

RIVM rapport 518001 011

Validatie Phoenix 8000 TOC-analyzer

L. Fokkert en R.F.M.J. Cleven

September 2000

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM, in het kader van project 518001 'Milieu/methodenontwikkeling'.

Abstract

Total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) are major sum-parameters in the assessment of natural waters. Different methods in existence for determining organic carbon fractions in water samples are based on either destructive oxidation or combustion of the organic components. TOC analyzers are nowadays frequently equipped to measure both total carbon (TC) and total organic carbon (TOC), as well as inorganic carbon (IC). With the Phoenix 8000 TOC-analyzer, the measurement of TOC involves removing inorganic carbon from the sample with acid addition and subsequently purging it with nitrogen. This is followed by oxidation of the organic carbon, applying persulfate in combination with UV irradiation, and the detection and quantification of the oxidation product (CO₂) with a nondispersive infrared detector (NDIR). After optimization of the instrument, a Standard Operating Procedure (SOP) for the determination of TOC and DOC in water was developed. The detection limit is 0,29 mg/l C in the range 20-200 mg/l C. The reproducibility of the DOC determination in standards using concentration 'c' (in mg/l C) could be expressed as: $0,0145*c+0,29$.

Inhoud

Samenvatting 5

1. Inleiding 6

1.1 Principe 7

1.2 Definities 10

1.3 Meetmethoden 11

1.3.1 Totaal organisch koolstof (TOC) 11

1.3.2 Totaal koolstof (TC) 12

1.3.3 Anorganisch koolstof (IC) 12

1.4 Sample Type 13

1.4.1 Sample 13

1.4.2 TOC, TC, IC Standard 13

1.4.3 Calibration Verification 13

1.4.4 Blank 13

1.5 Method ID 14

1.5.1 Cleaning Procedure 14

1.5.2 Prime System 14

2. Materiaal en methoden 15

2.1 Materialen 15

2.2 Methoden 15

2.2.1 Validatie van berekeningen 15

2.2.2 Variatie stikstofflow 16

2.2.3 Kalibratie 16

2.2.4 Flowrestrictie 16

2.2.5 Precisie 17

2.2.6 Aantoonbaarheidsgrens 17

2.2.7 Invloed anorganisch koolstof 17

2.2.8 Houdbaarheid standaarden 17

2.2.9 Vergelijking met vorige DOC-bepaling 17

2.2.10 Matrixeffecten 17

3. Resultaten 18

3.1 Validatie van berekeningen 18

3.2 Variatie stikstofflow 19

- 3.3 *Resultaten kalibraties* 19
- 3.4 *Variatie flowrestrictie* 20
- 3.5 *Bepaling precisie* 21
- 3.6 *Bepaling aantoonbaarheidsgrens* 22
- 3.7 *Invloed anorganisch koolstof* 22
- 3.8 *Bepaling houdbaarheid standaarden* 23
- 3.9 *Vergelijking met vorige DOC-methode* 24
- 3.10 *Terugvinding in diverse matrices* 25

4. Discussie en conclusies 26

Literatuur 28

Bijlage 1: Verzendlijst 29

Samenvatting

Totaal organisch koolstof (TOC) en opgelost organisch koolstof (DOC) zijn belangrijke parameters om grondwater en oppervlaktewater te karakteriseren. Ze zijn ook medebepalend voor de kwaliteit van afvalwater en drinkwater. Grondwater is één van de belangrijkste bronnen voor de bereiding van drinkwater. Onder meer in het landelijk meetnet grondwater wordt bij het Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC) DOC routinematig bepaald. In 1998 is een onderzoek gestart om een nieuwe TOC-analyzer (Phoenix 8000 van Tekmar-Dohrmann) in operationele staat te brengen, en de bepalingen te valideren.

Bij de Phoenix 8000 wordt het monster én fosforzuur met een injector in een zogeheten 'IC-sparger' gebracht. Door de oplossing wordt stikstof geleid, waardoor koolstofdioxide, afkomstig van vluchtige organische (POC) of anorganische koolstofverbindingen (IC), wordt verwijderd. Na 'ontluchten' wordt de oplossing in een UV-reactor geleid waarna een peroxodisulfaatoplossing bij de oplossing wordt toegevoegd. Het organisch koolstof in de oplossing wordt daarbij gedeutereerd, en er wordt koolstofdioxide gevormd waarvan de hoeveelheid, na vochtverwijdering, wordt gemeten met een infrarooddetector.

In dit rapport worden de resultaten weergegeven van het onderzoek naar optimale omstandigheden van de bepaling van TOC in range 3 (20 – 200 mg/l C). Op grond van deze resultaten is een analysevoorschrift, SOP LAC/M402, samengesteld. De precisie (reproduceerbaarheid) voor standaardoplossingen met een concentratie c in mg/l in het gehele meetbereik kan worden weergegeven door: $0,0145 * c + 0,29$. De aantoonbaarheidsgrens bedraagt 0,29 mg/l C. De resultaten van bepaling van DOC met de Phoenix 8000 komen goed overeen met de tot nu toe gebruikelijke bepaling van DOC met SOP LAC/M049.

1 Inleiding

Bepalingen van totaal organisch koolstof (TOC) en van opgelost organisch koolstof (DOC) worden bij het Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC) uitgevoerd in verschillende matrices, waaronder grondwater en oppervlaktewater. Zowel TOC als DOC zijn belangrijke parameters voor de beoordeling van de kwaliteit van het aquatische milieu. In oppervlaktewater zorgt organisch materiaal voor binding van onder andere toxische zware metalen, in afvalwater kan het een maat voor vervuiling zijn, een goed equivalent voor het chemische zuurstofverbruik (CZV). Voor de productie van drinkwater uit grondwater is de hoeveelheid organisch koolstof een belangrijke procesindicatie.

De vervanging van de bestaande DOC-analyzer bij het LAC door de aanschaf van de TOC-analyzer Phoenix-8000 (Tekmar-Dohrman) vereiste een validatie van de vernieuwde meetmethode. Met de Phoenix 8000 kunnen totaal koolstof (TC), anorganisch koolstof (IC), totaal organisch koolstof (TOC), alsook de verschilmethode van totaal organisch koolstof ($TOC = TC - IC$) worden bepaald. In dit rapport zal het onderzoek zich richten naar de validatie van de directe bepaling van DOC in (gefiltreerde) watermonsters.

Het validatie-onderzoek is uitgevoerd in de periode februari 1998 tot augustus 1999. Doel van het onderzoek is geweest te komen tot een standard operation procedure (SOP) (1) voor de bepaling van TOC in watermonsters. Het onderzoek is verricht door L. Fokkert, met analytische ondersteuning van M. Geldof, in het kader van het project 518001 'Milieu/methodenontwikkeling' binnen onderzoeksplan 98/LAC/518001/TOC.

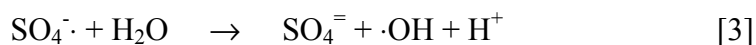
Na optimalisatie van de methode zijn de volgende prestatiekenmerken onderzocht: precisie, aantoonbaarheidsgrens, houdbaarheid standaarden, terugvinding van addities in verschillende matrices, en de nauwkeurigheid van de methode met behulp van standaard referentiemateriaal. Voorts zijn de analyseresultaten van een groot aantal monsters vergeleken met overeenkomstige resultaten die zijn verkregen met de voorheen gebruikelijke bepalingmethode voor DOC volgens SOP LAC/M049 (2).

Binnen de toegepaste experimentele set-up kunnen maximaal 60 monsters in één analyserun worden geanalyseerd. De software van de Phoenix 8000 voorziet in onbemande analyses, bijvoorbeeld gedurende de nacht, waarbij het apparaat, als de analyserun is beëindigd, automatisch op de stand-by mode overschakelt. De analysedata die aan de in dit rapport gemelde resultaten ten grondslag liggen, zijn bijeengebracht in het labjournaal 98/LAC/518001/TOC/LACIS.

1.1 Principe

In de Phoenix 8000 wordt met een injector monstermateriaal samen met een hoeveelheid fosforzuur in een zogeheten 'IC-sparger' gebracht (3). Door de gevormde (zure) oplossing wordt stikstof geleid, waardoor koolstofdioxide afkomstig van anorganische (IC) en vluchtige organische koolstofverbindingen (POC) wordt verwijderd. Na uitblazen ('purgen') wordt de oplossing in een UV-reactor geleid waarna een oplossing van natriumperoxodisulfaat bij de oplossing wordt gevoegd. De organische koolstofverbindingen worden daardoor gedestruerd. Het nu gevormde koolstofdioxide wordt achtereenvolgens ontdaan van water (met een gas/liquid separator, een mist trap en een permeation tube), ontdaan van gehalogeneerde verbindingen (in een Cu/Sn-scrubber), om de detector te beschermen tegen corrosie, en vervolgens wordt de hoeveelheid gevormd kooldioxide gemeten met een nondispersive infrarooddetector (NDIR). Het signaal wordt geïntegreerd en de hoeveelheid DOC (of TOC) wordt berekend met behulp van de eerder opgeslagen lineaire kalibratielij. Gehalten DOC of TOC kunnen worden weergegeven als de hoeveelheid koolstof (C) in ppm (\equiv mg/l) of ppb (\equiv μ g/l).

De bij de CO₂-vorming uit organische koolstofverbindingen van belang zijnde reacties zijn:



Naast organische koolstof kan het (oorspronkelijke) watermonster ook koolstofdioxide of carbonzuurionen bevatten. Voor de bepaling van TOC is het essentieel dat deze anorganische koolstof wordt verwijderd door het aangezuurde monster uit te blazen met een gas dat vrij is

van CO₂ en organische verbindingen. Als alternatief kunnen zowel totaal koolstof (TC) als anorganisch koolstof (IC) worden bepaald, en kan het gehalte aan organisch koolstof worden berekend door anorganische koolstof af te trekken van de hoeveelheid TC.

Organische stoffen die kunnen worden uitgeblazen, het zogeheten purgeable organic carbon (POC), zoals benzeen, toluen, cyclohexaan en chloroform, zullen bij het ‘purgen’ grotendeels uit de monsteroplossing worden verwijderd. Gewoonlijk vormen deze stoffen minder dan 1 % van de totaal aanwezige koolstof. Bij de aanwezigheid van veel van deze vluchtige stoffen kan de verschilmethode (TC - IC = TOC) worden toegepast voor de TOC bepaling. Bij gebruik van de verschilmethode zou de waarde van TOC bij voorkeur ten minste gelijk moeten zijn aan de waarde van IC (4). Cyanide, cyanaat en deeltjes elementaire koolstof (roet) worden, indien in het monster aanwezig, samen met het organische koolstof bepaald (5).

Voordat monsters geanalyseerd worden, wordt de Phoenix 8000 gekalibreerd. Er wordt een kalibratiefactor berekend voor de correlatie tussen de ‘counts’ door het detectiesysteem en de bekende hoeveelheid µg C in een standaard (4). De standaarden zijn oplossingen van kaliumwaterstofftalaat bereid met water van milli-Q kwaliteit. Het is belangrijk om alle standaarden van dezelfde kwaliteit water te maken, omdat de koolstof in dat water bijdraagt in de kalibratiecurve. In figuur 1 worden de bronnen voor de (mogelijk) aanwezige koolstof in de systeemblanco, standaarden en monsters weergegeven. De systeemblanco stelt de hoeveelheid koolstof voor die, inherent aan de meetmethode, bij elke meting meebepaald zal worden.

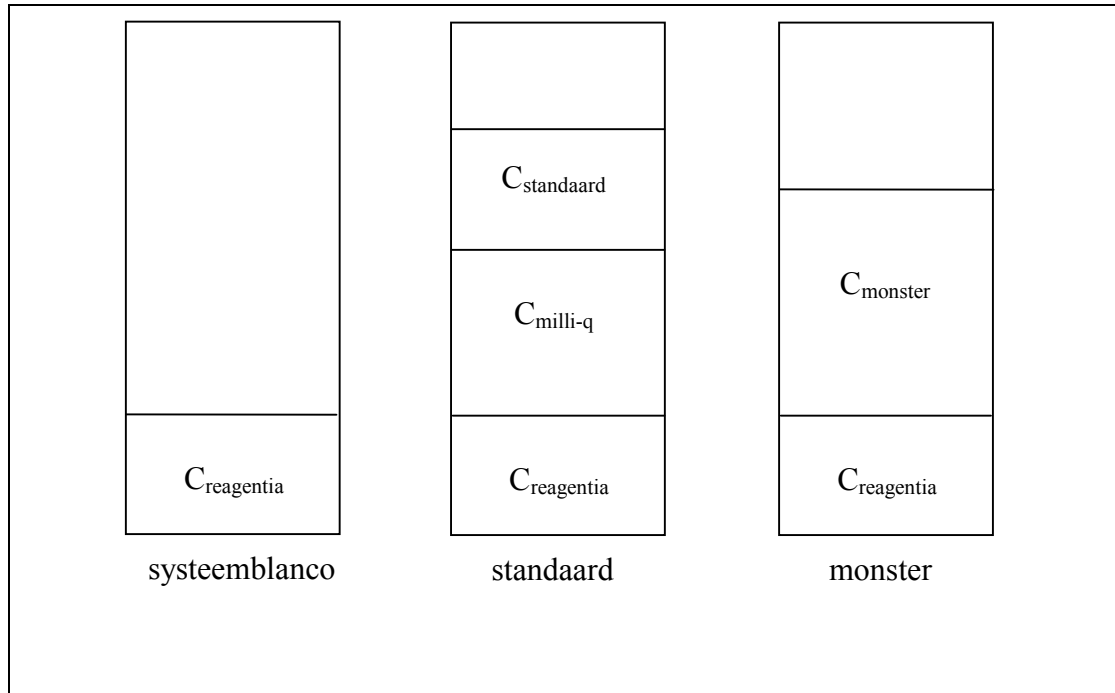
Tijdens de (lineaire) kalibratie van het apparaat met de rechte: $y = mx + b_{\text{kal}}$ zijn de hoeveelheden koolstof in het milli-Q water en in de reagentia constant. Deze hoeveelheden worden samen voorgesteld als de y-intercept (b_{kal}).

$$y = mx + b_{\text{kal}} \quad [6]$$

$$b_{\text{kal}} = b_{\text{reagens}} + b_{\text{milli-Q}} \quad [7]$$

De waarde van de helling van de kalibratielijn, de zogeheten responsfactor, m , is gerelateerd aan de (bekende) hoeveelheid koolstof afkomstig van het kaliumwaterstofftalaat in de standaard, omdat alleen de bijdrage van de standaardstof varieert tussen de verschillende sets standaarden.

Na de kalibratie wordt de helling m toegepast als responsfactor in de monsteranalyses. De asafsnode met de Y-as (b_{kal} in [6]), wordt echter niet gebruikt voor de monsteranalyses, omdat de bijdrage van de koolstof in milli-Q ($b_{milli-Q}$), voor de bereiding van de standaarden niet aanwezig is bij monsters.



Figuur 1: Koolstof in systeemblanco, standaard en monster

De lineaire vergelijking voor monsters wordt dan:

$$y = mx + b_{reagens} \quad [8]$$

Hierbij is $b_{reagens}$ de systeemblanco, welke dagelijks wordt vastgesteld. Als de kalibratielijn gecontroleerd wordt met een standaard, en die standaard wordt gemeten alsof het een monster is, dan zal het resultaat niet goed zijn, omdat er dan geen rekening wordt gehouden met de bijdrage van koolstof in het milli-Q bij de bereiding van de standaard. In deze gevallen moet de standaard als een 'calibration verification' worden gemeten in plaats van een 'monster'. Dan zal de juiste asafsnode (b_{kal}) worden gebruikt bij de berekening van het koolstofgehalte in de standaard volgens:

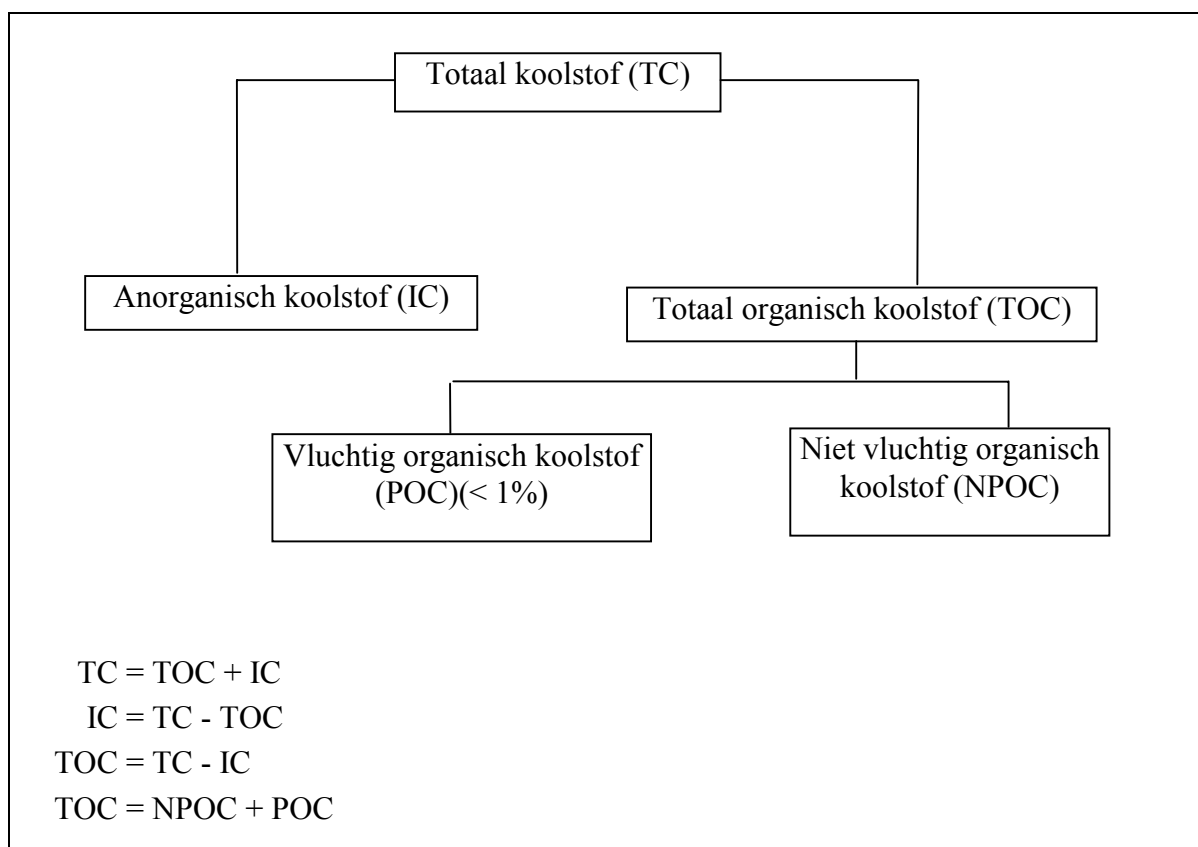
$$y = mx + b_{reagens} + b_{milli-Q} \quad [9]$$

Er kunnen 15 actieve kalibratiecurves opgeslagen worden in het geheugen; voor alle drie meetmethoden TOC, TC en IC, ieder in vijf verschillende meetranges.

De TC-IC mode heeft twee actieve kalibratiecurven nodig in het geheugen. Omdat met een opgeslagen kalibratiecurve het verband tussen een hoeveelheid massa koolstof en de erbij behorende 'counts' is vastgelegd, is het mogelijk om een binnen een bepaalde methode en meetrange gemeten kalibratiecurve, ook voor andere methoden en ranges te gebruiken. De nauwkeurigheid kan dan wel enigszins lager zijn.

1.2 Definities

De potentieel door de Phoenix 8000 te onderscheiden koolstoffracties zijn in onderstaand figuur weergegeven.



Figuur 2: Diagram koolstofanalyses

De gehanteerde definities zijn (5):

- Totaal koolstof (TC): De som van organisch gebonden en anorganisch gebonden koolstof aanwezig in water en elementair koolstof.
- Anorganische koolstof (IC): De som van de aanwezige anorganische koolstof in water, bestaande uit elementaire koolstof, koolstofdioxide, koolmonoxide, cyanide, cyanaat en thiocynaat. Opgemerkt wordt dat TOC-instrumenten alleen CO₂ die afkomstig is van waterstofcarbonaten en carbonaten als IC registreren.
- Totaal organische koolstof (TOC): De som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water, gebonden met opgeloste of gesuspendeerde stof. Opgemerkt wordt dat cyanaat, elementaire koolstof en thiocynaat ook worden gemeten.
- Vluchtig organisch koolstof (POC of VOC): onder de omstandigheden van de methode uitblaasbaar organisch koolstof.
- Niet-vluchtig organisch koolstof (NPOC of NVOC): Onder de voorwaarden van de methode niet-uitblaasbaar organisch koolstof.

Een veelgevraagde parameter is ‘opgelost organisch koolstof’ (DOC). Daarmee wordt bedoeld: de som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water, die na filtratie over een membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm in een watermonster aanwezig is. Ook hierbij worden cyanaat en thiocynaat mee gemeten.

1.3 Meetmethoden

De Phoenix 8000 kunnen totaal organisch koolstof (TOC), totaal koolstof (TC) en anorganisch koolstof (IC) worden bepaald. Ook kan totaal organisch koolstof berekend worden uit totaal koolstof minus anorganisch koolstof (TC - IC). Het apparaat kan de verschillende meetmethoden door elkaar meten in één analyserun. Hieronder worden stap voor stap de methoden voor TOC, TC en IC beschreven.

1.3.1 Totaal Organisch Koolstof (TOC)

In de meetmethode TOC wordt anorganisch koolstof verwijderd door aan te zuren en vervolgens het monsters met stikstof doorblazen. De overgebleven koolstof wordt als TOC gemeten.

De injector wordt gespoeld met monster. Het monster wordt met behulp van de injector in de IC-sparger gebracht. Vervolgens wordt de injector gespoeld met gedemineraliseerd water. Fosforzuur wordt met de injector toegevoegd in de IC-sparger. Anorganisch koolstof wordt als CO₂ uitgeblazen met stikstofgas. De injector wordt gespoeld met voorbehandeld monster. Het voorbehandelde monster wordt met injector naar UV-reactor gebracht. Dan wordt de injector gespoeld met gedemineraliseerd water. Persulfaatreagens wordt met injector toegevoegd in UV-reactor.

Eventueel wordt het monster verder verdund met gedemineraliseerd water. Onder invloed van UV-licht wordt het monster gedestruëerd. Met stikstofgas wordt CO₂ uitgeblazen. Het gas wordt van vocht ontdaan en door een halogeenscrubber geleid. CO₂ wordt gemeten met NDIR detector.

1.3.2 Totaal Koolstof (TC)

In de meetmethode TC wordt alle koolstof, organisch én anorganisch, in het monster gemeten. Dit gebeurt als volgt:

De injector wordt gespoeld met monster. Het monster wordt met injector in UV-reactor gebracht. De injector wordt gespoeld met gedemineraliseerd water. Persulfaatreagens wordt met de injector in de UV-reactor gebracht. Eventueel wordt het monster verder verdund met gedemineraliseerd water. CO₂ wordt uitgeblazen met stikstofgas. Het gas wordt van vocht ontdaan en door een halogeenscrubber geleid. CO₂ wordt gemeten met NDIR detector.

1.3.3 Anorganisch Koolstof (IC)

In de meetmethode IC wordt het monster aangezuurd tot $\text{pH} \leq 3$ en het CO₂ wordt met stikstofgas meegevoerd en vervolgens gemeten:

De injector wordt gespoeld met monster. Monster wordt met de injector in de IC-sparger gebracht. De injector wordt gespoeld met gedemineraliseerd water. Fosforzuur wordt met de injector toegevoegd in IC-sparger. Eventueel wordt het monster verder verdund met gedemineraliseerd water. CO₂ wordt uitgeblazen met stikstofgas. Het gas wordt van vocht ontdaan en door een halogeenscrubber geleid. CO₂ wordt gemeten met NDIR detector.

1.4 Sample Type

Er kan steeds volgens een van de volgende sample types kan worden gemeten: Sample, Standard (TOC, TC, IC), Calibration Verification, TC Blank Range 1, TC Blank Range 2, TC Blank Range 3,4,5, IC Blank Range 1, IC Blank Range 2 en IC Blank Range 3,4,5.

1.4.1 Sample

Dit Sample Type wordt gebruikt voor de meting van monsters.

1.4.2 TOC, TC, IC Standard

Dit Sample Type wordt gebruikt voor de kalibratie. De juiste methode en concentratiebereik moeten worden gekozen. Sample ID en Method ID veranderen automatisch mee in de monstertabel en moeten niet met de hand worden gewijzigd. Eerst moet een kalibratie helemaal zijn uitgevoerd, inclusief berekening van de kalibratielij, voordat monsters worden geanalyseerd. Monsters en standaarden kunnen dus niet in dezelfde run worden gemeten.

1.4.3 Calibration Verification

Dit Sample Type wordt gebruikt om te controleren of het analyseresultaat van bijvoorbeeld een standaard binnen vooraf gestelde grenzen ligt. Is dat niet zo dan wordt dat kenbaar gemaakt met de melding 'Out of Range'. Calibration Verification kan worden gebruikt om de drift tijdens de run te controleren. Bij berekening van het resultaat wordt de blankowaarde van het gedemineraliseerd water waarmee de standaarden zijn gemaakt voor de kalibratie afgetrokken.

1.4.4 Blank

Voor blanco's bestaat het Sample Type 'TC Blank' and 'IC Blank'. Voor een TOC bepaling wordt de TC Blank meegenomen, en voor een IC bepaling de IC Blank. Er is één TC Blank voor Range 1, één voor Range 2 en één voor Range 3, 4 en 5. Eenzelfde patroon geldt ook voor IC Blank. De range voor de blanco moet hetzelfde zijn als de range waarin de monsters worden gemeten. Wordt tijdens een run in verschillende ranges of verschillende methoden gemeten, dan moet ook de ermee corresponderende 'blanks' bepaald worden. Voor de ranges

3, 4 of 5 wordt dezelfde range voor de blanco genomen, omdat er evenveel water en reagens worden gebruikt.

De fabrikant raadt minimaal 5 herhalingen (maximaal 10) aan voor een blanco. Van de laatste drie resultaten wordt de gemiddelde waarde berekend en als systeemblanco (b_{reagens}) gebruikt voor de berekening van de analyseresultaten van de monsters.

1.5 Method ID

1.5.1 Cleaning Procedure

Bij de cleaning van het systeem behoort een specifieke 'Method ID'. De IC Sparger en de UV reactor worden bij de eerste cleaning gereinigd met milli-Q. Met het met stikstof doorgeblazen gedestruerde en dus koolstofvrij water wordt bij elke van de erop volgende cleanings gereinigd. De fabrikant raadt minimaal 5 cleanings aan. De cleaning procedure heeft géén monsterpositie op de autosampler nodig, maar heeft wel een plaats nodig op de autosampler waar de naald naar toe moet (een lege plaats op bijvoorbeeld positie 1001). Het Sample Type moet hierbij op Sample worden gezet.

1.5.2 Prime System

Bij gebruik van de Method ID Prime System worden de toevoerleidingen met 8 ml gedemineraliseerd water, 8 ml fosforzuur en 8 ml peroxodisulfaatreagens gespoeld.

2 Materiaal en methoden

2.1 Materialen

Het onderzoek is uitgevoerd met een Phoenix 8000 van Tekmar-Dohrman voorzien van een XYZ monsterwisselaar Model STS 8000 geleverd door de firma Anasys. De monsterwisselaar kan 2 rekken met monstercontainers bevatten. Er zijn twee rekken voor 35 monstercontainers van 40 ml (Alltech 98912) en twee rekken voor 12 monstercontainers van 125 ml. Een computer voorzien van het softwarepakket TOCTalk (versie 3.0) stuurt de Phoenix en de monsterwisselaar. De halogeenscrubber bevat koperkorrels (20 mesh, Dohrmann, 511-895) en tinkorrels (20 mesh, Dohrmann, 511-876). De stikstof is door het centraal stikstofnet aangevoerd.

De TOC-standaarden zijn bereid met kaliumwaterstofftalaat (p.a. Merck art. nr. 4874) dat voor gebruik 2 uur is gedroogd bij 105 °C. Een 14 %-ige oplossing van fosforzuur wordt gebruikt om anorganisch koolstof te verwijderen uit de monsters. Het reagens voor de bepaling is bereid door 100 gram natriumperoxodisulfaat (p.a., Merck, 6609) te mengen met 850 ml water van milli-Q kwaliteit, waaraan 30 ml geconcentreerd fosforzuur (p.a., 85 %, Merck, 573) is toegevoegd. Als controlestandaard is een oplossing van nicotinezuur (Merck, 6817) gebruikt dat voor gebruik 2 uur is gedroogd bij 105 °C.

2.2 Methoden

2.2.1 Validatie van berekeningen

De ruwe data die op de print-out vermeld staan, zijn gebruikt om de berekeningen van TOCTalk na te rekenen met Excel. Er is voor dit validatie-onderzoek gekalibreerd en gemeten in de methode 'TOC Range 20 - 200 mg/l C'. De gebruikte kaliumwaterstofftalaatstandaarden bevatten 0, 20, 40, 60, 80 en 100 mg/l C. Er is drie keer gemeten uit één vial met de gewenste standaard. Van de ruwe data (counts) zijn het gemiddelde, de standaarddeviatie s en de relatieve standaarddeviatie RSD nagerekend. De RSD is gedefinieerd als: $RSD = (\text{std. dev.} / \text{gemiddelde}) * 100 \%$. Met de absolute

hoeveelheid koolstof in de standaard en de gemiddelde waarde van het detectorsignaal is de berekening van de lineaire regressie uitgevoerd. Voor de series data zijn onder andere de r^2 , de intercept (b) en de helling (m) bepaald. Met die dan bepaalde b en m kan de berekende $\mu\text{g C (x)}$ van de standaard worden berekend met de formule $y = mx + b$. Deze resultaten zijn vergeleken met de uitkomsten van TOCTalk.

De meting van monsters is uitgevoerd op 1998-11-30. Van de TC Blank is de gemiddelde waarde van de laatste drie uitkomsten berekend. Met de ruwe data van een standaard met als sample type 'Calibration Verification' ($y = mx + b_{\text{reagens}} + b_{\text{milli-Q}}$) en van een controlestandaard met als sample type 'Sample' ($y = mx + b_{\text{reagens}}$) zijn de berekeningen voor het TOC-gehalte en de RSD nagerekend en vergeleken.

2.2.2 Variatie stikstofflow

Met verschillende stikstofflows zijn de metingen van een controlestandaard uitgevoerd. Bij elke ingestelde stikstofflow is de TOC-concentratie van de controlestandaard in tienvoud bepaald. Er is drie keer gemeten in een monstercontainer. Van die tien bepalingen is het gemiddelde en de RSD berekend. De gemiddelden en de RSD's zijn met elkaar vergeleken.

2.2.3 Kalibratie

De resultaten van de kalibraties die verricht zijn voor TOC in range 3 zijn in een tabel gezet, om de criteria voor de SOP (Standard Operating Procedure) vast te leggen voor de kalibratie. Als criterium voor de helling van de kalibratiecurve wordt het verschil van 3s met de gemiddelde waarde genomen.

2.2.4 Flowrestrictie

Op advies van de leverancier is voor de restrictie van de 'flow' een de flowrestrictor van 100 ml/min naar de purification tube vervangen door een flowrestrictor van 200 ml/min. Met de deze flowrestrictor zullen lagere aantoonbaarheidsgrenzen gehaald kunnen worden zowel TOC als TC. In tienvoud is de bepaling van TOC en van TC in milli-Q water bepaald met beide restrictoren. Van de series waarnemingen zijn standaarddeviaties bepaald en met elkaar vergeleken.

2.2.5 Precisie

In 12 standaarden en 2 monsters is in zesvoud in willekeurige volgorde de bepaling van TOC verricht in range 3. Van deze resultaten zijn het gemiddelde en de standaarddeviatie (s) bepaald. De precisie als reproduceerbaarheid ($3s\sqrt{3}$) is uitgezet tegen de koolstofconcentratie.

2.2.6 Aantoonbaarheidsgrens

De bepaling van TOC in milli-Q water is in tienvoud bepaald in range 2 en in zesvoud in range 3. Van de analyseresultaten is de standaarddeviatie (s) bepaald. De aantoonbaarheidsgrens is gedefinieerd als $3s\sqrt{3}$.

2.2.7 Invloed anorganisch koolstof

Aan standaarden die gebruikt worden voor de kalibratiecurve voor de TOC bepaling is 100 mg/l anorganisch koolstof (in carbonaatvorm) toegevoegd om vast te stellen of alle anorganisch koolstof tijdens purgen (na aanzuren) verwijderd wordt. Van deze standaarden is het TOC-gehalte bepaald. Tevens is de respons getest van IC-standaarden bij een TOC-bepaling.

2.2.8 Houdbaarheid standaarden

Standaarden, zowel verdund als niet verdund, zijn bewaard bij kamertemperatuur en in de koelkast. De respons van standaarden is over een periode van enkele maanden gevolgd, om een minimale houdbaarheid vast te kunnen stellen.

2.2.9 Vergelijking met vorige DOC-bepaling

Van monsters waarin DOC bepaald is volgens SOP LAC/M049 is de bepaling van TOC uitgevoerd. De resultaten zijn met elkaar vergeleken en grafisch uitgezet.

2.2.10 Matrixeffecten

In monsters met diverse matrices is een bekende hoeveelheid TOC-standaard toegevoegd. Door bepaling van TOC voor en na de additie, is de terugvinding van de standaard berekend, waarmee de grootte het matrix-effect is vastgesteld.

3 Resultaten

3.1 Validatie van berekeningen

Tabel 1: Resultaten TOCTalk-gegevens herberekend door Excel

	$\mu\text{g C}$	Raw Data counts	berekende $\mu\text{g C}$	C mg/l	RSD %
<i>Resultaten kalibratie:</i>					
0 mg/l	0.000	208128	0.033		
20 mg/l	10.000	2693730	10.029		
40 mg/l	20.000	5163710	19.963		
60 mg/l	30.000	7635350	29.904		
80 mg/l	40.000	10151169	40.022		
100 mg/l	50.000	12644230	50.049		
<i>Resultaten regressie:</i>					
R Square	0.99999				
Intercept = b	200020				
Helling = m	2.486E+05				
<i>Resultaten meting:</i>					
TC blank (gemiddelde)		88468			
cs gemeten als 'Sample' (1)		9251299	36.8516	73.7032	
cs gemeten als 'Sample' (2)		9086073	36.1871	72.3742	
gemiddelde:		9168686	36.5193	73.0387	1.29
CV gemeten als 'Cal. Verification' (1)		10195413	40.2000	80.4001	
CV gemeten als 'Cal. Verification' (2)		10615020	41.8876	83.7753	
gemiddelde:		10405217	41.0438	82.0877	2.91

De ruwe data van de piekoppervlakken die op de printout van TOCTalk vermeld staan zijn gebruikt om de berekeningen van TOCTalk te controleren door ze na te rekenen met Excel. De door Excel berekende waarden staan vermeld in tabel 1. Het is gebleken dat alle berekende waarden met Excel overeenkomen met de berekende waarden van TOCTalk, zoals die op de print-out vermeld staan. Gecontroleerd zijn:

1. Gemiddelde waarde, s, RSD.
2. r^2 , intercept, helling en berekende $\mu\text{g C}$ van de standaarden na berekening van de kalibratiecurve.
3. Analyseresultaten van oplossingen die gemeten zijn met als 'Sample Type' 'Sample' en 'Calibration Verification'.

3.2 Variatie stikstoftlow

Tabel 2: TOC resultaten van de controlestandaard bij verschillende stikstoftflows

	200 ml/min		212 ml/min		224 ml/min		237 ml/min	
	mg/l C	RSD	mg/l C	RSD	mg/l C	RSD	mg/l C	RSD
cs-1	79.2631	1.56	78.3386	2.22	71.2081	2.69	76.0078	7.40
cs-2	79.2183	2.34	79.1705	2.03	71.8741	0.68	73.4057	5.43
cs-3	79.0506	1.69	76.5645	0.62	72.8550	1.63	72.9548	2.62
cs-4	79.4079	0.12	78.3187	1.46	71.6337	1.44	72.9623	3.16
cs-5	80.5503	0.79	77.0481	0.45	71.8986	1.61	72.9807	1.00
cs-6	81.1810	1.74	78.3508	0.35	73.8925	3.56	70.4694	0.71
cs-7	81.6524	1.47	77.6553	1.81	73.6293	1.61	70.5364	0.96
cs-8	81.2909	0.36	77.9528	0.68	74.8290	2.40	70.4414	1.10
cs-9	80.9759	0.79	78.2438	2.51	73.4290	0.75	70.2650	0.34
cs-10	81.0604	1.85	79.4088	1.49	74.8779	2.78	71.1741	2.29
gemiddelde	80.3651	1.27	78.1052	1.36	73.0127	1.92	72.1198	2.50
s	1.0135		0.8648		1.3261		1.8649	
RSD	1.26		1.11		1.82		2.59	

Bij vier verschillende stikstoftflows is van 10 monstercontainers met controlestandaard per monstercontainer in triplo TOC gemeten. De kalibratie heeft plaatsgevonden bij een stikstoftflow van 237 ml/min. Bij elke stikstoftflow is van de tien resultaten het gemiddelde en de RSD bepaald. De relatieve standaarddeviatie is het hoogst bij een stikstoftflow van 224 en 237 ml/min. Het valt op dat de gemeten koolstofconcentratie hoger is naarmate de stikstoftflow lager is. De door de fabrikant aanbevolen stikstofstroom van 200 ml/min wordt geaccepteerd.

3.3 Resultaten kalibraties

De resultaten van de kalibraties voor TOC (in range 3) die op verschillende dagen zijn uitgevoerd, zijn onderling vergeleken om kwaliteitscriteria vast te kunnen stellen voor de kalibratie. Als criteria wordt het verschil van 3s met het gemiddelde genomen. Met de toets van Grubbs bleek dat er geen uitschieters in de resultaten aanwezig zijn. Zie tabel 3.

Als de kalibratie goed is verricht moet de kalibratiefactor van de kalibratielijns tussen de $2.0E+05$ en de $2.8E+05$ uitkomen.

De variatie in waarden voor het Y-intercept is groot, omdat het de 'blanco'-waarde weerspiegelt. De waarden in 'counts' zijn, omgezet naar koolstofgehalten zeer klein.

De r^2 van de kalibratielijns moet volgens de fabrikant minimaal 0.999 bedragen. Daar wordt in alle gevallen ruim aan voldaan.

Tabel 3: Resultaten kalibratielijnen voor TOC in range 3

Datum	Kalibratiefactor (m)	Y-intercept (b)	r-squared
4/7/99	2.263E+05	203518	0.99995
4/15/99	2.251E+05	68347	0.99991
4/19/99	2.258E+05	137684	0.99979
5/6/99	2.402E+05	123343	0.99994
5/17/99	2.421E+05	57688	0.99985
6/1/99	2.464E+05	72320	0.99993
6/4/99	2.371E+05	98396	0.99987
6/17/99	2.497E+05	45068	0.99990
7/29/99	2.529E+05	183202	0.99998
8/23/99	2.477E+05	137707	0.99994
gemiddelde	2.393E+05	112727	0.99991
s	1.044E+04	53732	
gem. - 3s	2.080E+05	-48468	
gem. + 3s	2.706E+05	273923	

3.4 Variatie flowrestrictie

Op advies van de leverancier van het apparaat is de flowrestrictor van 100 ml/min voor de levering van stikstof naar de purification tube vervangen door een flowrestrictor van 200 ml/min. Om het effect van de vervanging te onderzoeken is met beide flowrestrictoren in tienvoud het milli-Q water geanalyseerd op zowel de bepaling van TOC als TC.

Tabel 4: Analyseresultaten (range 3) met verschillende flowrestrictoren

Flowrestrictor	100 ml/min		200 ml/min	
	TOC mg/l C	TC mg/l C	TOC mg/l C	TC mg/l C
milli-Q-1	0.9026	0.9341	0.6963	0.5553
milli-Q-2	0.9495	0.8913	0.4891	0.5898
milli-Q-3	0.6481	0.8599	0.5112	0.5288
milli-Q-4	0.7445	0.8361	0.6068	0.5789
milli-Q-5	0.7860	0.8319	0.5973	0.6085
milli-Q-6	0.7070	0.8094	0.5953	0.5519
milli-Q-7	0.6828	0.8009	0.5381	0.5927
milli-Q-8	0.7930	0.7508	0.5601	0.6026
milli-Q-9	0.8395	0.7124	0.5600	0.6104
milli-Q-10	0.8513	0.7532	0.5509	0.5924
gemiddelde	0.7904	0.8180	0.5705	0.5811
s	0.0971	0.0678	0.0580	0.0272
RSD in %	12.29	8.29	10.17	4.68
3s	0.29	0.20	0.17	0.08
3s in mmol/l	0.024	0.017	0.014	0.007

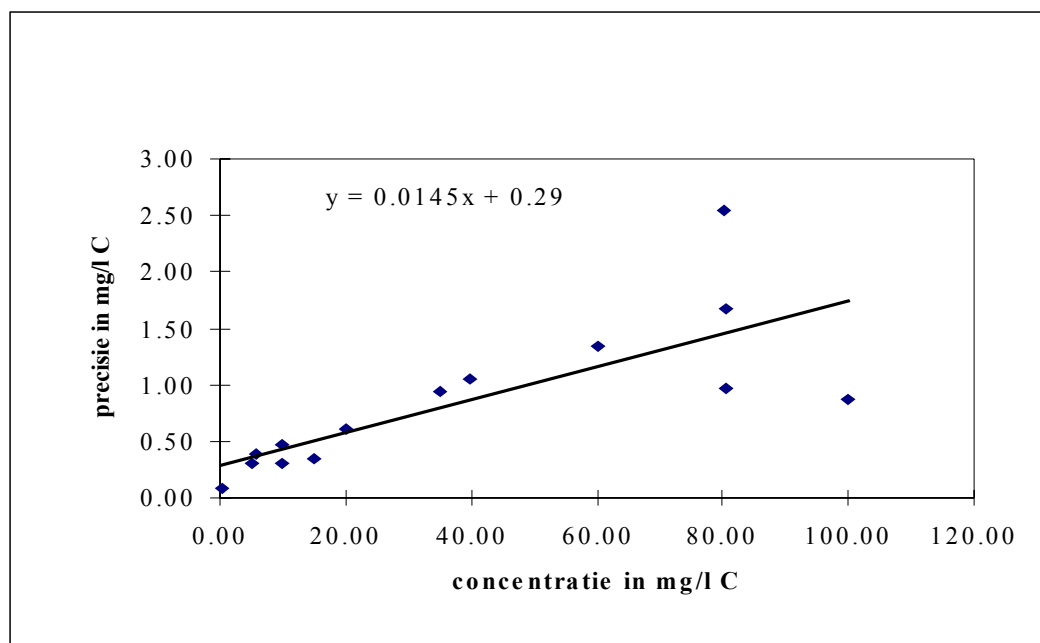
Met de flowrestrictor van 200 ml/min zijn, zoals de leverancier aangegeven, lagere aantoonbaarheidsgrenzen (3s) te halen voor zowel TOC als TC. Uit tabel 4 blijkt dat de

koolstofconcentraties van TC en TOC in milli-Q ongeveer gelijk zijn. Dit betekent dat de koolstof in milli-Q afkomstig is van organische verbindingen.

De te halen aantoonbaarheidsgrens voor TC is lager dan van TOC. Dit heeft als oorzaak dat bij de bepaling van TC minder handelingen te verrichten zijn dan bij de bepaling van TOC. Het monster wordt bij de bepaling van TC direct gemeten in de UV-reactor en bij de bepaling van TOC wordt eerst anorganisch koolstof verwijderd in de IC-sparger voordat het monster in de UV-reactor wordt geleid.

3.5 Bepaling precisie

In 12 standaardoplossingen en 2 monsters is in zesvoud en in willekeurige volgorde de bepaling van TOC verricht (in range 3). Van de resultaten zijn gemiddelde ($n=6$) en de standaarddeviatie (s) bepaald, als maat voor de precisie. In figuur 3 wordt het verband tussen precisie (als $3s\sqrt{3}$) en gemiddelde waarde weergegeven.



Figuur 3: Precisie van TOC in range 3

Door de punten is een lijn berekend, waardoor de precisie bij iedere concentratie in het meetgebied van range 3 is vast te stellen. De precisie (reproduceerbaarheid) van monsters met een concentratie c in mg/l wordt voorgesteld met de formule $(0,0145*c + 0,29)$.

3.6 Bepaling aantoonbaarheidsgrens

Van zes resultaten van standaard 0 (= milli-Q water) is de standaarddeviatie (s) bepaald in range 3. De aantoonbaarheidsgrens, gedefinieerd als $3s\sqrt{3}$ voor de herhaalde blankobepalingen, is 0,024 mmol/l C. De kalibratie is ook verricht in range 3 (6). In 10-voud is in TOC range 2 standaard 0 (milli-Q water) geanalyseerd. De aantoonbaarheidsgrens van TOC in range 2, gedefinieerd als $3s\sqrt{3}$ (reproduceerbaarheid), is 0,005 mmol/l. De kalibratie voor deze laatste metingen is ook verricht in range 2. Deze resultaten staan vermeld in tabel 5.

Tabel 5: Aantoonbaarheidsgrens TOC range 2 en 3

(Range 2)	mg/l C	(Range 3)	mg/l C
milli-Q-1	0.0160	milli-Q-1	0.2790
milli-Q-2	-0.0116	milli-Q-2	0.1839
milli-Q-3	-0.0230	milli-Q-3	0.2178
milli-Q-4	-0.0155	milli-Q-4	0.3197
milli-Q-5	-0.0270	milli-Q-5	0.2624
milli-Q-6	-0.0267	milli-Q-6	0.2023
milli-Q-7	-0.0101		
milli-Q-8	-0.0145		
milli-Q-9	-0.0210		
milli-Q-10	-0.0232		
gemiddelde	-0.0157	gemiddelde	0.24
s	0.0127	s	0.052
$3s$	0.038	$3s$	0.15
$3s\sqrt{3}$	0.066	$3s\sqrt{3}$	0.29
$3s\sqrt{3}$ in mmol/l	0.005	$3s\sqrt{3}$ in mmol/l	0.024

3.7 Invloed anorganisch koolstof

Aan TOC standaarden is 100 mg/l anorganisch koolstof (IC) toegevoegd om te onderzoeken of alle anorganisch koolstof tijdens purgen verwijderd wordt. Uit tabel 6 blijkt dat de toename van TOC in alle standaarden, vergeleken met de verwachte waarde, nagenoeg constant is.

Tabel 6: Meten van TOC standaarden met 100 mg/l IC toegevoegd

Gehalte TOC mg/l	Toegevoegd IC mg/l C	Gemeten TOC mg/l C
0	100	0.4169
2	100	2.4823
4	100	4.3899
6	100	6.2717
8	100	8.2436
10	100	10.3589

Tabel 7: TOC gemeten in IC-standaarden

Gehalte IC mg/l C	Gemiddelde gehalte TOC mg/l C
0	0.7199
20	-0.2140
40	0.3325
60	0.3298
80	0.3638
100	0.5240

Ook is in een standaardreeks van anorganisch koolstof (IC-standaarden) het TOC-gehalte bepaald. De resultaten staan in tabel 7 vermeld.

Het blijkt dat het TOC-gehalte in een klein concentratiebereik ligt, van ongeveer dezelfde grootte als in tabel 6 (ca. 0.2-0.7 mg/l). Waarschijnlijk is dit het TOC-gehalte van het milli-Q water. Uit deze twee experimenten blijkt dat aanwezig anorganisch koolstof, tot 100 mg/l, geheel verwijderd wordt in de TOC bepaling.

3.8 Bepaling houdbaarheid standaarden

Oplossingen van ca. 70 mg/l C, bereid uit een kalibratiestandaard en uit een controlestandaard, zijn in duplo gemeten op TOC-gehalte, zowel vlak na, als drie maanden na de bereidingsdatum. De resultaten zijn weergegeven in tabel 8.

Tabel 8: Houdbaarheid oplossingen (controle)standaardmateriaal mbt TOC

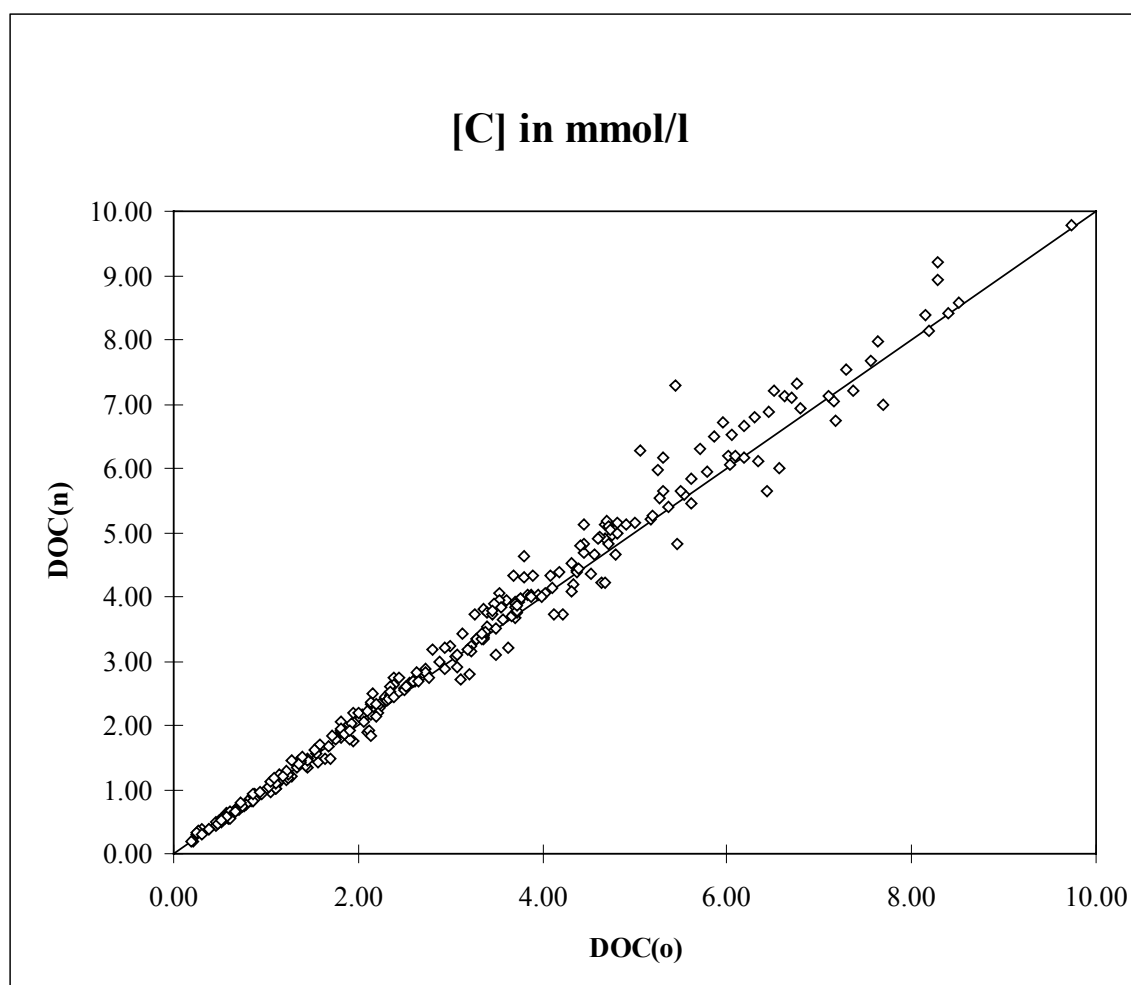
	Gehalte TOC 98-03-03 mg/l C	Terugvinding %	Gehalte TOC 98-06-05 mg/l C	Terugvinding mg/l C	Gehalte TOC 98-06-08 mg/l C	Terugvinding %
CS	71.3520	101.4	72.3878	100.6	-	-
CS	69.6688	99.0	71.0352	98.7	-	-
standaard	69.4921	99.3	-	-	69.4707	99.2
standaard	70.0353	110.1	-	-	69.6256	99.5

Ook na drie maanden blijkt de terugvinding uitstekend te zijn gebleven.

3.9 Vergelijking met vorige DOC-methode

Van een groot aantal monsters is het DOC gehalte zowel met de oude (o) als de nieuwe (n) methode gemeten. De analyseresultaten zijn tegen elkaar uitgezet. In de grafiek is tevens een hulplijn weergegeven met als functie:

$$\text{DOC(o)} = \text{DOC(n)}.$$



Figuur 4: Verhouding DOC in monsters met de oude (o) en de nieuwe (n) methode

Uit figuur 4 blijkt dat DOC(n) een enigszins hogere waarde heeft dan de DOC(o). Dit kan zijn oorzaak vinden in het feit dat de analysetechnieken verschillen. Bij de bepaling van DOC(o) wordt met een autoanalyzer gewerkt en volgens de literatuur (4) zouden daarbij de analyseresultaten lager kunnen uitvallen dan wanneer er niet met een autoanalyzer wordt gewerkt. De LIMS-codes en ruwe data zijn gearchiveerd in labjournaal 98/LAC/TOC/LACIS.

3.10 Terugvinding in verschillende matrices

In verschillende matrices (grondwater- en oppervlaktewatermonsters) is een bekende hoeveelheid van 40 mg/l C toegevoegd. Door de bepaling van TOC uit te voeren is de terugvinding ervan vastgesteld in die monsters. De resultaten staan vermeld in tabel 9.

Tabel 9: Terugvinding TOC in diverse matrices

matrix	omschrijving	mg/l C	additie 40 mg/l C	Terugvinding mg/l C	Terugvinding %
grondwater	mest (meetnet)	22,5117	61,7850	39,2733	98,2
grondwater	kek-project	44,1855	83,4330	39,2480	98,1
grondwater	mkkn-project	15,5860	54,7100	39,1246	97,8
oppervlaktewater	Kromme Rijn	2,9497	42,1090	39,1597	97,9
oppervlaktewater	Lillan (Zweden)	4,795	45,3280	40,5338	101,3

De terugvinding is steeds tussen de 98 en 102 %.

4 Discussie en conclusies

De bepaling van TOC in waterige monsters met de Phoenix 8000 van Tekmar-Dohrmann is gevalideerd. De bepaling is geoptimaliseerd voor range 3. Het bedieningsgemak is als voldoende ervaren.

Indien het gehalte aan opgelost organische koolstof (DOC) gevraagd wordt moet het monster gefiltreerd worden over een membraanfilter met een poriëngrootte van 0,45 µm alvorens het totaal organisch koolstofgehalte (TOC) wordt gemeten.

Uit de literatuur is gebleken dat het monstervoorbewerken met decanteren altijd een hoger organisch koolstofgehalte gaf dan middels filtratie (4). De reden hiervan is dat met decanteren als monstervoorbehandelingsmethode een parameter wordt gecreëerd tussen DOC en TOC. In datzelfde onderzoek is aanbevolen om alert te zijn bij aanzuren van monsters voor de DOC-bepaling. Door aanzuring van monsters kunnen mogelijk aanwezige humuszuren uitvlokken waardoor ze niet meer c.q. in mindere mate te meten zijn. Als conservering verdient het aanbeveling DOC-monsters te filtreren over 0,45 µm filter en gekoeld op te slaan.

Bij de huidige generatie DOC en TOC apparatuur is een duidelijk verschil in rendement waarneembaar voor moeilijk oxideerbare verbindingen (4). DOC en TOC zijn somparameters waarbij steeds de operationele omstandigheden een rol spelen. Het TOC-gehalte in dit onderzoek bleek een iets hogere waarde te hebben als het DOC-gehalte. Met autoanalyzers worden significant lagere resultaten verkregen voor moeilijk te destrueren monsters. De autoanalyzers hebben geen problemen met monsters met een pH = 10. Mogelijk worden de lage resultaten door de autoanalyzers veroorzaakt door een minder efficiënte destructie (4).

De berekeningen verricht door het softwareprogramma TOCTalk zijn nagerekend met Excel en bleken te kloppen.

De meting en de kalibratie moeten bij gelijke stikstofflows plaatsvinden. Het signaal wordt gevoeliger bij een lagere stikstofflow. De aanbevolen stikstofstroom van 200 ml/min is acceptabel bevonden.

De reproduceerbaarheidsprecisie ($s\sqrt{3}$) voor standaardoplossingen met een concentratie c in mg/l, van de aantoonbaarheidsgrens (0,29 mg/l) tot 100 mg/l C in range 3, wordt voorgesteld met de formule $0,0145*c + 0,29$.

Het advies van de leverancier om de flowrestrictor van 100 ml/min naar de purification tube te vervangen voor één van 200 ml/min heeft een lagere aantoonbaarheidsgrens tot gevolg.

Anorganisch koolstof wordt tot 100 mg/l goed verwijderd, en stoort de DOC bepaling niet.

De terugvinding van geaddeerd koolstof in grondwater- en oppervlaktewater-monsters is ruim voldoende.

Literatuur

1. SOP LAC/M402. Bepaling van totaal organisch koolstof (TOC) en opgelost organisch koolstof (DOC) in water. RIVM, Bilthoven, (2000).
2. SOP LAC/M049. Automatische fotometrische bepaling van het opgelost organisch koolstof (DOC) in verschillende watersoorten. RIVM, Bilthoven (1997).
3. Tekmar-Dohrmann™. User Manual Phoenix 8000 (1997).
4. Overboom, J. Resultaten van de taakgroep organisch koolstof. KIWA, Nieuwegein (1997).
5. NEN-EN 1484. Water - Leidraad voor de bepaling van het gehalte aan totaal organische koolstof (TOC) en opgelost organische koolstof (DOC). NEN, Delft (1997).
6. Wiel, H.J. van de, M.A.F.P. van Rooij en H. Janssens. Prestatiekenmerken voor meetmethoden. Rapport nr 219101004. RIVM, Bilthoven (1994).

Bijlage 1 Verzendlijst

- 1 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
- 3 Dr. ir. G. de Mik
- 4 Ir. W. van Duijvenbooden
- 5 Dr. ir. J.J.B. Bronswijk
- 6 Ir. B. Fraters
- 7 D. Wever
- 8 Drs. J.H. Canton
- 9 Dr. ir. W.J.G.M. Peijnenburg
- 10 Ir. A.H.M. Bresser
- 11 Mw. ir. J.F.M. Versteegh
- 12 Ir. J.J.G. Kliet
- 13 Dr. M.G. Mennen
- 14 Ir. H.J. van de Wiel
- 15 Dr. R. Ritsema
- 16 Dr. J.L.M. de Boer
- 17 Drs. ing. S.E.J. Buykx
- 18 Mw. M.E. Boshuis-Hilverdink
- 19 Mw. G.W. Nagtegaal
- 20 J. Neele
- 21 M. Geldof
- 22-23 Auteurs
- 24 SBD/Voorlichting en Public Relations
- 25 Bibliotheek RIVM
- 26 Bureau Rapportenregistratie
- 27-42 Bureau Rapportenbeheer
- 43-52 Reserve-exemplaren