

TOTAAL ORGANISCHE KOOLSTOF (TOC) EN OPGELOSTE ORGANISCHE KOOLSTOF (DOC)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is nieuw.

Totaal organische koolstof (TOC) is een maat voor het koolstofgehalte van het in het water aanwezige opgeloste en onopgeloste organische materiaal. Opgeloste organische koolstof (DOC) is een maat voor het organische koolstofgehalte aanwezig in het monster na filtratie over een membraanfilter van 0.45 µm. TOC en DOC geven geen informatie over de aard van de organische substantie. Deze methode laat toe het organische koolstofgehalte te bepalen in drinkwater, grondwater oppervlaktewater, zeewater en afvalwater. De methode is toepasbaar tussen 0,5 en 1000 mg C/l. Hogere concentraties kunnen bepaald worden na verdunnen. Voor lagere gehalten (drinkwater) wordt verwezen naar CMA/2/I/D.1.

2 PRINCIPE

Het organisch koolstofgehalte in water kan enerzijds rechtstreeks bepaald worden in de analyseoplossing na voorafgaandelijke verwijdering van de anorganische koolstof door purgeren van het aangezuurde monster met een CO₂-vrij gas. Anderzijds kan het TC- en TIC-gehalte afzonderlijk bepaald worden en wordt het TOC-gehalte berekend uit de verschilmeting tussen TC en TIC. Deze laatste methode wordt veelal toegepast als TIC-gehalte lager is dan het TOC-gehalte.

Toelichting bij de afkortingen:

- TC: totale koolstof in niet gefiltreerd water
- TIC: totaal anorganische koolstof in niet gefiltreerd water
- TOC totaal organische koolstof in niet gefiltreerd water
- DOC: opgeloste organische koolstof na filtratie over een membraanfilter van 0.45 µm
- DC: opgeloste koolstof na filtratie over een membraanfilter van 0.45 µm
- DIC: opgeloste anorganische koolstof na filtratie over een membraanfilter van 0.45 µm

Het TC (DC)-gehalte wordt bepaald onder zuurstofatmosfeer door katalytische verbranding van het monster bij 600 °C à 850°C of door thermische verbranding bij 1000°C zonder katalysator. Het gevormde CO₂ wordt rechtstreeks gemeten door middel van infrarood spectrometrie. Het TIC (DIC)-gehalte wordt bepaald door de injectie van een hoeveelheid staal in verdund fosforzuur. De anorganische koolstof wordt vrijgezet onder de vorm van CO₂. Het gevormde CO₂ wordt rechtstreeks gemeten door middel van infrarood spectrometrie

3 MONSTERBEHANDELING

De staalname gebeurt in glazen flessen. Het watermonster wordt met H₃PO₄ aangezuurd tot een pH lager dan 2.

Het monster wordt koel (tussen 1 en 5°C) bewaard en wordt geanalyseerd binnen 7 dagen. Indien niet haalbaar, wordt het monster bij -15°C tot -20°C bewaard gedurende maximaal 1 maand.

Indien enkel het DOC-gehalte moet bepaald worden, wordt voorafgaandelijk aan de analyse het monster gefiltreerd over een membraanfilter van 0,45 µm.

4 OPMERKINGEN

Indien cyanides, cyanaten, isocyanaten en elementaire koolstofpartikels (roet) aanwezig zijn in het waterstaal, zullen deze samen met de organische koolstof bepaald worden.

Purgeerbare organische substanties, zoals benzeen, toluen, cyclohexaan en chloroform kunnen gedeeltelijk ontsnappen tijdens de staalname.

Organisch gebonden zwavel en vrije sulfiden kunnen aanleiding geven tot een te hoog TOC resultaat.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 TOC-apparaat bestaande uit volgende onderdelen:

- TOC-eenheid met een oven voor TC-bepaling en een reactor voor TIC-bepaling.
- indien van toepassing: oven met katalysatorvulling bestaande uit Pd/Pt (= edelmetaal) op Al_2O_3
- detectie-eenheid (NDIR-spectrometer)
- autosampler met automatische roerder geschikt voor de homogenisatie van gedispergeerd materiaal
- personal computer voor gegevens verwerking

5.2 standaard laboratorium glaswerk

5.3 automatische pipet van 100-1000 μ l

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 M Ω m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 M Ω m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 M Ω cm).

(Het TOC gehalte moet verwaarloosbaar zijn t.o.v. de laagste te bepalen TOC-waarde)

6.2 kaliumwaterstoffalaat $C_8H_5KO_4$, pro analyse

6.3 natriumwaterstofcarbonaat $NaHCO_3$, pro analyse

6.4 fosforzuur H_3PO_4 (85%), pro analyse

6.5 stockoplossing kaliumwaterstoffalaat 1000 mg C/l:

- droog kaliumwaterstoffalaat (6.2) bij 105 °C gedurende 1 uur en los 2,125 g op in ultra puur water en leng aan tot 1 liter. Deze oplossing is stabiel gedurende 2 maanden indien bewaard in een goed afgesloten fles in de koelkast.

6.6 stockoplossing Natriumwaterstofcarbonaat 1000 mg C/l:

- los 6,994 g natriumwaterstof-carbonaat (6.3) op in ultra puur water en leng aan tot 1 liter. Deze oplossing is stabiel gedurende 2 maanden indien bewaard in een goed afgesloten fles in de koelkast.

6.7 stockoplossing Controlestandaard 1000 mg C/l:

- commercieel verkrijgbaar of volgens volgende bereiding. Los 1,0625 g kaliumwaterstoffalaat (6.2) en 3,497 g natriumwaterstofcarbonaat (6.3) op in ultra puur water en leng aan tot 1 liter.

TC = 1000 mg C/l

TIC = 500 mg C/l

TOC = 500 mgC/l

Deze oplossing is stabiel gedurende 2 maanden indien bewaard in een goed afgesloten fles in de koelkast.

6.8 fosforzuur (85 %) 1/2:

- verdun het fosforzuur in een verhouding van 1 deel water t.o.v. 1 deel fosforzuur.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Kalibratie

Alvorens de eigenlijke bepaling uit te voeren, wordt het systeem gekalibreerd door aangepaste kalibratiestandaarden te analyseren in het vereiste meetgebied (afhankelijk van de gevoeligheid van de detector). De kalibratie moet afzonderlijk uitgevoerd worden voor de TC- en de TIC-bepaling. In alle waters is een hoeveelheid opgeloste CO₂ aanwezig, afhankelijk van de temperatuur en de CO₂-concentratie in de lucht. Bijgevolg wordt bij elke kalibratie een blanco oplossing mee bepaald worden

TC-kalibratie: bereid vanuit de stockoplossing van kaliumwaterstoffalaat tenminste 5 kalibratiestandaarden die het betreffende meetgebied bestrijken.

TIC-kalibratie: bereid vanuit de stockoplossing van natriumwaterstofcarbonaat tenminste 5 kalibratiestandaarden die het betreffende meetgebied bestrijken.

De kalibratiecurve wordt bekomen door de concentraties van de kalibratiestandaarden (in mg C/l) uit te zetten t.o.v. de instrument specifieke responseenheid (de integraal van de piekoppervlakte). De omgekeerde waarde van de helling van de resulterende kalibratiecurve is de kalibratiefactor f in mg C/l.

7.2 Meten van het analysemonster

7.2.1 indirecte analyse

Het TOC-gehalte wordt berekend uit de verschilmeting tussen het TC en TIC gehalte.

Het TC-gehalte wordt bepaald door meting van het CO₂ vrijgesteld door katalytische verbranding bij 600°C à 850°C of bij 1000°C zonder katalysator. 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 infraroodmeter. 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 met verdund fosforzuur waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren en het gevormde CO₂ gas wordt bepaald door infrarood spectrometrie.

Is de meetwaarde van een staal gelegen buiten het kalibratiegebied, dan kan het monster verdund worden met ultra puur water tot dat deze binnen het kalibratiegebied valt.

7.2.2 rechtstreekse analyse

Indien een rechtstreekse bepaling van het TOC-gehalte wordt uitgevoerd, wordt voorafgaandelijk aan de analyse de anorganische koolstof verwijderd. Let op dat de pH lager is dan 2. Na aanzuren met verdund fosforzuur, wordt een CO₂-vrij inert gas door het systeem geblazen gedurende min. 5 minuten om CO₂ te verwijderen. Vervolgens wordt het TOC (= TC)-gehalte gemeten na katalytische verbranding bij 600 à 850°C of bij 1000°C zonder katalysator.

Is de meetwaarde van een staal gelegen buiten het kalibratiegebied, dan kan het monster verdund worden met ultra puur water tot dat deze binnen het kalibratiegebied valt.

8 KWALITEITSCONTROLE

- Bij elke reeks metingen (bv. 10 bepalingen) wordt een controle-analyse uitgevoerd.
- Controlestandaard: Maak uitgaande van de controlestockoplossing een geschikte verdunning zodat deze gelegen is binnen het kalibratiegebied. De resultaten van de controlestandaard worden bijgehouden in een controlekaart.

- Als de grenzen van de controlekaart overschreden worden, moeten volgende oorzaken of fouten onderzocht worden:
 - slecht functioneren van het instrument (vb. in het oxidatie- of detectiesysteem, lekken, ...);
 - fouten met de temperatuur of de gasflow;
 - foutieve concentraties van controlestandaard of ijkoplossingen;
 - contaminatie van het meetsysteem. Het meetsysteem moet regelmatig gecontroleerd worden volgens de instructies van de fabrikant.

9 BEREKENING

Bereken de concentraties aan de hand van de kalibratiecurve.

De koolstofconcentratie, berekend in mg/l, kan ook bekomen worden door de volgende vergelijking.

$$C = (I \times f \times V) / V_p$$

met:

C = koolstofconcentratie (TC of TIC) in mg/l

I = de instrument specifieke respons (meestal piekoppervlakte)

F = de kalibratiefactor in mg/l (zie 7.1)

V = het volume van het verdunde analysemonster in ml

V_p = het volume monster dat werd verdund tot V in ml

Bij de rechtstreekse analyse is de gemeten koolstofconcentratie het TOC (DOC)-gehalte.

Bij de indirecte meting wordt het TOC (DOC)-gehalte berekend uit het verschil van het analyseresultaat van de TC (DC)- en TIC (DIC)-meting.

Het aantal beduidende cijfers bij de weergave van het resultaat hangt af van de precisie van het meettoestel.

10 REFERENTIES

- NBN EN 1484: 1997 Water analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC).
- ISO 8245:1999 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.