

NIET PURGEEBARE ORGANISCHE KOOLSTOF (NPOC)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/D.1 van december 1991.

De bepaling van de niet purgeerbare, organisch gebonden koolstof (NPOC) is indicatief voor het gehalte aan organische stoffen (niet purgeerbaar onder de gekozen werkomstandigheden) in het geanalyseerde watermonster.

De methode wordt uitgevoerd op gefiltreerd water (membraanfilter 0,45 µm) zodat alleen de opgeloste organische koolstof wordt bepaald.

De methode is toepasbaar voor analyse van (afval)water met een organisch koolstofgehalte gaande van 0,1 tot 4000 mg/l.

2 PRINCIPE

De opgeloste, organische stoffen aanwezig in een watermonster worden door chemische oxidatie (met persulfaat en O₂ gas) onder UV bestraling geoxideerd tot koolstofdioxide.

Het gevormde koolstofdioxide wordt door een zuurstofgasstroom uit de persulfaat-oplossing gestript en naar een infrarood detector geleid.

Het koolstofdioxide van anorganische oorsprong (opgelost koolstofdioxide en/of ionen van het koolzuur) wordt vooraf uit de aangezuurde watermonsters verdreven onder zuurstofgas doorborreling.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Om het TOC gehalte (totaal organische koolstof) te bepalen, dit is de som van de opgeloste en niet opgeloste organisch gebonden koolstof, dient de beschreven methode te worden toegepast op niet gefiltreerde watermonsters. Storingen kunnen veroorzaakt worden door partikeltjes in het monster. Hierdoor kan het monstersysteem gemakkelijk verstopten terwijl de output onregelmatig kan zijn.

Bij de beschreven methode worden purgeerbare organische stoffen niet gemeten omdat ze gedeeltelijk worden verwijderd bij het verdrijven van anorganische koolstof. Wenst men ook de koolstof te bepalen afkomstig van dergelijke organische stoffen (bv. benzeen, toluen, cyclohexaan, chloroform, enz.) dient men de POC (Purgeable Organic Carbon) te bepalen.

Bij de POC bepaling worden de anorganische koolstofdioxide en de purgeerbare organische stoffen (geheel of gedeeltelijk) uit de oplossing gestript na doorborrelen van de oplossing met zuurstofgas (zie NPOC). De ontweken koolstofdioxide wordt vervolgens geabsorbeerd in een lithiumhydroxide oplossing. De purgeerbare organische stoffen worden in een zuurstofstroom naar een oven (800°C) geleid waar ze geoxideerd worden tot koolstofdioxide in aanwezigheid van koper(II)oxide als katalysator. Het gevormde CO₂ wordt met een infrarood detector gemeten.

Uit de som van de NPOC en de POC kan men de TOC (Total Organic Carbon) bepalen.

Bij analyse van oppervlakte- en grondwater is de POC bijdrage tot het TOC gehalte zeer gering. In praktijk zal dan ook de NPOC bepaling worden uitgevoerd ipv. de TOC bepaling.

Een verdunning wordt uitgevoerd voor monsters met een NPOC gehalte hoger dan 4000 mg/l.

De aanwezigheid van hoge concentraties chloride ionen (> 0,1 %) resulteert in een laag rendement daar sommige organische componenten niet geoxideerd worden in de analyseperiode van ca. 10 min. De chloride interferentie, aanleiding gevend tot tailing van de CO₂ piek, wordt vermeden door aanpassing van het gebruikte oxydatiereagens (toevoegen van kwiknitraat aan de persulfaat oplossing). De chloride ionen worden hierbij gecomplexed.

Het gebruikte glaswerk wordt gereinigd door het te dompelen in een verwarmde en aangezuurde persulfaatoplossing.

4 MONSTERBEHANDELING

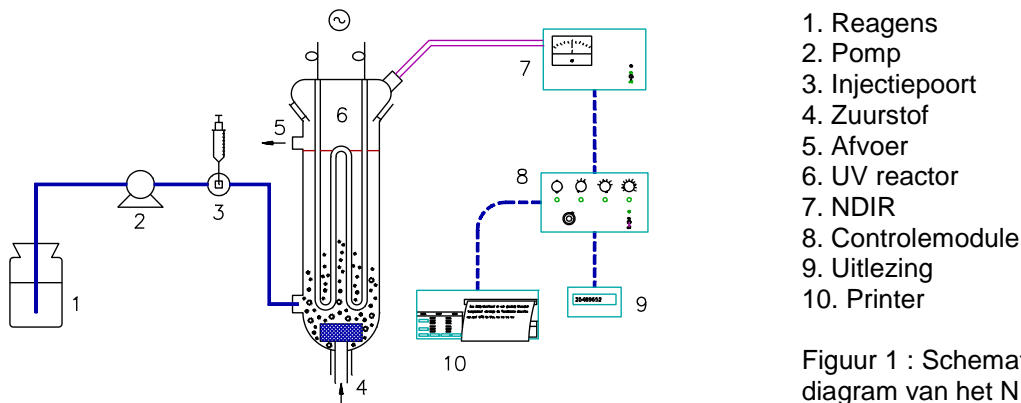
Het te analyseren (afval)water wordt gefiltreerd over een 0,45 µm membraanfilter en aangezuurd met geconcentreerd fosforzuur tot pH 2,5.

Bij niet onmiddellijke uitvoering van de analyse, wordt het monster bewaard bij 4°C (maximaal 8 dagen).

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 Total Organic Carbon Analyser System:

- toestel uitgerust om zowel NPOC als POC metingen uit te voeren (zie figuur 1). NPOC metingen zijn volledig geautomatiseerd. POC metingen dienen manueel geïnjecteerd te worden.



1. Reagens
2. Pomp
3. Injectiepoort
4. Zuurstof
5. Afvoer
6. UV reactor
7. NDIR
8. Controlemodule
9. Uitlezing
10. Printer

Figuur 1 : Schematisch flow-diagram van het NPOC toestel

- 5.2 proefbuizen (25 ml) : de autosampler is voorzien voor het plaatsen van 119 proefbuizen.
- 5.3 zuurstofgas (CO₂-vrij)
- 5.4 erlenmeyer : 1000 ml
- 5.5 volpipetten : 1 ml; 10 ml; 20 ml
- 5.6 pH-papier of pH-meter
- 5.7 membraanfilter (0,45 µm)
- 5.8 ultrasoonbad

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 MΩ 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 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).
- 6.2 kaliumpersulfaat, K₂S₂O₈
- 6.3 geconcentreerd fosforzuur, H₃PO₄ (85 %; d = 1,71 g/ml)
- 6.4 kaliumpersulfaat oplossing:

- bereid 1000 ml reagens oplossing door oplossen van ongeveer 20 g kaliumpersulfaat in 1000 ml ultra puur water na toevoeging van 1 ml geconcentreerd fosforzuur
- 6.5 kaliumwaterstofftalaat, $C_8H_5KO_4$
- 6.6 kaliumwaterstofftalaat stockoplossing: 2000 mg/l C
- droog het kaliumwaterstofftalaat gedurende 1 uur bij 105°C en laat afkoelen in een exsiccator. Weeg 1,0625 g af en los op in een weinig ultra puur water. Voeg 25 ml fosforzuur toe en leng aan tot 250 ml. Deze oplossing is vier weken houdbaar wanneer ze koel bewaard wordt
- 6.7 kaliumwaterstofftalaat oplossing: 10 mg/l C
- leng 5,0 ml 2000 mg/l stockoplossing aan tot 1000 ml onder toevoeging van 0,25 ml fosforzuur.
- 6.8 kaliumwaterstofftalaat oplossing : 400 mg/l C
- leng 50 ml 2000 mg/l stockoplossing aan tot 250 ml.

7 ANALYSEPROCEDURE

De monsters worden aangezuurd (manueel) met geconcentreerd fosforzuur tot pH 2,5 (toevoegen van ca. 3 druppels op 25 ml monster).

Na aanzuren worden de monsters doorborreld met zuurstofgas waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd. De persulfaat reagensoplossing wordt continu, langsheen de monster injectiepoort in het reactorvat gepompt. Het CO_2 -vrije watermonster wordt automatisch aangepompt en gemengd met de reagensoplossing. Dit mengsel vloeit door het reactievat waarbij de organische koolstof wordt geoxideerd door het fotongeactiveerde reagens. Het resulterend koolstofdioxide wordt met zuurstofgas gestript uit de reagensoplossing en naar de infrarood detector geleid. Het elektrisch signaal van de detector wordt door een microprocessor geïntegreerd. Het toestel wordt geijkt aan de hand van een enkele standaardoplossing waarvan het koolstofgehalte in het meetgebied van de monsters valt. Na vergelijking van het piekoppervlak bekomen na injectie van het te analyseren monster met het piekoppervlak van de calibratie standaard worden de NPOC gehalten automatisch uitgeprint in concentratie eenheden.

Men dient rekening te houden met een eventuele verdunning om tot de exacte monsterconcentratie te komen.

Tussen de verschillende monsters in worden telkens blanco oplossingen gemeten om geheugeneffecten tot een minimum te herleiden.

Afhankelijk van de concentratie aan organische koolstof in het geanalyseerde watermonster wordt op de IR detector een bepaald meetbereik ingesteld.

De monstervolumes nodig voor metingen in de bijhorende werkgebieden en de herhaalbaarheid van de CO_2 metingen worden weergegeven in de onderstaande tabel.

monstervolume (μ l)	werkgebied (mg C/l)	herhaalbaarheid
40	100 - 4000	± 2 % (op de meting)
200	10 - 800	± 2 % (op de meting)
1000	0,1 - 20	$\pm 0,04$ mg/l of ± 2 %

Voor een meer gedetailleerde beschrijving van de instrumentinstellingen, uitvoering van calibratie en van monsteranalyses wordt verwezen naar de bijhorende handleiding.

8 VEILIGHEID

Kaliumpersulfaat, $K_2S_2O_8$

- de stof is een sterk oxidatiemiddel en reageert heftig met brandbare en reducerende stoffen. Reageert heftig met sterke alkaliën zoals natronloog en kaliloog.
- enkel te gebruiken onder zuurkast (oppassen bij verwarmen)
- bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- voorzichtig gebruiken in contact met reductiemiddelen

Fosforzuur (85 %)

R : 34

S : 26

- de stof is een sterk zuur en reageert heftig met basen en is corrosief. Tast vele metalen aan onder vorming van brandbaar gas.
- enkel te gebruiken onder zuurkast en niet met de mond pipetteren
- bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- voorzichtig gebruiken in contact met metalen

9 REFERENTIE

- DC-80, Automated laboratory total organic carbon analyzer, equipment manual, Dohrmann Division, Xertex Corporation, USA, 1982