



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۷۶۹

چاپ اول

۱۳۹۴

INSO

20769

1st.Edition

2016

لجن، پسماند زیستی تصفیه شده، خاک و
پسماند - اندازه گیری کربن آلی کل (TOC)
به روش احتراق خشک

**Sludge, treated biowaste, soil and waste -
Determination of total organic carbon
(TOC) by dry combustion**

ICS:13.030.01, 13.080.05

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و موسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیر دولتی حاصل می‌شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش نویس استانداردهایی که موسسات و سازمان‌های علاقه مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تایید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تایید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« لجن، پسماند زیستی تصفیه شده، خاک و پسماند - اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) به روش

احتراق خشک »

رئیس:

خوشنام، فرزانه
(دکتری شیمی)

سمت و / یا نمایندگی

معاون استانداردسازی و آموزش اداره کل
استاندارد استان خوزستان

دبیر:

پولاد زاده، اعظم
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آذریان، علیرضا
(فوق لیسانس محیط زیست)

کارشناس مسئول آزمایشگاه اداره حفاظت
محیط زیست

چرم زاده، مهرناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت کیمیا کنکاش جندی شاپو

دارابی، میثم
(لیسانس فیزیک)

کارشناس دستگاهی دانشگاه آزاد اهواز

دایی، مینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس تدوین اداره کل استاندارد استان
خوزستان

دوستی خواه، گلبرگ
(لیسانس صنایع غذایی)

کارشناس جامعه کنترل کیفیت خوزستان

زرگر، بهروز
(دکتری شیمی)

هیات علمی دانشگاه شهید چمران اهواز

زرگر، مهناز
(فوق لیسانس کشاورزی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

کارشناس شهرداری اهواز

سعادت، سجاد
(فوق لیسانس محیط زیست)

سرپرست آزمایشگاه شیمی پژوهشکده
تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی

سقانزاد، سید جعفر
(دکترای شیمی)

کارشناس تدوین اداره کل استاندارد استان
خوزستان

فتاحی نیا، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس مسئول معاونت بهداشت دانشگاه
جندی شاپور

ملنجی، جلال
(فوق لیسانس مهندسی بهداشت محیط)

فهرست مندرجات

صفحه		عنوان
ب		آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج		کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و		پیش گفتار
ز		مقدمه
۱	۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	۲	مراجع الزامی
۱	۳	اصطلاحات و تعاریف
۲	۴	اصول آزمون
۳	۵	مزاحمت‌ها
۳	۶	مواد و واکنشگرها
۴	۷	وسایل
۴	۸	پیش آماده‌سازی نمونه
۴	۹	روش انجام آزمون (روش الف)
۸	۱۰	روش انجام آزمون (روش ب)
۱۱	۱۱	دقت
۱۱	۱۲	گزارش آزمون
۱۲		پیوست الف (اطلاعاتی) داده‌های تکرارپذیری و تجدیدپذیری
۱۵		پیوست ب (اطلاعاتی) عوامل موثر بر روش‌های احتراق
۱۸		پیوست پ (اطلاعاتی) اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) در نمونه‌های جامد با استفاده از روش سوسپانسیون
۲۳		پیوست ت (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

پیش گفتار

استاندارد "لجن، پسماند زیستی تصفیه شده، خاک و پسماند- اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) به روش احتراق خشک" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط زرگستر رویینا تهیه و تدوین شده است و در یکصد و چهاردهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۴/۱۲/۹ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

BS EN 15936: 2012, sludge, treated biowate, soil and waste- Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion

مقدمه

این استاندارد برای چند نوع مواد مشخص شده در جدول ۱ کاربرد دارد و اعتبارسنجی شده است (پیوست الف را به منظور اعتبارسنجی نتایج را ببینید).

جدول ۱- بافت‌هایی که این استاندارد در مورد آن‌ها کاربرد داشته و اعتبارسنجی شده است

مواد استفاده شده برای اعتبارسنجی	بافت
لجن شهری	لجن
کمپوست کمپوست تازه	پسماند زیستی
خاک اصلاح شده با لجن خاک کشاورزی	خاک
کیک تصفیه ^۱ خاکستر ته مانده کوره لجن آب‌کاری لجن حاصل از لایروبی نخاله ساختمانی	پسماند

هشدار ۱- افرادی که از این استاندارد استفاده می‌کنند باید با آیین کار معمول آزمایشگاهی آشنایی داشته باشند. واکنشگرهای استفاده شده در این استاندارد به شدت خورنده و تا حدودی بسیار سمی هستند. اقدامات ایمنی نه تنها به دلیل واکنشگرهای به شدت خورنده بلکه هم‌چنین به دلیل فشار و دمای بالا، قطعاً لازم نیست.

هشدار ۲- ضروری است که آزمون‌های انجام شده بر اساس این استاندارد ملی توسط افراد کارآزموده انجام شود.

لجن، پسماند زیستی تصفیه شده، خاک و پسماند - اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) به روش احتراق خشک

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین دو روش برای اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC)^۱ در لجن، پسماند زیستی تصفیه شده، خاک، و نمونه‌های رسوب پسماند حاوی بیش از یک گرم کربن در هر کیلوگرم ماده خشک (% ۰٫۱) می‌باشد. روش الف فقط برای لجن، پسماند زیستی تصفیه شده و خاک کاربرد دارد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 EN 15002, Characterization of waste- preparation of test portions from the laboratory sample

2-2 EN 15934, sludge, treated biowaste, soil and waste- Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue of water contact

2-3 EN 16179, sludge, treated biowaste and soil- Guidance for sample pretreatment

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

کربن کل (TC)^۲

مقدار کربن موجود در نمونه به صورت آلی، معدنی و کربن عنصری.

۲-۳

کربن معدنی کل (TIC)^۳

مقدار کربن آزاد شده به شکل کربن دی اکسید در اثر واکنش با اسید.

1- Total organic carbon

2- Total carbon

3- Total inorganic carbon

کربن آلی کل (TOC)

مقدار کربن تبدیل شده به کربن دی اکسید در اثر احتراق و آنچه که به عنوان کربن دی اکسید در اثر واکنش با اسید آزاد نشده است.

۴ اصول آزمون**۱-۴ روش الف (روش غیر مستقیم)**

در این روش، TOC از اختلاف بین نتایج اندازه‌گیری‌های TC و TIC حاصل می‌شود. کربن کل (TC) موجود در نمونه، با احتراق در حضور جریان گاز حاوی اکسیژن و فاقد کربن دی اکسید، به کربن دی اکسید تبدیل می‌شود. به منظور اطمینان از احتراق کامل، از کاتالیزگر و/یا اصلاح کننده‌هایی استفاده می‌شود. مقدار کربن دی اکسید آزاد شده با اسپکترومتری مادون قرمز، آشکارسازی هدایت گرمایی، آشکارسازی یونیزاسیون شعله پس از کاهش به متان، یا به وسیله وزن سنجی، کولومتری و هدایت سنجی پس از جذب اندازه‌گیری می‌شود. TIC به طور جداگانه به وسیله اسیدی کردن و هدایت کربن دی اکسید آزاد شده از نمونه های فرعی دیگر اندازه‌گیری می‌شود. کربن دی اکسید با یکی از روش‌های ذکر شده در بالا اندازه‌گیری می‌شود. به طور جایگزین مقدار کل کربن آلی خاک را می‌توان با اندازه‌گیری مقدار کربن کل و تفریق کربن موجود به صورت کربنات، مطابق استاندارد ISO 10693 (روش حجم سنجی) محاسبه کرد.

۲-۴ روش ب (روش مستقیم)

در این روش، کربنات‌های موجود در نمونه از قبل به وسیله واکنش نمونه با اسید، حذف می‌شوند. مقدار کربن دی اکسید آزاد شده به وسیله مراحل احتراق بعدی توسط یکی از روش‌های ذکر شده در بند ۱-۴ اندازه‌گیری شده و مستقیماً TOC را نشان می‌دهد.

۳-۴ کاربرد روش های الف یا ب

روش‌های الف و ب کاربرد مشابهی برای اندازه‌گیری TOC و یا اندازه‌گیری نسبت TIC به TOC دارند. در نمونه‌های حاوی مقادیر نسبتاً بالای کربن معدنی توصیه می‌شود روش ب به کار گرفته شود. روش ب ممکن است در موارد زیر منجر به نتایج نادرستی شود:

- نمونه حاوی مواد فراری باشد که در طی اسیدی کردن تبخیر شوند (به عنوان مثال هیدروکربن‌های فرار حاصل از جداکننده‌های لجن نفتی)
- واکنش‌های جانبی اتفاق افتاده بین نمونه و اسید (مثل دکربوکسیلاسیون^۱، فرآورده‌های واکنش فرار)

یادآوری - کیفیت نتایج روش ب، خصوصا در مراحل قبل از اندازه‌گیری TOC بر پایه تجربه و آزمایش است. استفاده از واحدهای توزیع کننده خودکار با اولویت حذف کربنات‌ها قبل از اندازه‌گیری TOC، ممکن است سبب بهبود عملکرد روش ب شود.

۵ مزاحمت‌ها

مواد آلی فرار ممکن است در حین آماده‌سازی نمونه از بین بروند. در صورت لزوم، مقدار کربن حاصل از مواد آلی فرار باید به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شود.

بسته به تجربه آزمایشگاهی با نمونه‌های حاوی مقادیر بالای کربنات، در صورتی که نسبت TIC به TOC خیلی بالا باشد (مثلا مقادیر حداقل ۱۰) روش‌ها ممکن است نتایج نامعتبری را برای TOC، به‌دنبال داشته باشد.

بسته به روش آشکارسازی استفاده شده، ممکن است مزاحمت‌های متفاوتی رخ دهد، به‌عنوان مثال:

- حضور سیانید می‌تواند با آشکارسازی کولومتری TIC با اصلاح مقدار pH، مزاحمت ایجاد کند (انحلال HCN)

- مقدار بالای ترکیبات هالوژن‌دار شده ممکن است سبب تخمین بالای TOC هنگام استفاده از آشکارسازی کولومتری شود. در بعضی موارد تله مسی یا نقره‌ای معمولی^۱ ممکن است برای جذب همه هالیدها مناسب نباشد.

کربن عنصری، کربیدها، سیانیدها، سیانات‌ها، ایزوسیانات‌ها، ایزوتیوسیانات‌ها و تیوسیانات‌ها در صورت وجود به‌صورت کربن آلی با استفاده از روش‌های شرح داده شده در این روش استاندارد اندازه‌گیری می‌شوند. در مواردی که نمونه حاوی مقادیری از اجزا بیان شده فوق باشد، تفسیر نتایج ممکن است مشکل باشد. در صورت نیاز این اجزا باید با استفاده از یک روش معتبر مناسب به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شده و در گزارش آزمون ثبت شوند.

کربن عنصری که به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شده، را می‌توان در صورت لزوم از کربن نمونه کم کرد. در این صورت این امر باید توسط آزمایشگاه گزارش شود.

۶ مواد و/یا واکنشگرها

بجز در موارد مشخص شده فقط از مواد با درجه خلوص تجزیه‌ای شناخته شده استفاده کنید.
مواد نم‌گیر باید در دسیکاتور نگهداری شوند.

۱-۶ کلسیم کربنات، CaCO_3

۲-۶ سدیم کربنات، Na_2CO_3 بدون آب

۳-۶ تتراسدیم اتیلن دی آمین تترا استات ۴ آبه، $\text{Na}_4\text{-EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) گرم شده در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت

یادآوری - سایر فرم‌های Na_4EDTA آبدار، در صورتی که مقدار آب دقیقاً مشخص باشد قابل استفاده می‌باشند. در این صورت ترکیب مخلوط‌های کنترل باید مطابق آن مجدداً محاسبه شود (بندهای ۶-۱۰ و ۶-۱۱ را ببینید)

۶-۴ پتاسیم هیدروژن فتالات، $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})$

۶-۵ استانیلید، $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$

۶-۶ آنروپین، $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$

۶-۷ پودر گرافیتی اسپکتروگرافی، C

۶-۸ سدیم سالیسیلات، $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na})$

۶-۹ آلومینیم اکسید، Al_2O_3 ، خنثی و با اندازه دانه‌ای کوچکتر از $200 \mu\text{m}$ ، آنیل^۱ شده در دمای 600°C
۶-۱۰ مخلوط کنترل الف، تهیه شده از سدیم کربنات (بند ۶-۲) $\text{Na}_4\text{-EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (بند ۶-۳) و آلومینیم اکسید (بند ۶-۹) به نسبت جرمی $2,34 : 1,00 : 1,97$.

مخلوط باید همگن شده باشد. مخلوط باید حاوی $50,00 \text{ g/kg}$ کربن معدنی کل و $50,00 \text{ g/kg}$ کربن آلی کل باشد (مثلاً $44,13 \text{ g}$ سدیم کربنات، $18,83 \text{ g}$ $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ ۴ آبه، و $37,04 \text{ g}$ آلومینیم اکسید)

۶-۱۱ مخلوط کنترل ب: تهیه شده از سدیم سالیسیلات (بند ۶-۸)، کلسیم کربنات (بند ۶-۱)، $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ ۴ آبه (بند ۶-۳) و آلومینیم اکسید (بند ۶-۹) با نسبت جرمی $4,36 : 1,00 : 1,97 : 8,40$.
مخلوط باید همگن شده باشد. مخلوط باید حاوی $33,3 \text{ g/kg}$ کربن معدنی کل و $66,6 \text{ g/kg}$ کربن آلی کل باشد (مثلاً $6,36 \text{ g}$ سدیم سالیسیلات، $27,78 \text{ g}$ کلسیم کربنات، $12,50 \text{ g}$ $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ ۴ آبه و $53,36 \text{ g}$ آلومینیم اکسید).

۶-۱۲ اسید معدنی غیر اکسنده، قابل استفاده برای خروج کربن دی اکسید. به‌عنوان مثال فسفریک اسید $85\% (\text{H}_3\text{PO}_4)$

یادآوری - بدلیل خوردگی احتمالی با هیدروکلریک اسید، استفاده از فسفریک اسید ارجحیت دارد.

۶-۱۳ گاز حامل، به‌عنوان مثال هوای مصنوعی، نیتروژن، اکسیژن یا آرگون عاری از کربن دی اکسید و ناخالصی‌های آلی مطابق با دستورکارهای سازنده.

۷ وسایل

۷-۱ ترازو، با درستی حداقل $0,5\%$ وزن آزمونه

۷-۲ وسیله اندازه‌گیری کربن در جامدات، با تجهیزات جانبی

۷-۳ واحد پاک‌سازی^۲ برای اندازه‌گیری TIC، فقط برای روش الف

۷-۴ بوتله یا قایق، به‌عنوان مثال از جنس سرامیک، شیشه سیلیکا، نقره یا پلاتین

1- anneal
2-Purging^۲

یادآوری - بوته‌ها از جنس قلع و نیکل در برابر اسید مقاوم نیستند. بوته‌هایی از جنس قلع فقط برای روش الف مناسب هستند..

۸ پیش آماده‌سازی نمونه

به غیر از موارد مشخص شده نمونه را مطابق استاندارد EN 16179 یا EN 15002 پیش آماده‌سازی کنید. برای خاک، باید از نمونه‌های خشک استفاده شود. نمونه‌های مرطوب یا خمیر مانند ممکن است با آلومینیم اکسید (بند ۶-۹) مخلوط شوند تا مواد دانه‌ای شکلی حاصل شده و سپس خرد شوند. در این مورد نسبت آلومینیم اکسید به نمونه باید در محاسبه TOC (مطابق بند ۴-۹ یا ۴-۱۰) در نظر گرفته شود. بسته به درستی روش، در صورتی که نمونه‌ها حاوی مقادیر جزئی از ترکیبات فرار به غیر از آب باشند، می‌توانند خشک شوند.

۹ روش انجام آزمون (روش الف)

۱-۹ اندازه‌گیری

۱-۱-۹ کلیات

توصیه می‌شود جرم نمونه تا حد امکان بزرگ باشد و باید به گونه‌ای انتخاب شود که مقدار کربن دی اکسید آزاد شده با محدوده کاری تجهیزات و کالیبراسیون مطابقت داشته باشد.

۲-۱-۹ اندازه‌گیری TC

نمونه آماده شده را مطابق بند ۸ در ظرف مناسبی (بند ۷-۴) وزن کنید. به منظور کاهش مقادیر کربن شاهد، می‌توان ظرف را به وسیله گرم کردن (در یک کوره مافل یا خود دستگاه TC) از قبل آماده‌سازی کرد. نمونه در حضور جریانی از گاز حامل (بند ۶-۱۳) حاوی اکسیژن سوزانده شده یا تجزیه می‌شود. دمای احتراق باید به اندازه کافی بالا باشد تا همه کربن را کاملاً به کربن دی اکسید تبدیل کند. برای نمونه‌های حاوی کربنات‌ها که به سختی تجزیه می‌شوند، مثل باریم کربنات، آزادسازی کربن دی اکسید ممکن است با افزایش دما یا با استفاده از اصلاح کننده‌هایی مانند قلع و مس بهبود یابد. گستره دمایی تجهیزات در دسترس تجاری بین 900°C تا 1500°C می‌باشد. در طی احتراق نمونه‌های واکنش‌پذیر، می‌توان به وسیله پوشش نمونه با یک ماده بی اثر مثل شن سیلیکا از انفجار یا دود کردن آن جلوگیری کرد.

کربن دی اکسید آزاد شده طی تجزیه با استفاده از یکی از روش‌های آشکارسازی اسپکترومتری مادون قرمز، وزن سنجی، کولومتری، هدایت سنجی، آشکارسازی هدایت گرمایی، آشکارسازی یونیزاسیون شعله پس از کاهش به متان، یا سایر روش‌های مناسب، اندازه‌گیری شده و برحسب کربن بیان می‌شود.

۳-۱-۹ اندازه‌گیری TIC

نمونه آماده شده بر اساس بند ۸ در واحد پاک‌سازی (بند ۷-۳) وزن می‌شود. سیستم را به صورتی که در مقابل عبور گاز غیر قابل نفوذ باشد، ببندید. گاز حامل را عبور دهید تا زمانی که هیچ کربن دی‌اکسیدی در هوای محیط وجود نداشته باشد، سپس با اضافه کردن اسید، کربن دی‌اکسید به وسیله عبور کردن یا هم‌زدن و/یا گرم کردن زدوده می‌شود. کربن دی‌اکسید آزاد شده توسط گاز حامل به آشکارساز منتقل می‌شود. افزودن عوامل ضدکف مثل روغن سیلیکون، در مواردی که نمونه‌ها به شدت کف می‌کنند، می‌تواند موثر باشد. افزودن عوامل ترکنده مثل سورفکتانت‌ها نیز می‌تواند تر بودن سطحی نمونه را بهبود بخشد. کربن دی‌اکسید آزاد شده طی متصاعد شدن گاز، بلافاصله توسط یکی از روش‌های آشکارسازی اسپکترومتری مادون قرمز، وزن سنجی، کولومتری، هدایت سنجی، آشکارسازی هدایت گرمایی، آشکارسازی یونیزاسیون شعله پس از کاهش به متان، یا سایر روش‌های مناسب، اندازه‌گیری شده و برحسب کربن بیان می‌شود. به‌طور جایگزین TIC را می‌توان مطابق استاندارد ISO 10693، اندازه‌گیری کرد. نمونه‌های حاوی کربنات‌های مقاوم (به‌عنوان مثال بتن، سیمان) به منظور تکمیل آزادسازی کربن دی‌اکسید با اسید داغ واکنش داده می‌شوند.

۲-۹ کالیبراسیون

در مواردی که روش نسبی برای آشکارسازی استفاده شود، مثل آشکارسازی با مادون قرمز، انجام کالیبراسیون ضروری است. مثال‌هایی از مواد مناسب کالیبراسیون برای TC، شامل کلسیم کربنات (بند ۶-۱)، پتاسیم هیدروژن فتالات (بند ۶-۴)، استانیلید (بند ۶-۵)، آتروپین (بند ۶-۶)، پودر گرافیتی اسپکتروگرافی (بند ۶-۷) می‌باشد. سدیم کربنات (بند ۶-۲) و Na₄-EDTA (بند ۶-۳) و همچنین کلیه ترکیباتی با ساختار EDTA هنگامی که به‌عنوان مواد کنترل استفاده می‌شوند نباید برای کالیبراسیون TC به کار روند. سدیم کربنات (بند ۶-۲) یا کلسیم کربنات (بند ۶-۱) برای کالیبراسیون TIC مناسب اند. سایر مواد کالیبراسیون نیز می‌توانند استفاده شوند به شرطی که مناسب بودن آن‌ها بررسی شده باشد. توصیه می‌شود روش‌های زیر برای کالیبراسیون به کار برده شوند:

- برقراری محدوده کاری اولیه
- اندازه‌گیری حداقل پنج نمونه استاندارد. غلظت این نمونه‌های استاندارد باید به‌طور یکسان در سرتاسر محدوده کاری توزیع شود
- محاسبه مقادیر میانگین برای هر غلظت
- انجام یک تجزیه رگرسیون خطی با مقادیر میانگین و آزمون خطی بودن تابع کالیبراسیون (همچنین استاندارد ISO 8466-1 را ببینید).

- تابع باید خطی باشد، در غیر این صورت محدوده کاری باید به محدوده خطی محدود شود.
 در صورتی که یک روش مطلق برای آشکارسازی به کار می‌رود، به‌عنوان مثال کولومتری، فقط اندازه‌گیری‌های کنترل باید مطابق بند ۹-۳ انجام شوند.
 توصیه می‌شود این کالیبراسیون به منظور اعتبارسنجی اولیه یا در زمانی که تغییرات عمده‌ای در وسایل رخ می‌دهد انجام شود.

۹-۳ اندازه‌گیری‌های کنترل

توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌های کنترل با استفاده از مخلوط کنترل الف (بند ۶-۱۰) برای روش‌ها مطابق بند های ۹-۱-۲ (TC) و ۹-۱-۳ (TIC) انجام شود. یک غلظت از ناحیه میانی محدوده کاری را تجزیه کنید (دو یا سه مرتبه تکرار کافی است). برای TC و TIC بازیابی میانگین باید بین ۹۰٪ و ۱۱۰٪ با ضریب تغییرات حداکثر ۵٪ باشد.

در صورت نیاز مقادیر شاهد باید در نظر گرفته شوند.
 اگر نتایج بازیابی‌های موردنیاز حاصل نشد، معیارهای زیر می‌تواند موثر باشد:
برای تجزیه TC:

- بررسی همگن بودن مخلوط کنترل
- بررسی کالیبراسیون
- افزایش دما طی آزادسازی کربن دی اکسید
- به‌کارگیری اصلاح‌کننده‌ها

برای تجزیه TIC:

- بهینه سازی سرعت هم‌زن و/یا جریان گاز در ظرف پاک‌سازی
- بهبود تبادل گازی در ظرف پاک‌سازی
- جلوگیری از متراکم شدن سیستم

۹-۴ محاسبات و بیان نتایج

مقادیر جرم TC و TIC از موارد زیر محاسبه می‌شوند:

- تابع کالیبراسیون و جرم نمونه، در صورتی که روش‌های آشکارسازی نسبی استفاده شود.
- ثابت‌های ویژه و جرم نمونه، در صورتی که روش‌های آشکارسازی مطلق استفاده شود.

TOC را از اختلاف بین مقادیر میانگین TC و TIC مطابق فرمول ۱ محاسبه کنید:

$$m_{TOC} = f(m_{TC} - m_{TC}) \quad (1)$$

در صورت اختلاط نمونه با آلومینیم اکسید (بند ۸ رابینید) یک ضریب رقت مطابق فرمول ۲ باید استفاده شود:

$$f = \frac{m_s + m_a}{m_s} \quad (2)$$

که در آن:

m_{TOC} مقدار TOC بر مبنای کربن در نمونه بر حسب گرم بر کیلوگرم؛
 m_{TC} مقدار میانگین TC بر مبنای کربن در نمونه آماده شده مطابق بند ۸، بر حسب گرم بر کیلوگرم؛
 m_{TIC} مقدار میانگین TIC بر حسب کربن در نمونه، آماده شده مطابق بند ۸، بر حسب گرم بر کیلوگرم؛
 f ضریب رقت حاصل از آماده‌سازی نمونه از نمونه اصلی مطابق بند ۸؛
 m_s جرم نمونه بر حسب گرم؛
 m_a جرم آلومینیم اکسید بر حسب گرم.

مقدار TOC حاصل از فرمول ۱ را بر اساس ماده خشک با استفاده از فرمول ۳ محاسبه کنید. به این منظور مقدار آب به‌طور جداگانه اندازه‌گیری شده، مطابق استاندارد EN 15934 استفاده می‌شود:

$$m_{TOC, dm} = m_{TOC} \times \frac{100}{100 - w} \quad (3)$$

که در آن:

$m_{TOC, dm}$ مقدار TOC بر مبنای کربن، محاسبه شده بر اساس ماده خشک بر حسب گرم بر کیلوگرم؛
 m_{TOC} مقدار TOC بر مبنای کربن در نمونه اصلی بر حسب گرم بر کیلوگرم؛
 w مقدار آب نمونه بر حسب درصد کسر جرمی.
 مقدار TOC بر حسب کربن بر اساس ماده خشک گزارش شده است. مطابق فرمول ۳ نتایج بر حسب گرم بر کیلوگرم به‌دست آمده‌اند اما می‌توان از واحدهای دیگر نیز استفاده کرد.

۱۰ روش انجام آزمون (روش ب)

۱-۱۰ اندازه‌گیری

۱-۱-۱۰ کلیات

توصیه می‌شود جرم آزمون تا حد ممکن بزرگ باشد و باید به‌گونه‌ای تعیین شود که مقدار کربن دی اکسید آزاد شده با محدوده کاری تجهیزات و کالیبراسیون مطابقت داشته باشد.

۱-۱-۱۰ حذف کربن معدنی و اندازه‌گیری TOC

نمونه آماده شده مطابق بند ۸ در ظرف مناسبی (بند ۷-۴) وزن می‌شود. به منظور کاهش مقادیر کربن شاهد می‌توان ظرف را به‌وسیله گرم کردن (در گرم‌خانه یا خود دستگاه TC) از قبل آماده‌سازی کرد. به منظور حذف کربن معدنی، قبل از اندازه‌گیری TOC، نمونه را به دقت و با حجم کمی از اسید معدنی غیر اکسنده (بند ۶-۱۲) واکنش دهید.

به منظور جلوگیری از تشکیل کف و پاشش نمونه، اسید را به آهستگی (قطره قطره) اضافه کنید. تا حد امکان مقدار کمی اسید را، به اندازه‌ای که سبب خیس خوردن تمام نمونه شود، اضافه کنید تا کربن معدنی به‌طور کامل حذف شود.

یک سیستم توزیع کننده خودکار، برای افزودن جزیی اسید اضافه شده در یک زمان پیشنهادی به‌عنوان مثال ۱۲ افزایش از ۵۰ µl اسید غیر اکسند رقیق شده با آب (به نسبت ۱:۱۰) به ازای هر ۱۰ mg تا ۲۵ mg نمونه توسط یک سیستم توزیع کننده خودکار امکان پذیر است.

حداقل چهار ساعت برای حذف کامل کربن دی اکسید زمان لازم است. هم زدن نمونه ممکن است زمان لازم برای اکسایش را کاهش دهد.

اگر مرطوب کردن با اسید مشکل است، از قبل نمونه را با حداقل مقدار آب مرطوب کنید. رطوبت ممکن است به‌طور جزیی قبل از احتراق برطرف شود. دما طی آماده‌سازی نمونه نباید از ۴۰ °C بیش تر شود.

نمونه را در محفظه گاز حامل (بند ۶-۱۳) حاوی اکسیژن بسوزانید.

دمای احتراق باید به منظور تبدیل کامل کربن آلی به کربن دی اکسید، به اندازه کافی بالا باشد. استفاده از اصلاح کننده‌ها به‌عنوان مثال قلع یا مس سبب افزایش بازیابی می‌شود.

گستره دمایی تجهیزات در دسترس تجاری بین ۹۰۰ °C تا ۱۵۰۰ °C می‌باشد.

در طی احتراق نمونه‌های واکنش‌پذیر، می‌توان به‌وسیله پوشش نمونه با یک ماده بی اثر مثل شن سیلیکا بعد از حذف کربن معدنی از انفجار یا دود کردن جلوگیری کرد.

کل کربن دی اکسید آزاد شده طی احتراق با استفاده از یکی از روش‌های آشکارسازی اسپکترومتری مادون قرمز، وزن سنجی، کولومتری، هدایت سنجی، آشکارسازی هدایت گرمایی، آشکارسازی یونیزاسیون شعله پس از کاهش به متان، یا سایر روش‌های مناسب، اندازه‌گیری شده و بر حسب کربن بیان می‌شود.

یادآوری - خوردگی دستگاه احتراق ممکن است به‌دلیل اسید باقی مانده در نمونه صورت گیرد. رسوبات نمکی ممکن است سیستم را آلوده کنند.

۱۰-۲ کالیبراسیون

کالیبراسیون برای TOC باید طبق کالیبراسیون اندازه‌گیری TC (بند ۹-۲) صورت گیرد. از مواد کالیبراسیون یکسان می‌توان استفاده کرد.

۱۰-۳ اندازه‌گیری‌های کنترل

توصیه می‌شود اندازه‌گیری‌های کنترل با استفاده از مخلوط کنترل ب (بند ۶-۱۱) مطابق دستورکار بند ۱۰-۱-۲ انجام شود. یک غلظت از ناحیه میانی محدوده کاری را تجزیه کنید (دو یا سه مرتبه تکرار کافی است). میانگین بازیابی برای TC و TIC باید بین ۹۰٪ تا ۱۱۰٪ و ضریب تغییرات حداکثر ۵٪ باشد.

مقادیر شاهد در صورت لزوم باید در نظر گرفته شوند.

اگر بازیابی‌های موردنیاز حاصل نشد، معیارهای زیر ممکن است موثر باشد:

برای تجزیه TOC:

- بررسی همگن بودن مخلوط کنترل
- بررسی کالیبراسیون
- افزایش دمای احتراق
- کاهش جریان گاز حامل
- تقویت یک جریان آشفته در لوله احتراق
- استفاده از اصلاح کننده‌ها
- استفاده از اکسایش تاخیری گازهای احتراقی به وسیله کاتالیزورها

حذف کربنات‌ها:

- کاهش دمای خشک کردن نمونه اسیدی
- کاهش زمان خشک کردن نمونه اسیدی
- حذف مرحله خشک کردن

۴-۱۰ محاسبه و بیان نتایج

مقادیر جرم کربن کل نمونه‌های آماده شده مطابق بند ۸ از موارد زیر محاسبه می‌شوند:

۱-۴-۱۰ تابع کالیبراسیون و جرم نمونه، در صورتی که از روش‌های آشکارسازی نسبی استفاده شود.

۲-۴-۱۰ ثابت‌های ویژه و جرم نمونه، در صورتی که از روش‌های آشکارسازی مطلق استفاده شود.

TOC را بر اساس ماده خشک طبق فرمول ۴ محاسبه کنید. به این منظور مقدار آب به‌طور جداگانه اندازه‌گیری می‌شود. در صورت لزوم یک ضریب رقت حاصل از آماده سازی نمونه استفاده می‌شود (فرمول ۲ را ببینید).

$$m_{TOC, dm} = f \times m_{TOC} \times \frac{100}{100 - w} \quad (۴)$$

که در آن:

$m_{TOC, dm}$ مقدار TOC بر مبنای کربن، محاسبه شده بر اساس ماده خشک بر حسب گرم بر کیلوگرم؛

m_{TOC} مقدار TOC بر مبنای کربن نمونه، بر حسب گرم بر کیلوگرم؛

w مقدار آب نمونه بعنوان درصد جرمی بر حسب درصد؛

f ضریب رقت حاصل از آماده سازی نمونه از نمونه مطابق بند ۸ (فرمول ۲ را ببینید).

مقدار TOC بر حسب کربن بر پایه ماده خشک گزارش شده است. مطابق فرمول ۴ نتایج بر حسب گرم بر کیلوگرم به‌دست آمده‌اند، اما واحدهای دیگر نیز می‌توانند استفاده شوند.

۱۱ دقت

مشخصات عملکردی داده‌های این روش ارزیابی شده است (پیوست‌های الف و پ را ببینید).

۱۲ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۲ ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛

۲-۱۲ تمام اطلاعات ضروری برای شناسایی نمونه؛

۳-۱۲ روش استفاده شده (روش الف یا روش ب)؛

۴-۱۲ اطلاعات روش پیش آماده‌سازی استفاده شده؛

۵-۱۲ اطلاعات مقادیر اندازه‌گیری شده و کسر شده کربن عنصری، در صورت مربوط بودن؛

۶-۱۲ بیان نتایج مطابق با بند ۹-۴ و سپس ۱۰-۴؛

۷-۱۲ جزئیات همه مراحل روش کار مشتق شده از این استاندارد با تمام مواردی که ممکن است نتایج را تحت تأثیر قرار دهند؛

۸-۱۲ تاریخ انجام آزمون؛

۹-۱۲ نام و نام خانوادگی و امضای آزمون‌گر.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

داده‌های تکرارپذیری و تجدیدپذیری

الف-۱ مواد استفاده شده در مطالعات مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی

یک مقایسه بین آزمایشگاهی اندازه‌گیری TOC روی لجن، پسماند زیستی تصفیه شده و خاک توسط ۲۵ تا ۲۹ آزمایشگاه بر روی شش ماده در سال ۲۰۰۸ انجام شد. اطلاعات بیشتر را می‌توان در گزارش نهایی مطالعه مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی ذکر شده در مرجع ۶ پیوست ت به دست آورد. مطالعه معتبر دیگری روی اندازه‌گیری TOC در پسماند در سال ۲۰۰۵ انجام شد. انواع مواد آزمون شده در مطالعه روی خاک، لجن و پسماند زیستی تصفیه شده در جدول الف-۱ و مواد آزمون شده در مطالعه پسماند در جدول الف-۲ نشان داده شده‌اند.

جدول الف-۱- مواد آزمون شده در مطالعه مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی اندازه‌گیری TOC در لجن، پسماند زیستی تصفیه شده و خاک

اندازه دانه	نمونه	ماده
لجن	لجن ۱	مخلوطی از لجن‌های تصفیه خانه‌های پساب شهری کارخانجات آلمان ^۱
> ۰٫۵ mm	لجن ۲	مخلوطی از لجن‌های تصفیه خانه‌های پساب شهری کارخانجات آلمان
ذرات دانه ریز > ۰٫۲ mm	کمپوست ۱	کمپوست تازه از اتریش ^۲
	کمپوست ۲	کمپوست از آلمان
	خاک ۴	خاک اصلاح شده از لجن ، از آلمان ^۳
	خاک ۵	خاک کشاورزی از انگلستان ^۴

جدول الف-۲- مواد آزمون شده در یک مطالعه مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی از اندازه‌گیری TOC در پسماند

اندازه دانه	نمونه	مواد
> ۲٫۰ mm	پسماند ۱	کیک تصفیه
> ۲٫۰ mm	پسماند ۲	خاکستر ته مانده کوره
> ۲٫۰ mm	پسماند ۳	لجن آب‌کاری شده
> ۲٫۰ mm	پسماند ۴	لجن حاصل از لایروبی شده
> ۲٫۰ mm	پسماند ۵	نخاله ساختمانی

1- North Rhine Westphalia, Germany

2- Vienna, Austria

3- Hohenheim, Germany

4-United Kingdom

الف-۲ نتایج بین آزمایشگاهی

ازریابی‌های آماری مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۷۴۴۲ انجام شد. مقادیر میانگین، انحراف استاندارد تکرارپذیری (s_r) و انحراف استاندارد تجدیدپذیری (s_R) در جداول الف-۳ تا الف-۵ به دست آمده‌اند.

جدول الف-۳- نتایج مطالعات مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) با احتراق خشک در لجن، پسماند زیستی تصفیه شده و خاک (روش الف)

$C_{V,R}$ %	s_r g/kg	$C_{V,R}$ %	s_R g/kg	\bar{x} g/kg	n_o	n	l	بافت
۱,۶۹	۴,۶	۵,۸۹	۱۶,۰	۲۷۲	۲	۶۲	۱۵	لجن ۱
۲,۰۹	۴,۶	۴,۹۸	۱۱,۰	۲۲۱	۲	۵۸	۱۴	لجن ۲
۲,۴۶	۶,۱	۴,۳۳	۱۰,۷	۲۴۶	۲	۵۸	۱۵	کمپوست ۱
۵,۸۷	۹,۰	۹,۵۸	۱۴,۸	۱۵۴	۲	۶۴	۱۵	کمپوست ۲
۲,۶۴	۰,۴۳	۵,۲۳	۰,۸۶	۱۶,۴	۳	۶۲	۱۵	خاک ۴
۵,۱۶	۱,۰۸	۸,۱۶	۱,۷۲	۲۱,۰	۳	۵۴	۱۳	خاک ۵

راهنما:

l	تعداد آزمایشگاه‌های شرکت کننده؛
n	تعداد نتایج تجزیه‌ای پس از حذف داده‌های پرت؛
n_o	درصد داده‌های پرت؛
\bar{x}	میانگین کل نتایج (بدون داده پرت) (کسر جرمی)؛
s_R	انحراف استاندارد تجدیدپذیری؛
$C_{V,R}$	ضریب تغییرات تجدیدپذیری؛
s_r	انحراف استاندارد تکرارپذیری؛
$C_{V,R}$	ضریب تغییرات تکرارپذیری.

جدول الف-۴- نتایج مطالعات مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) به‌وسیله احتراق خشک در پسماند (روش الف)

$C_{V,R}$ %	s_r	$C_{V,R}$ %	s_R	\bar{x} %	o	n	l	بافت
۲,۱۴	۰,۱۸۵۴	۸,۷۹	۰,۷۶۱۴	۸,۶۶۲	۰	۷۶	۲۰	مخلوط سنتزی
۲,۲۰	۰,۱۷۱۶	۱۹,۱۴	۱,۴۹۲۵	۷,۷۹۸	۱	۷۶	۲۰	پسماند ۱
۳,۳۲	۰,۱۲۰۵	۱۵,۲۸	۰,۵۵۴۸	۳,۶۳۱	۵	۷۳	۱۹	پسماند ۲
۳,۹۱	۰,۱۳۰۳	۱۲,۰۹	۰,۴۰۲۹	۳,۳۳۳	۸	۷۱	۱۸	پسماند ۳
۴,۵۱	۰,۳۴۰۹	۲۴,۱۳	۱,۸۲۳۹	۷,۵۵۹	۰	۷۱	۱۸	پسماند ۴
۳,۱۹	۰,۲۱۵۶	۱۲,۴۴	۰,۸۴۰۸	۶,۷۵۹	۵	۷۱	۱۹	پسماند ۵

راهنما:

l تعداد آزمایشگاه‌های شرکت کننده؛

n تعداد نتایج تجزیه‌ای پس از حذف داده‌های پرت؛

o درصد داده‌های پرت؛

\bar{x} میانگین کل نتایج (بدون داده پرت) (کسر جرمی)؛

s_R انحراف استاندارد تجدیدپذیری؛

$C_{V,R}$ ضریب تغییرات تجدیدپذیری؛

s_r انحراف استاندارد تکرارپذیری؛

$C_{V,R}$ ضریب تغییرات تکرارپذیری.

جدول الف-۵- نتایج مطالعات مقایسه‌ای بین آزمایشگاهی اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) به‌وسیله احتراق خشک در پسماند (روش ب)

$C_{V,R}$ %	s_r	$C_{V,R}$ %	s_R	\bar{x} %	o	n	l	بافت
۲,۷۸	۰,۲۳۱۶	۵,۸۵	۰,۴۸۷۴	۸,۳۳۲	۲۰	۴۰	۱۰	مخلوط سنتزی
۲,۹۵	۰,۲۵۰۷	۹,۸۳	۰,۸۳۵۴	۸,۴۹۸	۸	۴۶	۱۲	پسماند ۱
۴,۳۱	۰,۱۶۲۹	۲۶,۲۱	۰,۹۹۰۵	۳,۷۷۹	۱۶	۴۲	۱۱	پسماند ۲
۵,۲۲	۰,۱۷۸۲	۱۴,۰۴	۰,۴۷۹۲	۳,۴۱۳	۲۰	۴۰	۱۰	پسماند ۳
۶,۲۵	۰,۴۹۳۹	۲۰,۹۹	۱,۶۵۸۸	۷,۹۰۳	۰	۵۰	۱۳	پسماند ۴
۳,۸۹	۰,۲۴۶۱	۲۶,۰۵	۱,۶۴۸۲	۶,۳۲۷	۱۲	۴۳	۱۱	پسماند ۵

راهنمای جدول الف-۴ را ببینید.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

عوامل موثر بر روش‌های احتراق خشک

ب-۱ تاثیر دما و اصلاح کننده‌ها بر تخریب باریم کربنات به‌عنوان مثالی از یک ترکیب نسوز استفاده از اصلاح کننده‌ها برای کربنات‌هایی که به‌طور ذاتی در دماهای بالاتر تخریب می‌شوند سبب افزایش بازیابی TC می‌شود، جدول ب-۱ را ببینید.

جدول ب-۱-تاثیر دما و اصلاح کننده‌ها بر تجزیه باریم کربنات

اصلاح کننده	نسبت باریم کربنات به اصلاح کننده	TC %	
		۹۰۰ °C	۱۱۰۰ °C
بدون اصلاح کننده	-	<۰٫۱	<۰٫۱
وانادیم پنتاکسید	۱ به ۲	۶٫۳	۶٫۳
اکسید تنگستن	۱ به ۲	<۰٫۱	۶٫۰
مس/تنگستن	۱ به ۱ به ۳	-	۵٫۵
قلع	۱ به ۱۰	۶٫۰	-

ب-۲ تاثیر آلومینیم اکسید یا سدیم سولفات استفاده شده جهت آماده‌سازی نمونه برای بازیابی TOC در طول انجام آزمون، یک نمونه واقعی مرطوب (کیک تصفیه) توسط نه آزمایشگاه بررسی شد. آزمایشگاه‌ها از آلومینیم اکسید و سدیم سولفات برای آماده‌سازی نمونه استفاده کردند. به منظور دستیابی به پودر گرانوله، لازم است که نمونه مرطوب یا خمیری را با آلومینیم اکسید به نسبت ۱ به ۳ یا با سدیم سولفات به نسبت ۱ به ۴ تا ۱ به ۱۴ مخلوط کنید. جدول ب-۲ را ببینید.

جدول ب-۲-تاثیر آلومینیم اکسید یا سدیم سولفات استفاده شده برای آماده سازی نمونه بر بازیابی TOC

پارامتر آماری	TOC %						TC %		
	روش ب			روش الف			نمونه اصلی	نمونه + Na ₂ SO ₄	نمونه + Al ₂ O ₃
	نمونه اصلی	نمونه + Al ₂ O ₃	نمونه + Na ₂ SO ₄	نمونه اصلی	نمونه + Al ₂ O ₃	نمونه + Na ₂ SO ₄			
میانگین ۹ آزمایشگاه	۱۱٫۸	۱۲٫۱	۱۱٫۰	۱۱٫۵	۱۱٫۵	۱۰٫۹	۱۱٫۲	۱۲٫۰	۸٫۴
انحراف استاندارد	۰٫۴۸	۰٫۷۸	۰٫۴۰	۰٫۳۳	۰٫۲۸	۰٫۴۴	۱٫۰۳	۰٫۶۲	-
ضریب تغییرات	۴٪	۶٪	۴٪	۳٪	۲٪	۴٪	۹٪	۵٪	-

استفاده از سدیم سولفات برای آماده‌سازی نمونه منجر به موارد زیر می‌شود:

ب-۲-۱ مصرف بالای سدیم سولفات برای به‌دست آوردن یک پودر گرانوله

ب-۲-۲ حد بالاتری از اندازه‌گیری

ب-۲-۳ مشکل استفاده از لوله‌های احتراق کوارتزی

ب-۲-۴ کاهش کلی نتایج در مقایسه با نمونه‌های اصلی آماده نشده

استفاده از آلومینیم اکسید برای آماده‌سازی نمونه نتایج مشابهی را در مقایسه با نمونه‌های اصلی آماده نشده به‌وجود می‌آورد و معایب اشاره شده فوق را نشان نمی‌دهد.

ب-۳ تاثیر نسبت TIC:TOC بر بازیابی و ضریب تغییرات

مخلوط سنتزی شامل نسبت‌های متفاوتی از کلسیم کربنات، گلوکز و آلومینیم اکسید (نسبت TIC به TOC ۱ به ۱ تا ۵۰ به ۱) توسط شش آزمایشگاه بررسی شد، جداول ب-۳ و ب-۴ را ببینید.

جدول ب-۳- تاثیر نسبت TIC:TOC بر بازیابی و ضریب تغییرات

ضریب تغییرات %	بازیابی %	میانگین	موردانتظار	نسبت TIC:TOC	
۱	۹۸	۹٫۸۵	۱۰	۵:۵	اندازه‌گیری‌های TC %
۱	۹۹	۵٫۹۴	۶	۵:۱	
۰	۹۹	۵٫۴۵	۵٫۵	۵:۰٫۵	
۱	۹۸	۵٫۰۲	۵٫۱	۵:۰٫۱	
۴	۹۶	۴٫۷۸	۵	۵:۵	اندازه‌گیری‌های TIC %
۱	۹۸	۴٫۹۰	۵	۵:۱	
۲	۹۹	۴٫۹۳	۵	۵:۰٫۵	
۱	۹۸	۴٫۸۹	۵	۵:۰٫۱	
۵	۱۰۱	۵٫۰۶	۵	۵:۵	اندازه‌گیری‌های TOC %
۹	۱۰۵	۱٫۰۵	۱	۵:۱	
۲۰	۱۰۴	۰٫۵۲	۰٫۵	۵:۰٫۵	
۵۱	۱۱۲	۰٫۱۱	۰٫۱	۵:۰٫۱	

جدول ب-۴- روش ب: تاثیر نسبت TIC:TOC بر بازیابی و ضریب تغییرات

ضریب تغییرات %	بازیابی %	میانگین	مورد انتظار	نسبت TIC:TOC	
۷	۹۸	۴٫۹۱	۵	۵:۵	اندازه‌گیری‌های TOC
۲۰	۱۰۵	۱٫۰۵	۱	۵:۱	
۳۲	۱۱۴	۰٫۵۷	۰٫۵	۵:۰٫۵	
۶۵	۱۳۷	۰٫۱۴	۰٫۱	۵:۰٫۱	

تا نسبت TIC به TOC ۱۰ به ۱، بازیابی‌ها و ضرایب تغییرات مناسبی برای هر دو روش (الف و ب) به دست آمده‌اند. در این محدوده اختلاف معنی‌داری بین دو روش وجود ندارد.

ب-۴ روش الف: بازیابی TOC برای مخلوط کنترل الف

یک مخلوط سنتزی از سدیم کربنات، $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ ۴ آب و آلومینیم اکسید (۵٪) $(\text{TOC}=\text{TIC} = 5\%)$ توسط هفت آزمایشگاه با استفاده از روش الف تجزیه شد، نتایج در جدول ب-۵ نشان داده شده‌اند.

جدول ب-۵- روش الف: بازیابی TOC برای مخلوط کنترل

پارامتر آماری	TC ٪	بازیابی ٪	TIC ٪	بازیابی ٪	TOC ٪	بازیابی ٪
مورد انتظار	۱۰	-	۵	-	۵	-
میانگین	۹٫۷۱	۹۷	۴٫۸۴	۹۷	۴٫۸۷	۹۷
انحراف استاندارد	۰٫۲۸	-	۰٫۱۰	-	۰٫۳۱	-
ضریب تغییرات	۳	-	۲	-	۶	-

بازیابی موردنیاز برای روش الف به‌طور کلی حاصل شد.

ب-۵ روش ب: تاثیر دما طی حذف کربن معدنی بر بازیابی TOC

مخلوط کنترل ب با مقدار قابل انتظار ۶٫۶۶٪ TOC توسط یک آزمایشگاه با استفاده از دستورکار روش ب تجزیه شد.

جدول ب-۶- روش ب: تاثیر دما بر بازیابی TOC طی حذف کربن معدنی

بازیابی ٪	TOC ٪	دما °C
۹۹	۶٫۶	۲۰
۹۸	۶٫۵	۳۰
۹۴	۶٫۳	۴۰
۸۰	۵٫۳	۵۰
۶۲	۴٫۱	۷۰

دماهای بالاتر از ۴۰ °C سبب بازیابی ضعیف TOC طی حذف کربن معدنی می‌شود، نتایج در جدول ب-۶ نشان داده شده‌اند.

پیوست پ

(اطلاعاتی)

اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) در نمونه‌های جامد با استفاده از روش سوسپانسیون

پ-۱ کلیات

اندازه‌گیری در نمونه‌های جامد مانند مواد جامد و رسوبات ممکن است از طریق جایگزینی با سوسپانسیون‌ها انجام شود. این سوسپانسیون‌ها از لحاظ آماده‌سازی نمونه تجزیه‌ای با نمونه‌های پسماند آبی حاوی ماده خاصی قابل مقایسه می‌باشند. اندازه‌گیری TOC پس از اکسایش کیفی به کربن دی اکسید مطابق استاندارد EN 1484 انجام می‌شود.

این روش در قالب پیوست اطلاعاتی اضافه می‌شود، زیرا طی ارزیابی نتایج بین‌آزمایشگاهی بطور سیستماتیک، نتایج پایین‌تر از ۱۰٪ با روش الف این استاندارد مقایسه شده‌اند. بنابراین، این روش فقط برای جهت‌یابی قابل استفاده است.

پ-۲ دامنه کاربرد

این پیوست اندازه‌گیری TOC در نمونه‌های جامد در دامنه ۰٫۱٪ تا ۰٫۲٪ را توضیح می‌دهد. دامنه اندازه‌گیری می‌تواند به صورت نزولی یا صعودی گسترش یابد. این شرایط برای گستره کالیبراسیون‌های محدوده‌های اندازه‌گیری بالا با در نظر گرفتن حساسیت سیستم اندازه‌گیری رقت نمونه و مقادیر شاهد به کار می‌رود. بافت‌های زیر با استفاده از روش سوسپانسیون به‌طور موفقیت‌آمیزی بررسی شدند:

پ-۲-۱ خاک‌ها (مانند گل و لای، خاک سطحی، رس، شیل)

پ-۲-۲ رسوبات (رسوبات دریایی، رسوبات رودخانه‌ای)

پ-۲-۳ رسوبات معلق

پ-۲-۴ مواد خام و ثانویه در تولید سیمان (سنگ آهک، مواد خام، گرد و غبار، الیاف کاغذی، شیل نفتی، لجن‌های خشک و پودر سیمان)

پ-۳ اصول ابتدایی روش

روش سوسپانسیون TOC یک دستورکار خاص آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری TOC در نمونه‌های جامد است. مواد نمونه با استفاده از روش مناسب به پودر دانه ریز (به‌عنوان مثال آسیاب شده)، با اندازه ذرات حداقل $130\ \mu\text{m}$ که متعاقباً در اسید هیدروکلریک رقیق به حالت تعلیق درآمده است، ساییده می‌شود. به حداقل رساندن ته نشین شدن سوسپانسیون بسیار مهم است. ذرات با استفاده از یک همگن‌ساز مناسب برای ذرات با اندازه کوچک به‌طور موثر کاهش یافته و به حالت تعلیق در می‌آیند. سوسپانسیون‌ها باید قبل از نمونه‌برداری

سیستم تجزیه‌ای، فوراً هم‌زده شوند. سیستم تجزیه‌ای باید برای نمونه‌های ماده خاصی مطابق استاندارد EN 1484 مناسب باشد.

اندازه‌گیری کربن آلی در سوسپانسیون با استفاده از روش NPOC (کربن آلی غیر آزاد) انجام می‌شود. نمونه‌ها به منظور تبدیل ترکیبات کربن معدنی (TIC) به CO_2 بطور مستقیم در هیدروکلریک اسید به حالت تعلیق درمی‌آیند. با استفاده از یک گاز بی‌اثر، CO_2 متعاقباً از نمونه آزاد می‌شود. پس از خشک شدن، نمونه حاوی ترکیبات فرار نخواهد بود. بنابراین ساده‌سازی زیر قابل استفاده خواهد بود: $\text{NPOC}=\text{TOC}$.

پ-۴ مواد و /یا واکنشگرها

پ-۴-۲ آب استفاده شده برای رقیق‌سازی

آب فوق خالص با حداکثر $300 \mu\text{g/l TC}$ برای آماده‌سازی و رقیق‌سازی محلول‌های استاندارد و هیدروکلریک اسید استفاده شده برای سوسپانسیون‌ها.

پ-۴-۳ پتاسیم هیدروژن فتالات، $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{K}$

پتاسیم هیدروژن فتالات برای آماده‌سازی از محلول ذخیره و محلول‌های استاندارد مطابق استاندارد EN 1484.

پ-۴-۴ هیدروکلریک اسید، HCl

سوسپانسیون‌ها در محلول 0.22 mol/l هیدروکلریک اسید آماده می‌شوند. به منظور آماده‌سازی این محلول، از هیدروکلریک اسید تا غلظت 37% استفاده کنید. برای رقیق‌سازی از آب فوق خالص استفاده کنید.

پ-۴-۵ گازها

گازها مطابق استاندارد EN 1484 می‌باشند.

گازهای عبور کننده مانند گاز حامل یا گاز پخش شونده باید عملی از CO ، CO_2 یا هیدروکربن‌ها باشند.

پ-۵ وسایل

پ-۵-۱ کلیات

وسایل آزمایشگاهی مطابق استاندارد EN 1484. بالن مخروطی، مناسب برای آماده‌سازی نمونه.

پ-۵-۲ همگن‌سازی

یک همگن‌ساز سرعت بالا شامل یک ابزار دقیق با قابلیت کاهش ذرات تا اندازه‌های حداقل $15 \mu\text{m}$ ، همچنین یک همزن مغناطیسی. همزن می‌تواند قسمتی از وسایل تجزیه‌ای نیز باشد.

پ-۶ اجرای آزمون

پ-۶-۱ کالیبراسیون

تجهیزات را طبق دستور کارهای سازنده کالیبره کنید. منحنی کالیبراسیون با استفاده از محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات با یک غلظت مناسب حاصل می‌شود.

به منظور مناسب بودن در یک محدوده غلظت گسترده، ممکن است چندین منحنی کالیبراسیون ضروری باشد.

یک منحنی کالیبراسیون شامل مجموعه‌ای از حداقل پنج سطح غلظت می‌باشد. یک محلول استاندارد پتاسیم

هیدروژن فتالات با حجم‌های مناسبی از آب فوق خالص رقیق‌سازی می‌شود. در صورت وجود، تابع رقت خودکار وسایل تجزیه‌ای می‌تواند برای آماده‌سازی استفاده شود. به‌عنوان مثال مقدار کربن محلول استاندارد ۱۰۰ mg/l می‌باشد. ضرایب رقت ۱۰، ۵، ۳، ۲ و ۱ می‌باشند. این نتایج در مجموعه رقت با غلظت‌های کربن ۱۰۱۰ mg/l، ۳۳۳ mg/l، ۵۰۱۰ mg/l و ۱۰۰ mg/l می‌باشد. یک خط کالیبراسیون را با رسم غلظت‌های جرمی TC برحسب میلی‌گرم بر لیتر کربن، در مقابل مقدار اندازه‌گیری‌های ویژه دستگاه رسم کنید. دامنه این خط مطابق با ضریب پاسخ دستگاه بوده و مقدار عمود شده بر آن عامل کالیبراسیون است.

پ-۶-۲ آزمایش‌های کنترل

آزمایش‌های کنترل با در نظر گرفتن کالیبراسیون باید مطابق استاندارد EN 1484 انجام شوند. به‌علاوه، مناسب بودن دستگاه با توجه به روش سوسپانسیون باید به‌طور کامل با استفاده از منابع مرجع آزمون شود.

یادآوری- مواد مرجع عبارتند از مواد مرجع تایید شده رسوبات NIST 1941b، و نمونه PT رسوبات QUSIMEME.

پ-۶-۳ اندازه‌گیری

mg (±۱۰) ۲۰۰ از نمونه خشک و ساییده شده را در یک بالن مخروطی ۳۰۰ ml وزن کنید و سپس به آن ۲۰۰ ml محلول هیدرکلریک اسید (بند پ-۴-۳ را ببینید) ۰/۲۲ mol/l اضافه کنید. در صورتی که نمونه عمدتاً حاوی کربنات‌ها باشد (به‌عنوان مثال سنگ آهک)، ممکن است مقدار نمونه تا حداکثر ۲۰۰۰ mg افزایش یابد. در هر دو حالت، کسر حجمی جامد، ناچیز در نظر گرفته می‌شود. بنابراین حجم سوسپانسیون ۲۰۰ ml خواهد بود. حجم کل نمونه به مدت سه دقیقه با استفاده از یک همگن‌ساز با سرعت بالا (سرعت چرخشی 17000 min^{-1} تا 18000 min^{-1}) همگن و سپس سوسپانسیون تشکیل می‌شود. پس از عبور یک گاز بی‌اثر، NPOC و TOC در سوسپانسیون به‌عنوان یک مقدار میانگین از حداقل چهار تزریق مجزا و سپس محاسبه شده با نمونه جامد اصلی مرجع اندازه‌گیری می‌شود.

پ-۷ محاسبات و بیان نتایج

پ-۷-۱ کلیات

درصد جرمی کربن آلی را در نمونه جامد با استفاده از فرمول پ-۱ محاسبه کنید.

$$TOC_s = \frac{V_{sus} \times i \times 100}{m_s \times f} \quad (\text{پ-۱})$$

که در آن:

TOC_s کربن آلی در نمونه جامد بر حسب درصد کسر جرمی؛

i مقدار اندازه‌گیری شده ویژه دستگاه؛

V_{sus} حجم سوسپانسیون بر حسب لیتر؛

m_s جرم نمونه جامد بر حسب میلی‌گرم؛

f ضریب کالیبراسیون بر حسب لیتر بر میلی‌گرم.

پ-۷-۲ مقدار شاهد

مقادیر شاهد TC از آب فوق خالص و هیدروکلریک اسید ۰/۲۲ mol/l ممکن است به ترتیب از ۰/۳ mg/l و ۰/۶ mg/l بیشتر نشود. با توجه به نمونه‌های جامد، مقادیر شاهد کمتر از ۰/۰۶٪ (کسر جرمی) می‌باشند. در محاسبات باید در نظر گرفت که از آب فوق خالص در کالیبراسیون استفاده شده است. بنابراین فرمول (پ-۲) به کار برده می‌شود:

$$b = \frac{(b_{HCl} - b_{H_2O}) \times V_{sus} \times 100}{m_s} \quad (\text{پ-۲})$$

که در آن:

b مقدار شاهد با در نظر گرفتن نمونه جامد، بر حسب درصد کسر جرمی؛
 b_{HCl} مقدار شاهد هیدروکلریک اسید ۰/۲۲ mol/l بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛
 b_{H_2O} مقدار شاهد آب خالص بر حسب میلی‌گرم بر لیتر.

اندازه‌گیری مقادیر شاهد b_{HCl} و b_{H_2O} نیازمند یک دستگاه تجزیه‌ای با میزان حساسیت آشکارسازی کافی برای این محدوده غلظت (محدوده اندازه‌گیری حداقل ۲۰۰ $\mu\text{g/l}$) می‌باشد.

پ-۸ داده‌های عملکردی روش

در سال ۲۰۱۱ مطالعه‌ای به منظور اعتبار سنجی روی روش سوسپانسیون انجام شد، که در آن ۱۶ آزمایشگاه روش سوسپانسیون و ۱۰ آزمایشگاه روش الف را به عنوان "روش مرجع" استفاده کردند. نتایج در جدول پ-۱ نشان داده شده‌اند. مقدار میانگین روش الف به عنوان مقدار مرجع برای روش سوسپانسیون در نظر گرفته شد.

جدول پ-۱- نتایج مطالعه اعتبارسنجی اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) با استفاده از روش سوسپانسیون

$C_{V,R}$ %	s_r g/kg	$C_{V,R}$ %	s_R g/kg	\bar{x} g/kg	no	n	l	بافت
روش سوسپانسیون								
۷,۷	۳,۱	۲۳,۳	۹,۴	۴۰,۴	۰	۷۹	۱۶	خاک ۱
۲۰	۰,۴	۴۵	۰,۹	۲	۱	۷۳	۱۵	خاک ۲
۷,۹	۴,۲	۱۱,۹	۶,۳	۵۳,۱	۱	۷۴	۱۵	خاک ۳
۱۴,۸	۲,۴	۲۶,۵	۴,۳	۱۶,۲	۰	۷۹	۱۶	رسوب ۱
۴,۱	۲,۲	۳۰,۷	۱۶,۴	۵۳,۴	۰	۷۹	۱۶	رسوب ۲
۵,۶	۱۳,۱	۱۱,۹	۲۸	۲۳۶	۱	۷۴	۱۵	لجن پساب ۱
۶,۲	۱۳,۶	۱۱,۱	۲۴,۴	۲۲۰	۱	۷۴	۱۵	لجن پساب ۲
۶,۷	۹,۲	۱۳,۴	۱۸,۴	۱۳۷	۱	۷۴	۱۵	ماسه ریخته‌گری
روش الف (روش مرجع)								
۴,۴	۲	۱۲	۵,۴	۴۴,۷	۰	۴۴	۱۰	خاک ۱
۸,۷	۰,۲	۵۶,۲	۱	۱,۹	۰	۳۳	۸	خاک ۲
۴,۳	۲,۶	۱۱,۱	۶,۷	۶۰,۳	۱	۴۰	۹	خاک ۳
۱۰,۸	۲,۳	۲۱,۹	۴,۷	۲۱,۳	۰	۴۵	۱۰	رسوب ۱
۲,۹	۱,۹	۷,۵	۴,۸	۶۳,۵	۲	۳۵	۸	رسوب ۲
۱,۵	۳,۶	۲,۲	۵,۵	۲۵۲	۴	۲۸	۶	لجن پساب ۱
۱,۸	۴	۷,۲	۱۶,۳	۲۲۶	۲	۳۷	۸	لجن پساب ۲
راهنما:								
							l	تعداد آزمایشگاه‌های شرکت کننده؛
							n	تعداد نتایج تجزیه‌ای پس از حذف داده‌های پرت؛
							no	درصد داده‌های پرت؛
							\bar{x}	میانگین کل نتایج (بدون داده پرت) (کسر جرمی)؛
							s_R	انحراف استاندارد تجدیدپذیری؛
							$C_{V,R}$	ضریب تغییرات تجدیدپذیری؛
							s_r	انحراف استاندارد تکرارپذیری؛
							$C_{V,r}$	ضریب تغییرات تکرارپذیری.

پيوس ت

کتاب نامه

(اطلاعاتی)

- [1] EN 1484, Water analysis- Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
- [2] EN 13137, Characterization of waste- determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments
- [3] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurments and results- part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [4] ISO 8466-1, Water quality- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics- Part1: Statistical evaluation of the linear calibration function
- [5] Servos, U.; Gluschke, M.; Kramer, T.: Der TOC in sedimenten und Boden – Fortschritte in der Analytik . Wasser, luft und boden (wlb), 10/2005, 46-49
- [6] Horizontal Project Interlaboratory Comparison, www.horizontal.ecn.nl
- [7] ISO 10693, Soil quality – Determination of carbonate content- Volumetric method