

L'IMPORTANZA DELLA MISURA DEL CARBONIO ORGANICO TOTALE

I composti organici del carbonio sono una classe molto eterogenea. In effetti, in una delle prime lezioni della maggior parte dei corsi introduttivi di Chimica Organica si spiega che il numero di possibili composti del carbonio è praticamente infinito grazie alla capacità di questo elemento di formare molecole a catena lunga. Sebbene i metodi cromatografici quali la gascromatografia (GC) o la cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) consentano di eseguire determinazioni quantitative di composti specifici, l'analista deve sapere innanzitutto quali composti ricercare.

Il carbonio organico totale (TOC) è un test non specifico, ossia il TOC non determina i particolari composti presenti (nella maggior parte dei casi i campioni sono miscele complesse contenenti migliaia di composti organici del carbonio differenti). Il TOC, invece, fornisce informazioni sulla quantità complessiva di carbonio organico in tali composti.

Le ragioni all'origine della misura del TOC variano da settore a settore ma in genere rientrano in due categorie: controllo di processi oppure obblighi normativi. Tra le applicazioni più comuni della misura del TOC vi sono:

Acque potabili municipalizzate: il carbonio organico reagisce con i disinfettanti chimici quali il cloro formando sottoprodotti di disinfezione (DBP), che possono essere cancerogeni. L'abbassamento del tenore di carbonio organico prima della disinfezione può permettere di ridurre in misura significativa l'esposizione della popolazione a DBP nocivi.

Acque reflue municipalizzate: il monitoraggio del carbonio organico nell'influente facilita i controlli dei processi al fine di massimizzare l'efficienza degli impianti, mentre il monitoraggio dell'effluente costituisce spesso un requisito normativo per lo scarico nelle acque superficiali.

Acque reflue industriali: le industrie che scaricano rifiuti liquidi nei corpi d'acqua superficiali sono tenute a monitorare il TOC.

Centrali elettriche: la limitazione delle fonti potenziali di composti corrosivi può prevenire ingenti danni economici a costose apparecchiature.

Produttori di farmaci: l'acqua è l'ingrediente più utilizzato nella produzione di farmaci. Le normative limitano la concentrazione di carbonio organico per prevenire la proliferazione di batteri nocivi.

Produttori di componenti elettronici: la produzione di microprocessori e chip per computer prevede l'uso di acqua ultra pura. Al diminuire delle dimensioni di processori e circuiti, è necessario far sì che il grado di pulizia dell'acqua sia incredibilmente elevato per evitare danni microscopici ai circuiti miniaturizzati.

Metodi di rilevamento del TOC

Esistono diversi metodi di misura del TOC, ciascuno dei quali è però caratterizzato da due obiettivi comuni: 1) ossidazione del carbonio organico a biossido di carbonio e 2) misura del biossido di carbonio prodotto.

I metodi di ossidazione comuni includono l'uso di agenti chimici (per esempio il persolfato), la combustione (in genere promossa da un catalizzatore), l'esposizione a radiazioni ionizzanti (per esempio luce ultravioletta), l'esposizione al calore o una combinazione di questi metodi.

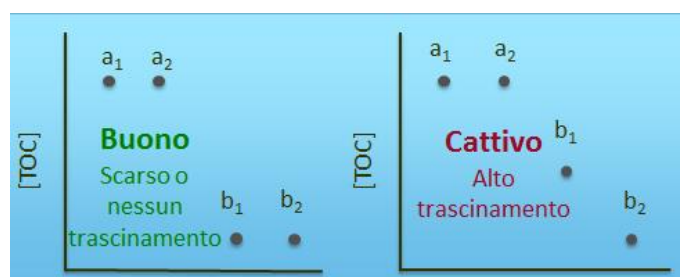
Le possibili tecniche per il rilevamento del biossido di carbonio non sono così numerose; due metodi diffusi sono la conducibilità e il metodo non dispersivo a infrarossi (NDIR). Il principio di funzionamento dei metodi a conducibilità consiste nel rilevamento dell'aumento della concentrazione ionica attribuibile alla maggiore presenza di ioni bicarbonato e carbonato derivanti dall'ossidazione di composti organici. I rivelatori non dispersivi a infrarossi misurano il biossido di carbonio determinando la quantità di luce infrarossa assorbita lungo un cammino ottico di lunghezza nota.

Prevenzione di danni allo strumento

Due problematiche comuni che possono provocare danni agli strumenti di misura del TOC o dar luogo a misure erranee sono il sovraccarico di campione (analisi di un campione a concentrazione nettamente superiore alla specifica massima per l'analita) e il carryover (contaminazione derivante da un campione analizzato in precedenza).

Le condizioni di sovraccarico si verificano spesso quando si analizzano campioni incogniti. A seconda della tecnologia di misura impiegata, il sovraccarico può provocare danni molto costosi agli strumenti. Per esempio, nel caso di uno strumento a combustione che impiega catalizzatori al platino, i catalizzatori possono degradarsi facilmente, il che comporta la necessità di procedere a costosi interventi di ricambio. Nel caso degli strumenti di misura del TOC a membrana, la superficie della membrana può venire rivestita da composti di carbonio organico presenti in un campione incognito ad alta concentrazione. In tal caso lo strumento rimane fuori servizio in attesa dell'intervento di riparazione.

Il carryover è la conseguenza della presenza di residui di campione da una misura precedente. Si osserva con la massima frequenza quando si misurano più repliche di un campione e a un campione ad alta concentrazione ne segue uno a bassa concentrazione. Nella seguente equazione il carryover è calcolato in termini percentuali della differenza tra due concentrazioni di campione:



$$\text{Carryover} = \frac{(b_1 - b_2)}{(a_2 - b_2)} \times 100\%$$

Metodi di calcolo del TOC

Il carbonio inorganico forma legami solo con l'ossigeno, come nel biossido di carbonio, nei bicarbonati o nei carbonati (per esempio il calcare è carbonato di calcio, una forma di carbonio inorganico). Il carbonio organico può invece formare legami con svariati elementi come l'idrogeno, l'azoto o altri atomi di carbonio.

Altre forme di carbonio includono il carbonio eliminabile e non eliminabile. I composti organici volatili possiedono bassi punti di ebollizione e possono essere eliminati da una soluzione facendo gorgogliare gas attraverso un campione.

Le abbreviazioni che seguono sono comunemente utilizzate per descrivere le varie forme di carbonio nel caso delle misure del TOC:

TC: carbonio totale

TOC: carbonio organico totale

TIC: carbonio inorganico totale

POC: carbonio organico eliminabile (noto anche come VOC o carbonio organico volatile)

NPOC: carbonio organico non eliminabile

Il calcolo del TOC può essere eseguito sottraendo il TIC dal TC. Questo metodo è descritto dall'equazione

$$TC - TIC = TOC$$

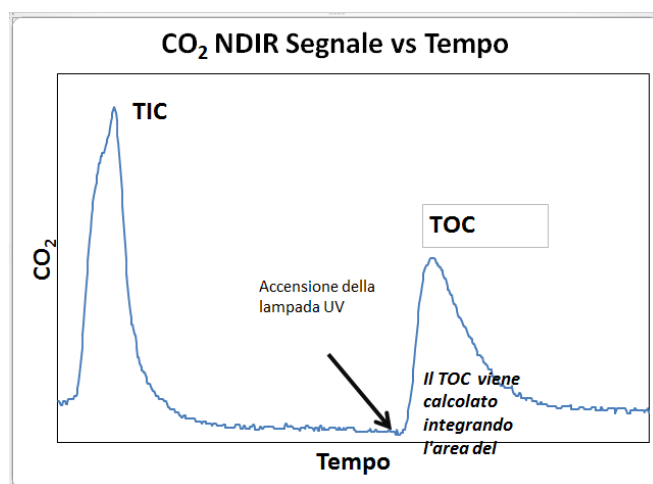
Questo metodo funziona bene quando la differenza tra TC e TIC è ampia; tuttavia se i valori TIC sono elevati, il metodo della differenza può produrre risultati molto irregolari poiché è necessario sommare tra loro il margine di errore sia per la misura TC sia per la misura TIC.

In molte applicazioni di misura del TOC è ragionevole assumere che il contributo POC al valore TOC complessivo sia trascurabile e, pertanto, si utilizza la seguente espressione approssimata

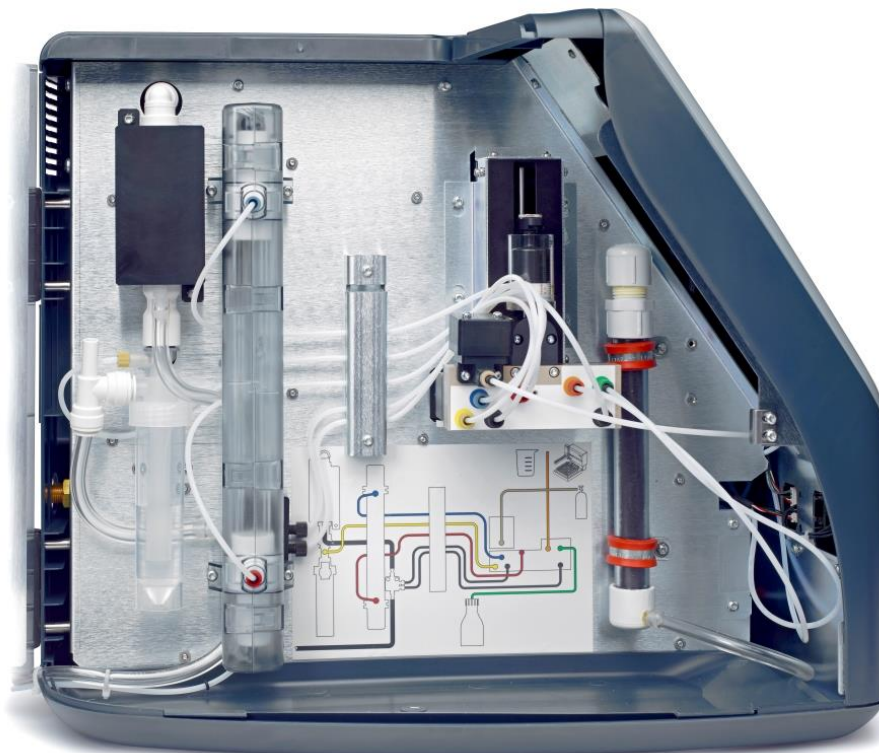
$$NPOC \approx TOC$$

L'approssimazione è valida nel caso dell'acqua potabile, in cui il massimo contributo di carbonio organico deriva dagli acidi umici, composti non volatili ad alto peso molecolare. Anche nel caso delle applicazioni ultra pure nei settori della produzione farmaceutica, energetica e di semiconduttori è ragionevole attendersi che le concentrazioni di POC presenti nel campione siano trascurabili.

I metodi NPOC solitamente adottano la tecnologia di misura NDIR, che genera un segnale registrato in funzione del tempo. Quando si traccia il grafico del segnale, sono particolarmente evidenti due picchi. Il primo picco deriva dal carbonio inorganico (CO₂ disciolta già presente nel campione). Il secondo picco deriva dal carbonio organico che viene ossidato formando CO₂.



Le foto riprodotte di seguito si riferiscono al modello QbD1200, il più recente strumento TOC prodotto da Hach



DOC040.57.10062.Jun15