

Spectrofotometrische bepaling van het organisch koolstofgehalte in bodem en waterbodem

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.10 van november 2011.

Deze methode beschrijft de spectrofotometrische bepaling van het organisch koolstofgehalte in bodem en waterbodem met behulp van een oxidatie met dichromaat in zwavelzuurmiddelen. De methode is toepasbaar op alle types van gedroogde (water)bodemstalen.

De methode is echter niet toepasbaar op bodems die mineraal reducerende componenten bevatten, vb: Cl^- of Fe^{2+} e.a.. Bij conventie zal het chloridengehalte in het te analyseren deelstaal niet groter zijn dan 2 mg.

Opmerking: Titrimetrie is eveneens toepasbaar als bepalingsmethode.

2 PRINCIPE

Het organische koolstofgehalte in de (water)bodem wordt bepaald door oxidatie in een overmaat van een kaliumdichromaatoplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135 °C.

De Cr^{6+} ionen van de dichromaatoplossing, die de oplossing oranje-rood kleuren, worden gereduceerd naar Cr^{3+} ionen die groen van kleur zijn.

De intensiteit van deze groene kleur wordt spectrofotometrisch gemeten.

Er van uitgaande dat de oxidatie van 1 koolstof atoom van het organisch materiaal, 4 elektronen nodig heeft, dan bestaat er een verband tussen de hoeveelheid Cr^{3+} , dat gevormd werd en de hoeveelheid organische koolstof.

3 OPMERKINGEN

- Glucose wordt gebruikt als een koolstofstandaard.
- Een gehalte van 2 mg chloride aanwezig in de te analyseren hoeveelheid bodem komt overeen met een verondersteld koolstofgehalte van ongeveer 0,7 mg.
- 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.
- Uit onderzoek is gebleken dat er geen statistisch significant verschil werd waargenomen tussen de bepaling van organische koolstof volgens deze methode en methode CMA/2/II/A.7.

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

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

Alle oplossingen worden bereid met 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).

- 4.1 zwavelzuur, H_2SO_4 (1,84 g/ml)
- 4.2 kaliumdichromaat oplossing, 0,27 mol/l
Los 80 gram kaliumdichromaat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, op met water in een maatkolf van 1 liter. Leng aan met water tot 1 liter
Kaliumdichromaat is zeer toxisch. De nodige gezondheids- en voorzorgsmaatregelen moeten genomen worden voor de verwijdering van de gebruikte dichromaat oplossingen.
- 4.3 glucose watervrij, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 analytische balans (afleesbaar tot 0,1 mg)
- 5.2 standaard laboratorium glaswerk
- 5.3 glazen buizen van 75 ml, aangepast aan de verwarmingsblok
- 5.4 verwarmingsblok met gaten, die in staat is de temperatuur te regelen op 135 ± 5 °C.
Als H de hoogte is van de zwavelzuur-dichromaatoplossing in de buis, dan moet de diepte van de gaten minimum $H + 10$ mm zijn. Het gedeelte dat uit het gat steekt moet minstens 150 mm zijn.
De calibratie van de verwarmingsblok gebeurt met buizen die gevuld zijn met de oxidatie-oplossing en een thermometer.
Om heterogeniteit te vermijden in de verwarmingsblok, worden de gaten die niet in gebruik zijn voor stalen, gevuld met buizen die 15 ml zwavelzuur bevatten.
- 5.5 glasvezelfilters
- 5.6 automatische pipetten
- 5.7 spectrofotometer die kan meten bij een golflengte van 585 nm
- 5.8 waterbad

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 VOORBEHANDELING VAN DE MONSTERS

Het totale monster wordt gehomogeniseerd. Een deelmonster wordt vervolgens gedroogd en gemalen om een fijn granulaire poeder te bekomen. Een ander deelmonster wordt gebruikt voor de bepaling van het watergehalte.

De efficiëntie van de oxidatie is afhankelijk van de massa van het te analyseren deelmonster en de massa van de hoeveelheid koolstof aanwezig in het deelmonster, zelfs wanneer er een overmaat dichromaat aanwezig blijft. Onder de gegeven condities werd aangetoond dat de massa van de aanwezige koolstof in het deelmonster niet groter mag zijn dan 20 mg. Daarom moet de massa van het te analyseren deelmonster altijd in overeenstemming zijn met de volgende tabel.

| | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|-------|
| verwachte koolstof concentratie (g/kg) | 0-40 | 40-80 | 80-160 | 160-400 | >400 |
| massa van het analysemonster (mg) | 400-500 | 200-250 | 100-125 | 45-50 | 20-25 |

Tabel 1: massa van het te analyseren deelmonster in relatie tot de verwachte koolstofconcentratie in de bodem

6.2 OXIDATIE

Breng een juiste hoeveelheid (zie tabel 1) bodem in een destructiebuis. Voeg 5 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,27 M toe. Voeg vervolgens traag 7,5 ml zwavelzuur (1,84 g/ml) toe. Homogeniseer voorzichtig het staal. Zet de destructiebuisen in de verwarmingsblok die voorverwarmd is op 135 °C.

Verwarm gedurende 30 minuten.

Neem de destructiebuisen uit de verwarmingsblok en laat ze afkoelen tot kamertemperatuur in een waterbad. Voeg vervolgens voorzichtig 50 ml water toe en laat de destructiebuisen opnieuw afkoelen in een waterbad. Filtreer de volledige oplossing over een glasvezelfilter en spoel de destructiebuisen na met water. Leng het filtraat aan in een maatkolf tot 100 ml.

Het is aan te raden om beschermende handschoenen en een veiligheidsbril te gebruiken op de momenten dat er huidcontact mogelijk is met kaliumdichromaat en zwavelzuur.

6.3 BEREIDING VAN DE STANDAARD REEKS

Bereid een standaardreeks volgens tabel 2 door het oplossen van de aangeduide massa glucose met kaliumdichromaatoplossing (0,27 M) in een maatkolf van 100 ml.

Leng aan tot aan de maatstreep met kaliumdichromaatoplossing en homogeniseer.

Pipeteer 5,0 ml van elke calibratieoplossing in een destructiebuis.

Vervolg de oxidatie volgens 6.2 zonder toevoeging van de dichromaatoplossing.

Na de destructie moeten de oplossingen volledig helder zijn zodat ze niet hoeven gefiltreerd te worden. Zijn de oplossingen niet helder dan is de destructie niet volledig verlopen en moet de proef opnieuw uitgevoerd worden.

| Standaard | massa glucose (g) | mg C in 5 ml |
|-----------|-------------------|--------------|
| 1 | 0,00 | 0 |
| 2 | 0,25 | 5 |
| 3 | 0,50 | 10 |
| 4 | 0,75 | 15 |
| 5 | 1,00 | 20 |

Tabel 2: Standaardreeks van glucose in een dichromaatoplossing

6.4 METING

Meet de absorptantie van de oplossingen met een spectrofotometer bij 585 nm in de volgende volgorde: standaardreeks, blanco en bodemextracten.

Stel een ijklijn op met de standaard reeks en bereken de hoeveelheid koolstof aanwezig in de blanco en de bodemextracten.

7 CONTROLE-ANALYSE

Bij elke reeks metingen wordt een blanco-analyse en een controle-analyse uitgevoerd.

Blanco-analyse: breng 5 ml kaliumdichromaatoplossing (0,27 M) in een destructiebuis en voeg 7,5 ml zwavelzuur toe. Destruereer dit staal mee volgens de oxidatieprocedure (6.2). De blancowaarden worden bijgehouden in een controlekaart. De blancowaarde moet onder controle gehouden worden.

Controlestandaard: maak onafhankelijk van de ijklijn een glucose-oplossing van 12,0 mg C in 5 ml (los 0,60 g glucose op in een kaliumdichromaatoplossing (0,27 M) en leng aan tot 100 ml). Breng 5,0 ml van deze oplossing in een destructiebuis en voeg 7.5 ml zwavelzuur toe en destructureer volgens de oxidatieprocedure (6.2). De resultaten van de controlestandaard worden bijgehouden in een controle kaart.

Opmerking: Andere samenstelling van controlestandaard is mogelijk indien geschikt voor deze methode.

8 BEREKENINGEN

Het organische koolstofgehalte in de gedroogde bodem wordt berekend met de volgende formule:

$$W_{oc} = A / m$$

W_{oc} = organische koolstofgehalte in de gedroogde bodem (g /kg ds)

A = gemeten koolstofgehalte van het geanalyseerde deelmonster (mg)

m = de massa van het geanalyseerde deelmonster (g)

Het gehalte aan organisch materiaal in de bodem kan berekend worden in functie van het organisch koolstof gehalte aan de hand van volgende formule.

$$W_{om} = 1.72 \times W_{oc}$$

W_{om} = gehalte organisch materiaal in de gedroogde bodem (g/kg ds)

W_{oc} = organische koolstofgehalte in de gedroogde bodem (g /kg ds)

Factor 1,72 is afkomstig van aanname dat het organisch materiaal in bodem voor 58 % (m/m) uit koolstof bestaat (NEN 5754)

HERHAALBAARHEID EN BEPALINGSLIMIET

~~De herhaalbaarheid van de organische koolstofbepaling uitgevoerd op 2 verschillende achter elkaar uitgevoerde metingen moet voldoen aan de voorwaarden gegeven in tabel 3.~~

| Koolstofgehalte (g/kg) | | Aanvaardbare Spreiding |
|------------------------|------------|------------------------|
| groter dan | tot en met | |
| 1 | 10 | 1 g/kg absoluut |
| 10 | ≈ | 6.5 % |

Tabel 3: herhaalbaarheid

~~De bepalingsgrens van deze analysemethode bedraagt 1 g C/kg~~

9 REFERENTIES

- ISO 14235:1998 Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation