostanze organiche contenute in un'acqua possono reagire con i reattivi utilizzati nei processi di disinfezione e dar luogo a composti potenzialmente tossici o cancerogeni.

In un'acqua potabile i valori tipici di carbonio organico sono in genere inferiori a 1 mg/L mentre nelle acque di scarico si riscontrano livelli molto elevati di composti organici (>100 mg/L).

1. Principio del metodo

Il carbonio organico viene determinato mediante ossidazione catalitica ad alta temperatura (HTO) di una idonea quantità di campione. Il catalizzatore impiegato è costituito da platino supportato su una matrice inorganica (es. allumina, quarzo). Il campione di acqua viene, se necessario, diluito e ben omogeneizzato, quindi iniettato manualmente o mediante autocampionatore in corrente di ossigeno o di aria purificata nel tubo di combustione dove l'acqua viene vaporizzata e il carbonio organico ossidato a CO_2 e H_2O . La CO_2 gassosa viene determinata all'uscita del tubo mediante un rivelatore all'infrarosso.

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

Dalla misura dell'area del picco di assorbimento IR della CO_2 prodotta, corretta del contributo del bianco, si ricava la concentrazione del carbonio organico o totale (vedi Capitolo 3 per interferenze da CO_2 inorganica) mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazione nota comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo è in grado di determinare le concentrazioni comunemente riscontrate in diverse matrici acquose (acque di scarico, superficiali e di mare). L'intervallo di concentrazioni misurabile è variabile in funzione delle condizioni sperimentali (tipo di apparecchiatura impiegata, aliquota di campione dosata).

3. Interferenze e cause di errore

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 CO_2 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. Nel caso in cui si voglia tenere conto anche della frazione volatile si procede alla misura separata del carbonio totale e del carbonio inorganico, ricavando, poi, per differenza il carbonio organico totale (DOC). Il carbonio totale viene determinato iniettando il campione nel tubo di ossidazione senza procedere alla preventiva acidificazione del campione e all'allontanamento della CO_2 prodotta, mentre il solo carbonio inorganico viene dosato (quando lo strumento lo consenta) introducendo il campione in un recipiente di reazione dove viene fatto reagire con un acido (HCl) a temperatura ambiente. In questo modo, solo i carbonati e bicarbonati convertiti in CO_2 e la CO_2 disciolta raggiungono il rivelatore.

Si desidera sottolineare la delicatezza dell'interferenza da CO_2 inorganica. 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% comporteranno un errore significativo nella determinazione del carbonio organico.

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. È opportuno valutare il contributo al DOC dovuto al filtro analizzando un bianco di filtrazione.

Eventuali contaminazioni derivanti dai reattivi, dalla vetreria, dai materiali plastici utilizzati possono essere verificate mediante l'effettuazione di bianchi procedurali.

4. Campionamento e conservazione del campione

Conservare i campioni di acqua in bottiglie di vetro scuro, dotate di tappi con guarnizioni in teflon o in contenitori di polietilene ad alta densità. Nel primo caso le bottiglie vanno lavate con acido diluito (HCl 1 M) e trattate in muffola a 550°C per 3-4 ore. Per i tappi è sufficiente un lavaggio accurato in acqua. Nel secondo caso è consigliabile una procedura di decontaminazione mediante trattamento con HNO₃ 1,5 M in stufa a 50°C per un'ora, seguito da risciacqui abbondanti con acqua ultrapura. Contenitori di altro materiale plastico possono essere utilizzati dopo aver attentamente verificato che non rilascino sostanze contenenti carbonio.

Procedure di pulizia meno rigorose sono consentite se le concentrazioni di carbonio organico da determinare sono relativamente alte.

Per la determinazione del carbonio organico disciolto (DOC) i campioni di acqua vengono filtrati immediatamente dopo il prelievo su filtri in fibra di vetro precombusti in muffola a 480°C per quattro ore. Per la filtrazione di piccoli volumi (fino a 100 mL) si possono utilizzare filtri montati su un sistema filtrante costituito da una siringa in PVC con portafiltri in policarbonato, un dispositivo che limita le possibilità di contaminazione del campione. Per la filtrazione di volumi più elevati (1-2 litri) si può ricorrere ad un sistema filtrante in vetro borosilicato, preliminarmente trattato in muffola, collegato ad una pompa da vuoto per facilitare la filtrazione. Tra il prelievo del campione e l'analisi deve intercorrere il minor tempo possibile. I campioni debbono essere conservati a bassa temperatura, al riparo della luce e dell'aria, onde prevenire fenomeni di decomposizione batterica e di ossidazione così come fenomeni di produzione di sostanze organiche da attività fitoplanctonica. Nel caso in cui non sia possibile analizzare immediatamente il campione si consiglia di congelarlo a -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 Capitolo 4.

5.2 Miscelatore a sbattimento o omogeneizzatore

5.3 Agitatore magnetico dotato di ancorette in teflon.

5.4 Microsiringhe per iniettare volumi fino a 1000 µL.

5.5 Analizzatore di carbonio organico totale

Utilizza la tecnica della combustione ed è dotato di un sistema di rivelazione all'infrarosso non dispersivo (Fig. 1). In alternativa, esistono in commercio strumenti dotati di rivelatori a ionizzazione di fiamma in grado di determinare il metano prodotto dalla reazione di conversione della CO₂.

5.6 pHmetro, completo di elettrodo indicatore e di riferimento.

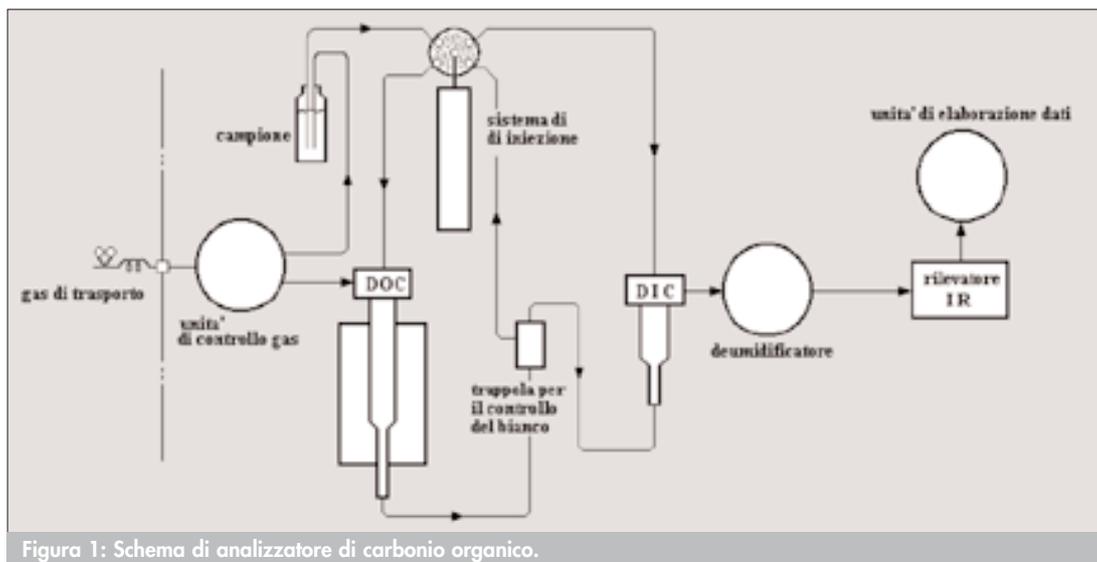


Figura 1: Schema di analizzatore di carbonio organico.

6. Reattivi

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

6.1 Acqua ultrapura

Utilizzare l'acqua, esente da CO_2 , per la preparazione dei bianchi, delle soluzioni di riferimento e per il risciacquo finale della vetreria, avendo cura di evitare al massimo il contatto con l'aria.

6.2 Acido cloridrico concentrato HCl ($d=1,19$)

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

Sciogliere 0,2125 g di ftalato acido di potassio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) in acqua (6.1) e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL. Acidificare con HCl (6.2) fino a $\text{pH}=2$ e conservare in recipiente ben chiuso, al buio e a 4°C . La soluzione è stabile per circa due mesi.

6.4 Soluzione di riferimento concentrata contenente 1000 mg/L di carbonio inorganico

Sciogliere 0,3497 g di idrogeno carbonato di sodio, NaHCO_3 , e 0,4418 g di carbonato di sodio anidro, Na_2CO_3 , in acqua (6.1) e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL. Conservare la soluzione in un recipiente ben chiuso.

6.5 Materiale per il riempimento dei tubi per lo sviluppo di CO_2

Il materiale e le modalità di riempimento devono essere quelli consigliati dalla ditta costruttrice dell'apparecchio analizzatore (5.5).

6.6 Aria ultrapura, esente da CO_2 e idrocarburi.

Il controllo della linea di base strumentale consente di verificare la purezza dell'aria.

7. Procedimento

Le differenze tra le varie apparecchiature (5.5) 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.

Il campione viene iniettato quando l'apparecchio è già stato portato a regime per quello che riguarda il flusso di aria, la temperatura dei tubi di combustione, la parte elettronica, ecc.

7.1 Taratura

Costruire la curva di taratura all'inizio di ogni ciclo analitico utilizzando soluzioni di riferimento in numero sufficiente a garantire una corretta interpolazione delle concentrazioni misurate. Le concentrazioni delle soluzioni di riferimento saranno scelte all'interno del campo di linearità dello strumento, nell'intervallo di valori atteso per i campioni.

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

7.1.1 Carbonio totale e organico

Per la preparazione delle soluzioni di riferimento per la taratura, diluire opportunamente con acqua (6.1) la soluzione di riferimento concentrata (6.3). Iniettare a turno un'aliquota delle soluzioni preparate nel tubo di combustione e registrare l'area del picco di assorbimento IR della CO₂ prodotta. Effettuare almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare. Costruire la curva di taratura 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) sottoposto alla stessa procedura delle soluzioni di riferimento.

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

7.1.2 Carbonio inorganico

Per la preparazione delle soluzioni di riferimento per la taratura, diluire opportunamente con acqua (6.1) la soluzione di riferimento concentrata (6.4). Iniettare a turno un'aliquota delle soluzioni preparate nel recipiente di reazione per il carbonio inorganico nel caso di uso di strumenti che prevedono questa possibilità; la CO₂ prodotta viene trasferita dal gas di trasporto al rivelatore IR ed ivi misurata. Effettuare, anche in questo caso, almeno tre repliche per ogni soluzione da analizzare. Per la costruzione della curva di taratura procedere come descritto nel Sottoparagrafo 7.1.1.

7.2 Dosaggio del campione

Se il campione contiene sostanze oleose in superficie e/o sostanze colloidali, dibattere per 10 minuti nell'apposito miscelatore (5.1) circa 250 mL di campione in modo da favorirne la dispersione. Per campioni che presentano tenori elevati di acidi, basi e sali è opportuno procedere ad una preventiva diluizione del campione per migliorare la precisione delle misure ed evitare un rapido deterioramento del catalizzatore e la corrosione di parti strumentali.

Iniettare il campione nel tubo di combustione adottando le stesse condizioni operative utilizzate per la curva di taratura. Ripetere le iniezioni più volte fino ad avere una ripetibilità su tre letture consecutive entro il $\pm 2\%$.

Per ricavare dal carbonio totale la concentrazione del carbonio organico (DOC), il carbonio inorganico deve essere determinato separatamente o allontanato mediante acidificazione del campione sotto flusso di gas inerte. La misura del carbonio inorganico, quando lo strumento

lo consenta, viene effettuata seguendo le modalità indicate al Sottoparagrafo 7.1.2 per la costruzione della relativa curva di taratura. La determinazione del carbonio organico può essere effettuata soltanto nel caso in cui le frazioni organica ed inorganica siano confrontabili. Nel caso di differenze marcate (ad esempio qualora la frazione organica sia molto piccola), c'è il rischio che le incertezze associate alle misure del carbonio totale e della frazione inorganica producano errori elevati sulla stima per differenza.

Se, invece, si ricorre all'eliminazione del carbonio inorganico prima dell'analisi, trasferire un'aliquota di campione rappresentativa (20-50 mL) in un recipiente e aggiungere 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 allontanato dalla soluzione facendo gorgogliare un gas, aria purissima (6.6) o altro gas esente da CO₂ e idrocarburi, per 10 minuti. Iniettare quindi il campione nel tubo di combustione seguendo le modalità indicate per il carbonio totale. In questo caso, la frazione volatile del carbonio organico viene eliminata insieme al carbonio inorganico e si ottiene il NPOC ("not purgeable organic carbon"), per distinguerlo dal DOC indicato in precedenza.

8. Calcoli

8.1 Carbonio totale disciolto

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 e comunque nel caso in cui il valore complessivo sia inferiore a 15-20 µM e quindi possa essere attribuito in gran parte al bianco strumentale, consente di ricavare dalla curva di taratura (7.1.1) la concentrazione di carbonio totale disciolto (DC) nel campione in esame, espressa in mg/L.

8.2 Carbonio inorganico disciolto

Dal valore medio dell'area del picco, corretto del valore del bianco strumentale (in questo caso la procedura di acidificazione e insufflazione con azoto o aria ultrapura consente di avere un'acqua esente da CO₂), ricavare mediante la curva di taratura (7.1.2) la concentrazione di carbonio inorganico disciolto (DIC) nel campione in esame, espressa in mg/L.

8.3 Carbonio organico disciolto

Il carbonio organico disciolto si ottiene dalla differenza:

$$\text{DOC} = \text{DC} - \text{DIC}$$

dove:

DOC = concentrazione (mg/L) di carbonio organico disciolto;

DC = concentrazione (mg/L) di carbonio totale disciolto;

DIC = concentrazione (mg/L) di carbonio inorganico disciolto.

Se il carbonio inorganico viene rimosso prima dell'analisi del campione, ricavare dalla curva di taratura 7.1.1 la concentrazione di mg/L di NPOC, espressa in mg/L.

9. Qualità del dato

Con gli analizzatori di carbonio attualmente disponibili è possibile ottenere una precisione, espressa come coefficiente di variazione, dell'1-2%. Misure di DOC effettuate da 59 laboratori su due campioni di acqua di mare, uno tal quale, l'altro addizionato con glucosio ad una concentrazione di 50 µmoli/L di C, hanno fornito un'accuratezza del ±10%.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard methods for the examination of water and wastewater", XX Ed., (Washington, APHA).

BENNER R. & STROM M. (1993): "A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation", *Mar. Chem.*, **41**, 153-160.

CAUWET G. (1994): "HTCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation", *Mar. Chem.*, **47**, 55-64.

DONAHUE W.F., SCHINDLER D.W., PAGE S.J. & STANTON M.P. (1998): "Acid-induced changes in DOC quality in an experimental whole lake manipulation", *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2954-2960.

MILLER W.L. & MORAN M.A. (1997): "Interaction of photochemical and microbial process in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment", *Limnol. Oceanogr.*, **42** (6), 1317-1324.

PELTZER E.T. & BREWER P.G. (1993): "Some practical aspects of measuring DOC: sampling artifacts and analytical problems with marine samples", *Mar. Chem.*, **41**, 243-252.

SHARP J.H., BENNER R., BENNETT L., CARLSON C.A., FITZWATER S.E., PELTZER E.T. & TUPAS L. M. (1995): "Analyses of dissolved organic carbon in seawater: the JGOFS EqPac methods comparison", *Mar. Chem.*, **48**, 91-108.

STRICKLAND J.D.H. & PARSONS T.R. (1968): "A practical handbook of seawater analysis", Fisheries Research Board of Canada, **167**, 153.

TUPAS L.M., POPP B.N. & DAVID M.K. (1994): "Dissolved organic carbon in oligotrophic waters: experiments on sample preservation, storage and analysis", *Mar. Chem.*, **45**, 207-216.

WETZEL R.G. & LIKENS G.E. (1991): "Limnological analyses", Springer.