



TOC

Thor Lichtenthaler
Produktspesialist for spektroskopi og elementanalyse
Matriks 2018

Rent vann er en begrenset ressurs



Nesten 70 prosent av jordens overflate er dekket av vann

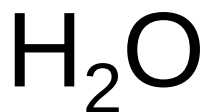
2,5 prosent av dette vannet er ferskvann. Resten er saltholdig vann inkludert hav

Kun 1% av vårt ferskvann er lett tilgjengelig. Mye av ferskvannet er fanget i isbreer og snøfelt

Bare 0.007 prosent av planetens vann er tilgjengelig for jordens befolkning på 7,7 milliarder mennesker.



Forurensning er et problem



Inneholder

- Uorganiske forbindelser (salt feks NaCl)
- Organiske komponenter (humiske forbindelser + menneskeskapt Avfall)

Vannkvalitet, teknologi og analyse blir viktigere og viktigere

En av de viktigste kriteriene for vannkvalitet er mengden organisk forurensning



Hvordan kan vi bestemme forurensningen

Forurensning fra organiske forbindelser - hvordan kan vi bestemme disse



Analyse av alle forskjellige forbindelser

Dette er mulig gjennom kromatografiske metoder

Ulempe:

Spesifikk analyse. Nesten umulig å monitorere alle forskjellige forbindelser som er mulig å finne.
Fungerer kun for enkelte grupper av forbindelser (e.feks polyaromatiske hydrokarboner)



Sum parameter analysis

For all organic compounds

- BOF_x - (BOD_x) biologisk oksygen forbruk
- KOF – (COD) Kjemisk oksygen forbruk
- TOC - Totalt organisk karbon

BOF og KOF

BOF_x and KOF er indirekte metoder for å bestemme mengden organisk karbon gjennom bestemmelse av biologisk- og kjemiskoksygen forbruk gjennom dekomponeringen av kjemiske forbindelser.

Ulemper:

- tregt
 - ufullstendig eller feil oksidering
- avhengig av biologisk aktivitet
- benytter reagenser som inneholder tungmetaller
- ingen eller veldig begrenset mulighet automatisering av analysene

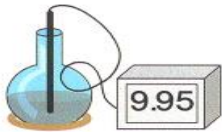
BOF – Biologisk oksygen forbruk (BOD)

1. Bacteria



Oxygen saturated bacteria solution is added to the sample

2.



Determination of the oxygen contents

3. T = const.



The closed sample is kept at 20°C. A part of the organic compounds are metabolized by bacteria under consumption of dissolved oxygen.

4.



After 5 days the oxygen concentration is determined. The BOD_5 in mg/L O_2 is calculated from the consumed oxygen.

BOF5 - biologisk oksygen forbruk etter 5 dager

DIN 38 409 H51

DIN 38 409 H52

Stabile organiske forbindelser og partikler oksideres ikke fult ut, selv etter 5 dager.

KOF – Kjemisk Oksygen Forbruk

Benyttes for kvantifisering av forurensning særlig i avløpsvann med høyt innhold av organiske forbindelser

Definisjon: representerer den mengden oksygen som behøves for oksidasjon av forbindelser som er i prøven – metoden er derfor ikke spesifikk for organiske forbindelser, uorganiske forbindelser inkluderes i målt

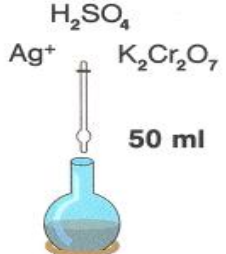
Reagenser: Konsentrert H_2SO_4 – korrosivt!
Kaliumdikromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – giftig,
Kvikksølvholdige forbindelser (maskering av klorider) – giftig!

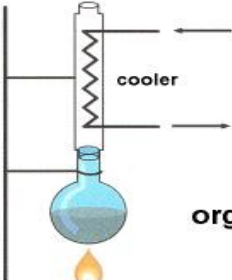
Prinsipp: Dikromatforbruket er bestemt enten gjennom titrering eller ved fotometriske kyvette test kit

Analyse tid: > 2 timer, automasjon mulig men vanskelig, noe kronglete metode som krever håndtering av giftig /farlig avfall

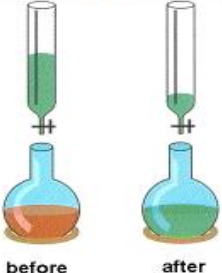


KOF – Kjemisk Oksygen Forbruk (COD)

1.  Sulfuric acid, silver ions (catalyst) and potassium dichromate (oxydation agent) are added to the sample.

2.  The solution is refluxed at 148°C (boiling point) for 2 hours to oxidized dissolved organic compounds.

$\text{organic substance} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{Cr}^{3+}$

3.  After cooling unconsumed Dichromate is determined by back titration with Fe^{2+} . The chemical oxygen demand is calculated from the difference with the consumed oxydation agent.

DIN 38 409 H41

Disadvantage:

Reagents:

concentrated sulfuric acid H_2SO_4 – corrosive!

potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - toxic!

mercury substance (masking of chloride) – toxic!

Analysis time: > 2 hours, automation very difficult

Påstand (fra TOC leverandører)

TOC means *Total Organic Carbon*. The parameter TOC gains more and more importance compared to the *Chemical Oxygen Demand* (COD) since COD can only be automated with high expenditures. Furthermore, large amounts of aggressive, respectively toxic chemicals are necessary. While measuring the COD all other oxidizable compounds will also be determined in one sample – also those which are not of organic nature.

TOC som alternativ

U.S. Safe Drinking Water Act in 2001, TOC analysis emerged as a quick and accurate alternative to the classical but more lengthy biological oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) tests traditionally reserved for assessing the pollution potential of drinking and wastewaters.

Safe Drinking Water Act



Long title	An Act to amend the Public Health Service Act to assure that the public is provided with safe drinking water, and for other purposes
Nicknames	SDWA
Enacted by	the 93rd United States Congress
Effective	December 16, 1974

Krav til drikkevann og annet vann

I Norske Lovdata er det gitt en rekke krav til drikkevann, avløpsvann osv. Organisk karbon og BOF er nevnt i flere av disse.

§ 1. *Formål*

Formålet med forskriften er å beskytte menneskers helse ved å stille krav om sikker levering av tilstrekkelige mengder helsemessig trygt drikkevann som er klart og uten fremtredende lukt, smak og farge.

Totalt organisk karbon (TOC)	Ingen unormal endring		B	CEN 1484	30	Målingen av analyseusikkerhet skal estimeres ved 3 mg/l av TOC.
------------------------------	-----------------------	--	---	----------	----	---



Total Organic Carbon

Noen Definisjoner

Total carbon (TC)

Total inorganic carbon (TIC)

Total organic carbon (TOC)

POC purgeable organic carbon (also called **VOC** - volatile organic carbon)

NPOC non purgeable organic carbon (also called **NVOC** – non volatile organic carbon)

DOC dissolved organic carbon - organic carbon that is completely in solution. This carbon can be measured like NPOC after filtration of the sample through a 45 µm mesh. The remainder is classified as **NDOC** (non dissolved organic carbon).

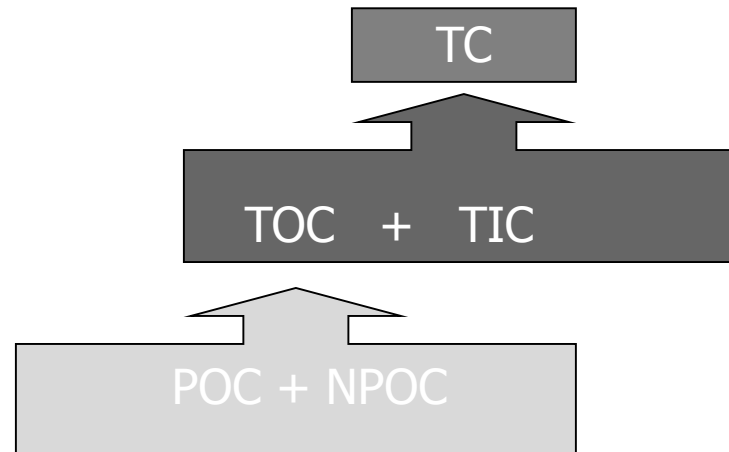
BDOC biodegradable organic carbon - organic carbon that may be metabolized by bacteria or other lifeforms

AOC assimilable organic carbon - organic carbon that may be incorporated by bacteria or other lifeforms

Total Organic Carbon

TC [total carbon] = **TIC** [total inorganic carbon] + **TOC** [total organic carbon]

TOC = **POC** [purgable organic carbon] + **NPOC** [non-purgable organic carbon]



Total Organic Carbon

EN 1484 – European Standard

finnes også oversatt til Norsk

ISO 8245 ASTM D4839

Konsentrasjons område: 0,1 til 1000 mg/l

Fungerer bra for så og si alle typer vann prøver

POC betyr den delen av TOC som kan purges fra løsningen ved å bobble en prøve med bæregass ved romtemperatur. NPOC er da gjennværende TOC i løsningen. *Eksakte kriterier for definisjon er fortsatt tema for diskusjon.

$$\text{TOC} = \text{POC} + \text{NPOC}$$

$$\text{TC} = \text{TIC} + \text{NPOC} + \text{POC}$$

Dersom POC er svært lav eller null, noe som ofte er tilfelle for farmasøytisk vann eller prøver som er utsatt for normale/naturlige tilstander over lang tid kan vi konkludere følgende:

$$\text{POC} \cong 0 \Rightarrow \text{TOC} = \text{NPOC}$$

$$\text{or } \text{TC} = \text{NPOC} + \text{TIC}$$

$$\text{Differential mode: } \text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

$$\text{Direct mode: } \text{NPOC}$$

Direkte eller Differensiell Metode?

Method	Advantages	Disadvantages
Differential:	Includes volatile organic compounds	Less suitable for high TIC concentrations (TOC << TIC) long measuring times
Direct: NPOC	Suitable for high TIC concentrations (TIC >> TOC) fast results	Does not include volatile organic compounds if present in the sample

Prøvetyper og deres typiske TOC konsentrasjoner

Drinking water:	0.2 – 5 ppm TOC
Surface water:	0.5 – 50 ppm TOC
Waste water:	5 – 10,000 ppm TOC
Water in pharmacy:	0.01 – 1 ppm TOC
Water in power plants:	0.01 – 10 ppm TOC
Water in semiconductor industry:	0.001 – 0.5 ppm TOC
Waste and soil (solid TOC):	0.01 to 50% TOC



Metoder for TOC bestemmelse

To oksidasjonsmetoder for TOC bestemmelse:

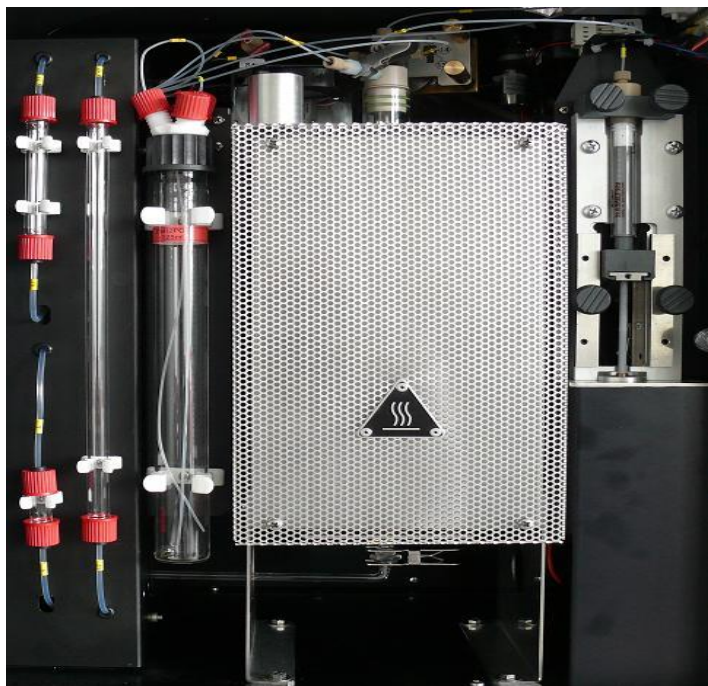


- Katalytisk høy-temperatur forbrenning
- Våt-kjemisk UV-oksidasjon med persulfat eller



Optimal type instrumentering er avhengig av prøve og applikasjon

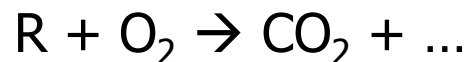
TOC analysis



Den vanligste og tradisjonelle metoden er katalytisk høy temperatur forbrenning opp til 1200° C

Oksidasjon med tilstedeværelse av oksygen and katalysator ved høye temperaturer

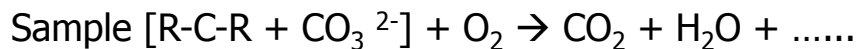
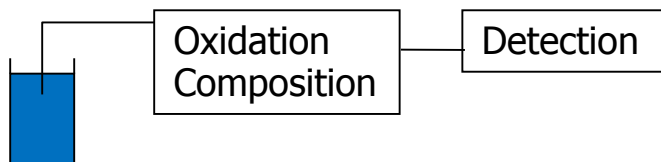
Typiske katalysatorer er Platina, Cerium(IV)oksid og kobberoksid in kvartsforbrenningrør



Hvordan bestemme TC

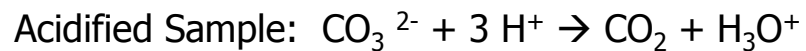
Total karbon kan bestemmes ved oksidasjon og/eller dekomponering av prøven og gjennom deteksjon av dannet CO_2

TC [total Carbon]



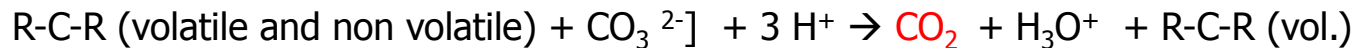
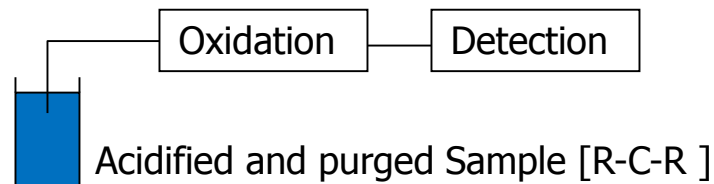
Hvordan bestemme TIC

Totalt uorganisk karbon kan bestemmes gjennom degradering av karbonator med syre, purging deteksjon av dannet CO_2

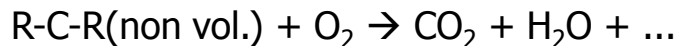


Hvordan bestemme NPOC

Non-Purgable Organic Carbon kan bestemmes ved "purging" eller bobbling av en tidligere surgjort prøve. POC og TIC vil da fjernes. Videre oksidering av de gjenværende forbindelsene (som er organisk karbon) og deteksjon gjennom vil gi CO₂ NPOC (TOC)



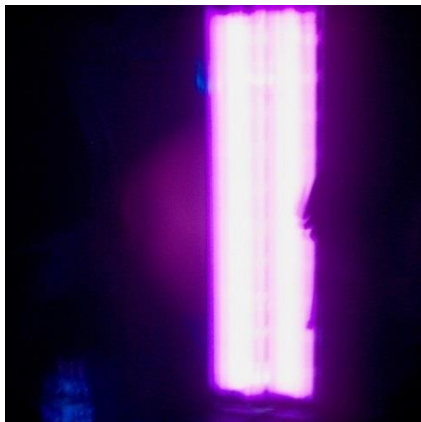
Oxidation:



if POC = 0 → NPOC = TOC

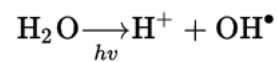
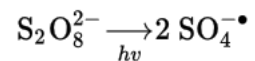
Combustion techniques

1. Våtkjemisk oksidasjon / UV-persulfat Metode



UV lys er oksidasjonsagent vanligvis supportert av et kjemisk oksidasjonsmiddel, vanligvis Natriumpersulfat

- Frie radikaler dannes



- Organisk materiale oksideres



Våtkjemisk oksidasjon metode

Fordeler

Store prøvevolum (opp til 20mL)

Høy sensitivitet

Lave deteksjonsgrenser

low cost of ownership

Ulemper

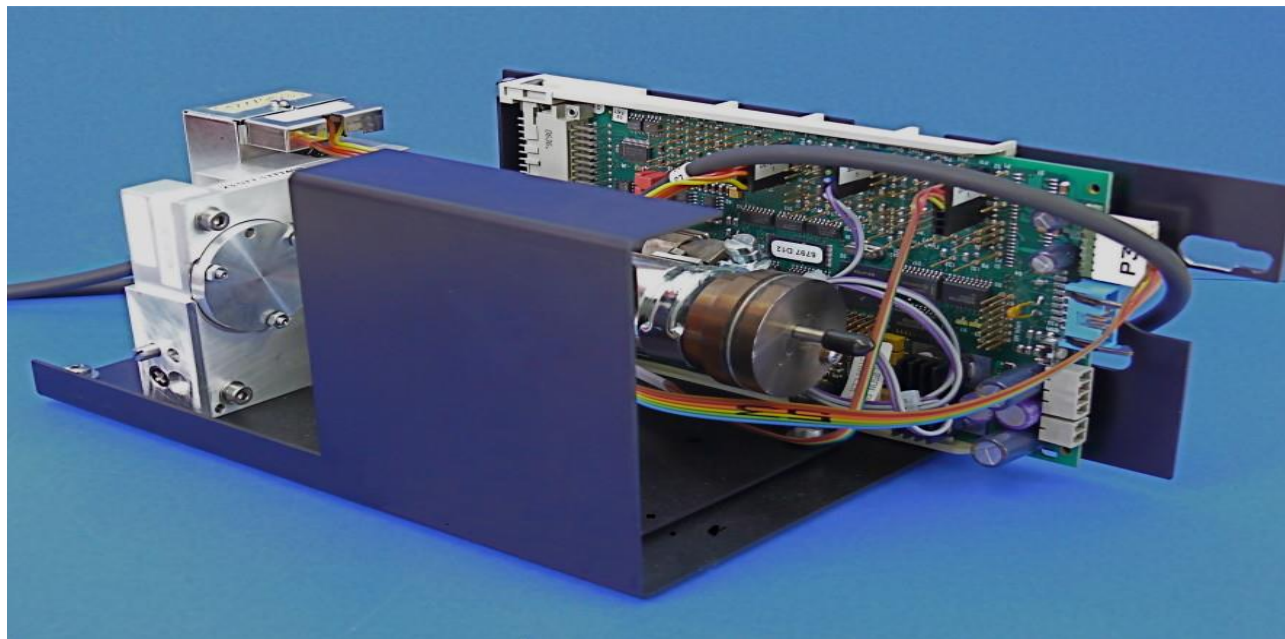
Ufullstendig nedbryting av partikler

Ikke egnet for prøver med høyt salt innhold

Ikke for hardt forurensede prøver

Ikke for faste stoffer

IR deteksjon



**New wide range IR
detector:
Low ppb to % levels**

Hva med TOC i faststoff og materialer eller prøver med mye partikler??

TOC Forbrenningsystemer kan håndtere slam, sediment og andre faste prøver

UV-Vis Persulfatsystemer fungerer ikke for fastep prøver eller prøver med mye fast materiale (partikler)

Sammenligning diverse vannprøver

Sample	TOC conc. <u>acquray</u> (ppm)	RSD <u>acquray</u> (%)	TOC conc. vario TOC cube (ppm)
Gründau River	4.40	3.03	4.56
Gründau Lake	4.39	1.42	4.87
Langenselbold River	13.65	1.33	15.53
Lake Kinzig	5.51	1.71	6.82
EAS Well	6.90	2.24	7.91
Aquarium	8.31	0.65	10.35
Fish pond	9.64	1.28	16.22

Faststoff moduler til TOC

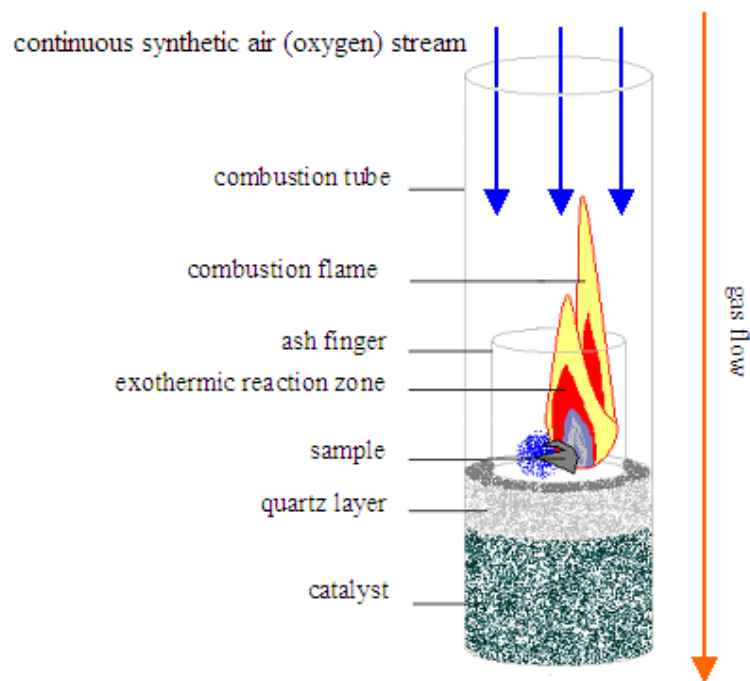


Faste prøver krever innpakking i kapsler eller system med digler/veieskip

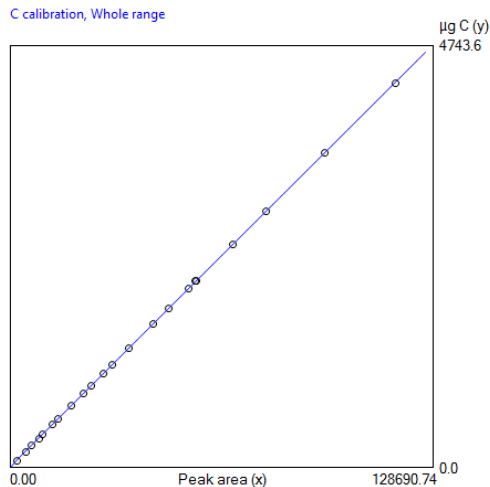
- Innpakking i tinkapsler vil øke temperaturen lokalt ved prøven til $\sim 1800^{\circ}\text{C}$!



Matriks uavhengig analyse



Svært stabil kalibrering over tid - dekker ett stort dynamisk måleområde



Longterm stability and reliability of the calibration

Stability of the calibration is in the range of several months up to years. The straightforward and robust basic concept make the ELEMENTAR analysers real working horses in the laboratory routine.

Faststoff TOC – Er inndeling i TIC og TOC bra nok?

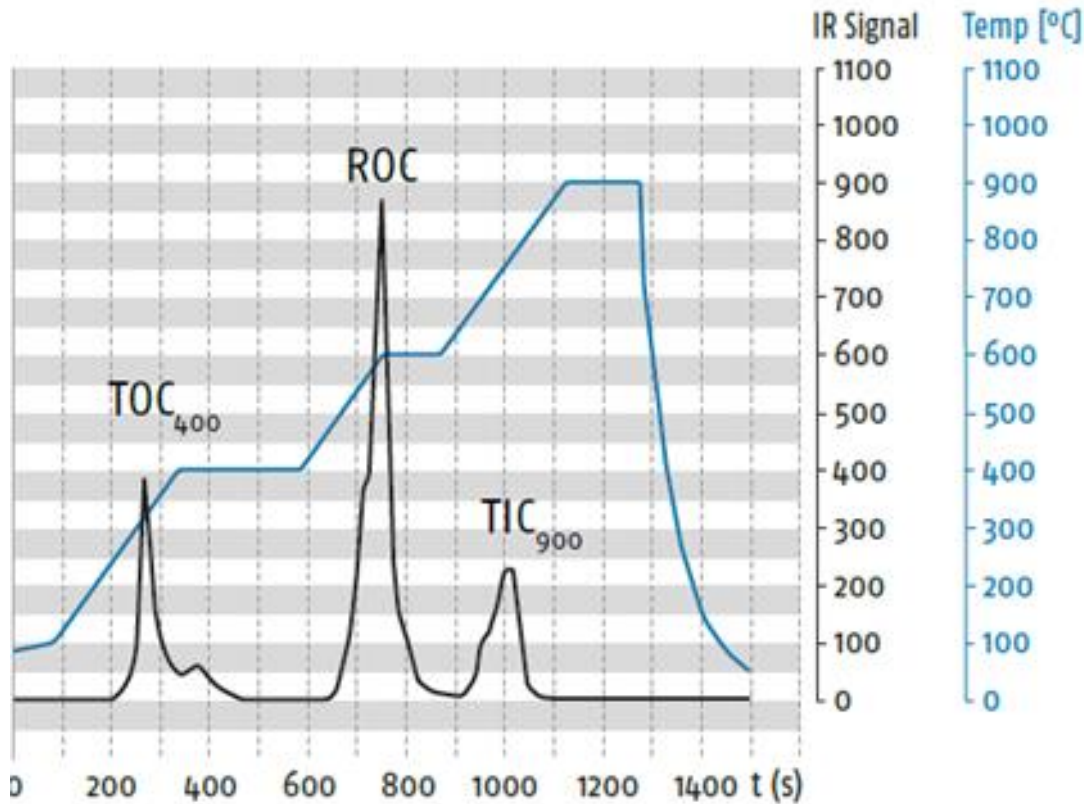
PARAMETER	DESCRIPTION
TOC ₄₀₀	total organic carbon which is released up to 400°C
ROC *	residual oxidizable carbon, determined between the signal minimum at 400°C and at 600°C in the case of dry combustion in a current of oxygen
TIC ₉₀₀	total inorganic carbon which is released up to 900°C
TOC	total organic carbon, sum of TOC ₄₀₀ and ROC
C	total carbon, sum of TOC ₄₀₀ , ROC and TIC ₉₀₀

Temperatur avhengig differensiering av karbon DIN 15936



- Kan erstatte den mer klassiske TOC/TIC differensieringen med en mer elegant, sikker and kostnadssparende temperature ramping metode
- Can også opereres etter den kalssiske metoden (DIN 15936)
- Måleområde 0.001 – 100 %
- Temperatur-avhengig differensiering av karbonet in Faste materialer (**TOC₄₀₀**, **ROC**, **TIC₉₀₀**) etter DIN 19539

soil TOC cube – separation of carbon fractions



3-step temperature ramp

Soil samples (Cambisol B Horizon, 150 mg each)

New parameters for the determination of carbon

TOC₄₀₀: **T**otal **O**rganic **C**arbon (released between 150 and 400° C in the presence of O₂)

ROC: **R**esidual **O**xidisable **C**arbon (elemental carbon, e.g., carbon black, soot, released between 400° C and 600° C in the presence of O₂)

TIC₉₀₀: **T**otal **I**norganic **C**arbon (released between 600 and 900° C in the presence of O₂)

Parameter	Start Temp. [° C]	Heating Rate [° C/min.]	Target Temp. [° C]	Hold time [s]
TOC ₄₀₀	150	70	400	120
ROC	400	70	600	100
TIC ₉₀₀	600	70	900	100

Significant cost savings for waste disposal on the horizon...

...when elemental carbon is substracted from TOC



SUBSTANCE	TOC ₄₀₀ [%]	ROC [%]	TIC ₉₀₀ [%]
FLUVISOL	3.63	0.25	0.041
ARENOSOL	1.65	0.087	0.008
SOIL WITH SLUDGE	2.06	0.12	0.033
EXCAVATED SOIL	0.23	0.15	0.42
COAL MINE TAILINGS	17.21	18.93	11.55
FOUNDRY SAND	1.21	1.93	1.27
WASTE INCINERATOR ASH	0.51	0.52	0.19
SLAG	0.024	0.098	0.16
CONTROL MIXTURE ACCORDING TO DIN 19539	2.14	1.73	2.08

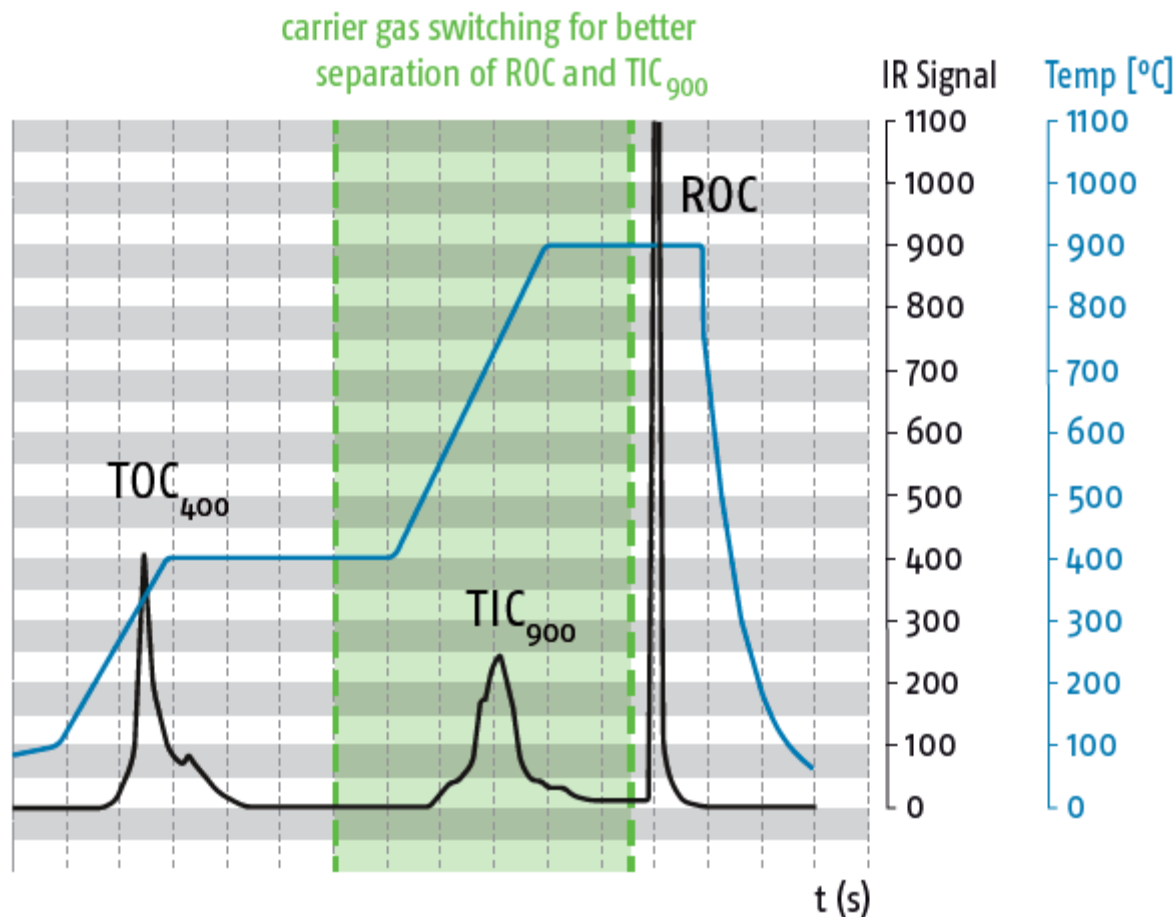
- Easy to decompose: Calcite (10% HCl, RT)



- Difficult to decompose: Magnesite, Dolomite, Siderite (10% HCl, 50° C). During heating also organic material can be decomposed to form volatile compounds.



Gass Switch gir bedre separasjon





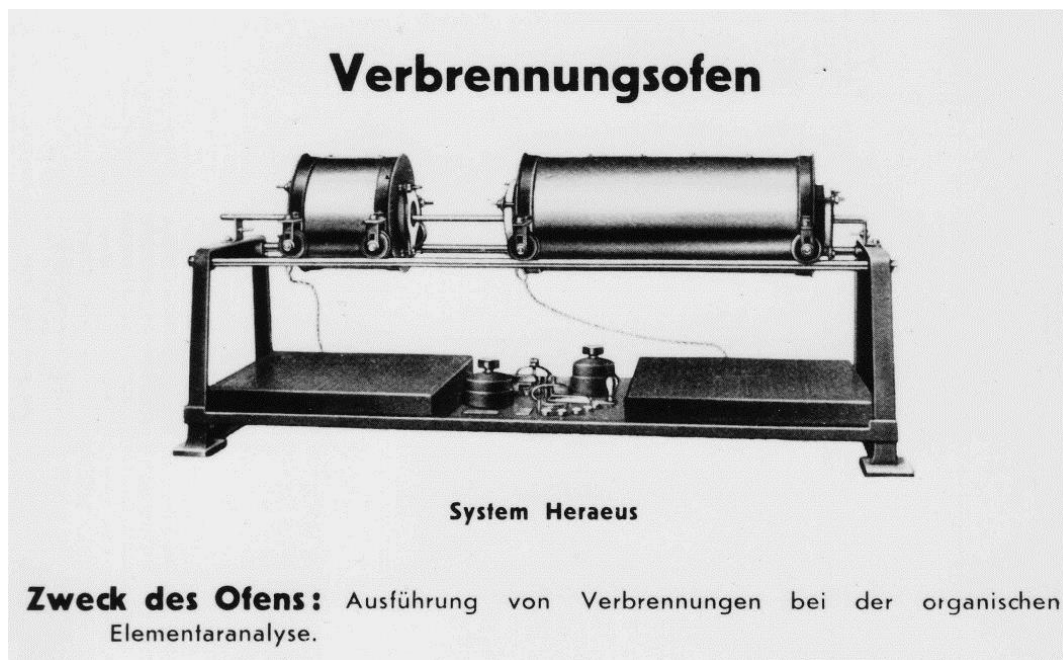
EXCELLENCE IN ELEMENTS

www.elementar.de

110 years tradition... Heraeus



Wilhelm Carl Heraeus



Elementar´s TOC product range



vario TOC select / cube

- high temperature combustion technique
- liquid samples
- solid samples
- TC, TOC, TIC, POC
- TN with additional detectors, EC, CLD, IR



acquray

- UV / persulfate oxidation
- liquid samples
- solid samples with additional solids module
- TC, TOC, TOC, TIC
- TN and TP with additional modules



Soli TOC cube

- high temperature combustion technique
- temperature ramp method
- solid samples
- TC, TOC, TIC, ROC
- TN with additional EC detector

2016 – Nye lokaler og Fabrikk i Langenselboldt nær Hanau - Tyskland



Elementar moves into new headquarters
in Langenselboldt near Frankfurt, Germany

Matriks samarbeid siden 2009



Good to know,
that we are a strong family.



As a family enterprise we stand for
highest reliability and personal commitment.

