

**Beperkte verspreiding**

(Contract 061494)

# **Bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem**

**Finaal rapport**

**C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez**

**Studie uitgevoerd in opdracht van  
LNE  
Afdeling Land en Bodembescherming,  
Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen**

**2006/MIM/R/075**

**Milieumetingen**

**Oktober 2006**

# INHOUDSTAFEL

<b>INHOUDSTAFEL</b> .....	<b>1</b>
<b>SAMENVATTING</b> .....	<b>2</b>
<b>OVERZICHT TABELLEN</b> .....	<b>4</b>
<b>OVERZICHT FIGUREN</b> .....	<b>4</b>
<b>OVERZICHT BIJLAGEN</b> .....	<b>4</b>
<b>1 INLEIDING</b> .....	<b>6</b>
<b>2 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN BODEM</b> .....	<b>8</b>
2.1 ALGEMEEN .....	8
2.2 NORM- EN REFERENTIEMETHODEN.....	11
<b>3 LITERATUUR</b> .....	<b>14</b>
<b>4 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK</b> .....	<b>18</b>
4.1 BESCHRIJVING TECHNIEKEN .....	18
4.2 BESCHRIJVING BODEMMONSTERS.....	20
4.3 RESULTATEN .....	21
<b>5 BESLUIT</b> .....	<b>30</b>
<b>6 REFERENTIES</b> .....	<b>32</b>

## SAMENVATTING

In mei 2006 werd in het kader van erkenning en derdelijnscontrole een interlaboratorium ringtest georganiseerd voor het pakket bodem, deeldomein Bodembescherming (eerste fase) in opdracht van de Vlaamse overheid, Departement LNE, Afdeling Land en Bodembescherming, Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen. Hiervoor werd een bodemmonster aangeboden voor de bepaling van het organische koolstofgehalte. In een schrijven werd aan de laboratoria meegedeeld dat de toe te passen methoden beschreven zijn in het Compendium: 'Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet' waarin 2 methoden zijn opgenomen:

1. ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. Het organische koolstofgehalte in de bodem wordt bepaald door oxidatie in een overmaat van een kaliumdichromaatoplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135 °C gedurende ½ uur.
2. ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). De indirecte methode is in het compendium beschreven waarbij enerzijds TC bij 1200°C bepaald wordt en anderzijds TIC bij kamertemperatuur door toevoegen van fosforzuur. De verschilberekening (TC-TIC) resulteert in het uiteindelijke TOC gehalte. Volgende opmerking is eveneens vermeld: Indien voor TC metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van katalysator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in mengverhouding 1/1 (eenzelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.

Gezien de hogere meetspreiding in de bekomen interlaboratoriumringtestresultaten is een bijkomend onderzoek naar de toegepaste methodiek gewenst. Bij navraag aan de laboratoria werden afwijkende methodieken t.o.v. de compendium methoden vastgesteld die invloed kunnen hebben op het uiteindelijke resultaat. De verschillen tussen de laboratoria voor wat betreft de dichromaatmethode zijn terug te brengen tot de manier van corrigeren voor de onvolledige oxidatie van het organische koolstof volgens de Walkley-Black procedure. Deze correctie kan worden uitgevoerd door de werkwijze te veranderen (verhitten tot 135°C, conform ISO 14235) of door een correctiefactor te hanteren. Bij voorgaande ringtesten werd deze meetspreiding echter niet geobserveerd. Om een beeld te krijgen hoe kritisch de toegepaste methode is, werd bijkomend vergelijkend onderzoek van de verschillende methoden op diverse bodemmonsters uitgevoerd. Hierbij werden de meeste methoden die door de laboratoria zijn toegepast mee opgenomen.

Voor de evaluatie van de bepalingsmethode voor het organische koolstofgehalte werden de analyses uitgevoerd enerzijds conform de beschikbare normen voor TOC (ISO 10694, EN 13137) en de dichromaatmethode (ISO 14235), en anderzijds met varianten op deze methoden. Tijdens deze studie werd geen specifieke aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Alle analyses werden uitgevoerd op monsters gedroogd bij 105°C. Deze werden vervolgens fijngemalen (kogelmolen) zoals beschreven in ISO 14235 en ISO 10694. Voor het uitvoeren van de analyses werd de genomen testportie steeds aangepast aan de verwachte TOC concentratie, conform ISO 14235 en ISO 10694/EN 13137.

Op basis van deze resultaten kunnen volgende bevindingen naar voren geschoven worden i.v.m. het organische koolstofgehalte in het ringtestmonster:

- Het organische koolstofgehalte van het ringtestmonster is afhankelijk van de toegepaste methode.
- Bij toepassing van de TOC analyse bij 1200°C en 900°C (al dan niet met katalysator) worden vergelijkbare resultaten bekomen.
- Bij de dichromaatmethoden wordt een grotere variatie vastgesteld in de (gecorrigeerde) resultaten tussen de verschillende uitvoeringswijzen (geen externe warmtetoevoer, 80°C, verhitten tot kookpunt, 135°C).

Volgende besluiten kunnen afgeleid worden uit de bijkomende resultaten van deze studie met betrekking tot de correctiewijze voor onvolledige rendementen van het organische koolstof bij de Walkley-Black procedure :

- In de standaard ISO 14235, waarbij gedurende 30 minuten verwarmd wordt bij 135°C, werd reeds aangegeven dat het OC-gehalte uitgevoerd volgens de beschreven procedure en vergeleken met de procedure zoals in ISO 10694 (elementaire analyse), aantoonde dat bij bodemonsters 95% van het aanwezige organische koolstofgehalte geoxideerd was. De resultaten in deze studie bevestigen deze oxidatie rendementen.
- Indien de dichromaatmethode wordt uitgevoerd bij lagere temperaturen of kortere reactietijd (i.e. W&B gedurende 30 minuten, verhitten tot kookpunt gedurende 0 minuten, 80°C gedurende 30 minuten) worden gemiddeld lagere resultaten bekomen (deze resultaten worden verder onderbouwd door de beschikbare literatuurgegevens). Indien de resultaten van de dichromaatmethoden gecorrigeerd worden met een welbepaalde factor, kunnen vergelijkbare resultaten bekomen worden met de TOC methode. Bij uitvoering van de Walkley en Black methode (dichromaatmethode zonder externe warmtetoevoer) wordt in de literatuur een factor 1.33 vooropgesteld, ervan uitgaande dat 75% van de aanwezige C in de bodem geoxideerd is (literatuur waarden tussen 60 – 86%). Bij uitvoering van de dichromaatmethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kooktemperatuur wordt in de methode een factor 1.3 vooropgesteld (77 % oxidatie efficiëntie). De gemiddelde verhouding tussen de TOC en de dichromaat methode vertoont een grotere variantie wanneer correctiefactoren worden toegepast dan wanneer conform ISO 14235 wordt gewerkt (inherent verbonden aan de spreiding op de correctiefactor zelf). Bij toepassing van correctiefactoren is het om deze reden belangrijk dat de dichromaatmethode onder gecontroleerde condities moet uitgevoerd worden zodat een juiste correctiefactor kan vastgelegd worden (relevant voor Vlaamse bodems). Gezien het gebruik van correctiefactoren momenteel niet is opgenomen in het compendium dienen hierover verdere afspraken gemaakt te worden indien men deze methode wenst op te nemen.

Samengevat worden volgende gemiddelde verhoudingen bekomen van de verschillende methoden t.o.v. TOC 1200°C (n=30):

	TOC 900°C	TOC 900°C +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dichromaat W&B, 30min	Dichromaat 80°C, 30min	Dichromaat kookpt, 0min	Dichromaat 135°C, 30min	HNO <sub>3</sub> TC 900°C
TOC 1200°C	0,93 ± 7%	0,97 ± 6%	Geen corr.factor 0,81 ± 13%	0,81 ± 14%	Geen corr.factor 0,87 ± 13%	0,93 ± 8%	0,80 ± 19%
TOC 1200°C			Corr.factor 1.33 1,08 ± 13%		Corr.factor 1.3 1,13 ± 13%		

## OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Gewichten per monster voor de droge en natte oxidatiemethode .....	19
Tabel 2: Bodemonster met bijhorende karakteristieken.....	20
Tabel 3: Overzicht resultaten organische koolstof voor de verschillende methoden, uitgedrukt in % Cds.....	22
Tabel 4: Overzicht resultaten organische koolstof (met correctiefactoren) voor de verschillende methoden, uitgedrukt in % Cds .....	23
Tabel 5: Gemiddelde resultaten TOC 900°C:TOC 1200°C.....	25
Tabel 6: Gemiddelde resultaten TOC 900°C en 900°C (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ):TOC 1200°C.....	25
Tabel 7: Gemiddelde resultaten dichromaatmethode (135°C) :TOC 1200°C.....	26
Tabel 8: Gemiddelde resultaten dichromaatmethode (diverse methoden) :TOC 1200°C.....	27
Tabel 9: : Gemiddelde resultaten van off-line HNO <sub>3</sub> behandeling-TOC 900°C:TOC 900°C	28
Tabel 10: Analyseresultaten ringtestmonster in %C ds .....	29

## OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Lineaire regressie van de resultaten bekomen na chemische oxidatie en na thermische destructie .....	14
--	----

## OVERZICHT BIJLAGEN

Bijlage 1: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): TOC 900°C t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 2: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): TOC 900°C (11 monsters) t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 3: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): TOC 900°C + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> katalysator (11 monsters) t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 4: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode 135°C t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 5: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode 135°C t.o.v. TOC 1200°C (onderzoek in 2000)	
Bijlage 6: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode (verhitten tot kooktemp.) t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 7: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode 80°C t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 8: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode (W&B) t.o.v. TOC 1200°C	
Bijlage 9: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): Dichromaatmethode 80°C t.o.v. dichromaatmethode W&B	

Bijlage 10: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode 80°C t.o.v. dichromaatmethode 135°C

Bijlage 11: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test): TC 900°C na off-  
line behandeling met HNO<sub>3</sub> t.o.v. TOC 900°C

# 1 INLEIDING

In mei 2006 werd in het kader van erkenning en derdelijnscontrole een interlaboratorium ringtest georganiseerd voor het pakket bodem, deeldomein Bodembescherming (eerste fase) in opdracht van de Vlaamse overheid, Departement LNE, Afdeling Land en Bodembescherming, Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen. Hiervoor werd een bodemmonster aangeboden voor de bepaling van het organische koolstofgehalte. In een schrijven werd aan de laboratoria meegedeeld dat de toe te passen methoden beschreven zijn in het Compendium: 'Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet' waarin 2 methoden zijn opgenomen:

3. ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. Het organische koolstofgehalte in de bodem wordt bepaald door oxidatie in een overmaat van een kaliumdichromaatoplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135 °C gedurende ½ uur.
4. ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). De indirecte methode is in het compendium beschreven waarbij enerzijds TC bij 1200°C bepaald wordt en anderzijds TIC bij kamertemperatuur door toevoegen van fosforzuur. De verschilberekening (TC-TIC) resulteert in het uiteindelijke TOC gehalte. Volgende opmerking is eveneens vermeld: Indien voor TC metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van katalysator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in mengverhouding 1/1 (eenzelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.

Gezien de hogere meetspreiding in de bekomen interlaboratoriumringtestresultaten is een bijkomend onderzoek naar de toegepaste methodiek gewenst. Bij navraag aan de laboratoria werden afwijkende methodieken t.o.v. compendium methoden vastgesteld die invloed kunnen hebben op het uiteindelijke resultaat. Bij voorgaande ringtesten werd deze meetspreiding echter niet geobserveerd. Om een beeld te krijgen hoe kritisch de toegepaste methode is, wordt bijkomend vergelijkend onderzoek van de verschillende methoden op diverse bodemmonsters vooropgesteld. Hierbij worden de meeste methoden die door de laboratoria zijn toegepast mee opgenomen.

## Beschrijving onderzoek

Op het aangeboden ringtestmonster alsook op 29 bijkomende bodemmonsters werden door VITO de verschillende methoden uitgetest. Bodemmonsters met diverse texturen werden geselecteerd om te evalueren of de toegepaste methodiek monsterspecifiek kan zijn. Oa. de bodemmonsters die zullen geëvalueerd worden in de ringtest manuele textuurbepaling van september 2006 werden hiervoor geselecteerd. Voor de resterende monsters werd de databank van VITO met beschikbare meetgegevens geraadpleegd en bodemmonsters met een geschikt koolstofgehalte en welke reeds voorbereid zijn (gedroogd en gemalen) werden weerhouden.

Volgende uit te testen methoden werden weerhouden:

- Dichromaatmethode conform Walkley&Black, zonder toevoeging van externe warmte
- Dichromaatmethode (verhitten tot kookpunt en onmiddellijk afkoelen)
- Dichromaatmethode bij 135°C gedurende ½ uur conform ISO 14235:1998

- TOC bepaling (conform ISO 10694 en EN13137) door verschilmeting waarbij TIC steeds wordt bepaald door toevoeging van fosforzuur en meting bij kamertemperatuur, en de TC bepaling op volgende wijze:
  - o TC bepaling 900°C (zonder katalysator)
  - o TC bepaling 1200°C (zonder katalysator)
- TOC wordt berekend uit verschil van TC en TIC meting.
- Off-line TIC verwijderen met HNO<sub>3</sub> en drogen bij 105°C, gevolgd door meting bij 900°C (zonder katalysator)
- Gloeiverlies bij 550°C

Tijdens deze studie werd geen specifieke aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Alle analyses werden uitgevoerd op monsters gedroogd bij 105°C. Deze werden vervolgens fijngemalen (kogelmolen) zoals beschreven in ISO 14235 en ISO 10694. De bekomen resultaten van de verschillende methoden werden met elkaar vergeleken. Op basis van deze resultaten, aangevuld met gegevens uit de literatuur, werden aanbevelingen en/of kritische opmerkingen geformuleerd op de verschillende methoden.



## 2 BEPALING VAN ORGANISCHE STOF/KOOLSTOF IN BODEM<sup>1</sup>

### 2.1 Algemeen

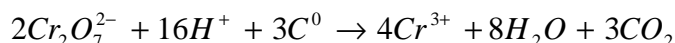
Organische stof en organische koolstof worden bepaald door oxidatieve destructie van de matrix waarbij vervolgens een grootheid wordt gemeten die een maat is voor het gehalte aan organische stof/koolstof. Bij de destructie wordt de aanwezige koolstof omgezet naar koolstofdioxide. De valentie van C verandert hierbij. Gemiddeld worden per koolstofatoom vier elektronen opgenomen door de geschikte oxidator.

Voor de oxidatieve stap onderscheiden we verschillende methoden. Er kan een onderscheid gemaakt worden tussen natte oxidatiemethoden en droge oxidatiemethoden. Bij de natte oxidatiemethode vindt de oxidatie plaats in waterig milieu. Een veel gebruikte oxidator is het dichromaat in zwavelzuur. Als meetmethode wordt veelal een spectrometrische meting van het gevormde  $Cr^{3+}$  toegepast, alsook een oxidatie-reductie titratie van de resterende overmaat dichromaat met  $Fe^{2+}$ .

Droge oxidatie wordt uitgevoerd door het monster te verhitten tot zeer hoge temperatuur, aan de lucht of in een zuurstofatmosfeer. Zuurstof dient in beide gevallen als oxidator. De bepaling van het gehalte aan organische stof gebeurt door meting van het massaverlies of door meting van de gevormde hoeveelheid  $CO_2$ .

#### 2.1.1 Natte oxidatiemethode

Alle natte oxidatiemethoden vinden plaats in sterk zuur milieu en onder invloed van een krachtige oxidator. Meestal wordt gebruik gemaakt van kaliumdichromaat in zwavelzuur. Door het mengsel te verhitten vindt oxidatie van het monster plaats. De reactie kan als volgt beschreven worden:



Schollenberger (1927) introduceerde de natte oxidatiemethode waarbij de organische koolstof werd bepaald door reactie van het monster met een mengsel van  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$ , en waarbij het mengsel werd verwarmd in een Pyrex reactiebuis boven een vlam tot een temperatuur van  $175^\circ C$  werd bereikt. Vervolgens werd de warmtebron verwijderd.<sup>2</sup> Verder onderzoek toonde aan dat de duur en de temperatuur van verwarming echter kritisch zijn en exact dienen bepaald te worden om juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen.

Niettegenstaande deze bevindingen, modificeerde Walkley & Black (1934) de dichromaatmethode door voor de warmte, benodigd voor het oxidatieproces, uit te gaan van de mengwarmte die vrijkomt bij menging van zwavelzuur en dichromaatoplossing. Algemeen wordt gerapporteerd dat deze methode resulteert in een lager percentage aan organische koolstof dan de methode met externe verhitting, en bovendien gepaard gaat met sterk uiteenlopende rendementen.

Verschillende onderzoekers (zie paragraaf 3) hebben testen uitgevoerd waarbij een oxidatie werd uitgevoerd bij verhoogde en gecontroleerde temperaturen. Onderzoek toonde aan dat in een zwavelzuur milieu en bij een overmaat aan dichromaat, een reactietemperatuur van  $130-150^\circ C$  gedurende 30 minuten volstaat voor volledige oxidatie.

In de ISO 14235:1998 normmethode (Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation) wordt de bepaling van het organische koolstofgehalte uitgevoerd door oxidatie van het monster in een zwavelzuur midden met een overmaat aan kaliumdichromaat bij een temperatuur van 135°C gedurende 30 minuten.

## **2.1.2 Droge oxidatiemethoden**

Droge oxidatie van organische stof vindt plaats door het monster te verhitten tot hoge temperatuur in de aanwezigheid van zuurstof. Door verbranding van de organische stof ontstaan onder andere water en koolstofdioxide. De bepaling van het gehalte organische stof gebeurt door meting van het massaverlies of door meting van de hoeveelheid gevormde koolstofdioxide.

### **2.1.2.1 Gloeiverliesmethode**

Bij deze methode wordt het monster uitgedroogd bij hoge temperatuur in de moffeloven. Het gewichtsverlies is een maat voor de hoeveelheid organische stof. Veelal wordt een temperatuur van 550°C gedurende 4 uur gehanteerd.

### **2.1.2.2 Elementaire analyse (thermische destructie)**

Bij deze methode wordt het monster bij een zeer hoge temperatuur onder zuurstofatmosfeer verbrand. Hierbij wordt de in het monster aanwezige koolstof omgezet naar CO<sub>2</sub>. De vrijgestelde gassen worden m.b.v. een gasstroom getransporteerd en gedetecteerd met infrarood spectrometrie op koolstofdioxide.

De verbrandingstemperatuur bij deze methode bedraagt minimaal 900°C. Hogere temperaturen worden aangeraden. Bij 900°C en hoger wordt echter het *totaal* gehalte aan koolstof gemeten omdat ook koolstofdioxide afkomstig van anorganische koolstof eveneens wordt gemeten. De correctie kan als volgt uitgevoerd worden:

- Het anorganische koolstofgehalte wordt afzonderlijk bepaald op een tweede deelmonster door aanzuren van het monster waarbij vervolgens de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren en het gevormde CO<sub>2</sub> gas wordt bepaald. Het organische koolstofgehalte wordt berekend uit het verschil van de totale koolstof en de anorganische koolstof.
- Het gehalte aan anorganische koolstof wordt voorafgaandelijk aan de bepaling van het organische koolstofgehalte verwijderd door het monster te behandelen met een niet-oxiderend zuur (fosforzuur of zoutzuur).

## **2.1.3 Analytische vergelijking dichromaat – TOC methode**

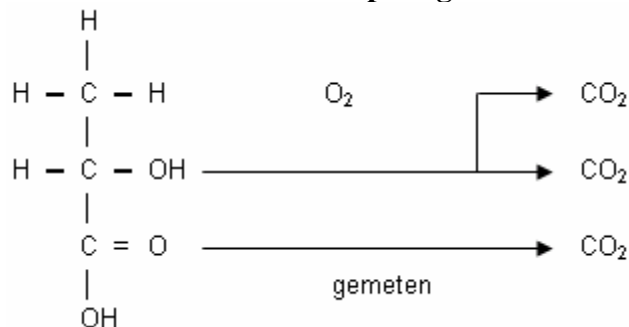
Beide bepalingsmethoden streven ernaar om een beeld te krijgen van de hoeveelheid organische koolstof aanwezig in de bodem. Het verschil in bepalingsmethode maakt dat er tussen de 2 methoden verschillen kunnen optreden en dit afhankelijk van de organische verbinding.

Het element koolstof kan verschillende oxidatietrappen aannemen, variërend van –IV bij methaan (CH<sub>4</sub>) tot +IV bij koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>). Hoe kleiner het aandeel van het zuurstofatoom in het molecuul is, hoe kleiner ook de oxidatietrap van koolstof zal zijn. Het

aandeel van het zuurstof atoom in de verbinding speelt een belangrijke rol in de grootte van de meetwaarde bij de dichromaatbepaling. Hoe meer zuurstof reeds in de verbinding aanwezig is, hoe lager het dichromaatverbruik zal zijn dat voor de volledige oxidatie van de verbinding nodig is. Indien verondersteld wordt dat de oxidatie van één koolstof atoom, afkomstig van het organische materiaal, 4 elektronen nodig heeft, d.w.z. dat de organische koolstof in bodems een gemiddelde oxidatietoestand van nul bezit, dan bestaat er een relatie tussen het gevormde  $\text{Cr}^{3+}$  en het gehalte aan organische koolstof berekend met TOC.

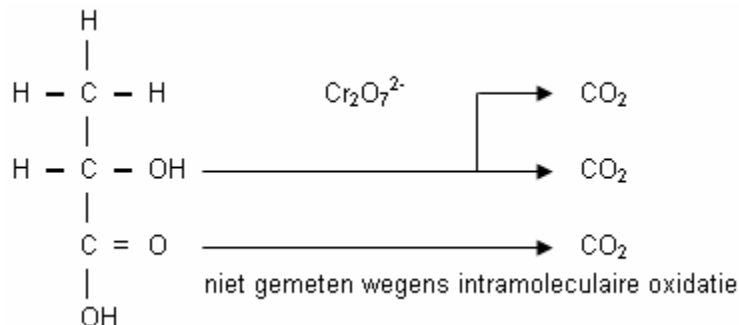
Om het onderscheid tussen de dichromaatmethode en de TOC methode duidelijk te maken, wordt de verbranding van melkzuur als voorbeeld getoond.

### TOC bepaling

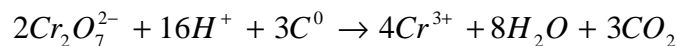


3C worden als 3  $\text{CO}_2$  gemeten, ook de C van de carboxylgroep

### Dichromaat methode



2  $\text{CO}_2$  worden gevormd door oxidatie met  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , dus slechts 2,7  $\text{Cr}^{3+}$  gevormd ipv 4  $\text{Cr}^{3+}$



Bij de TOC bepaling wordt selectief koolstof bepaald. Aangezien de koolstof van de carboxylgroep intramoleculair geoxideerd wordt, is er geen zuurstoftoevoer van buitenaf vereist. Toch wordt de vrijgezette  $\text{CO}_2$  door de TOC analysator als koolstof geregistreerd. Dit in tegenstelling tot de dichromaatmethode waar de oxideerbaarheid, i.e. de hoeveelheid verbruikte dichromaat of de hoeveelheid gevormde  $\text{Cr}^{3+}$  ionen, wordt gemeten. Bij deze bepaling worden de intramoleculaire geoxideerde atomen niet meegemeten. Het verbruik aan dichromaat wordt enkel voor 2 koolstofatomen bepaald i.p.v. 3.

Bij het uitvoeren van de dichromaatmethode wordt als standaard voor het opstellen van de ijklijn glucose gebruikt. Indien chemische verbindingen met een andere gemiddelde koolstof

oxidatiegraad voorkomen in de bodem, kan de meetwaarde bij de dichromaatbepaling afwijken van deze van de TOC bepaling. De TOC bepaling maakt immers een nauwkeurige bepaling van de organische koolstof mogelijk, terwijl de dichromaatmethode de oxidatiegraad weergeeft. In bodem kan gesteld worden dat de gemiddelde oxidatiegraad voor koolstof ongeveer nul is.

## 2.2 Norm- en referentiemethoden

### 2.2.1 Europese en internationale normen

Volgende normen voor de bepaling van organisch materiaal/koolstof in bodemmonsters zijn ter beschikking:

ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.<sup>3</sup>

Voor de bepaling van organische koolstof in bodem wordt de natte oxidatie met een mengsel van kaliumdichromaat oplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135°C beschreven. Het gehalte aan Cr<sup>3+</sup> ionen, welke een maat zijn voor het gehalte aan organische koolstof, wordt spectrofotometrisch bepaald.

ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).<sup>4</sup>

Koolstof wordt geoxideerd tot CO<sub>2</sub> doot het monster te verhitten tot minstens 900°C onder een zuurstofstroom. De vrijgekomen CO<sub>2</sub> kan op verschillende manieren gemeten worden i.e. met titrimetrie, gravimetrie, conductometrie, gaschromatografie of infrarood. Voor de bepaling van het organische koolstofgehalte wordt het monster ofwel voorafgaandelijk behandeld met een niet-oxiderend zuur om de anorganische koolstof te verwijderen, ofwel wordt een afzonderlijke bepaling van het gehalte aan anorganische koolstof uitgevoerd en vervolgens wordt het verschil berekend tussen totale en anorganische koolstof.

EN 13137:2001 Charaterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.<sup>5</sup>

Methode A (indirecte meting): Het totaal gehalte aan organische koolstof wordt bekomen uit het verschil van de resultaten van de totale koolstof (TC) meting en de totale anorganische koolstof (TIC) meting. TC wordt omgezet naar CO<sub>2</sub> door verbranding in een zuurstofatmosfeer. De vrijgekomen CO<sub>2</sub> wordt gemeten met infrarood, gravimetrie, coulormetrie, conductometrie, thermische geleidbaarheid, gaschromatografie, of een andere geschikte techniek. TIC wordt bepaald op een afzonderlijk deelmonster door toevoeging van zuur en waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren. De vrijgekomen CO<sub>2</sub> wordt vervolgens bepaald.

Methode B (directe meting): In deze procedure worden de carbonaten voorafgaandelijk aan de analyse verwijderd door toevoeging van zuur aan het monster. Bij de analyse zoals in methode A beschreven, wordt dan onmiddellijk het TOC gehalte gemeten.

prEN 15169:2005 Characterization of waste, sludge and sediments – Determination of loss of ignition.<sup>6</sup>

Voorgedroogde monsters bij 105°C worden in een oven verast bij 550°C. Het gehalte aan organische stof wordt berekend uit het gewichtsverschil vóór en na verassen.

### 2.2.2 Referentiemethoden

Gezien het Europese kader waarin de milieuwetgeving tot stand komt, is het de betrachting van het referentielaboratorium om de meetmethoden die opgenomen zijn in de verschillende compendia maximaal af te stemmen op Europese en Internationale aanvaarde procedures. Voor normen met betrekking tot de analyse van bodem zijn hierbij volgende twee technische commissies van belang :

- European Committee for standardisation – Technical committee 345 - characterisation of soils
- International organisation for Standardisation - Technical committee 190 – soil quality

Hierbij dient opgemerkt dat CEN TC 345 enkel als secretariaat fungeert en de ontwikkeling van normen voor bodemanalyse zich voorlopig enkel binnen ISO TC 190 afspeelt. De rol van CEN TC 345 is de bestaande ISO normen te adopteren indien een Europese nood voor standaarden met betrekking tot bodem wordt aangegeven. Bij een verordening van de Europese Raad zoals EC 1782/2003 is CEN TC 345 het eerste aanspreekpunt om in dit kader analytische procedures voor te stellen.

De huidige aanbevolen methoden in het BAB compendium voor de bepaling van het organische koolstofgehalte en de zuurtegraad zijn voornamelijk gebaseerd op volgende Europese en Internationale normen :

- ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- EN 13137:2001 Charaterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.
- ISO 10390:1994 Soil quality - Determination of pH

Deze bepalingsmethoden zijn aan revisie toe om volgende redenen :

- Voor de bepaling van het organische koolstofgehalte worden momenteel 2 methoden aanbevolen (zie paragraaf 1).  
De natte oxidatiemethode (ISO 14235) werd ontwikkeld begin jaren '90 onder leiding van Dr. V. Houba (Landbouw Universiteit Wageningen). Dr. A. Paetz, huidige voorzitter ISO TC 190 WG 3, geeft echter aan dat deze methode in een aantal Europese landen niet meer wordt gebruikt omwille van het gebruik van kaliumdichromaat. Dit reagens wordt zoveel mogelijk gebannen uit de milieu laboratoria omwille van de vereiste hoge veiligheidsvoorzorgen en de hoge kosten van verwijdering van deze oplossing. In de context van Europese regelgeving wordt de natte oxidatie methode om deze redenen niet meer aanbevolen en gaat de voorkeur eerder uit naar de droge oxidatie methode.
- De normen waarop de huidige BAB methoden zijn gebaseerd zijn ondertussen gereviseerd binnen de technische commissies. Deze normen moeten worden geëvalueerd en de wijzigingen mogelijks worden opgenomen binnen het BAB, het betreft :
  - ISO 10390:2005 Soil quality - Determination of pH

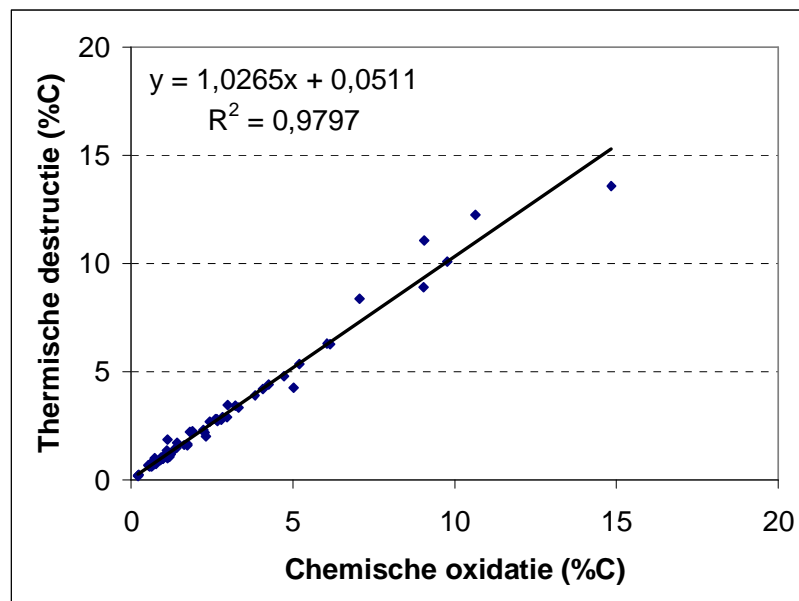
- ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)
- Teneinde een aantal horizontale en geharmoniseerde Europese standaarden te ontwikkelen op het gebied van slib, bodem en behandeld bio-afval werd in december 2002 het project HORIZONTAL opgestart (dit project wordt gefinancierd door de Europese Commissie onder het 6de kaderprogramma). In eerste instantie werden hierbij desk studies gemaakt waar de haalbaarheid van het ontwikkelen van een horizontale standaard voor verschillende parameters werd geëvalueerd. Op basis van deze desk studies en waar mogelijk werden vervolgens “horizontale” standaarden afgeleid en ter consultatie voorgelegd aan de Europese en nationale normalisatie instituten. Voor de bepaling van het organische koolstof gehalte en de zuurtegraad werden in dit kader “horizontale” standaarden ontwikkeld. In het najaar van 2006 is de validatie voorzien van deze standaarden waaraan een 80-tal Europese laboratoria zullen deelnemen. Deze standaarden en de resultaten van de validatiestudie dienen eveneens te worden geëvalueerd voor mogelijke opname binnen het BAB.

### 3 LITERATUUR

In een VITO studie, uitgevoerd in opdracht van OVAM, werd in 2000 een vergelijkend onderzoek uitgevoerd voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodems.<sup>7</sup> In dit onderzoek werden de resultaten bekomen met de dichromaatmethode of chemische destructie (conform ISO 14235), de thermische destructie (conform EN 13137) en het gloeiverlies (conform prEN 15169) met elkaar vergeleken. Een 60-tal bodemmonsters werden gedroogd bij 105°C en vervolgens gemalen om een zo homogeen mogelijk granulair poeder te bekomen. Elk staal werd geanalyseerd volgens de drie analysetechnieken. Een samenvatting van de resultaten wordt hieronder beschreven, een gedetailleerde rapportering van alle resultaten is weergegeven in bijlage 1. Bij de gloeiverliesmethode werd het organisch stof gehalte omgezet naar het organische koolstof gehalte, rekening houdend met de factor 1.72. Bij het berekenen van de regressie tussen de resultaten van de verschillende analysemethoden worden volgende data bekomen:

- Regressie chem. oxidatie/therm. oxidatie:  $y = 1.0265x + 0.0511$ ,  $R^2 = 0.9797$
- Regressie gloeiverlies/therm. oxidatie:  $y = 1.0171x - 0.4661$ ,  $R^2 = 0.7920$
- Regressie gloeiverlies/chem. oxidatie:  $y = 1.0496x - 0.4324$ ,  $R^2 = 0.7873$

Uit de resultaten kan afgeleid worden dat de resultaten van de chemische oxidatie- en de thermische destructiemethode statistisch niet significant verschillend zijn (zie Figuur 1). Beide methoden kunnen als gelijkwaardig beschouwd worden.



**Figuur 1: Lineaire regressie van de resultaten bekomen na chemische oxidatie en na thermische destructie**

Bij vergelijking van de data bekomen met de gloeiverliesmethode en de thermische destructie, respectievelijk de chemische oxidatie, is er een grote mate van variabiliteit tussen de resultaten waarneembaar ( $R^2 = 0.7920$ , respectievelijk  $0.7873$ ) en kan dus geen eenduidig verband worden vastgelegd. De gloeiverliesmethode werd bijgevolg niet weerhouden om ingezet te worden voor de bepaling van het gehalte organisch materiaal in bodems.

Uit deze studie kwamen eveneens volgende bevindingen naar voren:

- Indien voor TC-metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd, is toevoeging van katalysator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in mengverhouding 1/1 (een zelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.
- Bij het uitvoeren van een TIC meting dient er op gelet te worden dat bij toevoegen van H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> een volledige bevochtiging van het analysemonster optreedt.

In een studie van STOWA werd de bepaling van organische koolstof d.m.v. de dichromaatmethode en de thermische destructie, en de bepaling van organische stof d.m.v. de gloeiverliesmethode met elkaar vergeleken.<sup>8</sup> De voor- en nadelen van de verschillende methoden werden in kaart gebracht.

*Dichromaatmethode.* Om een volledige oxidatie te bekomen van het monster is het noodzakelijk dat een externe warmtebron wordt toegevoegd. Bij temperaturen van 130-150°C en een overmaat dichromaat in zwavelzuur midden volstaat een reactietijd van 30 minuten voor een volledige oxidatie. Bij een tijdsduur langer dan 45 minuten vindt bij deze temperatuur ontleding van dichromaat plaats, wat kan leiden tot foutieve resultaten. Sulfide en ijzer(II) worden eveneens door dichromaat geoxideerd waardoor een overschatting van het gehalte aan organische koolstof optreedt. Hogere mangaanoxiden in het monster treden in aanwezigheid van zuur zelf op als oxidator en veroorzaken een onderschatting. Elementair koolstof wordt door dichromaat gedeeltelijk geoxideerd.

De dichromaatmethode gebruikt zeer weinig monstermateriaal (max. 500 mg, afh. van het koolstofgehalte). Daardoor is het noodzakelijk de monsters voor de bepaling te drogen en te malen teneinde voldoende homogeen materiaal te verkrijgen.

*Gloeiverliesmethode.* Veel onderzoek is verricht naar de verbrandingstemperatuur in relatie tot het resultaat. Verbranding van organische stof begint voor makkelijk oxideerbare verbindingen bij ± 250°C. Een temperatuur van 550°C is nodig voor de verbranding van moeilijk oxideerbare verbindingen. Hogere temperaturen resulteren in de ontleding van anorganische verbindingen (carbonaten) wat leidt tot een vals positieve bijdrage aan het gehalte organische stof. De ontleding van carbonaten in bodemmonsters treedt op vanaf een temperatuur van 600°C en is volledig vanaf 900°C. Een andere storende factor is het verlies van structuurgebonden water bij hogere temperaturen (vanaf 400°C). Structuurgebonden water is sterk gebonden aan kleine deeltjes van de bodem. De binding vindt plaats door elektrostatische krachten tussen enerzijds de watermoleculen en anderzijds de deeltjes. Ook het gebonden kristalwater aan zgn. vrij ijzer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) stoort bij de gloeiverliesmethode. Bovendien kunnen bij monsters met een hoog zoutgehalte verdamping van zouten optreden wat leidt tot een overschatting van het organisch stofgehalte. Nog resterende mogelijke storingen zijn anorganische verbindingen die bij de hoge temperatuur worden geoxideerd en daardoor een vals positieve of negatieve bijdrage hebben, bv. elementair zwavel, sulfiden.

Een groot voordeel van de gloeiverliesmethode is de eenvoudige uitvoering en de mogelijkheid tot het inzetten van veel monstermateriaal waardoor de heterogeniteit van het monster minder invloed heeft op het resultaat. Vermalen van het monster is bijgevolg niet noodzakelijk.

*Elementaire analyse (thermische destructie).* Voor het uitvoeren van deze analyse is apparatuur voorhanden waarmee de bepaling correct kan uitgevoerd worden, maar die een investering vereist. Deze methode heeft het grote voordeel t.o.v. de andere methoden dat het meetresultaat alleen betrekking heeft op koolstof. Storingen van bv. structuurwater, andere oxideerbare verbindingen of chloride treden bij deze methode niet op. De verbrandingstemperatuur wordt zo hoog gekozen (> 900°C) dat alle aanwezige koolstof wordt geoxideerd, eventueel door het gebruik van geschikte katalysatoren (oxiden van ijzer,



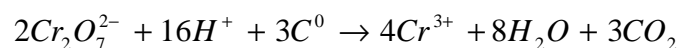
koper, vanadium). Het nadeel van deze methode is dat moet gecorrigeerd worden voor anorganische koolstof. Verder heeft deze methode, net als de dichromaat methode als nadeel dat slechts weinig monstermateriaal kan worden ingezet, waardoor hogere eisen worden gesteld aan de monstervoorbehandeling. Vermalen van het monster is bijgevolg noodzakelijk.

Gezien het feit dat de thermische destructiemethode (elementaire analyse) resulteert in de meest correcte resultaten, wordt deze methode in de literatuur steeds erkend als de referentiemethode voor de bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems. Diverse onderzoeken zijn beschreven die de verschillende dichromaatmethoden en de gloeiverliesmethode t.o.v. de thermische destructie methode vergelijken.

Nelson et al.<sup>2</sup> beschreef in detail de evolutie van de verschillende natte oxidatiemethoden, met de bijhorende resultaten en bevindingen. Een snelle bepalingsmethode werd op punt gesteld door Walkley&Black waarbij een oxidatie werd uitgevoerd met een mengsel van  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$  zonder toevoeging van externe warmte. Verschillende studies hebben aangetoond dat een onvolledige oxidatie kan optreden indien het reactiemengsel niet wordt verwarmd. Bij analyse van 20 bodemmonsters werd door Walkley&Black een rendement van 76% bekomen, waardoor een correctiefactor van 1.32 werd vooropgesteld om de niet teruggevonden organische C in rekening te brengen. Bijkomende studies toonden aan dat deze terugvindingsgraad geen constante factor is en sterk afhankelijk is van het type bodem. Gemiddelde terugvindingsgraden tussen 1.16 en 1.66 werden bekomen.

De dichromaatmethode is bovendien onderhevig aan interferenties van chloride,  $Fe^{2+}$  en mangaanoxide welke eveneens oxidatie-reductie reacties ondergaan. De aanwezigheid van significante hoeveelheden  $Fe^{2+}$  of  $Cl^-$  in bodems leidt tot een overschatting van de organische koolstof, terwijl de aanwezigheid van  $MnO_2$  zal leiden tot een negatieve fout en lagere meetwaarden voor de organische koolstof.

Bovendien veronderstellen alle dichromaatmethoden dat de organische koolstof in bodems een gemiddelde oxidatietoestand van nul en een equivalent gewicht van 3 g per equivalent bezitten wanneer het reageert met dichromaat zoals in onderstaande formule.



Soon et al.<sup>9</sup> vergeleek verschillende dichromaat oxidatiemethoden, de gloeiverliesmethode en de thermische destructiemethode voor de bepaling van organische koolstof in bodems. De getoetste methoden met hun belangrijkste kenmerken zijn:

- Walkley&Black: mengsel van  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$  (zonder opwarming)
- Aangepaste Tinsley methode: mengsel van  $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$  en  $H_3PO_4$ , 165°C gedurende 30 minuten.
- Aangepaste Mebius methode: mengsel van  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$ , 155°C gedurende 30 minuten.
- Spectrofotometrische methode: mengsel van  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$ , 135°C gedurende 30 minuten.
- Gloeiverlies: 375°C, overnacht
- Thermische destructie: C analyser, 1371°C, infrarood detectie

De thermische destructie methode werd steeds als referentiemethode gehanteerd. Voor de Walkley&Black methode dient een correctiefactor van 1.4 toegepast te worden, i.p.v. 1.32 zoals hierboven beschreven, om vergelijkbare resultaten te bekomen met de thermische destructie. De aangepaste Tinsley en Mebius methode resulteerde in rendementen van 95%

en 98%, respectievelijk, t.o.v. de thermische destructie. De spectrometrische methode toegepast na destructie bij 135°C gedurende 30 minuten resulteerde in een rendement van 100%. De gloeiverliesmethode resulteerde in onbetrouwbare resultaten, zelfs indien het kleigehalte in rekening werd gebracht.

Chacón et al.<sup>10</sup> bestudeerde de organische koolstof bepaling in zure bodems waarbij de oxidatie van Walkley&Black ( $OC_{WB}$ ) werd vergeleken met een thermische destructie uitgevoerd met een C analysator ( $OC_{DC}$ ). De thermische oxidatiemethode werd als referentiemethode aangenomen. Bodemonsters (184) komende van zandsteen enerzijds en van metamorf gesteente anderzijds werden gecollecteerd op 2 verschillende plaatsen in Venezuela. De textuur van de eerste groep varieerde tussen lemig zand en zandleem, terwijl deze van de tweede groep varieerde tussen klei-leem en leem. De efficiëntie van de Walkley &Black methode t.o.v. de thermische oxidatie van de uit zandsteen komende bodemonsters resulteerde in rendementen gaande van 94% tot 104%, deze van de uit metamorf gesteente bodemonsters varieerde tussen 89 en 101%. Deze oxidatie rendementen liggen hoog in vergelijking met de reeds gerapporteerde rendementen in de literatuur. De auteurs wijzen deze hoge rendementen toe aan het hoog zand gehalte in de monsters waardoor het organische materiaal niet is gestabiliseerd in organische-mineraal complexen, en daardoor gemakkelijk oxideerbaar is.

Schumacher<sup>11</sup> geeft in zijn publicatie een overzicht van de meest geschikte methoden voor de TOC bepaling in bodems en sedimenten. Als kwantitatieve methoden werd zowel de nat chemische methode als de elementaire analyse beschreven. De auteur geeft aan dat onvolledige oxidatie wordt bekomen bij de Walkley and Black methode met een gemiddelde terugvindingsgraad van 76%. Verwarming van het monster tot 155°C gedurende 30 minuten leidt tot een volledige oxidatie. Echter de temperatuur dient strikt opgevolgd te worden vermits de dichromaat oplossing afbreekt bij temperaturen boven 150°C. Als meest aanbevolen methode wordt de droge oxidatiemethode (i.e. elementaire analyse) naar voren geschoven, zowel voor het bekomen van een volledige oxidatie van de bodemonsters als ook voor de meest milieuvriendelijke techniek. Nadeel van deze methode is de initiële kostprijs voor de aankoop van de techniek.

Sleutel *et al.*<sup>12</sup> bestudeerde verschillende methoden waaronder de elementaire CNS analyser (referentiemethode) en de Walkley&Black methode (dichromaatmethode zonder externe warmtetoevoer) voor de bepaling van organische koolstof in bodemonsters (57), gecollecteerd in Vlaanderen. Om de relatie tussen de C-concentratie gemeten met de CNS analyser en de OC-concentratie van de W&B methode te bepalen, werden de W&B resultaten vermenigvuldigd met een factor 1.33 en het  $CaCO_3$ -gehalte werd hierbij opgeteld. Deze factor 1.33 is gebaseerd op OC-metingen die werden uitgevoerd op 325 Belgische bodemonsters, resulterend in een oxidatie efficiëntie van 75%. Met een intercept gelijk aan nul gesteld (intercept was niet significant), werd een goede lineaire regressie bekomen van  $C_{W\&B} = 1.013 C_{CNS}$ . Niettegenstaande werd aangegeven dat de efficiëntiegraad van de W&B methode een belangrijke parameter is in de OC bepaling en deze daardoor moet vastgelegd worden op regionale schaal.

## 4 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK

In dit onderzoek werden zowel testen uitgevoerd met de droge oxidatiemethode (TOC analyser) als met de natte oxidatiemethode (dichromaatmethode). Bij beide methoden werden een aantal varianten geëvalueerd. Alle analyses werden uitgevoerd op gedroogde (105°C) en fijn gemalen (met kogelmolen) monsters. De methoden die tijdens deze studie werden geëvalueerd zijn:

1. Droge oxidatiemethode (ISO 10695 en EN 13137):
  - a. Verbranding bij 1200°C + afzonderlijke TIC bepaling
  - b. Verbranding bij 900°C + afzonderlijke TIC bepaling
  - c. Verbranding bij 900°C met V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator + afzonderlijke TIC bepaling
  - d. Off-line monster behandelen met HNO<sub>3</sub>, verbranding bij 900°C
2. Natte oxidatiemethode
  - a. Dichromaatmethode (Walkley&Black)
  - b. Dichromaatmethode (verhitten tot kooktemperatuur en onmiddellijk afkoelen)
  - c. Dichromaatmethode (verwarmen tot 80°C gedurende 30 min)
  - d. Dichromaatmethode conform ISO 14235 (verwarmen bij 135°C gedurende 30 min)

### 4.1 Beschrijving technieken

#### 4.1.1 Droge oxidatiemethode (TOC analyser)

De TOC analyses werden uitgevoerd met een Ströhlein C5500 met ND-IR detectie.

Voor de analyse van het totaal koolstof (TC) gehalte werd  $\pm 0.03$  g afgewogen en verhit gedurende 4 minuten bij 1200°C of 900°C onder O<sub>2</sub>-atmosfeer (indien van toepassing werd V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator toegevoegd in 1:1 verhouding). De hoeveelheid afgewogen monster varieert in functie van het te verwachten koolstofgehalte, zoals aangegeven in ISO 10694. In Tabel 1 worden de gebruikte gewichten per monster weergegeven.

Het anorganische koolstof (TIC) gehalte werd bepaald op 0.1 à 0.5 g monster. Na toevoeging van 10 ml fosforzuur (fosforzuur:water 1:1) werd de anorganische koolstof verwijderd door 4 min te purgeren met O<sub>2</sub> op kamertemperatuur. De detectie werd voor beide analyses uitgevoerd met infrarood.

Het organische koolstof (TOC) gehalte werd berekend uit het verschil van TC en TIC.

Voor de off-line behandeling van het monster voor het verwijderen van de anorganische koolstof wordt in de normmethoden voorgeschreven dat gebruik dient gemaakt te worden van een niet-oxiderend zuur. Gezien tijdens de ringtest door een laboratorium gebruik werd gemaakt van HNO<sub>3</sub> (een oxiderend zuur) werd nagegaan of dit eveneens kan toegepast worden. Voor deze procedure werd aan  $\pm 0.03$ g monster 0.5 ml HNO<sub>3</sub> toegevoegd. Na reactie werd het monster gedroogd bij 105°C en vervolgens geanalyseerd met de TOC analyser bij 900°C.

#### 4.1.2 Natte oxidatiemethode (dichromaatmethode)

Natte oxidatiemethoden kunnen opgesplitst worden in 2 delen, nl. de monster extractie en de uiteindelijke kwantitatieve meting. De monster extractie omvat een behandeling van het monster met een dichromaatoplossing in een sterk geconcentreerd zwavelzuur milieu. De belangrijkste verschillen in de monster extractie zijn de temperatuur en de duur van de extractie, welke natuurlijk de volledigheid van het oxidatieproces bepalen. De kwantitatieve meting kan titrimetrisch of spectrofotometrisch worden uitgevoerd, welke in principe resulteren in vergelijkbare resultaten.

Om een optimale evaluatie van de verschillende dichromaatmethoden te kunnen uitvoeren, werd geopteerd om bij alle proeven dezelfde verhouding aan monster:dichromaatoplossing: zwavelzuur toe te passen, gevolgd door een spectrometrische analyse. Enkel de temperatuur en duur van de extractie van de verschillende proeven varieerde.

#### Procedure:

Aan  $\pm 0.5$  g monster werd 5 ml  $K_2Cr_2O_7$  0.27M en 7.5 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Conform ISO 14235 wordt in functie van de verwachte TOC concentratie de hoeveelheid afgewogen monster aangepast. In Tabel 1 worden de gebruikte gewichten per monster weergegeven.

Het monster werd vervolgens op 1 van de volgende methoden behandeld:

- 30 minuten op kamertemperatuur
- verhit tot kooktemperatuur, afkoelen tot kamertemperatuur
- verhit op een verwarmingsblok voorverwarmd bij 80°C, gedurende 30 minuten, afkoelen tot kamertemperatuur
- verhit op een verwarmingsblok voorverwarmd bij 135°C, oplossing 20 minuten laten opwarmen tot gewenste temperatuur, gedurende 30 minuten op deze temperatuur laten staan, afkoelen tot kamertemperatuur

Aan de afgekoelde oplossing werd 50 ml ultra puur water toegevoegd, verder afkoelen en filtreren over glasvezelfilter. Het filtraat aanlengen tot 100 ml.

De oplossingen werden spectrofotometrisch gemeten bij 585 nm. Voor de kalibratie werd een standaardreeks van glucose in een dichromaatoplossing aangemaakt. Deze oplossingen werden steeds voorafgaandelijk aan de analyse gedestruerd zoals de te analyseren monsters. Onafhankelijk van de kalibratie werd een glucose standard in een dichromaatoplossing aangemaakt en geanalyseerd als controle. Bij elke meetreeks werd een controle analyse alsook een blanco analyse meegenomen.

**Tabel 1: Gewichten per monster voor de droge en natte oxidatiemethode**

Staalnr.	Gewicht TOC analyse	Gewicht Dichromaat methode	Staalnr.	Gewicht TOC analyse	Gewicht Dichromaat methode
20052492	0,0276	0,4550	20062910	0,0463	0,4616
20062921	0,0558	0,4581	20052866	0,0410	0,4534
20053557	0,0351	0,4791	20062925	0,0245	0,4813
20062918	0,0516	0,4785	20062916	0,0447	0,4983
20053559	0,0414	0,4664	20062923	0,0411	0,4621
20062915	0,0536	0,4598	20053543	0,0433	0,4710
20052357	0,0424	0,4487	<b>20062462</b>	0,0138	0.40-0.49
20062920	0,0498	0,4713	20054036	0,0327	0,4649
20053541	0,0440	0,4492	20053547	0,0352	0,4870
20053555	0,0548	0,4618	20062914	0,0342	0,4808

Staalnr.	Gewicht TOC analyse	Gewicht Dichromaa t methode	Staalnr.	Gewicht TOC analyse	Gewicht Dichromaa t methode
20062924	0,0484	0,4711	20062917	0,0296	0,4690
20053218	0,0395	0,4569	20053544	0,0197	0,3997
20052872	0,0522	0,4702	20062913	0,0163	0,3976
20062912	0,0486	0,4842	20062919	0,0162	0,1987
20052342	0,0332	0,4694	20062922	0,0164	0,1997

Opmerking: Ringtestmonster = vet gemarkeerd

## 4.2 Beschrijving bodemmonsters

De bodemmonsters werden geselecteerd op basis van hun textuur (bepaald met de pipetmethode) alsook op basis van het TOC gehalte (bepaald met TOC analyser bij 1200°C). Een overzicht van de weerhouden bodemmonsters met de bijhorende karakteristieken wordt gegeven in Tabel 2. Alle OC analyses in dit onderzoek werden uitgevoerd op gedroogde en fijn gemalen bodemmonsters.

**Tabel 2: Bodemmonster met bijhorende karakteristieken**

Staalnr.	Zand %	Leem %	Klei %	Textuur	TC % ds	TIC % ds	TOC %ds
20052492	52	29	20	klei	3,93	3,72	0,21
20062921	59	4,1	37	klei	0,31	<0.01	0,31
20053557	63	26	11	zandlee m	1,33	0,73	0,60
20062918	1,4	80	18	leem	0,62	<0.01	0,62
20053559	99	0,5	0,2	zand	0,96	0,15	0,81
20062915	26	47	27	klei	1,27	0,44	0,83
20052357	9,2	57	34	klei	0,90	<0.01	0,90
20062920	14	48	38	klei	1,24	0,23	1,01
20053541	90	5,2	4,7	zand	1,58	0,5	1,08
20053555	87	8,5	4,4	zand	1,09	<0.01	1,09
20062924	10	49	40	klei	1,76	0,63	1,13
20053218	14	56	30	klei	1,39	<0.01	1,39
20052872	59	29	12	zandlee m	1,40	<0.01	1,40
20062912	55	37	7,9	zandlee m	1,48	<0.01	1,48
20052342	23	50	26	klei	1,53	<0.01	1,53
20062910	73	23	5,0	zand	1,56	<0.01	1,56
20052866	36	55	8,8	zandlee m	1,71	<0.01	1,71
20062925	55	36	8,8	zandlee m	1,91	0,02	1,89
20062916	63	28	8,6	zandlee m	1,90	<0.01	1,90
20062923	14	53	33	klei	2,08	0,05	2,03
20053543	83	12	5,6	zand	2,13	0,03	2,10
<b>20062462</b>	<b>90</b>	<b>5,9</b>	<b>3,9</b>	<b>zand</b>	<b>2,87</b>	<b>0,75</b>	<b>2,12</b>
20054036	15	75	10	leem	2,28	0,02	2,26
20053547	97	1,2	2,1	zand	2,90	0,47	2,43
20062914	53	35	13	zandlee m	2,78	0,11	2,66

Staalnr.	Zand %	Leem %	Klei %	Textuur	TC % ds	TIC % ds	TOC %ds
20062917	2,0	78	21	leem	2,78	<0.01	2,78
20053544	28	49	23	klei	4,52	0,71	3,81
20062913	51	30	19	klei	4,18	0,33	3,86
20062919	11	48	41	klei	4,61	<0.01	4,61
20062922	16	44	40	klei	5,98	0,01	5,97

Opmerking: Ringtestmonster = vet gemarkeerd

### 4.3 Resultaten

Een overzicht van alle resultaten voor de diverse methoden is weergegeven in Tabel 3. In Tabel 4 is een samenvatting gegeven van de organische koolstof resultaten zowel van de TOC analyses als van de dichromaat methoden gebruikmakend van correctiefactoren. Bij de Walkley&Black dichromaatmethode werd een factor van 1.33 in rekening gebracht, ervan uitgaande dat 75% van de aanwezige C in de bodem geoxideerd is (factor gebaseerd op literatuurgegevens). Bij de dichromaatmethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kooktemperatuur, wordt een factor van 1.3 gebruikt (77% oxidatie efficiëntie), zoals beschreven werd in de gevolgde methode.

Om te vergelijken of de gehalten van de diverse methoden gelijk zijn of significant verschillen van elkaar werden gepaarde T-testen uitgevoerd (95% betrouwbaarheidsinterval, 2-zijdig) volgens ISO/TS 16489:2006<sup>13</sup>.

In bijlage 1 t.e.m. 11 zijn de volledige resultaten van de gepaarde T-test (method x t.o.v. methode y) weergegeven. Volgende methoden werden met elkaar getoetst:

1. TOC 900°C t.o.v. TOC 1200°C
2. TOC 900°C (11 monsters) t.o.v. TOC 1200°C
3. TOC 900°C met V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator (11 monsters) t.o.v. 1200°C
4. Dichromaatmethode 135°C t.o.v. TOC 1200°C
5. Dichromaatmethode 135°C t.o.v. TOC 1200°C (resultaten van analyses uitgevoerd in 2000)
6. Dichromaatmethode (verhitten tot kooktemperatuur) t.o.v. TOC 1200°C
7. Dichromaatmethode 80°C t.o.v. TOC 1200°C
8. Dichromaatmethode (Walkley&Black) t.o.v. TOC 1200°C
9. Dichromaatmethode 80°C t.o.v. dichromaatmethode (Walkley&Black)
10. Dichromaatmethode 80°C t.o.v. dichromaatmethode 135°C
11. TC 900°C na off-line behandeling met HNO<sub>3</sub> t.o.v. TOC 900°C

Aanvullend werd voor elk monster de verhouding (=Factor) berekend tussen de resultaten van methode x en deze van methode y. Hieruit kan afgeleid worden in welke mate de resultaten van methode x en deze van methode y van elkaar verschillen. Bij een factor 1 resulteren beide methoden in gelijkwaardige resultaten. Deze factoren werden onderworpen aan een Grubbs uitschieterstest. Uitschieters werden verwijderd en kritisch bekeken om de mogelijke reden van de afwijking te traceren. De gepaarde T-test werd uitgevoerd na verwijdering van de uitschieters. Bijkomend werden de gemiddelde waarden (zonder de uitschieters) berekend voor zowel de resultaten van methode x, methode y en de berekende factoren, alsook de % relatieve spreiding (RSD) van de factoren.

Tabel 3: Overzicht resultaten organische koolstof voor de verschillende methoden, uitgedrukt in % Cds

Staalnr.	TIC	TC 900°C	TOC 900°C	TC 900°C+ka t	TOC 900°C+ka t	TC 1200°C	TOC 1200°C	Dichrom . 80°C	Dichrom . 135°C	Dichrom . W&B	Dichrom. tot kookpt	HNO <sub>3</sub> TC 900°C	gloeiverlie s %
20052492	3,72	3,79	0,07	3,94	0,22	3,93	0,21	1,09	1,08	1,05	1,16	0,29	4,17
20062921	<0.01	0,33	0,33			0,31	0,31	0,26	0,30	0,22	0,29		3,78
20053557	0,73	1,20	0,47	1,28	0,55	1,33	0,60	0,41	0,50	0,34	0,52	0,54	3,51
20062918	<0.01	0,55	0,55	0,57	0,57	0,62	0,62	0,53	0,60	0,47	0,53		4,27
20053559	0,15	0,84	0,69	0,96	0,81	0,96	0,81	0,73	0,88	0,76	0,94		1,95
20062915	0,44	1,25	0,81			1,27	0,83	0,53	0,64	0,50	0,57	0,54	5,14
20052357	<0.01	0,86	0,86			0,90	0,90	1,13	1,16	0,96	1,22		5,30
20062920	0,23	1,15	0,92	1,18	0,95	1,24	1,01	0,62	0,94	0,68	0,77		6,75
20053541	0,50	1,51	1,01			1,58	1,08	0,97	1,07	0,93	1,06	0,81	3,12
20053555	<0.01	1,04	1,04			1,09	1,09	0,92	1,14	0,93	1,10		2,80
20062924	0,63	1,55	0,92	1,69	1,06	1,76	1,13	0,79	1,02	0,78	0,80	0,81	7,65
20053218	<0.01	1,37	1,37			1,39	1,39	1,27	1,17	1,08	1,26		7,73
20052872	<0.01	1,28	1,28			1,40	1,40	1,20	1,34	1,10	1,30		4,00
20062912	<0.01	1,38	1,38			1,48	1,48	0,90	1,43	0,93	1,06		3,84
20052342	<0.01	1,53	1,53			1,53	1,53	1,43	1,39	1,26	1,45		7,27
20062910	<0.01	1,44	1,44			1,56	1,56	1,05	1,25	1,26	1,33		3,85
20052866	<0.01	1,39	1,39	1,69	1,69	1,71	1,71	1,63	1,67	1,46	1,50		4,34
20062925	0,02	1,65	1,63	2,12	2,10	1,91	1,89	1,74	1,81	1,65	1,69		5,14
20062916	<0.01	1,87	1,87			1,90	1,90	1,77	1,96	1,72	1,70		4,85
20062923	0,05	1,90	1,85			2,08	2,03	1,49	1,95	1,65	1,83		8,52
20053543	0,03	2,06	2,04			2,13	2,10	1,85	1,94	1,72	1,75		4,79
<b>20062462</b>	<b>0,75</b>	<b>2,78</b>	<b>2,03</b>	<b>2,85</b>	<b>2,10</b>	<b>2,87</b>	<b>2,12</b>	<b>1,43</b>	<b>1,67</b>	<b>0,93</b>	<b>1,26</b>	<b>1,68</b>	4,14
20054036	0,02	2,14	2,12			2,28	2,26	2,14	2,13	1,96	1,97		6,85
20053547	0,47	2,53	2,07	2,84	2,37	2,90	2,43	2,20	2,13	2,14	2,16	1,89	5,66
20062914	0,11	2,76	2,65			2,78	2,66	1,79	2,72	2,29	2,34		6,92
20062917	<0.01	2,81	2,81			2,78	2,78	2,08	2,75	2,33	2,56		8,38
20053544	0,71	4,06	3,34	4,35	3,63	4,52	3,81	3,05	3,27	2,88	2,94	2,63	10,09
20062913	0,33	3,83	3,50			4,18	3,86	3,36	3,43	3,33	3,42	2,78	9,57
20062919	<0.01	4,46	4,46			4,61	4,61	3,85	4,23	4,10	4,34		13,29

20062922	0,01	5,31	5,30	5,64	5,63	5,98	5,97	5,20	5,46	5,17	5,55		15,95
----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	--	-------

**Tabel 4: Overzicht resultaten organische koolstof (met correctiefactoren) voor de verschillende methoden, uitgedrukt in % Cds**

Staalnr.	TOC 900°C	TOC 900°C+kat	TOC 1200°C	Dichrom. 135°C	Dichrom. W&B x corr.fact 1.33	Dichrom. tot kookpt x corr.fact 1.3
20052492	0,07	0,22	0,21	1,08	1,40	1,51
20062921	0,33		0,31	0,30	0,29	0,38
20053557	0,47	0,55	0,60	0,50	0,45	0,68
20062918	0,55	0,57	0,62	0,60	0,63	0,69
20053559	0,69	0,81	0,81	0,88	1,01	1,22
20062915	0,81		0,83	0,64	0,67	0,74
20052357	0,86		0,90	1,16	1,28	1,59
20062920	0,92	0,95	1,01	0,94	0,90	1,00
20053541	1,01		1,08	1,07	1,24	1,38
20053555	1,04		1,09	1,14	1,24	1,43
20062924	0,92	1,06	1,13	1,02	1,04	1,04
20053218	1,37		1,39	1,17	1,44	1,64
20052872	1,28		1,40	1,34	1,46	1,69
20062912	1,38		1,48	1,43	1,24	1,38
20052342	1,53		1,53	1,39	1,68	1,89
20062910	1,44		1,56	1,25	1,68	1,73
20052866	1,39	1,69	1,71	1,67	1,94	1,95
20062925	1,63	2,10	1,89	1,81	2,19	2,20
20062916	1,87		1,90	1,96	2,29	2,21
20062923	1,85		2,03	1,95	2,19	2,38
20053543	2,04		2,10	1,94	2,29	2,28
<b>20062462</b>	<b>2,03</b>	<b>2,10</b>	<b>2,12</b>	<b>1,67</b>	<b>1,24</b>	<b>1,64</b>
20054036	2,12		2,26	2,13	2,61	2,56
20053547	2,07	2,37	2,43	2,13	2,85	2,81
20062914	2,65		2,66	2,72	3,05	3,04
20062917	2,81		2,78	2,75	3,10	3,33
20053544	3,34	3,63	3,81	3,27	3,83	3,82
20062913	3,50		3,86	3,43	4,43	4,45



20062919	4,46		4,61	4,23	5,45	5,64
20062922	5,30	5,63	5,97	5,46	6,88	7,22

### **Bespreking TOC 900°C t.o.v. TOC 1200°C**

Het organische koolstofgehalte werd berekend uit het verschil van totale koolstof en totale anorganische koolstof. Bij beide methoden (900 en 1200°C) werd geen katalysator toegevoegd aan de meting. De uitschiertest van de factoren (verhouding tussen de analyseresultaten van beide methoden) geeft aan dat het resultaat van het eerste monster een uitschieter is. Deze uitschieter is mogelijk toe te schrijven aan het feit dat het TOC gehalte zeer laag ligt t.o.v. het TIC gehalte, wat resulteert in fouten bij de verschilberekening (TC is ongeveer gelijk aan TIC). In EN 13137 wordt immers aangegeven dat onbetrouwbare TOC resultaten worden bekomen als de verhouding TIC:TOC zeer hoog is ( $\geq 10$ ), zoals hier van toepassing. De uitschieter werd bijgevolg verwijderd uit de dataset.

In Tabel 5 worden de gemiddelde waarden weergegeven van de 29 resultaten voor beide methoden, alsook hun gemiddelde onderlinge verhouding (= factor) met spreiding. De gepaarde T-test toont significante verschillen tussen de resultaten van de TOC bepaling bij 900°C en deze bij 1200°C (Bijlage 1). Echter de onderlinge factor bedraagt 0.93 met een spreiding van 7%, wat toch duidt op een zekere mate van overeenkomst.

**Tabel 5: Gemiddelde resultaten TOC 900°C:TOC 1200°C**

N=29	TOC 1200°C	TOC 900°C	Factor
gemidd.	1,93	1,78	0.93
% RSD			7%

Een aantal monsters waarvan de afwijking tussen de resultaten van 900°C en 1200°C meer dan 10% van elkaar verschillen, werden nogmaals bij 900°C geanalyseerd maar ditmaal met toevoeging van V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator in een verhouding 1:1. In Tabel 6 worden de gemiddelde waarden weergegeven van de 11 resultaten voor TOC 900°C, al dan niet met katalysator, t.o.v. TOC 1200°C, alsook hun gemiddelde onderlinge verhouding (= factor) met spreiding. Indien geen katalysator werd toegevoegd resulteert de gepaarde T-test in significante verschillen (Bijlage 2), bovendien wordt een factor van slechts 0.86 bekomen. Bij toevoeging van V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator verhoogt het TOC gehalte systematisch waardoor de gepaarde T-test resulteert in niet significante verschillen (Bijlage 3), en de verhouding tussen beide methoden (Factor) verhoogt naar 0.97. Dit duidt aan dat het noodzakelijk is om katalysator toe te voegen bij de TC meting van 900°C om maximale rendementen te bekomen.

**Tabel 6: Gemiddelde resultaten TOC 900°C en 900°C (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):TOC 1200°C**

N=11	TOC 1200°C	TOC 900°C	Factor
gemidd.	2,01	1,75	0.86
% RSD			6%

N=11	TOC 1200°C	TOC 900°C+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Factor
gemidd.	2,01	1,95	0.97
% RSD			6%

Uit deze resultaten kunnen we afleiden dat het aangewezen is om bij de TC metingen van 900°C V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als katalysator toe te voegen om vergelijkbare resultaten te bekomen met TC metingen bij 1200°C.

De TOC analyses werden steeds uitgevoerd op de gedroogde en fijn gemalen monsters. Gezien slechts weinig monster wordt gebruikt voor de analyse, is dit aanbevolen en ook

opgenomen in de Europese en Internationale normeringen. In het VITO laboratorium resulteren herhaalbaarheidsmetingen op gedroogde voorbehandelde monsters in relatieve standaarddeviaties van 1.5%. Indien duplo analyses worden uitgevoerd op het originele natte monsters op minstens 5 verschillende monsters, waarbij dus de monstervoorbehandeling (drogen en fijnmalen) mee in rekening wordt gebracht, bedraagt de meetspreiding onder reproduceerbaarheidscondities 7%.

**Bespreking dichromaatmethoden (diverse methoden) t.o.v. TOC 1200°C**

De dichromaatmethoden werden uitgevoerd volgens ISO 14235, met een aantal variaties wat betreft de extractiemethode. De factoren, berekend uit de verhouding van de resultaten van de dichromaatmethode (diverse methoden afzonderlijk) t.o.v. deze van de TOC 1200°C, werden onderworpen aan een Grubbs uitschietertest. Vervolgens werden de uitschieters verwijderd uit de dataset voor de verdere statistische evaluatie.

Aanvullend worden reeds beschikbare vergelijkende gegevens van 62 bodemmonsters toegevoegd aan dit onderzoeksrapport. Deze monsters werden geanalyseerd met zowel de dichromaatmethode bij 135°C (ISO 14235) als de TOC bij 1200°C (EN 13137 en ISO 10694).

In Tabel 7 worden de gemiddelde waarden weergegeven van de resultaten voor de verschillende methoden, alsook hun gemiddelde onderlinge verhouding (= factor) met spreiding.

De gepaarde T-test van de vergelijkende resultaten van de dichromaatmethode bij 135°C en de TOC bij 1200°C resulteert in significante verschillen, zowel voor de 28 bodemmonsters nu geanalyseerd (Bijlage 4) als voor de 62 vroeger geanalyseerde bodemmonsters (Bijlage 5). Echter bij evaluatie van de factor van de dichromaatmethode bij 135°C methode t.o.v. de TOC bij 1200°C methode wordt een factor van  $0.93 \pm 8\%$  en  $0.96 \pm 11\%$  bekomen, wat duidt op een grote mate van overeenkomst. Dit kan toegeschreven worden aan het feit dat de gepaarde T-test zeer gevoelig is voor systematische afwijkingen. Zelfs bij zeer kleine systematische afwijkingen (die analytisch wel aanvaardbaar kunnen zijn) zal het resultaat meestal negatief zijn. In de standaard ISO 14235 werd reeds aangegeven dat het OC-gehalte uitgevoerd volgens de beschreven procedure en vergeleken met de procedure zoals in ISO 10694 (elementaire analyse), aantoonde dat bij bodemmonsters 95% van het aanwezige organische koolstofgehalte geoxideerd was. Bovendien wordt bij deze analyses aangenomen dat de oxidatiegraad van koolstof nul is. In bodem kan inderdaad gesteld worden dat de gemiddelde oxidatiegraad ongeveer nul is, echter voor individuele bodemmonsters kan dit verschillen. De resultaten in deze studie bevestigen het rendement van 95%.

**Tabel 7: Gemiddelde resultaten dichromaatmethode (135°C) :TOC 1200°C**

N=28	TOC 1200°C	Dichromaat 135°C	Factor
gemidd.	1,96	1,81	0,93
% RSD			8%

Resultaten onderzoek 2000

N=62	TOC 1200°C	Dichromaat 135°C	Factor
gemidd.	2,87	2,74	0,96
% RSD			11%

Bij toetsing (gepaarde T-test) van de resultaten van de andere dichromaatmethoden met de TOC 1200°C methode worden steeds significante verschillen waargenomen (Bijlage 6-8).

Bovendien constateren we hier ook een lagere factor. Bij de dichromaاتمethode waarbij verhit wordt tot het kookpunt t.o.v. TOC 1200°C bedraagt deze factor  $0.87 \pm 13\%$ , bij de dichromaاتمethode 80°C t.o.v. TOC 1200°C bedraagt deze  $0.81 \pm 14\%$  en bij de W&B dichromaاتمethode t.o.v. TOC 1200°C bedraagt deze eveneens  $0.81 \pm 13\%$  (zie Tabel 8).

Het uitvoeren van de W&B dichromaاتمethode of de dichromaاتمethode bij 80°C resulteert in niet significant verschillende resultaten (Bijlage 9). De mengwarmte die vrijkomt bij menging van zwavelzuur en dichromaatoplossing bij de W&B dichromaاتمethode is vermoedelijk even intens als deze bij een destructie bij 80°C. Bij de analyse van deze bodemmonsters (steekproef) wordt gemiddeld een factor van 0.81 bekomen.

In de publicatie van Sleutel *et al.*<sup>12</sup> wordt beschreven dat de dichromaاتمethode (Walkley&Black) resulteert in een rendement van 75% (of een correctiefactor van 1.33) t.o.v. de TOC methode, bepaald op basis van OC metingen op 325 Belgische bodems. Indien de resultaten van de 30 bodemmonsters van de W&B dichromaاتمethode gecorrigeerd worden met deze correctiefactor van 1.33, resulteert de verhouding van de resultaten van de W&B dichromaاتمethode t.o.v. de TOC methode in een factor van  $1.08 \pm 13\%$ .

Bij verhoging van de temperatuur bij de dichromaاتمethode treedt er bij de analyseresultaten steeds een grotere mate van overeenkomst op met deze van de TOC analyse. Bij de dichromaاتمethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kookpunt, wordt op dat moment een temperatuur gemeten rond de 150°C, wat dus de hogere factor verklaart t.o.v. de dichromaاتمethode bij 80°C (Factor 0.87 t.o.v. 0.81). Indien deze methode wordt toegepast, wordt door het betrokken laboratoria een correctiefactor van 1.3 in rekening gebracht, ervan uitgaande dat gemiddeld slechts 77% van de koolstof in de bodem oxidatie ondergaat.

**Tabel 8: Gemiddelde resultaten dichromaاتمethode (diverse methoden) :TOC 1200°C**

N=28	TOC 1200°C	Dichromaat tot kookt°	Factor	Gecorr. Factor (x1.3)
gemidd.	1,96	1,71	0,87	1,13
% RSD			13%	13%
N=28	TOC 1200°C	Dichromaat 80°C	Factor	Gecorr. Factor (x1.33)
gemidd.	1,96	1,61	0,81	1,08
% RSD			14%	14%
N=28	TOC 1200°C	Dichromaat (W&B)	Factor	Gecorr. Factor (x1.33)
gemidd.	1,96	1,59	0,81	1,08
% RSD			13%	13%

Op basis van deze 30 resultaten (steekproef) kunnen volgende bevindingen genoteerd worden:

- Meetspreidingen voor de verschillende dichromaاتمethoden zijn vergelijkbaar, proefondervindelijk is echter vastgesteld dat de dichromaاتمethode waarbij verhit wordt tot kooktemperatuur het moeilijkst controleerbaar is en bovendien gemakkelijk onderhevig is aan spatten wat leidt tot verliezen.
- Bij uitvoering van de W&B dichromaاتمethode (W&B) of bij 80°C en toepassing van een correctiefactor van 1.33 (wat neerkomt op 75% oxidatie efficiëntie) worden vergelijkbare resultaten (met een lichte overschatting) bekomen met de TOC methode.

- Bij uitvoering van de dichromaatmethode kortstondig verhit tot kooktemperatuur en toepassing van een correctiefactor van 1.3 (wat neerkomt op 77% oxidatie efficiëntie) worden systematisch hogere resultaten bekomen.

### ***Bespreking off-line behandeling met HNO<sub>3</sub> + TOC 900°C***

In Tabel 9 tenslotte worden de resultaten weergegeven van de monsters welke off-line werden behandeld met HNO<sub>3</sub> voor de verwijdering van het anorganische koolstofgehalte. Hiervoor werden enkel de bodemmonsters weerhouden die anorganische koolstof bevatten. Aansluitend werd een TC analyse bij 900°C uitgevoerd. Deze resultaten werden vergeleken met de resultaten van de TOC analyse bij 900°C bekomen uit de verschilberekening TC min TIC. De resultaten van de gepaarde T-test duiden op een significant verschil, en de bekomen factor bedraagt slechts 0.80.

**Tabel 9: : Gemiddelde resultaten van off-line HNO<sub>3</sub> behandeling-TOC 900°C:TOC 900°C**

N=9	TOC 900°C	HNO <sub>3</sub> +TC 900°C	Factor
gemidd.	1,75	1,33	0,80
% RSD			19%

In ISO 10694 en EN 13137 wordt bij de beschrijving van de directe TOC methode aangegeven dat een niet-oxiderend zuur dient toegevoegd te worden voor de verwijdering van de anorganische koolstof. Bovendien dient het monster vervolgens gedroogd te worden bij een temperatuur lager dan 40°C (ISO) of 60-70°C (EN). De resultaten van deze bodemmonsters duiden op een onderschatting van het TOC gehalte bij gebruik van een oxiderend zuur en drogen bij 105°C.

### ***Bespreking uitschieters***

Bij het bepalen van de Grubbs uitschieters van de berekende factoren (verhouding tussen 2 methoden) zien we bij 2 monsters een significant verschil tussen de TOC methode enerzijds en de dichromaatmethode anderzijds.

Bij het bodemmonster 20052492 wordt bij de TOC analyse een waarde van 0.25% C bekomen, terwijl bij de dichromaatmethode deze situeert rond 1.1%. De afwijkende waarden kunnen verschillende oorzaken hebben.

Bij de TOC analyse wordt een zeer hoge TIC waarde t.o.v. de TOC waarde bekomen (ratio TIC:TOC bedraagt ongeveer 15). In EN 13137 wordt aangegeven dat onbetrouwbare TOC resultaten worden bekomen als de verhouding TIC:TOC zeer hoog is ( $\geq 10$ ), zoals hier van toepassing.

In ISO 14235 is beschreven dat bij de dichromaatmethode een positieve interferentie kan optreden bij de aanwezigheid van andere substanties in het monster die eveneens de oxidatie ondergaan zoals chloride en ijzer(II). Een EDXRF analyse van dit monster werd uitgevoerd om mogelijk aanwezige storingen (oa. Cl) te traceren. In vergelijking met andere bodemmonsters werd geen hoog gehalte aan chloride waargenomen, wel een verhoogd gehalte aan totaal S en totaal Ca.

Bij het bodemmonster 20052357 wordt een TOC waarde van 0.9% bekomen terwijl deze bij de dichromaatmethode 1.16% bedraagt. Mogelijk zijn interfererende stoffen aanwezig bij het oxidatieproces die resulteren in deze hogere meetwaarde bij de dichromaatmethode. De EDXRF analyses geven ook hier geen hoog chloride gehalte, wel een hoger zwavelgehalte.

### **Bespreking ringtestmonster 20062462**

Bij het ringtestmonster wordt een duidelijk verschil in analyseresultaat waargenomen afhankelijk van de toegepaste methode. In Tabel 10 is een overzicht gegeven van de resultaten van de verschillende analyses.

De resultaten van de diverse TOC analyses (900°C, 900°C+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator, 1200°C) geven gelijkwaardige meetresultaten gesitueerd tussen 2.03 en 2.12 % organische koolstof. Herhaalbaarheidsmetingen van de TOC analyse bij 1200°C resulteert in een meetspreiding van 1.5% (n=3).

Bij toepassing van de dichromaatmethode wordt een ander resultaat bekomen t.o.v. de TOC analyse, en bijkomend wordt een grotere variatie waargenomen tussen de verschillende methoden binnen deze groep. Indien geen correctiefactoren worden toegepast bij deze methode, wordt een significante variatie in het analyseresultaat bekomen. Volgende stijging in C-gehalte is waarneembaar: W&B dichromaatmethode, 30 minuten (0.93% C) < dichromaatmethode, verhitten tot kookpunt, 0 minuten (1.26% C) < dichromaatmethode bij 80°C, 30 minuten (1.43% C) < dichromaatmethode bij 135°C, 30 minuten (1.67% C). Het bekomen resultaat wordt dus duidelijk bepaald door de toegepaste methode.

Indien de meetwaarden worden gecorrigeerd met een factor 1.33 bij toepassing van de W&B methode, en met een factor 1.3 bij de dichromaatmethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kooktemperatuur, blijven er nog verschillen in meetwaarden waarneembaar: W&B dichromaatmethode, 30 minuten (1.24% C) < dichromaatmethode, verhitten tot kookpunt, 0 minuten (1.64% C) en dichromaatmethode bij 135°C, 30 minuten (1.67% C).

Herhaalbaarheidanalyses van de dichromaatmethode bij 135°C (Resultaat bij n=6: 1.67 ± 4.4%) en van de W&B dichromaatmethode (Resultaat bij n=3: 1.24 ± 6.0%) tonen aan dat de analyses reproduceerbaar kunnen uitgevoerd worden en de verschillen operationeel gedefinieerd zijn.

**Tabel 10: Analyseresultaten ringtestmonster in %C ds**

	Methode	20062462
TIC		0,75
TOC	900°C	<b>2,03</b>
TOC	900°C+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>2,10</b>
TOC	1200°C	<b>2,12</b>
Dichromaat	W&B	0,93
	W&B x corr.factor 1.33	<b>1,24</b>
Dichromaat	tot kookpunt	1,26
	tot kookpt x corr.factor 1.3	<b>1,64</b>
Dichromaat	80°C	1,43
Dichromaat	135°C	<b>1,67</b>
HNO <sub>3</sub>	TC 900°C	1,68
gloeiverlies	%	4,14

## 5 BESLUIT

Voor de evaluatie van de bepalingmethode voor het organische koolstofgehalte werden de analyses uitgevoerd enerzijds conform de beschikbare normen voor TOC (ISO 10694, EN 13137) en de dichromaatmethode (ISO 14235), en anderzijds met varianten op deze methoden. Tijdens deze studie werd geen specifieke aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Alle analyses werden uitgevoerd op monsters gedroogd bij 105°C. Deze werden vervolgens fijngemalen (kogelmolen) zoals beschreven in ISO 14235 en ISO 10694. Voor het uitvoeren van de analyses werd de genomen testportie steeds aangepast aan de verwachte TOC concentratie, conform ISO 14235 en ISO 10694/EN 13137.

Op basis van deze resultaten kunnen volgende bevindingen naar voren geschoven worden i.v.m. het organische koolstofgehalte in het ringtestmonster:

- Het organische koolstofgehalte van het ringtestmonster is afhankelijk van de toegepaste methode.
- Bij toepassing van de TOC analyse bij 1200°C en 900°C (al dan niet met katalysator) worden vergelijkbare resultaten bekomen.
- Bij de dichromaatmethoden wordt een grotere variatie vastgesteld in de (gecorrigeerde) resultaten tussen de verschillende uitvoeringswijzen (geen externe warmtetoever, 80°C, verhitten tot kookpunt, 135°C).

Volgende besluiten kunnen afgeleid worden uit de bijkomende resultaten van deze studie met betrekking tot de correctiewijze voor onvolledige rendementen van het organische koolstof bij de Walkley-Black procedure :

- De verschillen tussen de laboratoria voor wat betreft de dichromaatmethode zijn terug te brengen tot de manier van corrigeren voor de onvolledige oxidatie van het organische koolstof volgens de Walkley-Black procedure. Deze correctie kan worden uitgevoerd door de werkwijze te veranderen (verhitten tot 135°C, conform ISO 14235) of door een correctiefactor te hanteren.
- In de standaard ISO 14235, waarbij gedurende 30 minuten verwarmd wordt bij 135°C, werd reeds aangegeven dat het OC-gehalte uitgevoerd volgens de beschreven procedure en vergeleken met de procedure zoals in ISO 10694 (elementaire analyse), aantoonde dat bij bodemonsters 95% van het aanwezige organische koolstofgehalte geoxideerd was. De resultaten in deze studie bevestigen deze oxidatie rendementen.
- Indien de dichromaatmethode wordt uitgevoerd bij lagere temperaturen of kortere reactietijd (i.e. W&B gedurende 30 minuten, verhitten tot kookpunt gedurende 0 minuten, 80°C gedurende 30 minuten) worden gemiddeld lagere resultaten bekomen (deze resultaten worden verder onderbouwd door de beschikbare literatuurgegevens). Indien de resultaten van de dichromaatmethoden gecorrigeerd worden met een welbepaalde factor, kunnen vergelijkbare resultaten bekomen worden met de TOC methode. Bij uitvoering van de Walkley en Black methode (dichromaatmethode zonder externe warmtetoever) wordt in de literatuur een factor 1.33 vooropgesteld, ervan uitgaande dat 75% van de aanwezige C in de bodem geoxideerd is (literatuur waarden tussen 60 – 86%). Bij uitvoering van de dichromaatmethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kooktemperatuur wordt in de methode een factor 1.3 vooropgesteld (77 % oxidatie efficiëntie). De gemiddelde verhouding tussen de TOC

en de dichromaat methode vertoont een grotere variantie wanneer correctiefactoren worden toegepast dan wanneer conform ISO 14235 wordt gewerkt (inherent verbonden aan de spreiding op de correctiefactor zelf). Bij toepassing van correctiefactoren is het om deze reden belangrijk dat de dichromaatmethode onder gecontroleerde condities moet uitgevoerd worden zodat een juiste correctiefactor kan vastgelegd worden (relevant voor Vlaamse bodems). Gezien het gebruik van correctiefactoren momenteel niet is opgenomen in het compendium dienen hierover verdere afspraken gemaakt te worden indien men deze methode wenst op te nemen.

- Off-line behandeling met HNO<sub>3</sub> gevolgd door drogen bij 105°C en een TC analyse bij 900°C resulteert bij deze bodemmonsters in verlaagde rendementen (80%) t.o.v. TOC 1200°C.

Samengevat worden volgende gemiddelde verhoudingen bekomen van de verschillende methoden t.o.v. TOC 1200°C (n=30):

	TOC 900°C	TOC 900°C +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dichromaat W&B, 30min	Dichromaat 80°C, 30min	Dichromaat kookpt, 0min	Dichromaat 135°C, 30min	HNO <sub>3</sub> TC 900°C
TOC 1200°C	0,93 ± 7%	0,97 ± 6%	Geen corr.factor 0,81 ± 13%	0,81 ± 14%	Geen corr.factor 0,87 ± 13%	0,93 ± 8%	0,80 ± 19%
TOC 1200°C			Corr.factor 1.33 1,08 ± 13%		Corr.factor 1.3 1,13 ± 13%		



## 6 REFERENTIES

---

- <sup>1</sup> C. Vanhoof en K. Tirez, Bepaling van organische stof/koolstof in vaste stoffen, VITO rapport 2003/MIM/R/191.
- <sup>2</sup> Nelson D.W. and L.E. Sommers, *Total carbon, organic carbon and organic matter*, In: Methods of Soil Analysis, Part 2 – Chemical and Microbiological Properties, 2nd Ed., Edited by A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982.
- <sup>3</sup> ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- <sup>4</sup> ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- <sup>5</sup> EN 13137:2001 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.
- <sup>6</sup> prEN 15169:2005 Characterization of waste, sludge and sediments – Determination of loss of ignition.
- <sup>7</sup> Lauwers J., Corthouts V., Tirez K. en De Brucker N., *Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem*, VITO rapport 2000/MIM/R/076, 2000.
- <sup>8</sup> Stowa 97-30: Bepaling van organische stof, gloeirest en organische stof.
- <sup>9</sup> Soon Y.K. and Abboud A., *A comparison of several methods for soil organic carbon determination*, Commun. Soil Sci. Plant Anal, 22(9&10), 203-211(1991).
- <sup>10</sup> Chacón N., Dezzio N., Fölster H. and Mogollón P. , *Comparison between colorimetric and titration methods for organic carbon determination in acidic soils*, Commun. Soil Sci. Plant Anal, 33(1&2), 203-211(2002).
- <sup>11</sup> Schumacher B.A., *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*, US EPA, NCEA-C-1282, EMASC-001, 2002.
- <sup>12</sup> Sleutel S., De Neve S., Benoit S., Hofman G., *Quantification of organic carbon in soils: methodologies and assessment of the C content of organic matter*, to be published.
- <sup>13</sup> ISO/TS 16489:2006 Water quality – Guidance for establishing the equivalency of results.

# Bijlage

Bijlage 1: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
TOC 900°C t.o.v. TOC 1200°C

Data

Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	900°C	Vershil	Factor
1	0,31	0,33	-0,015	1,05
2	0,60	0,47	0,127	0,79
3	0,62	0,55	0,062	0,90
4	0,81	0,69	0,122	0,85
5	0,83	0,81	0,011	0,99
6	0,90	0,86	0,041	0,95
7	1,01	0,92	0,091	0,91
8	1,08	1,01	0,064	0,94
9	1,09	1,04	0,052	0,95
10	1,13	0,92	0,215	0,81
11	1,39	1,37	0,020	0,99
12	1,40	1,28	0,114	0,92
13	1,48	1,38	0,093	0,94
14	1,53	1,53	0,007	1,00
15	1,56	1,44	0,116	0,93
16	1,71	1,39	0,318	0,81
17	1,89	1,63	0,267	0,86
18	1,90	1,87	0,031	0,98
19	2,03	1,85	0,183	0,91
20	2,10	2,04	0,063	0,97
21	2,12	2,03	0,086	0,96
22	2,26	2,12	0,142	0,94
23	2,43	2,07	0,366	0,85
24	2,66	2,65	0,012	1,00
25	2,78	2,81	-0,022	1,01
26	3,81	3,34	0,466	0,88
27	3,86	3,50	0,354	0,91
28	4,61	4,46	0,155	0,97
29	5,97	5,30	0,671	0,89

	Vershil
Gemid.	0,1452
St Dev	0,1594
N	29

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2)	2
Signifikantieniveau	5%
Berekende p waarde	0,0%
Resultaat	Signifikant

Berekeningen

	1200°C	900°C	factor
gemidd.	1,93	1,78	0,93
% RSD			7%

Factor: ratio resultaten 900°C:1200°C

Bijlage 2: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
TOC 900°C (11 monsters) t.o.v. TOC 1200°C

Data

Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	900°C	Vershil	Factor
1	0,60	0,47	0,127	0,79
2	0,62	0,55	0,062	0,90
3	0,81	0,69	0,122	0,85
4	1,01	0,92	0,091	0,91
5	1,13	0,92	0,215	0,81
6	1,71	1,39	0,318	0,81
7	1,89	1,63	0,267	0,86
8	2,12	2,03	0,086	0,96
9	2,43	2,07	0,366	0,85
10	3,81	3,34	0,466	0,88
11	5,97	5,30	0,671	0,89

	Vershil
Gemid.	0,2537
St Dev	0,1904
N	11

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2)	2
Signifikantieniveau	5%
Berekende p waarde	0,1%
Resultaat	<b>Signifikant</b>

Berekeningen

	1200°C	900°C	factor
gemidd.	2,01	1,75	0,86
% RSD			6%

Factor: ratio resultaten 900°C:1200°C

Bijlage 3: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
TOC 900°C + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalysator (11 monsters) t.o.v. TOC 1200°C

Data      Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	900°C+V2O5	Vershil	Factor		Vershil
1	0,60	0,55	0,047	0,92	Gemid.	0,0572
2	0,62	0,57	0,048	0,92	St Dev	0,1305
3	0,81	0,81	0,003	1,00	N	11
4	1,01	0,95	0,057	0,94		
5	1,13	1,06	0,075	0,93		
6	1,71	1,69	0,012	0,99	Gepaarde T test	
7	1,89	2,10	-0,205	1,11		
8	2,12	2,10	0,017	0,99	1 of 2 zijdig testen (1/2)	2
9	2,43	2,37	0,060	0,98	Signifikantieniveau	5%
10	3,81	3,63	0,173	0,95	Berekende p waarde	17,7%
11	5,97	5,63	0,342	0,94	Resultaat	Niet significant

Berekeningen

	1200°C	900°C+V2O5	factor
gemidd.	2,01	1,95	0,97
% RSD			6%

Factor: ratio resultaten 900°C+ V2O5:1200°C

Bijlage 4: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode bij 135°C t.o.v. TOC 1200°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	Dichrom. 135°C	Vershil	Factor
1	0,60	0,50	0,094	0,84
2	0,81	0,88	-0,068	1,08
3	1,08	1,07	0,011	0,99
4	1,09	1,14	-0,043	1,04
5	1,40	1,34	0,059	0,96
6	1,39	1,17	0,226	0,84
7	1,53	1,39	0,147	0,90
8	1,71	1,67	0,032	0,98
9	2,10	1,94	0,160	0,92
10	2,26	2,13	0,135	0,94
11	2,43	2,13	0,298	0,88
12	3,81	3,27	0,542	0,86
13	1,48	1,43	0,041	0,97
14	0,31	0,30	0,014	0,96
15	0,62	0,60	0,016	0,97
16	1,01	0,94	0,070	0,93
17	1,13	1,02	0,116	0,90
18	2,03	1,95	0,082	0,96
19	1,56	1,25	0,310	0,80
20	1,90	1,96	-0,065	1,03
21	2,78	2,75	0,032	0,99
22	0,83	0,64	0,181	0,78
23	2,66	2,72	-0,052	1,02
24	3,86	3,43	0,426	0,89
25	1,89	1,81	0,084	0,96
26	5,97	5,46	0,515	0,91
27	4,61	4,23	0,387	0,92
28	2,12	1,67	0,452	0,79
29				
30				

	Vershil
Gemid.	0,139
St Dev	0,179
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. 135°C	Factor
gemidd.	1,96	1,81	0,93
% RSD			8%

Factor: ratio resultaten dichrom.135°C:1200°C

Uitschieters (Grubbs test):

Nr.	1200°C	Dichrom. 135°C	Vershil	Factor
1	0,21	1,08	-0,861	<b>5,02</b>
2	0,90	1,16	-0,260	<b>1,29</b>

Bijlage 5: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode bij 135°C t.o.v. TOC 1200°C (onderzoek in 2000)

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	Dichrom. 135°C	Vershil	Factor
1	1,57	1,73	-0,160	1,10
2	3,90	3,82	0,080	0,98
3	4,25	5,02	-0,770	1,18
4	5,34	5,20	0,140	0,97
5	1,46	1,40	0,060	0,96
6	0,18	0,21	-0,030	1,17
7	1,11	1,04	0,070	0,94
8	0,72	0,77	-0,050	1,07
9	1,00	1,13	-0,130	1,13
10	2,90	2,96	-0,060	1,02
11	0,95	0,98	-0,030	1,03
12	1,15	1,04	0,110	0,90
13	2,29	2,22	0,070	0,97
14	10,09	9,77	0,320	0,97
15	0,68	0,52	0,160	0,76
16	0,70	0,69	0,010	0,99
17	0,65	0,54	0,110	0,83
18	1,02	0,92	0,100	0,90
19	1,71	1,42	0,290	0,83
20	1,17	1,06	0,110	0,91
21	4,78	4,72	0,060	0,99
22	13,6	14,8	-1,250	1,09
23	6,28	6,15	0,130	0,98
24	12,3	10,6	1,610	0,87
25	8,37	7,06	1,310	0,84
26	2,81	2,64	0,170	0,94
27	2,79	2,60	0,190	0,93
28	1,66	1,74	-0,080	1,05
29	1,16	1,22	-0,060	1,05
30	1,12	1,10	0,020	0,98
31	4,4	4,24	0,16	0,96
32	3,46	2,98	0,48	0,86
33	1,35	1,10	0,25	0,81
34	1,99	2,30	-0,31	1,16
35	3,41	3,22	0,19	0,94
36	3,32	3,32	0	1,00
37	1,87	1,12	0,75	0,60

	Vershil
Gemid.	0,124
St Dev	0,435
N	62

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantniveau 5%  
 Berekende p waarde 2,9%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. 135°C	Factor
gemidd.	2,87	2,74	0,96
% RSD			11%

Factor: ratio resultaten dichrom.135°C:1200°C

Nr.	1200°C	Dichrom. 135°C	Verschil	Factor
38	0,98	0,72	0,26	0,73
39	0,20	0,20	0	1,00
40	1,04	1,18	-0,14	1,13
41	0,62	0,58	0,04	0,94
42	1,09	1,06	0,03	0,97
43	0,91	0,90	0,01	0,99
44	0,84	0,67	0,17	0,80
45	0,22	0,22	0	1,00
46	2,24	1,89	0,35	0,84
47	2,20	1,82	0,38	0,83
48	0,96	0,96	0	1,00
49	1,03	0,97	0,06	0,94
50	0,62	0,62	0	1,00
51	0,64	0,64	0	1,00
52	6,29	6,06	0,23	0,96
53	8,89	9,04	-0,15	1,02
54	11,1	9,06	2,01	0,82
55	2,19	2,28	-0,09	1,04
56	2,89	2,82	0,07	0,98
57	1,60	1,63	-0,03	1,02
58	4,19	4,08	0,11	0,97
59	1,37	1,32	0,05	0,96
60	2,67	2,42	0,25	0,91
61	2,77	2,78	-0,01	1,00
62	2,72	2,66	0,06	0,98



Bijlage 6: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode (verhitten tot kooktemp.) t.o.v. TOC 1200°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Zonder correctiefactor

Nr.	1200°C	Dichrom. kookt°	Vershil	Factor
1	0,31	0,29	0,022	0,93
2	0,60	0,52	0,078	0,87
3	0,62	0,53	0,084	0,86
4	0,81	0,94	-0,131	1,16
5	0,83	0,57	0,256	0,69
6	1,01	0,77	0,245	0,76
7	1,08	1,06	0,022	0,98
8	1,09	1,10	-0,009	1,01
9	1,13	0,80	0,336	0,70
10	1,39	1,26	0,138	0,90
11	1,40	1,30	0,095	0,93
12	1,48	1,06	0,414	0,72
13	1,53	1,45	0,081	0,95
14	1,56	1,33	0,227	0,85
15	1,71	1,50	0,211	0,88
16	1,89	1,69	0,205	0,89
17	1,90	1,70	0,202	0,89
18	2,03	1,83	0,205	0,90
19	2,10	1,75	0,354	0,83
20	<b>2,12</b>	<b>1,26</b>	0,862	0,59
21	2,26	1,97	0,289	0,87
22	2,43	2,16	0,275	0,89
23	2,66	2,34	0,321	0,88
24	2,78	2,56	0,220	0,92
25	3,81	2,94	0,864	0,77
26	3,86	3,42	0,431	0,89
27	4,61	4,34	0,272	0,94
28	5,97	5,55	0,417	0,93
29				
30				

	Vershil
Gemid.	0,243
St Dev	0,221
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. kookt°	Factor
gemidd.	1,96	1,71	0,87
% RSD			13%

Factor: ratio resultaten dichrom.kookt°:1200°C

Uitschieters (Grubbs test):

Nr.	1200°C	Dichrom. kookt°	Vershil	Factor
1	0,21	1,16	-0,950	<b>5,44</b>
7	0,90	1,22	-0,318	<b>1,35</b>

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

**Met correctiefactor 1,3 (77%)**

Nr.	1200°C	W&B kookt°	Vershil	Factor
1	0,31	0,38	-0,065	1,21
2	0,60	0,67	-0,076	1,13
3	0,62	0,69	-0,075	1,12
4	0,81	1,22	-0,412	1,51
5	0,83	0,74	0,086	0,90
6	1,01	0,99	0,016	0,98
7	1,08	1,37	-0,293	1,27
8	1,09	1,43	-0,338	1,31
9	1,13	1,04	0,098	0,91
10	1,39	1,63	-0,237	1,17
11	1,40	1,69	-0,294	1,21
12	1,48	1,38	0,097	0,93
13	1,53	1,89	-0,353	1,23
14	1,56	1,72	-0,170	1,11
15	1,71	1,94	-0,236	1,14
16	1,89	2,19	-0,299	1,16
17	1,90	2,20	-0,305	1,16
18	2,03	2,37	-0,340	1,17
19	2,10	2,27	-0,167	1,08
20	<b>2,12</b>	<b>1,63</b>	0,487	0,77
21	2,26	2,56	-0,300	1,13
22	2,43	2,80	-0,369	1,15
23	2,66	3,04	-0,379	1,14
24	2,78	3,33	-0,546	1,20
25	3,81	3,82	-0,015	1,00
26	3,86	4,45	-0,592	1,15
27	4,61	5,64	-1,025	1,22
28	5,97	7,21	-1,242	1,21
29				
30				

	Vershil
Gemid.	-0,226
St Dev	0,334
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	W&B kookt°	Factor
gemidd.	1,96	2,23	1,13
% RSD			13%

Factor: ratio resultaten W&Bkookt°:1200°C

Bijlage 7: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode bij 80°C t.o.v. TOC 1200°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	1200°C	Dichrom. 80°C	Vershil	Factor
1	0,60	0,41	0,184	0,69
2	0,81	0,73	0,079	0,90
3	1,08	0,97	0,113	0,90
4	1,09	0,92	0,174	0,84
5	1,40	1,20	0,195	0,86
6	1,39	1,27	0,122	0,91
7	1,53	1,43	0,109	0,93
8	1,71	1,63	0,078	0,95
9	2,10	1,85	0,245	0,88
10	2,26	2,14	0,120	0,95
11	2,43	2,20	0,235	0,90
12	3,81	3,05	0,759	0,80
13	1,48	0,90	0,579	0,61
14	0,31	0,26	0,051	0,84
15	0,62	0,53	0,084	0,86
16	1,01	0,62	0,395	0,61
17	1,13	0,79	0,346	0,69
18	2,03	1,49	0,543	0,73
19	1,56	1,05	0,508	0,67
20	1,90	1,77	0,130	0,93
21	2,78	2,08	0,703	0,75
22	0,83	0,53	0,295	0,64
23	2,66	1,79	0,869	0,67
24	3,86	3,36	0,492	0,87
25	1,89	1,74	0,153	0,92
26	5,97	5,20	0,774	0,87
27	4,61	3,85	0,768	0,83
28	2,12	1,43	0,688	0,68
29				
30				

	Vershil
Gemid.	0,337
St Dev	0,264
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. 80°C	Factor
gemidd.	1,96	1,61	0,81
% RSD			14%

Factor: ratio resultaten dichrom. 80°C:1200°C

Uitschieters (Grubbs test):

Nr.	1200°C	Dichrom. 80°C	Vershil	Factor
1	0,21	1,09	-0,874	<b>5,08</b>
2	0,90	1,13	-0,227	<b>1,25</b>

Bijlage 8: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode (W&B) t.o.v. TOC 1200°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Zonder correctiefactor

Nr.	1200°C	Dichrom. W&B	Vershil	Factor
1	0,31	0,22	0,088	0,72
2	0,60	0,34	0,259	0,56
3	0,62	0,47	0,142	0,77
4	0,81	0,76	0,052	0,94
5	0,83	0,50	0,321	0,61
6	0,90	0,96	-0,056	1,06
7	1,01	0,68	0,327	0,68
8	1,08	0,93	0,149	0,86
9	1,09	0,93	0,165	0,85
10	1,13	0,78	0,350	0,69
11	1,39	1,08	0,316	0,77
12	1,40	1,10	0,300	0,79
13	1,48	0,93	0,543	0,63
14	1,53	1,26	0,272	0,82
15	1,56	1,26	0,293	0,81
16	1,71	1,46	0,242	0,86
17	1,89	1,65	0,245	0,87
18	1,90	1,72	0,182	0,90
19	2,03	1,65	0,381	0,81
20	2,10	1,72	0,383	0,82
21	2,26	1,96	0,298	0,87
22	2,43	2,14	0,295	0,88
23	2,66	2,29	0,375	0,86
24	2,78	2,33	0,454	0,84
25	3,81	2,88	0,932	0,76
26	3,86	3,33	0,526	0,86
27	4,61	4,10	0,515	0,89
28	5,97	5,17	0,800	0,87
29				
30				

	Vershil
Gemid.	0,309
St Dev	0,207
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. W&B	Factor
gemidd.	1,92	1,59	0,81
% RSD			13%

Factor: ratio resultaten dichrom. W&B:1200°C

Uitschieters (Grubbs test):

Nr.	1200°C	Dichrom. W&B	Vershil	Factor
1	0,21	1,05	-0,835	4,90
22	2,12	0,93	1,187	0,44

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

**Met correctiefactor 1,33 (75%)**

Nr.	1200°C	Dichrom. W&B	Vershil	Factor
1	0,31	0,30	0,014	0,95
2	0,60	0,45	0,148	0,75
3	0,62	0,63	-0,014	1,02
4	0,81	1,01	-0,198	1,24
5	0,83	0,67	0,155	0,81
6	0,90	1,28	-0,373	1,41
7	1,01	0,91	0,101	0,90
8	1,08	1,24	-0,158	1,15
9	1,09	1,24	-0,142	1,13
10	1,13	1,04	0,091	0,92
11	1,39	1,43	-0,040	1,03
12	1,40	1,46	-0,062	1,04
13	1,48	1,24	0,235	0,84
14	1,53	1,68	-0,144	1,09
15	1,56	1,68	-0,123	1,08
16	1,71	1,95	-0,241	1,14
17	1,89	2,19	-0,299	1,16
18	1,90	2,28	-0,385	1,20
19	2,03	2,19	-0,164	1,08
20	2,10	2,28	-0,183	1,09
21	2,26	2,61	-0,350	1,15
22	2,43	2,84	-0,410	1,17
23	2,66	3,04	-0,380	1,14
24	2,78	3,10	-0,315	1,11
25	3,81	3,82	-0,017	1,00
26	3,86	4,43	-0,573	1,15
27	4,61	5,45	-0,838	1,18
28	5,97	6,88	-0,906	1,15
29				
30				

	Vershil
Gemid.	-0,173
St Dev	0,273
N	28

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,1%  
 Resultaat **Signifikant**

	1200°C	Dichrom. W&B	Factor
gemidd.	1,92	2,12	1,08
% RSD			13%

Factor: ratio resultaten W&B:1200°C

Bijlage 9: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode bij 80°C t.o.v. dichromaatmethode W&B

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	Dichrom.80°C	Dichrom. koud	Vershil	Factor
1	1,09	1,05	0,039	0,96
2	0,26	0,22	0,037	0,86
3	0,41	0,34	0,075	0,82
4	0,53	0,47	0,058	0,89
5	0,73	0,76	-0,027	1,04
6	0,53	0,50	0,026	0,95
7	1,13	0,96	0,171	0,85
8	0,62	0,68	-0,068	1,11
9	0,97	0,93	0,036	0,96
10	0,92	0,93	-0,009	1,01
11	0,79	0,78	0,004	0,99
12	1,27	1,08	0,194	0,85
13	1,20	1,10	0,105	0,91
14	0,90	0,93	-0,036	1,04
15	1,43	1,26	0,163	0,89
16	1,05	1,26	-0,215	1,21
17	1,63	1,46	0,164	0,90
18	1,74	1,65	0,092	0,95
19	1,77	1,72	0,052	0,97
20	1,49	1,65	-0,162	1,11
21	1,85	1,72	0,138	0,93
22	<b>1,43</b>	<b>0,93</b>	0,499	0,65
23	2,14	1,96	0,178	0,92
24	2,20	2,14	0,060	0,97
25	1,79	2,29	-0,494	1,28
26	2,08	2,33	-0,249	1,12
27	3,05	2,88	0,173	0,94
28	3,36	3,33	0,034	0,99
29	3,85	4,10	-0,253	1,07
30	5,20	5,17	0,026	0,99

	Vershil
Gemid.	0,027
St Dev	0,178
N	30

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 41,2%  
 Resultaat Niet significant

	Dichrom. 80°C	Dichrom. W&B	factor
gemidd.	1,58	1,55	0,97
% RSD			13%

Factor: ratio resultaten  
 dichrom.koud:dichrom. 135°C

Bijlage 10: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
Dichromaatmethode bij 80°C t.o.v. dichromaatmethode bij 135°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	Dichrom.135°C	Dichrom. 80°C	Vershil	Factor
1	1,08	1,09	-0,013	1,01
2	0,50	0,41	0,090	0,82
3	0,88	0,73	0,147	0,83
4	1,16	1,13	0,033	0,97
5	1,07	0,97	0,102	0,90
6	1,14	0,92	0,217	0,81
7	1,34	1,20	0,136	0,90
8	1,17	1,27	-0,104	1,09
9	1,39	1,43	-0,038	1,03
10	1,67	1,63	0,046	0,97
11	1,94	1,85	0,085	0,96
12	2,13	2,14	-0,015	1,01
13	2,13	2,20	-0,063	1,03
14	3,27	3,05	0,217	0,93
15	1,43	0,90	0,538	0,62
16	0,30	0,26	0,037	0,88
17	0,60	0,53	0,068	0,89
18	0,94	0,62	0,325	0,65
19	1,02	0,79	0,230	0,77
20	1,95	1,49	0,461	0,76
21	1,25	1,05	0,198	0,84
22	1,96	1,77	0,195	0,90
23	2,75	2,08	0,671	0,76
24	0,64	0,53	0,114	0,82
25	2,72	1,79	0,921	0,66
26	3,43	3,36	0,066	0,98
27	1,81	1,74	0,069	0,96
28	5,46	5,20	0,259	0,95
29	4,23	3,85	0,381	0,91
30	1,67	1,43	0,236	0,86

	Vershil
Gemid.	0,187
St Dev	0,225
N	30

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 0,0%  
 Resultaat **Signifikant**

	Dichrom. 135°C	Dichrom. 80°C	Factor
gemidd.	1,77	1,58	0,88
% RSD			14%

Factor: ratio resultaten dichrom.  
80°C:135°C

Bijlage 11: Vergelijken van gemiddelden van gepaarde metingen (T-test):  
 TC 900°C na off-line behandeling met HNO<sub>3</sub> t.o.v. TOC 900°C

Data Organische koolstof (% C ds)

Algemeen

Nr.	900°C	HNO <sub>3</sub> +900	Vershil	Factor
1	0,25	0,29	-0,045	1,18
2	0,65	0,54	0,116	0,82
3	1,05	0,81	0,246	0,77
4	2,28	1,89	0,390	0,83
5	3,61	2,63	0,981	0,73
6	1,12	0,81	0,311	0,72
7	0,82	0,54	0,278	0,66
8	3,92	2,78	1,142	0,71
9	2,08	1,68	0,398	0,81

	Vershil
Gemid.	0,424
St Dev	0,388
N	9

Gepaarde T test

1 of 2 zijdig testen (1/2) 2  
 Signifikantieniveau 5%  
 Berekende p waarde 1,1%  
 Resultaat **Signifikant**

	900°C	HNO <sub>3</sub> +900	Factor
gemidd.	1,75	1,33	0,80
% RSD			19%