

BEPALING VAN HET TOTAAL ORGANISCH KOOLSTOFGEHALTE (TOC) IN VASTE STOFFEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Met organische koolstof belaste afval komt onder menige vormen voor. Door de veelheid aan mogelijke organische koolstof componenten, is de kwantitatieve bepaling van alle individuele organische componenten van natuurlijke en antropogene oorsprong niet mogelijk. Daarom baseert men zich op de sommeting zoals de totaal organisch koolstof bepaling (TOC).

Deze methode laat de bepaling toe van totaal organisch koolstof in afvalstoffen, bodem en slib met een gehalte van meer dan 0.1 g koolstof per kg droge stof (0,01 % m/m).

Wanneer aanwezig, worden elementaire koolstof, carbiden, cyanides, cyanaten, isocyanaten en thiocyanaten bepaald als organisch koolstof in de hieronder beschreven methode.

Definities

- TOC (totaal organisch koolstof) : het verschil tussen TC en TIC
- TC (totaal koolstof) : al het koolstof dat kan worden omgezet tot CO₂ (zijnde de som van organische en anorganische koolstof)
- TIC (totaal anorganisch koolstof): koolstof dat kan worden vrijgesteld uit carbonaten en waterstofcarbonaten als CO₂ door zuurhydrolyse.

2 PRINCIPE

Het **TOC**-gehalte wordt indirect gemeten door verschilmeting tussen het TC en TIC gehalte. Het **TC** gehalte wordt bepaald door meting van het CO₂ vrijgesteld door verbranding van het gedroogde monster. Al de in het monster aanwezige koolstof wordt geconverteerd naar CO₂ in een zuurstof bevattende gasstroom vrij van CO₂, welke eveneens zorgt voor het transport van de vrijgestelde CO₂ naar de infrarood-meter. De vrijgestelde hoeveelheid CO₂ wordt gemeten door middel van infrarood spectrometrie.

Het **TIC** gehalte wordt afzonderlijk bepaald op een ander deelmonster door aanzuren van het monster waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren en het gevormde CO₂ gas wordt bepaald door infrarood spectrometrie.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- cyaniden, cyanaten, isocyanaten, thiocyanaten en elementaire koolstof worden meebepaald bij de TOC meting
- hoge gehalten aan halogenen (vooral chloriden) kunnen leiden tot een verkeerde waarde van het TOC gehalte en ze kunnen de detector aantasten; gebruik een zilvertap om alle halogenen te capteren.
- Door het drogen van het monster gaan eventuele vluchtige componenten verloren. Indien er vluchtige componenten aanwezig zijn moet de analyse uitgevoerd worden op het niet gedroogde monster.

- Indien voor TC metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van katalysator V_2O_5 in mengverhouding 1/1 (eenzelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.
- Bij uitvoeren van TIC meting dient er op gelet te worden dat bij toevoegen van het H_3PO_4 een volledige bevochtiging van het analysemonster optreedt.

4 MONSTERBEHANDELING

Het totale monster wordt gehomogeniseerd; een deelmonster wordt vervolgens gedroogd bij 105°C en gemalen om een fijn granulair poeder te bekomen.

5 REAGENTIA

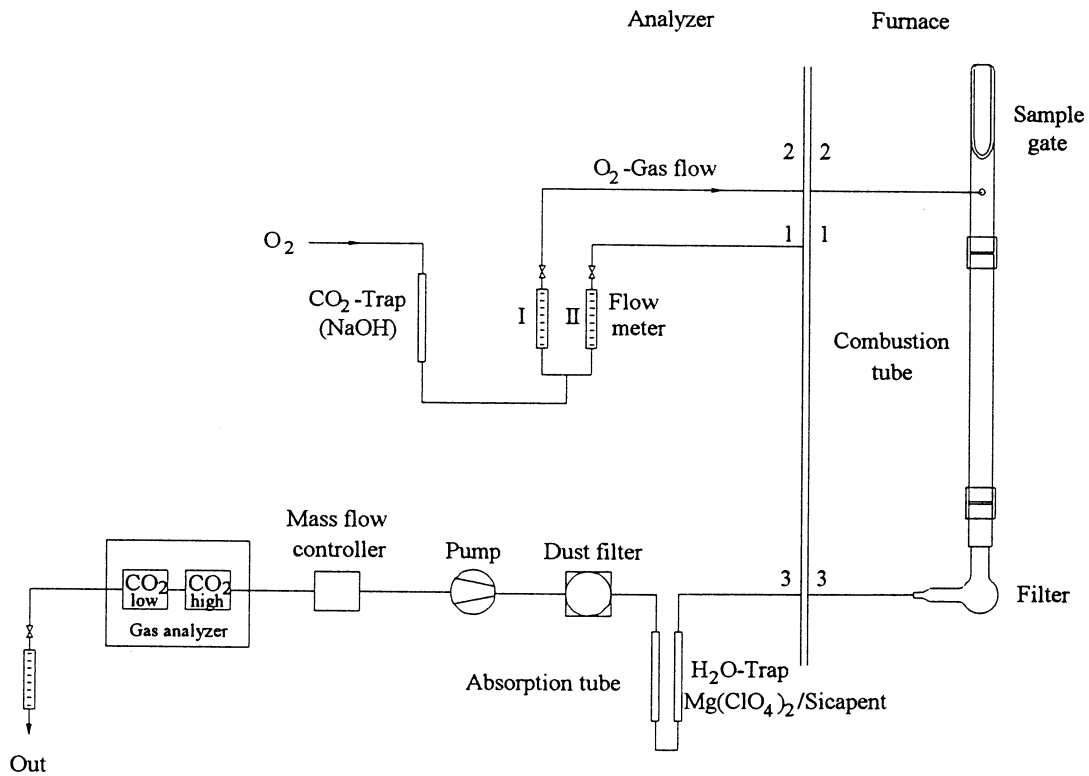
Alle reagentia hebben een pro analyse zuiverheidsgraad. Hygroscopische bestanddelen worden bewaard in een dessicator.

- Calciumcarbonaat, $CaCO_3$
- Natriumcarbonaat, Na_2CO_3 , watervrij
- tetranatrium-ethyleendiamine-tetra-acetaat-hydraat, $Na_4-EDTA.4H_2O$, $C_{10}H_{12}N_2O_8Na_4.4H_2O$, twee uur verwarmd bij 80°C
- Aluminium oxide, Al_2O_3 , neutraal, deeltjesgrootte < 200 μm , uitgloeien bij 600°C
- controle mengsel van natriumcarbonaat, $Na_4-EDTA.4H_2O$ en aluminiumoxide in een massa ratio van 2,34 : 1,00 : 1,97.
Dit mengsel wordt gehomogeniseerd in een maalmolen. Het bevat 50,00 g/kg TIC en 50,00 g/kg TOC. (bv. 44,13 g natriumcarbonaat, 18,83 g $Na_4-EDTA.4H_2O$ en 37,04 g aluminiumoxide)
- fosforzuur, H_3PO_4 ; 85% maak een verdunning met de helft water en de helft fosforzuur
- zuurstofgas

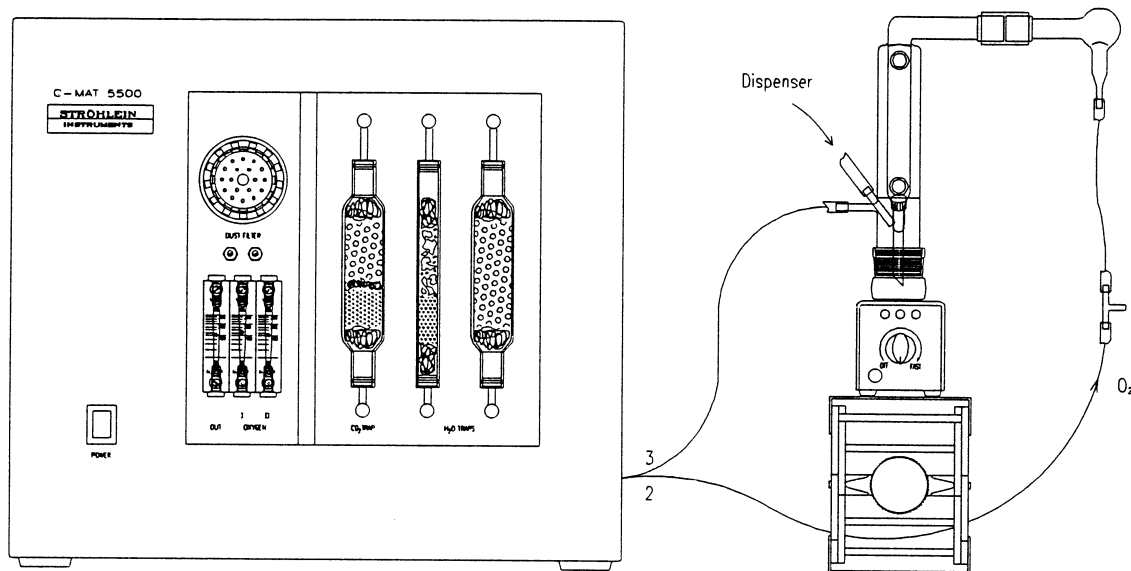
6 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans (afleesbaar tot 0.01 mg)
- Droogoven
- Maalmolen
- Moffeloven
- Exsiccator met silicagel
- Roervlo
- Magnetische roerder
- Porceleinen schuitjes

Apparatuur voor de bepaling van TC, TIC en TOC gehalten door verbranding bij hoge temperatuur. Een schematische voorstelling voor de bepaling van het TC-gehalte wordt weergegeven in figuur 1.



Een schematische voorstelling voor de bepaling van het TIC-gehalte wordt weergegeven in figuur 2.



Het systeem (Ströhlein C-mat 5500) bestaat uit: verbrandingseenheid met temperatuurscontrole voor TC-metingen, glazen reactie vat voor TIC-metingen, Analyser met controle eenheid: uitgerust met gaspomp, gasdebietregelaar (debiet zuurstof draaggas + verbrandingsgas = 30 l/h), ND-IR detector: elektronisch gemoduleerde IR bron, IR sensor en een met goud gecoate metalen buis met optische lenzen aan elk uiteinde. IBM compatibele PC voor systeemcontrole.

Opmerking: er zijn 2 verschillende ovens die kunnen gebruikt worden.

- Water gekoelde IR clam shell oven met een zeer korte opwarmtijd en een

- verbrandingsbuis uit kwarts. Temperatuur instelbaar tot 1100°C.
- Verbrandingsoven met een Alsint (Al₂O₃) verbrandingsbuis. Temperatuur tot 1550°C.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Monstervoorbereiding

De monsters moeten bewaard worden bij 4°C. De vaste (afval)monsters dienen voor aanvang van de analyse grondig gehomogeniseerd te worden. De analyse wordt uitgevoerd op een gedroogd en gemalen monster.

7.2 Bepaling totale koolstof

De massa van het te analyseren monster dient zo groot mogelijk te zijn om representativiteit te waarborgen. Anderzijds dient erop gelet te worden dat de vrijgestelde hoeveelheid CO₂ binnen het meetbereik van het instrument ligt. Globaal genomen wordt er voor een bodem met ca. 6 % koolstof 20 mg afgewogen.

Het monster wordt in een porceleinen kroesje afgewogen en verbrand in een oven bij 1200°C onder zuurstofdoorstroming.

Opmerking: indien te lage verbrandingsrendementen worden bekomen of voor analyse van moeilijk verbrandbare materialen (bv. ertsen) wordt het monster bij een hogere temperatuur verbrand.

Indien het meetsignaal niet terug tot op de basislijn komt wordt de analyse opnieuw uitgevoerd met een langere analysetijd.

7.3 Bepaling totale anorganisch koolstof

Er wordt ca. 100 tot 200 mg monster in het purgeervat gebracht en gewogen. Het systeem wordt luchtdicht afgesloten en gespoeld met dragergas tot al het aanwezige CO₂ de opstelling verlaten heeft. Er wordt 10 ml fosforzuur aan het monster toegevoegd en de vrijgestelde hoeveelheid CO₂ wordt naar de detector geleid door het dragergas. Om een betere reactie te bekomen tussen het monster en het zuur, wordt het mengsel constant geroerd met een magnetische roerder.

Opmerking: indien het meetsignaal niet terug komt tot op de basislijn, dan wordt de analyse opnieuw uitgevoerd met een verlengde analysetijd of door gebruik te maken van opgewarmd fosforzuur (ca. 70°C)

7.4 Kalibratie

Voor de calibratie van de TC en TIC-eenheid wordt telkens gebruik gemaakt van calciumcarbonaat.(12 m/m % koolstof) Voor de calibratie van de TC-eenheid wordt ca 10 mg afgewogen, voor de TIC-eenheid ca. 20 mg.

7.5 Controle

Het controlemengsel wordt geanalyseerd voor elke reeks te meten monsters.

Voor TC en TIC metingen moet de terug gevonden waarde tussen de 90 en de 100 % liggen van de werkelijke waarde met een variatiecoëfficiënt <5 %. Na elke meetreeks wordt de calciumstandaard opnieuw geanalyseerd ter controle van de calibratie.

Beide meetgegevens worden bijgehouden in een controlekaart.

Het meetsignaal van een blanco monster is verwaarloosbaar t.o.v. het meetsignaal van een reëel monster. Er wordt verder met de blancowaarde geen rekening gehouden.

8 BEREKENINGEN

De TC- en TIC-gehalten van de stalen worden berekend uit de kalibratiefunctie.

Het TOC-gehalte wordt berekend uit het verschil van de TC- en de TIC-gehalten

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

TOC : totaal organische koolstof

TIC : totaal anorganische koolstof

TC : totaal koolstof

Het resultaat kan uitgedrukt worden in g/kg droge stof of in m/m %

9 VEILIGHEID

- orthofosforzuur, H_3PO_4
 - R : 34
 - S : 26
 - Corrosief
- natriumcarbonaat, Na_2CO_3
 - R :36
 - S :22 26

10 VALIDATIEGEGEVENS

<i>Werkgebied</i>	0 tot 12 % C (~15 mg monster)
<i>Rapportteergrens</i>	0.01 %
<i>Precisie en juistheid op controlestandaard</i>	TC : werkelijke waarde : 10 % controlekaart 2s : 10.16 ± 0.37 % (n = 72) TIC : werkelijke waarde : 5 % controlekaart 2s : 4.90 ± 0.25 % (n = 68)

11 REFERENTIES

- Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, European Standard, Draft prEN 13137, january 1998, p.13.
- Ströhlein C-mat 5500 solids; operating instructions (1995)