

RIVM-rapport 518001008

**Prestatiekenmerken en validatie van
anionchromatografische analyses
in verschillende matrices**

J. Neele, M. de Graaf en R.F.M.J. Cleven
juni 2000

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van Directie van het RIVM in het kader van project nr. 518001.

This investigation has been performed in order and for the account of Board of directors of RIVM within the framework of project 518001.

ABSTRACT

The results of performance characteristics of an automated ion chromatographic method for the simultaneous determinations of analytes in water are described.

The microbore gradient method equipped with an on-line eluent generator and a microbore suppressor in the recycling mode. The repeatabilities, trueness, recoveries, limits of detection and matrix effects were investigated.

The repeatability for chloride in the range between 1,2 and 12 mmol/l, nitrate between 0,2 en 2 mmol/l, sulphate between 0,1 en 1,2 mmol/l and bromide between 0,05 en 0,5 mmol/l are better than 0,9 %. The repeatability for nitrite by 10 $\mu\text{mol/l}$ and 100 $\mu\text{mol/l}$ is respectively 3,4 en 0,67 %. The limits of detection of chloride, nitrate, nitrite, sulphate and bromide are 2 $\mu\text{mol/l}$.

Application of the method is tested for drinking water, rainwater, groundwater, surface water and water extracts of airfilters. The results of the analysis have been compared with previous applied methods. No pretreatment is necessary for most of the regular matrices.

SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft de resultaten van het onderzoek naar de prestatiekenmerken van een geautomatiseerde ionchromatografische methode voor de gelijktijdige bepalingen van meerdere anionen in diverse typen water. De micro-bore gradiënt methode is voorzien van een on-line eluens generator en een microbore suppressor in de recycling mode. Onder andere de terugvinding, de standaardafwijking van de herhaalbaarheid en de juistheid in grond- en regenwater zijn vastgesteld.

De procentuele variatiecoëfficiënten voor chloride in het meetbereik tussen 1,2 en 12 mmol/l, nitraat tussen 0,2 en 2 mmol/l, sulfaat tussen 0,1 en 1,2 en bromide tussen 0,05 en 0,5 mmol/l zijn beter dan 0,9 %. Voor nitriet bedragen deze waarden bij 10 $\mu\text{mol/l}$ en 100 $\mu\text{mol/l}$ respectievelijk 3,4 en 0,67 %. De aantoonbaarheidsgrenzen voor chloride, nitraat, nitriet, sulfiet, sulfaat, en bromide bedragen 2 $\mu\text{mol/l}$.

De toepasbaarheid van de methode is getoetst in diverse matrices, zoals regenwatermonsters, drinkwatermonsters, een CRM, grondwatermonsters en extracten van luchtfilters. De resultaten van ionchromatografische analyses van verschillende systemen in diverse matrices zijn vergeleken. Voorbehandeling is voor de meeste analyses niet noodzakelijk. Het onderzoek werd verricht in de periode januari 1999 tot februari 2000.

Inhoud

	pag
Abstract	2
Samenvatting	3
1. Inleiding	5
2. Materiaal en methoden	6
2.1 Apparatuur en hulpmiddelen	6
2.2 Chemicaliën en hulpstoffen	7
2.3 Methoden	8
3. Resultaten	9
3.1 Prestatiekenmerken	9
3.1.1 Aantoonbaarheidsgrenzen	9
3.1.2 Herhaalbaarheid	10
3.1.3 Juistheid	13
3.1.4 Terugvinding	14
3.1.5 Kalibratiefuncties en meetbereik	16
3.2 Vergelijkende analyseresultaten in diverse matrices	18
3.2.1 Regenwater	18
3.2.2 Extracten van luchtfilters	19
3.3 Ionchromatogrammen van diverse matrices	23
4. Discussie en aanbeveling	26
5. Conclusies	27
Referenties	28
Bijlage1: Verzendlijst	29

1 INLEIDING

Het rapport betreft het onderzoek met betrekking tot project anionanalyses in grond-, drink- en regenwater en is beschreven in het onderzoeksplan 99/ LAC/ 518001/IC-6/00.

Het doel van het onderzoek is het vaststellen van meerdere prestatiekenmerken van bepalingen van een geautomatiseerde ionchromatografische methode, waarvan reeds een aantal validatieparameters in een rapport [1] zijn opgenomen. Met de methode die in detail is beschreven in SOP LAC/M 276/00 kunnen o.a. gelijktijdig fluoride, chloride, bromide, nitriet, nitraat, sulfiet en sulfaat bepalingen verricht worden. Voor fluoride zijn de prestatiekenmerken al in een LAC-notitie [2] vastgelegd. De vraag aan het Laboratorium voor Anorganisch-analytische chemie (LAC) van bepalingen van genoemde anionen is zeer uiteenlopend. De afgelopen jaren is de vraag naar sulfietbepalingen nihil. Substantieel zijn de bepalingen van chloride, nitraat en sulfaat.

De methode is getoetst in onder andere regenwatermonsters, drinkwatermonsters, een CRM, grondwatermonsters en extracten van luchtfilters. In deze matrices komen anionen in grote concentratievariaties voor.

Door vergelijking van de analyseresultaten verricht met die van de huidige methoden en van de ontwikkelde analysemethode is meer inzicht verkregen in de verdere mogelijkheden van de methode.

2 MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Apparatuur en hulpmiddelen

Bij de validatie van de methode is gebruikt gemaakt van een Dionex ionchromatografisch systeem, DX500, met diverse aanpassingen en accessoires.

Het systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- Gradiënt Pomp, Dionex GP40, micro-bore;
- Chromatografie oven, Dionex LC-30;
- Eluens generator, Dionex EG40 met ontgassingsmodule en diverse tegendruk slangen en een eluens, p/n 980691812015;
- Pulsed electrochemical detector, Dionex ED-40;
- Anion Trap column, Dionex ATC- 2mm , 043131, p/n 2752;
- Anionguard kolom, Dionex AG-11HC 2 mm, 052963 p/n 119;
- Anionguard kolom, Dionex AG-15HC 2 mm, 053943 p/n 1064;
- Anionmicromembraansuppressor, Dionex ASRS 2mm, 053947;
- Interface, DX -LAN , als automation interface, Dionex;
- Tegendruk slangen (back pressure coils), diverse met specifieke afmetingen en inwendige diameters;
- Monsterwisselaar; Gilson 232XL;
- Elektrische tijdschakelaar, bijvoorbeeld van Philips;
- Personal Computer, bijvoorbeeld een Acer 5120;
- Software (minimaal de onderstaande versies);
- WindowNT surfacetpack 4;
- Dionex Peaknet 5.1 release 1;
- Printer, bijvoorbeeld Oki microline 380 met kettingpapier;
- Diskettes, bijvoorbeeld BASF 3,5 inch HD of 5,25 inch;
- Standaard laboratorium kunststoffen maatkolven en glaswerk;
- Instelbare micropipetten, bijvoorbeeld van Gilson P-serie;
- Magneetroerder, bijvoorbeeld van Wilten en Co, met teflon roermagneet;
- Verdunningsapparaat; bijvoorbeeld een Gilson diluter 401;
- Vials met caps;
- Injectiespuit 10 ml;
- Helium, centraal RIVM-net.

2.2 Chemicaliën en hulpstoffen

De onderstaande chemicaliën werden gebruikt van de hieronder weergegeven kwaliteit.
Water, (Milli-Q kwaliteit) met een electrisch geleidingsvermogen $< 0,8 \mu\text{S}/\text{cm}$.

2.2.1	Natriumhydroxide, NaOH, 30% M=40,0	s.p., Merck, art.nr. 5589
2.2.2	Kaliumdiwaterstoffosfaat, KH_2PO_4 , M= 136,0855 g/mol	p.a. Merck art nr 4873
2.2.3	Zwavelzuur, H_2SO_4 , 4,904 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9984
2.2.4	Zwavelzuur (gec.), H_2SO_4 , 1,84 g/ml	p.a., Merck, art.nr. 731
2.2.5	Water	Milli-Q kwaliteit
2.2.6	Kaliumchloride, KCl, M=74,55	p.a., Merck, art.nr. 4936
2.2.7	Kaliumnitraat, KNO_3 , M=101,10	p.a., Merck, art.nr. 5063
2.2.8	Zoutzuur, HCl, 3,646 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9973
2.2.9	Salpeterzuur, HNO_3 , 6,301 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr 9964
2.2.10	Zoutzuur (rokend), HCl, 1,19 g/ml	p.a., Merck, art.nr. 317
2.2.11	Zoutzuur, 3,545 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9971.
2.2.12	Natriumnitriet, NaNO_2 , M=69,0	p.a. Merck art.nr 6549
2.2.13	Kaliumbromide, KBr, M=119,01	p.a. Merck art.nr 4905

- 2.2.14 Natriumbromide, NaBr, p.a. Baker Chemicals art. nr. 0271
M= 102,89
- 2.2.15 Natriumfluoride, NaF, s.p. Merck art.nr. 6450
M= 41,988
- 2.2.16 Kaliumdiwaterstoffosfaat, p.a. Merck art. n.r 4873.
 KH_2PO_4 , M= 136,0855 g/mol.

2.3 Methoden

Bij het validatieonderzoek en het vaststellen van de prestatiekenmerken is gebruik gemaakt van SOP M276/00 [3]. De vergelijkende metingen verricht met de huidige methoden plaats zijn beschreven in SOP M302/04 [4].

De monsters en standaardoplossingen die alle gemeten werden zijn zonder enige voorbehandeling in de ionchromatograaf (IC-6) geïnjecteerd. Volledig gevulde monsterbuisjes bevatten 0,9 ml oplossing.

3 RESULTATEN

Diverse prestatiekenmerken en gebruikseisen van de methode SOP (LAC M276/00) zoals, resoluties tussen componenten, eigenschappen van de IC-6 apparatuur en kalibratiecurven zijn reeds beschreven in het rapport "Anionchromatografische analyse met een on-line eluens generator"[1].

3.1 Prestatiekenmerken

3.1.1 Aantoonbaarheidsgrenzen

De aantoonbaarheidsgrenzen zijn berekend door in veelvoud zeer lage standaardoplossingen van de te bepalen componenten te analyseren en van het gemeten oppervlak de 3s-waarde te bepalen. Bij de berekende 3s-waarde is de aantoonbaarheidsgrens bepaald. De te meten ruis/signaal verhoudingen van zeer lage (onder de te verwachten aantoonbaarheidsgrenzen) concentraties in de ionchromatogrammen gelden naast chloride, sulfaat en nitraat evenzo voor nitriet, sulfiet en bromide. De basislijnruis is gedurende een analyse vrijwel constant. In een verdunde mengstandaardoplossing van 0,5 µmol/l chloride, 0,5 µmol/l sulfaat en 0,8 µmol/l nitraat zijn 17 herhaalde metingen verricht, die in tabel 1 zijn samengevat.

Tabel 1: Resultaten van oppervlaktemetingen van 0,5 µmol/l chloride, 0,5 µmol/l sulfaat en 0,8 µmol/l nitraat met gemiddelden en relatieve standaarddeviaties (VC) in %.

Concentratie	0,5 µmol/l	0,8 µmol/l	0,8 µmol/l
Komponent	chloride	sulfaat	nitraat
	46421	60348	34712
	23006	109286	27636
	45610	120070	68445
	29611	68997	36435
	27364	125040	57012
	43452	65005	35382
	48850	88452	29062
	43824	109754	52262
	29414	110815	39482
	43279	103084	22039
	21868	132542	67927
	48491	98213	48992
	33302	82356	25923
	32853	73814	32144
	24055	114077	38901
	46772	104157	62413
	44589	76907	23468
gemiddelde	37221	96642	41308
Stand. afwijking	9822	22144	15360
VC in %	26	23	37

Uit de gemiddelde oppervaktewaarden met (standaardafwijkingen) voor chloride, sulfaat en nitraat respectievelijk 327221(9822), 96642(22144) en 41308(15360) zijn de aantoonbaarheidsgrenzen vastgesteld. De 3s- waarden zijn voor chloride 29466, voor sulfaat 66432 en 45980 integratie eenheden voor nitraat. Omgerekend zijn dit respectievelijk ca. 0,6, 1,0 en 1,5 $\mu\text{mol/l}$. Op grond van de vermelde standaardafwijkingen van de meetwaarden in zowel de eerste en de laatst eluerende component van het ionchromatogram zijn voor nitriet, bromide en sulfiet gelijke signaal/ruis verhoudingen vrijwel gelijk. Voor sulfiet, bromide en nitriet zijn identiek globaal gelijke concentratienivo's te berekenen. Analooq aan de aantoonbaarheidsgrenzen van IC-1 (SOP LACM 302), zijn deze waarden vervolgens sterk naar boven afgerond [4]. Voor de bepalingen met deze methode worden aantoonbaarheidsgrenzen van 2 $\mu\text{mol/l}$ aangehouden.

3.1.2 Herhaalbaarheid

De kwaliteit van een analysesysteem wordt onder andere bepaald door de herhaalbaarheid van de resultaten. De herhaalbaarheid kan worden uitgedrukt als de procentuele standaardafwijking (VC).

In diverse matrices zijn herhaalde analyses verricht om deze waarden vast te stellen.

In een mengstandaardoplossing bevattende 12 mmol/l chloride, 2,4 mmol/l nitraat, 0,48 mmol/l bromide en 0,12 mmol/l nitriet werden in 10-voud herhaalde metingen verricht.

Een tweede mengstandaardoplossing bevatte 50% van eerder genoemde concentraties en een derde oplossing bevatte 10% van de genoemde concentraties. Na verwijdering van enkele uitbijters volgens Grubbs zijn de resultaten samengevat in onderstaande tabel.

Tabel: 2 Samenvatting van de resultaten van berekende procentuele variatiecoëfficiënten (VC in %) van de analyses van verschillende mengstandaardoplossingen van chloride-, sulfaat-, nitraat- en bromideconcentraties (n=10) in mmol/l.

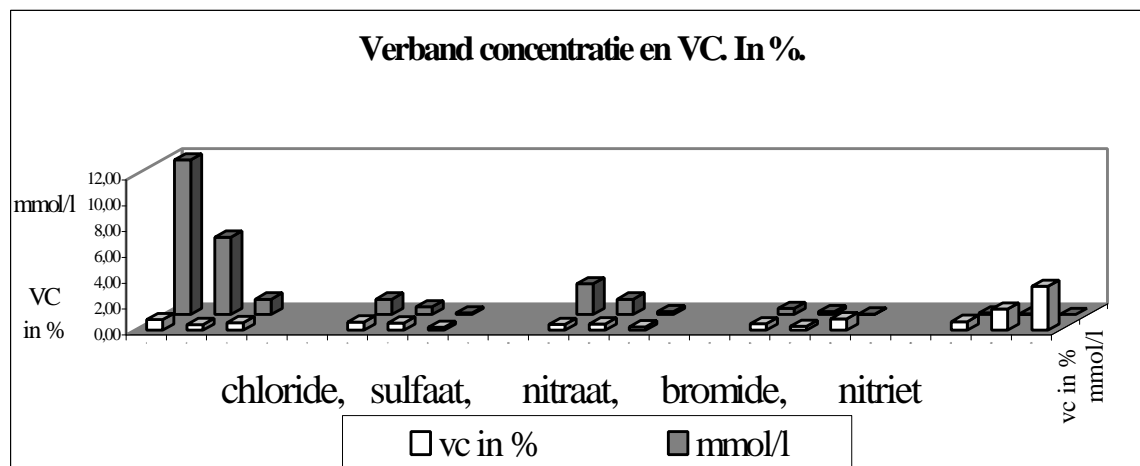
chloride	vc in %	sulfaat	vc in %	nitraat	vc in %	bromide	vc in %
12,00	0,84	1,20	0,64	2,40	0,45	0,48	0,51
6,00	0,43	0,60	0,55	1,20	0,49	0,24	0,29
1,20	0,58	0,12	0,20	0,24	0,25	0,05	0,88

Hierin is:

Vc : variatiecoëfficiënt.

Alle berekende procentuele variatiecoëfficiënten resultaten zijn voor chloride, nitraat, sulfaat, bromide lager dan 0,9 %, een uitstekend resultaat. Grosso modo is boven concentraties 50 $\mu\text{mol/l}$ een VC berekend die lager is dan 1%. Deze waarden veranderen in het meetbereik niet bij hogere concentraties. Voor nitriet bij 0,1 mmol/l is een VC van 0,67 % berekend, voor de (lage) concentraties 10 en 50 $\mu\text{mol/l}$ nitriet zijn de waarden respectievelijk 3,4 en 1,6 %.

Het verband tussen de concentraties van genoemde anionen en de procentuele variatiecoëfficiënten is in figuur 1 gegeven.



Figuur 1: Verband tussen de procentuele variatiecoëfficiënten en de verschillende concentraties van chloride, sulfaat, nitraat, bromide en nitriet (n=10).

Ook in grondwatermonster zijn herhaalde metingen verricht, de samenvatting hiervan is in onderstaande tabel gegeven.

Tabel 3: Resultaten in mmol/l van herhaalde metingen van een grondwateranalyse.

	chloride	sulfaat	nitraat
	1,478643	2,699790	2,179870
	1,474971	2,698839	2,179870
	1,476030	2,698839	2,178568
	1,475297	2,698333	2,179296
	1,475297	2,700085	2,17926
	1,477294	2,698228	2,179087
	1,488314	2,697632	2,177961
	1,473587	2,698385	2,179357
	1,473614	2,697748	2,174327
	1,477661	2,694367	2,175663
Gemiddelde	1,47707	2,69822	2,17833
Stand. afwijking	0,00428	0,00157	0,00187
VC. in %	0,2901	0,0582	0,0858

De procentuele variatiecoëfficiënten (VC. in %) voor zowel chloride, sulfaat en nitraat bedragen in een grondwatermonster minder dan 0,9% (n=10) en zijn vergelijkbaar met die in standaardoplossingen. De matrixeffecten op de VC van chloride, nitraat en sulfaat zijn vrijwel afwezig. Wel is de VC zoals verwacht werd enigszins concentratie afhankelijk. In mengstandaardoplossingen van lage chloride, bromide, sulfaat en nitraat concentraties werden herhaalde metingen verricht. De resultaten hiervan zijn in navolgende tabellen 4 en 5 samengevat.

Tabel 4: Samenvatting van de resultaten in $\mu\text{mol/l}$ van herhaalde metingen ($n=11$) van een mengstandaardoplossing van lage chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties.

	Chloride	Sulfaat	Nitraat
Initiële waarde	1,71	3,12	3,23
Gemeten waarde	1,48	2,88	2,76
VC (a) in %	3,98	3,47	4,02
VC(h) in %	2,94	1,03	1,68

Hierin is:

VC(a) in %: de procentuele variatiecoëfficiënt van de oppervlaktemetingen.

VC(h) in %: idem van de hoogtemetingen

Tabel 5: Samenvatting van de resultaten in $\mu\text{mol/l}$ van herhaalde metingen ($n=15$) van een mengstandaardoplossing van lage chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties.

	Chloride	Sulfaat	Nitraat
Initiële waarde	8,0	0,8	1,6
Gemeten waarde	7,41	0,76	1,24
VC (a) in %	2,55	9,44	15,64
VC (h) in %	-	4,70	9,01

Hierin is:

VC(a) in %: de procentuele variatiecoëfficiënt van de oppervlaktemetingen.

VC(h) in %: idem van de hoogtemetingen.

- : niet berekend resultaat.

Concentraties van standaardoplossingen chloride, nitraat en sulfaat lager dan $5 \mu\text{mol/l}$, kunnen nog met VC 's lager dan 15% gemeten worden. Als in dit bereik voor piekhoogtemetingen gekozen wordt zijn de VC 's globaal de helft lager. Ook op de niveo's van de naar boven afgeronde aantoonbaarheidsgrenzen is dit aangetoond. Voor piekherkenning zijn reproduceerbare retentietijden essentieel. In onderstaande tabel is een representatieve indruk over de herhaalbaarheid van de retentietijden gegeven.

Tabel 6 : Samenvatting van herhaalde retentietijden ($n=10$) van componenten in minuten van een grondwatermonster.

	fluoride	chloride	sulfaat*	bromide	nitraat
Gemiddelde	3,28	6,88	12,087	15,458	16,805
St. afwijking	0	0	5,978	2,121	0,949
VC in %	0	0	0,495*	0,137	0,056

De herhaalbaarheid van de retentietijden van componenten is goed.

*) Verwijdering van één uitbijter voor sulfaat levert in plaats van 0,495% 0,083% op. Voor de herhaalbaarheid van retentietijden van een gradiënt methode is dit een uitstekende prestatie.

In drinkwatermonsters werden eveneens herhaalde metingen verricht, de resultaten zijn hierna in tabel 7 gegeven.

Tabel 7: Samenvatting van de herhaalde metingen(n=3) in $\mu\text{mol/l}$ van chloride- en sulfaatbepalingen verricht met SOP LAC M302 (IC-1)(n=2) en concept SOP LAC/M276/00(IC-6), (n=3) van drinkwatermonsters.

	REF	gemIC-1	? %. IC-1	VC. IC-1	gemIC-6	Jh. IC-6	VC. IC-6
chloride77146	257,4	250,3	-2,8	1,4	262,9	2,1	0,2
sulfaat77146	259,0	252,4	-2,5	1,9	255,1	-1,5	0,2
chloride77147	802,0	791,4	-1,3	0,7	834,5	4,1	0,2
sulfaat77147	361,2	353,7	-2,1	0,5	360,9	-0,1	0,2

Hierin is:

- REF : het referentie resultaat van KIWA.
- GemIC-1,6 : gemiddelde IC-1 en IC-6 waarde.
- ? % IC-1,6 : procentuele afwijking van IC-1 en IC-6 waarde van REF.
- VC. IC-1,6 : variatiecoëfficiënten van IC-1 en IC-6 in %.

De afwijkingen van de gemiddelde resultaten van de chloride en sulfaatbepalingen van IC-1 en IC-6 vallen binnen de 5% van de referentiewaarde. De afwijkingen voor chloride van IC-6 zijn iets hoger dan die voor sulfaat. De variatiecoëfficiënten van de metingen met IC-6 (SOP M276/00) zijn veel lager dan de waarden bepaald met IC-1(SOP M302/00). De gemiddelde variatiecoëfficiënt van IC-6 is zowel voor chloride als voor sulfaat een faktor 5 lager dan die van IC-1.

3.1.3 Juistheid

De juistheid wordt uitgedrukt als het verschil tussen de gemiddelde meetwaarde en de referentiewaarde. In een gecertificeerd regenwatermonster werden eveneens herhaalde metingen verricht. Deze zijn met de berekende gemiddelden, standaardafwijkingen en procentuele variatiecoëfficiënten in tabel 8 samengevat.

Tabel 8: Samenvatting van de resultaten in $\mu\text{mol/l}$ en enkele prestatiekenmerken van de analyses van een gecertificeerde regenwateroplossing (NIST 80091) van chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties ($n=10$).

	chloride	sulfaat	nitraat
	27,30	105,17	114,15
	26,52	105,87	115,33
	27,70	106,53	114,55
	27,01	104,13	112,01
	28,34	106,79	116,87
	28,16	107,25	116,60
	27,73	106,87	115,68
	27,81	107,91	116,32
	27,83	107,53	116,21
	27,37	105,64	114,09
gemiddelde waarden	27,58	106,37	115,18
certificeringswaarden	27,6	105,6	112,8
maximale opgegeven afwijking	2	3	3
A/C	1,00	0,99	0,98
juistheid	0,08	0,72	-2,17
standaardafwijking	0,54	1,16	1,50
VC in %	1,96	1,09	1,30
$2\sigma \cdot Sd$	1,55	3,33	4,28

Hierin is :

A/C : de gecertificeerde waarde/gemiddelde waarde.

VC in % : de procentuele variatiecoëfficiënt.

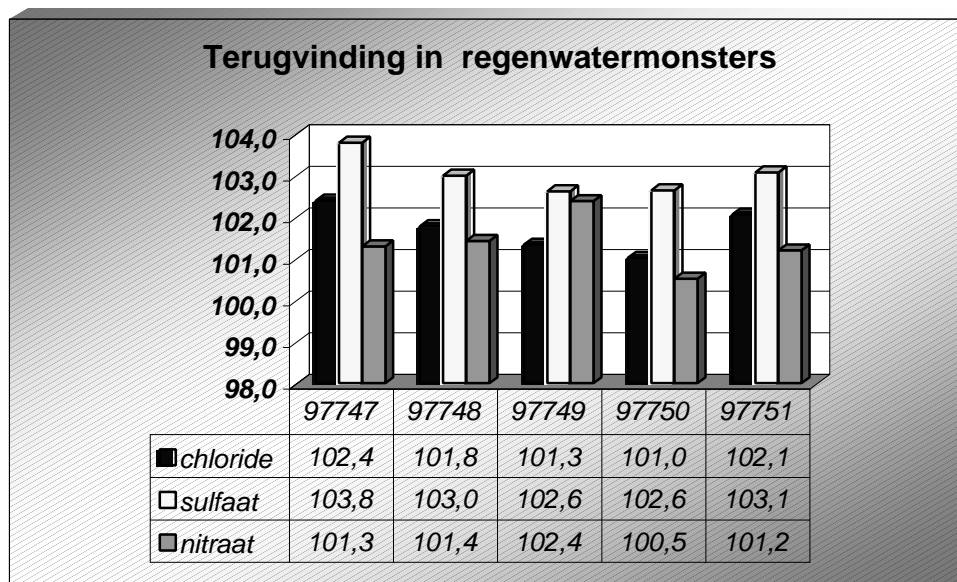
$2\sigma \cdot Sd$: de maximale afwijkingswaarde van de gemeten waarden.

Het verschil tussen de gemeten en bekende concentratie is gering, de juistheid van de methode is goed. De afwijking tussen de berekende gemiddelden en de gecertificeerde waarde is zowel voor chloride als voor sulfaat kleiner dan 1%. Voor nitraat bedraagt deze waarde 2%. De onzekerheid in de gecertificeerde waarde(maximaal opgegeven afwijking) is groter dan de onzekerheid van de gemiddelde meetwaarde. Voor chloride is de geringste afwijking berekend. Ook het betrouwbaarheidsinterval, de $2\sigma \cdot Sd$ - waarde in $\mu\text{mol/l}$ is groter dan deze verschillen. Alle gemeten concentraties van de bepalingen vallen binnen deze maximale afwijkingswaarde. In deze matrix voldoet de methode goed.

Elke week wordt tenminste één gecertificeerd monster als controlemonster in de meetreeks opgenomen, waarvan de gemeten meetwaarden aan vastgestelde criteria moeten voldoen (SOP LAC M276/00).

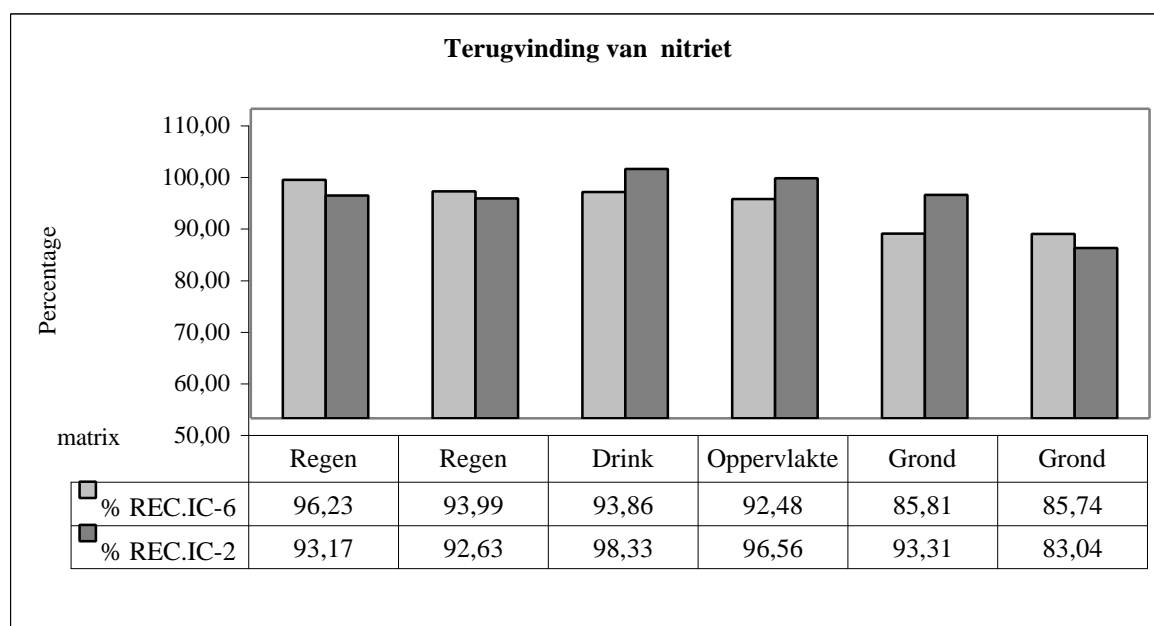
3.1.4 Terugvinding

De terugvinding is de fractie van de meetcomponent die bij analyse wordt vastgesteld, na toevoeging van een bekende hoeveelheid van de meetcomponent. Door toevoegingen van diverse componenten aan diverse matrices zoals drink-, regen-, oppervlakte- en grondwater is de terugvinding van de ontwikkelde methode vastgesteld.



Figuur 2: Terugvindingen van chloride-, nitraat- en sulfaat- bepalingen in regenwater monsters.

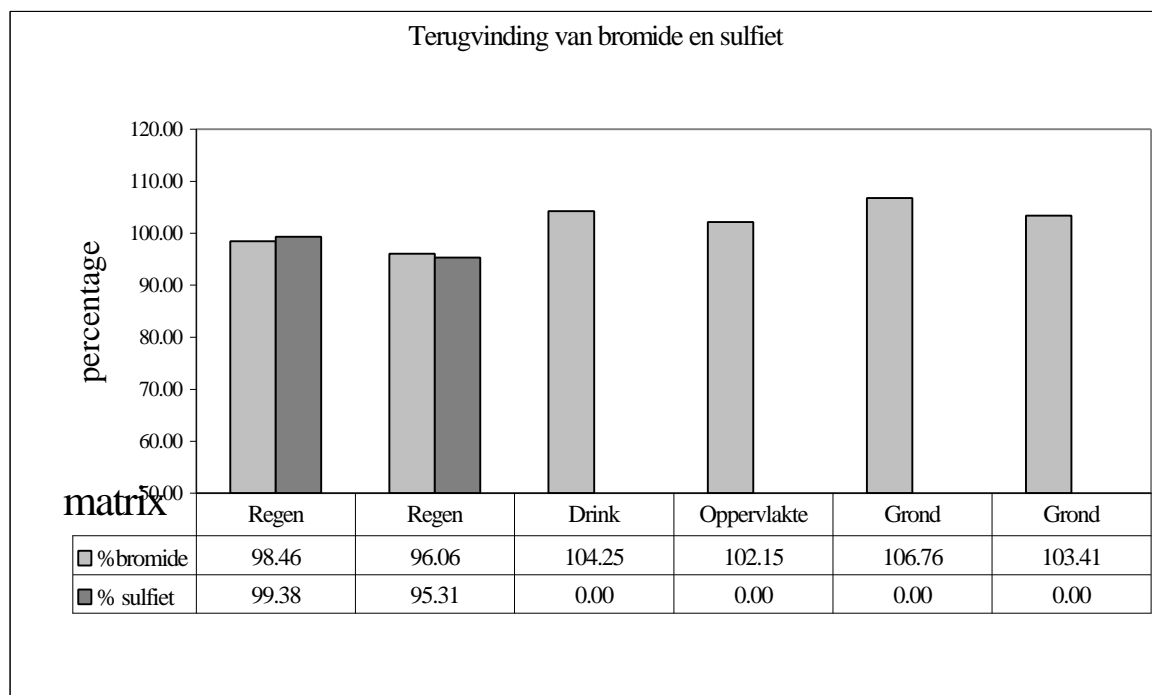
Door toevoegingen van een samengestelde standaardoplossing bevattende 142 $\mu\text{mol/l}$ chloride, 82 $\mu\text{mol/l}$ nitraat en 53 mol/l sulfaat aan diverse regenwatermonsters zijn recoveries bepaald. De resultaten zijn in de figuur 2 samengevat. De terugvinding van chloride en nitraat in regenwater varieert tussen 101 en 102 %. Voor sulfaat is dit iets hoger 103 en 104%, mogelijk veroorzaakt door een systematisch foutje in de kalibratie. De resultaten in $\mu\text{mol/l}$ van standaardaddities van 20 $\mu\text{mol/l}$ nitriet, terugvinding in verschillende waterige matrices en vergelijkende metingen verricht met IC-2 (SOPM 275/03) en IC-6 SOP M276/00) zijn in figuur 4 samengevat.



Figuur 3: Resultaten van standaardaddities van nitriet in $\mu\text{mol/l}$ en de terugvinding in verschillende waterige matrices, bepaald met 2 methoden; IC-2 (SOPM 275/03) en IC-6 (SOP M276/00).

De resultaten van de terugvinding van nitriet in drink-, regen-, en oppervlaktewater zijn voor beide ionchromatografen 93% of hoger. In grondwater zijn deze waarden voor beide methoden lager. De mogelijke oorzaak kan een snelle oxidatie van nitriet zijn, dit is in deze matrix is niet uit te sluiten.

De resultaten van de terugvinding van addities van 20 $\mu\text{mol/l}$ sulfiet en 20 $\mu\text{mol/l}$ bromide in verschillende matrices zijn in de volgende figuur samengevat.



Figuur 4: Resultaten van standaardaddities van bromide en sulfiet in $\mu\text{mol/l}$ en de terugvinding in verschillende waterige matrices.

Voor sulfiet werden in drink-, oppervlakte- en grondwater onbetrouwbare resultaten verkregen, deze zijn in figuur 4 met 0,00 gegeven.

Op basis van deze experimenten zijn de terugvindingen van sulfiet in regenwater voldoende, voor drink-, grond- en oppervlaktewater zijn deze onvoldoende. Sulfiet kan snel geoxideerd worden tot sulfaat. In een gecompliceerde matrix kan dit sneller plaats vinden. Bovendien is de sulfietpiek in een ionchromatogram van een gecompliceerde matrix moeilijk vast te stellen, door overlapping van de carbonaat- en sulfaatpiek is de sulfietpiek slecht te integreren (remedie: zie discussie). De terugvinding van bromide in de verschillende matrices is goed.

3.1.5 Kalibratiefuncties en meetbereik

Voor het berekenen van concentraties wordt gebruik gemaakt van oppervlaktemeetwaarden en lineaire kalibratie. In 10 standaardoplossingen in water bevattende 0,048 tot 0,48 mmol/l bromide, van 0,12 tot 12 mmol/l chloride, van 0,12 tot 12 mmol/l sulfaat en 0,24 tot 2,4 mmol/l nitraat zijn herhaalde metingen verricht. Elk concentratiegebied was in tien delen op gelijke afstanden van elkaar onderverdeeld. Zowel in oplopende concentratie-volgorde als in aflopende concentratie-volgorde werden bepalingen verricht. Het gemiddelde van de twee meetresultaten werd berekend. In tabel 9 zijn de berekende regressielijnen en correlatiecoëfficiënten tussen de gemiddelde meetresultaten en de initiële waarden van chloride, nitraat, bromide en sulfaat gegeven.

Tabel 9: Resultaten van lineaire kalibraties en correlatiecoëfficiënten van de gemiddelde gemeten resultaten en de initiële waarden van chloride-, sulfaat-, bromide- en nitraatconcentraties in water in het beschreven meetbereik.

	chloride	sulfaat	bromide	nitraat
Correlatie coëfficiënt	0,99997	0,99997	0,99997	0,99996
hellingshoek	0,9845	0,98292	0,97723	0,98304
intercept	33,1717	3,10512	3,47351	8,1846

De overeenkomst tussen de initiële waarden en de gemeten waarden is hoog. De berekende meetresultaten vertonen een lineair verband met de initiële waarden. Ook grotere meetbereiken, met hogere concentraties, vertonen een lineair verband met de oppervlakte respons. Voor nitraatconcentraties is dit in tabel 10 gegeven.

Tabel 10: Resultaten van de oppervlaktemetingen in het meetbereik van 0,6 tot 250 mmol/l nitraat.

mmol/l nitraat	area	(conc/area)* E-08
0.6	9579259	6.26
2	33414865	5.98
10	164630721	6.07
40	647220087	6.18
70	1129141110	6.20
100	1612004273	6.20
150	2418025252	6.20
250	4030232050	6.20

Tussen de concentraties en de oppervlaktemetingen werd een lineair verband berekend, het resultaat is hierna gegeven.

Intercept : -0,0951

Hellingshoek: 6,206E-08

Correlatie coëfficiënt : 0,9999997

Het quotient van respons en oppervlaktemeting is over het meetbereik van 0,6 tot 250 mmol/l nitraat vrijwel constant. Uitgaande van een aantoonbaarheidsgrens van 0,002 mmol/l is een lineair dynamisch bereik aantoonbaar van 10E5.

Opgemerkt moet worden dat de retentietijden voor nitraat bij de hogere concentraties gaan afwijken door de hogere belading van de kolommen.

3.2 Vergelijkende analyseresultaten in diverse matrices

3.2.1 Regenwater

Vergelijkende metingen vonden plaats met de procedures beschreven in SOP M276/00 (IC-6) [2] en in SOP M302/04(IC-1) [3], respectievelijk verricht met ionchromatograaf IC-6 en IC-1. In regenwatermonsters zijn vergelijkende metingen verricht deze zijn in tabel hierna gegeven.

Tabel 11: Vergelijkende resultaten van chloride-, sulfaat- en nitraat metingen bepaald met IC-1 en IC-6 (resp. volgens SOP LAC/M302 en SOP LAC/M276)

Lims no:	chloride	chloride	sulfaat	sulfaat	nitraat	nitraat
	IC-1	IC-6	IC-1	IC-6	IC-1	IC-6
78552	144	150,5	22,2	23	35,6	35,1
78553	67,2	70,1	31	31,9	40,1	40
78554	157,4	164,6	31,2	31,8	45,7	46,2
78555	225,6	233,2	37,2	38,4	32,4	32,2
78556	229,8	238,7	34,9	36,2	34,8	33,5
78557	96,8	105,8	36,2	37,2	42,8	42,4
78558	173,5	181,5	34,6	35,6	40,5	39,7
78559	198,2	203,3	27	27,2	36,3	35,3
78560	182,8	188,1	58,5	58,3	41,7	40,2
78561	221,8	229,2	32,7	33,7	36,5	37,5
78562	171,1	175,7	31,8	32,2	37,2	36,5
78563	259,4	265	34,6	34,8	32,7	32
78564	167,1	171,4	29,2	29,5	38,1	37,6
78565	136,7	139,2	30,8	30,7	43,9	42,7
78566	436,4	488	41,7	42,3	38,3	38,2
Gemidd.	191,19	200,29	34,24	34,85	38,44	37,94
Corr. coëfficiënt		0,9974		0,9984		0,9863
intercept		12,601		-1,003		1,741
Helling		0,892		1,012		0,967

De relatieve verschillen tussen de gemiddelden van de resultaten zijn gering, voor chloride zijn ze het hoogst (4,5%) en voor sulfaat het kleinst (1,6 %).

Gaan we uit van een gelijke VC voor standaardoplossingen en regenwatermonsters voor IC-6 (1%) (3.1.2) en IC-1 (1,5%) dan is de samengestelde Sd waarde 1,8% en de $2\sqrt{2}$ *Sd-waarde is dan 5,04 %.

Het gemiddelde berekende verschil tussen de chloride- nitraat- en sulfaatconcentraties van IC-1 en IC-6 is kleiner dan de berekende $2\sqrt{2}$ *Sd waarde. De overeenkomst tussen de methoden voor deze bepalingen in regenwatermonsters is goed.

3.2.2 Extracten van luchtfilters

In waterextracten van regenwatermonsters luchtfilters (LowVolume Sampling) zijn vergelijkende metingen verricht deze zijn in tabel hierna gegeven.

De bepalingen van chloride, nitraat en sulfaat in filterextracten zijn met twee verschillende ionchromatografen (IC-1 en IC-6) in duplo gemeten. In de afgesloten monstervaatjes werden in volgorde van de analyses eerst IC-1a, vervolgens IC-1b, daarna IC-6a en IC-6b gemeten.

De resultaten van de chloride-, nitraat- en sulfaat bepalingen zijn in de tabellen 12, 13 en 14 samengevat. In deze tabellen zijn de gemiddelden van de verschillende methoden berekend en in de tabel cursief en vet afgedrukt vermeld.

Verder zijn van elke meetreeks statistische gegevens van de resultaten van de bepalingen berekend. en onderaan in de tabellen opgenomen.

Tabel 12: *Vergelijkende resultaten van chloridemetingen in waterextracten van luchtfilters (LowVolume Sampling) met IC-1 en IC-6 (resp.volgens SOP LAC/M302 en SOP LAC/M276)*

	IC-1a	IC-1b				IC-6a	IC6b	
limsno.	chloride	chloride	sd IC1	<i>gem IC-1</i>	<i>gemIC-6</i>	chloride	chloride	sd IC6
79817	12,97	13,34	0,262	13,155	11,455	11,42	11,49	0,049
79818	10,18	10,49	0,219	10,335	9,15	8,43	9,87	1,018
79819	10,31	11,03	0,509	10,67	10,525	10,13	10,92	0,559
79820	20,34	20,38	0,028	20,36	19,865	19,78	19,95	0,120
79821	34,06	34,56	0,354	34,31	32,94	33,32	32,56	0,537
79826	7,94	7,2	0,523	7,57	6,89	6,98	6,8	0,127
79827	6,16	6,17	0,007	6,165	7,12	6,51	7,73	0,863
79828	4,44	4,3	0,099	4,37	3,81	3,73	3,89	0,113
79829	8,15	8,14	0,007	8,145	6,47	6,39	6,55	0,113
79830	6,45	6,86	0,290	6,655	5,855	5,87	5,84	0,021
79831	10,05	10,23	0,127	10,14	6,725	6,56	6,89	0,233
79832	18,02	18,36	0,240	18,19	17,775	17,52	18,03	0,361
79833	28,41	28,61	0,141	28,51	27,315	27,14	27,49	0,247
79834	22,21	22,66	0,318	22,435	19,99	19,76	20,22	0,325
79835	11,45	11,4	0,035	11,425	9,24	9,09	9,39	0,212
79836	19,71	20,5	0,559	20,105	19,18	19,28	19,08	0,141
79837	16,49	16,6	0,078	16,545	14,61	14,6	14,62	0,014
79838	22,1	22,62	0,368	22,36	15,52	15,25	15,79	0,382
79839	16,79	17,14	0,247	16,965	16,365	16,13	16,6	0,332
79840	18,35	18,94	0,417	18,645	17,065	16,46	17,67	0,856
79841	12,62	12,21	0,290	12,415	11,77	11,54	12	0,325
79842	12,85	12,98	0,092	12,915	13,07	13,33	12,81	0,368
79843	6,51	6,87	0,255	6,69	6,225	6,21	6,24	0,021
79844	21,54	21,36	0,127	21,45	20,21	19,76	20,66	0,636
79845	6,23	6,15	0,057	6,19	4,92	4,88	4,96	0,057
79846	7,13	6,95	0,127	7,04	5,5	5,49	5,51	0,014
79847	5,72	6,06	0,240	5,89	5,06	4,98	5,14	0,113
79848	6,64	7,21	0,403	6,925	5,165	5,07	5,26	0,134
gem	13,708	13,904	0,2293	13,806	12,492	12,343	12,641	0,296
st.dev.	7,555	7,667	0,1605	7,610	7,357	7,385	7,337	0,277
Rel.VC%	55,12	55,15	69,98	55,12	58,89	59,833	58,04	93,47
cor. coeff		0,99907			0,98355		0,99778	
slope		0,98441			1,01734		1,00427	
intercept		0,02027			1,09711		-0,3521	

Hierin is:

IC1a en IC6a de eerste meting met IC1 respectievelijk IC6.

IC1b en IC6b de tweede meting met IC1 respectievelijk IC6.

Tabel 13: Vergelijkende resultaten van nitraatmetingen in waterextracten van luchtfilters (Low Volume Sampling) met IC-1 en IC-6 (resp.volgens SOP LAC/M302 en SOP LAC/M276)

limsno.	IC-1a	IC-1b	sd IC-1			IC-6a	IC6b	Sd IC-6
	nitraat	nitraat		<i>gem.IC-1</i>	<i>gem.IC-6</i>	nitraat	nitraat	
79817	4,67	4,75	0,057	4,710	3,200	3,39	3,01	0,269
79818	6,68	7,09	0,290	6,885	5,890	6,07	5,71	0,255
79819	17,54	16,82	0,509	17,180	14,725	14,48	14,97	0,346
79820	8	8,98	0,693	8,490	7,050	6,45	7,65	0,849
79821	1,21	1,38	0,120	1,295	0,000	0	0	0,000
79826	2,99	2,85	0,099	2,920	2,025	1,84	2,21	0,262
79827	19,68	20,07	0,276	19,875	17,135	16,99	17,28	0,205
79828	23,97	25,22	0,884	24,595	22,215	21,39	23,04	1,167
79829	37,64	37,31	0,233	37,475	34,920	34,51	35,33	0,580
79830	42,62	41,49	0,799	42,055	39,760	39,73	39,79	0,042
79831	26,22	25,94	0,198	26,080	24,505	24,08	24,93	0,601
79832	6,49	6,75	0,184	6,620	5,245	5,15	5,34	0,134
79833	1,36	1,23	0,092	1,295	0,320	0	0,64	0,453
79834	6,76	6,35	0,290	6,555	4,980	4,79	5,17	0,269
79835	11,3	11,08	0,156	11,190	9,150	9,05	9,25	0,141
79836	10,46	10,53	0,049	10,495	9,050	9,53	8,57	0,679
79837	6,86	6,56	0,212	6,710	5,205	5,57	4,84	0,516
79838	0,86	1,01	0,106	0,935	0,480	0,36	0,6	0,170
79839	2,04	2,07	0,021	2,055	1,370	0,92	1,82	0,636
79840	2	1,83	0,120	1,915	0,540	0	1,08	0,764
79841	11,43	10,96	0,332	11,195	9,145	8,99	9,3	0,219
79842	22,56	22,66	0,071	22,610	19,335	20,08	18,59	1,054
79843	29,74	29,88	0,099	29,810	25,935	26,11	25,76	0,247
79844	9,76	9,81	0,035	9,785	8,305	7,62	8,99	0,969
79845	0,49	0,72	0,163	0,605	0,000	0	0	0,000
79846	2,72	3,16	0,311	2,940	1,220	1,02	1,42	0,283
79847	0,66	0,88	0,156	0,770	0,000	0	0	0,000
79848	0,43	0,79	0,255	0,610	0,000	0	0	0,000
gem	11,326	11,363	0,243	11,345	9,704	9,576	9,832	0,397
st.dev.	11,784	11,648	0,223	11,714	11,080	11,072	11,0995	0,335
RelVC%	104,04	102,51	91,85	103,254	114,18	115,633	112,894	84,548
cor.coeff		0,9993			0,999		0,9980	
slope		1,0109			1,056		0,996	
intercept		-0,1607			1,098		-0,2126	

Hierin is:

IC1a en IC6a de eerste meting met IC1 respectievelijk IC6.

IC1b en IC6b de tweede meting met IC1 respectievelijk IC6.

Tabel 14: Vergelijkende resultaten van sulfaatmetingen in waterextracten van luchtfilters (LowVolume Sampling) met IC-1 en IC-6 (resp. SOP LAC/M280 en SOP LAC/M276/00)

Limsno.	IC-1a		IC-1b		IC-6a		IC6b	
	sulfaat	sulfaat	sdIC-1	<i>gem IC-1</i>	<i>gem IC-6</i>	sulfaat	sulfaat	sdIC-6
79817	3,15	2,71	0,311	2,930	3,055	2,65	3,46	0,573
79818	4,69	4,88	0,134	4,785	4,420	4,28	4,56	0,198
79819	4,95	4,83	0,085	4,890	4,240	4,09	4,39	0,212
79820	6,33	6,22	0,078	6,275	5,655	5,58	5,73	0,106
79821	2,26	2,28	0,014	2,270	1,920	1,63	2,21	0,410
79826	1,78	2,08	0,212	1,930	1,535	1,55	1,52	0,021
79827	4,38	4,18	0,141	4,280	3,500	3,77	3,23	0,382
79828	3,82	4,03	0,148	3,925	3,290	3,03	3,55	0,368
79829	7,68	8,00	0,226	7,840	7,010	6,81	7,21	0,283
79830	10,15	9,84	0,219	9,995	9,410	9,05	9,77	0,509
79831	12,39	12,34	0,035	12,365	11,740	11,37	12,11	0,523
79832	3,15	3,23	0,057	3,190	2,495	2,27	2,72	0,318
79833	2,43	2,56	0,092	2,495	1,890	1,77	2,01	0,170
79834	3,76	3,81	0,035	3,785	3,480	3,44	3,52	0,057
79835	5,16	5,31	0,106	5,235	5,500	5,40	5,60	0,141
79836	3,35	3,24	0,078	3,295	2,820	2,60	3,04	0,311
79837	3,29	3,48	0,134	3,385	2,650	2,77	2,53	0,170
79838	1,57	1,85	0,198	1,710	1,295	1,28	1,31	0,021
79839	2,08	1,92	0,113	2,000	1,800	1,72	1,88	0,113
79840	1,84	2,01	0,120	1,925	0,880	0,13	1,63	1,061
79841	3,00	3,21	0,148	3,105	2,820	2,70	2,94	0,170
79842	12,28	12,54	0,184	12,410	11,610	11,75	11,47	0,198
79843	11,25	11,05	0,141	11,150	10,190	10,05	10,33	0,198
79844	3,80	3,84	0,028	3,820	3,450	3,42	3,48	0,042
79845	0,81	0,96	0,106	0,885	0,410	0,26	0,56	0,212
79846	1,69	1,87	0,127	1,780	1,080	1,11	1,05	0,042
79847	0,54	0,88	0,240	0,710	0,570	0,51	0,63	0,085
79848	0,88	1,06	0,127	0,970	0,450	0,26	0,64	0,269
gem.	4,374	4,436	0,130	4,405	3,899	3,759	4,039	0,256
st.dev.	3,403	3,348	0,071	3,374	3,283	3,286	3,291	0,220
Rel.VC %	77,811	75,477	54,376	76,602	84,208	87,426	81,498	85,971
cor. coeff		0,9983			0,9964		0,993	
slope		1,01465			1,0241		0,9915	
intercept		-0,1607			0,4122		-0,2452	

Hierin is:

IC1a en IC6a de eerste meting met IC1 respectievelijk IC6.

IC1b en IC6b de tweede meting met IC1 respectievelijk IC6.

De verschillen tussen de gemiddelde meetresultaten van de IC-1 en IC-6 metingen zijn gering maar systematisch. De gemiddelde chloride-, nitraat- en sulfaat concentraties bepaald met IC-6 zijn lager dan die van IC-1. Voor nitraat is het verschil relatief het grootst (>15%). De verschillen tussen de gemiddelden van de duplo metingen van één ionchromatograaf zijn aanzienlijk geringer. De oorzaak van de verschillen in resultaten tussen IC-6 en IC-1 zijn m.i. grotendeels te wijten aan de niet-lineaire kalibratiecurve voor de methode met IC-1. De correlatiecoëfficiënten zijn in alle gevallen hoger dan 0,993. De tweede gemiddelde meetwaarde van chloride, nitraat en sulfaat is steeds iets hoger (globaal 2-10%) dan de eerste gemiddelde meetwaarde. Waarschijnlijk zijn (zeer geringe) contaminaties hiervan de oorzaak. Het grootste absolute verschil tussen de duplo's van de gemiddelde meetwaarden is met IC-6 gemeten bij sulfaat en berekend op 0,28 μmol , relatief is dit 7%.

Gaan we uit van een gelijke VC voor standaardoplossingen en waterextracten van aerosol (LVS)monsters dan is voor het nivo van deze aerosolextracten voor IC-6 de globale VC voor chloride, nitraat en sulfaat 4% (3.1.2) Voor IC-1 is dit voor extracten van aerosolen een $2\sigma \cdot Sd$ waarde bepaald op 1,82 $\mu\text{mol/l}$. ($Sd \sim 0,65 \mu\text{mol/l}$, of circa 6%). De samengestelde Sd-waarde is dan $\sim 7,2\%$ en de $2\sigma \cdot Sd$ waarde $\sim 20\%$.

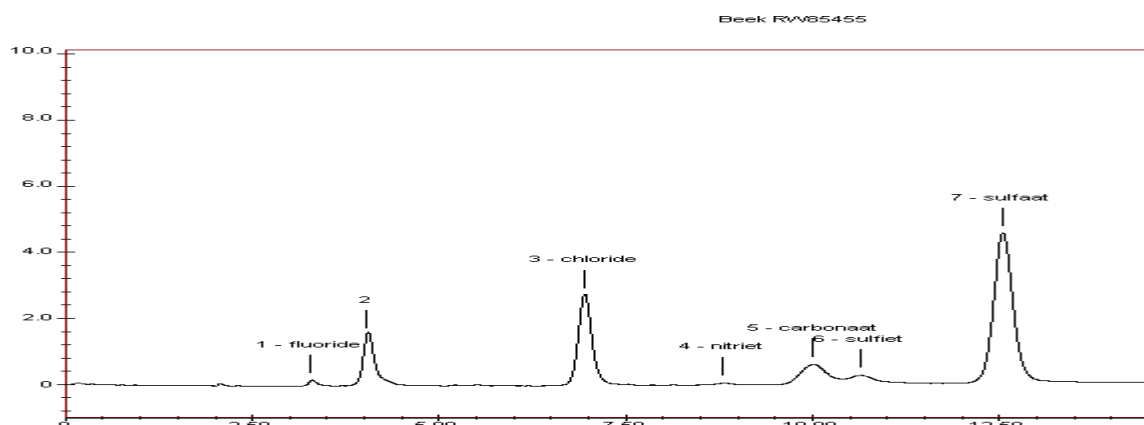
Het gemiddelde berekende verschil tussen de chloride- nitraat- en sulfaatconcentraties van IC-1(SOP LAC M302) en IC-6 (SOP LAC M276) is kleiner dan de berekende $2\sigma \cdot Sd$ waarde. De overeenkomst tussen de methoden voor deze bepalingen in water extracten van aerosolen (LVS)monsters is goed.

3.3 Ionchromatogrammen van diverse matrices

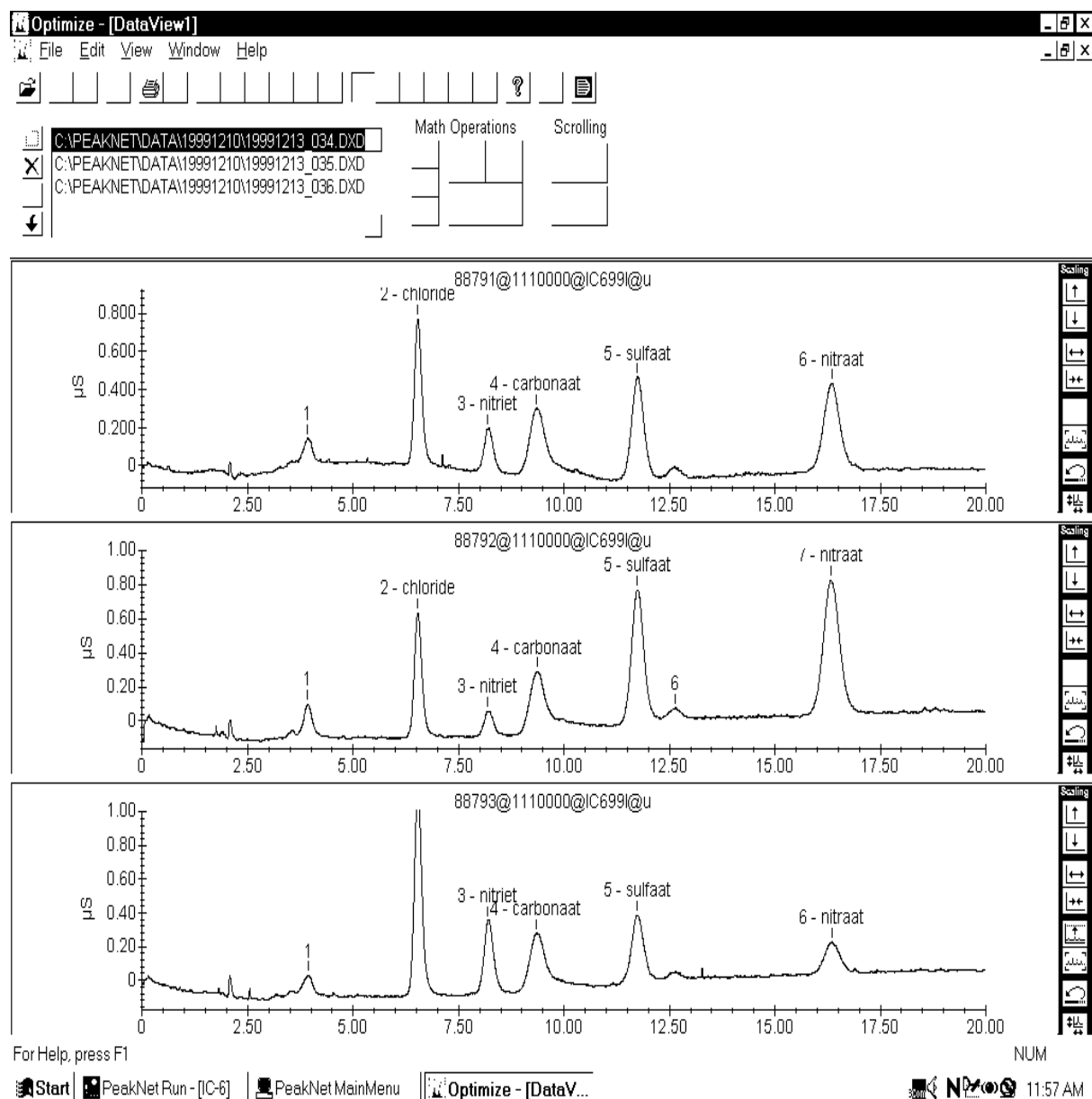
Sulfiet en nitriet zijn met de methode vaak in regenwatermonsters aantoonbaar. De houdbaarheid van deze componenten is slecht, de samenstelling van een monster kan hierdoor veranderen. Hierna is een ionchromatogram met sulfiet en nitriet in figuur 5 gegeven.

Nitrietconcentraties in waterextracten van luchtfilters (Low Volume Sampling) kunnen hoger zijn dan de nitraatconcentraties in de monsters. Concentratieverschillen door omzetting van nitriet kunnen plaatsvinden, waardoor diverse effecten van invloed kunnen zijn op de nitraatconcentraties. Een willekeurig voorbeeld van drie op elkaar volgende monsterdagen geeft aan dat nitriet vaak in deze extracten aantoonbaar is. Voorbeelden van enkele ionchromatogrammen zijn hierna in figuur 6 gegeven.

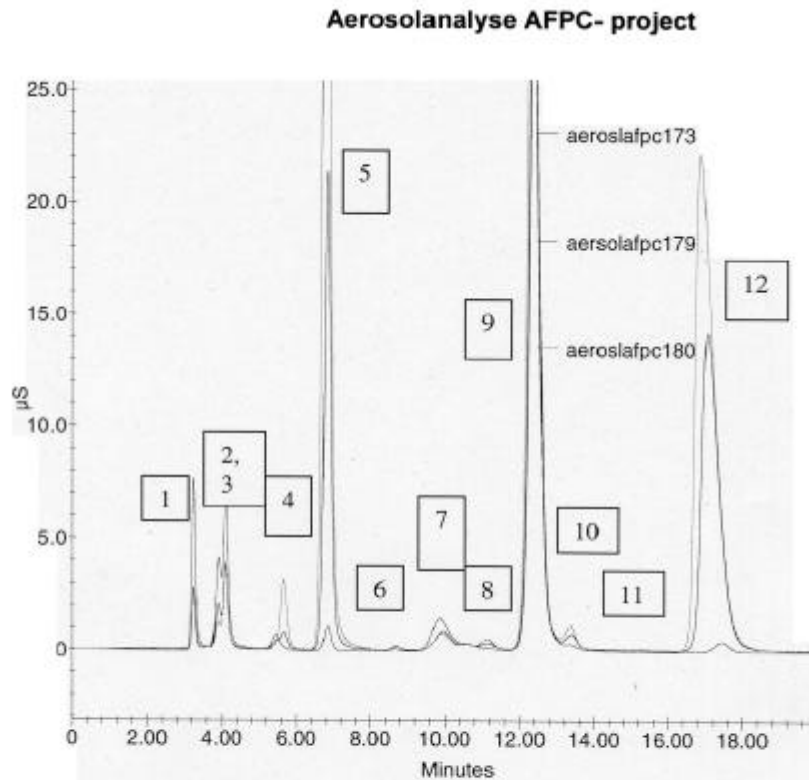
In diverse monsters werden ook (nog) onbekende pieken waargenomen. Een overlay van ionchromatogrammen van aerosolmonsters van het AFPC-project(fijn stof) is in figuur 7 hierna gegeven. Herkenningsonderzoek naar de onbekende pieken kan mogelijk nog interessante informatie opleveren.



Figuur 5: Deel van een ionchromatogram van een regenwatermonster



Figuur 6: Drie willekeurige opeenvolgende ionchromatogrammen van verschillende waterige monsters van extracten van aerosol filters (Low Volume Sampling). Naast chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties zijn meerdere componenten aantoonbaar. De piek na de sulfaapieak en voor de nitraatpiek op de retentietijd van 12,7 minuten is oxalaat. In elk monster is nitriet aanwezig. In elk chromatogram is ook een piek (component) op een retentietijd van 3,8 minuten aanwezig.



In deze overlay van 3 ionchromatogrammen van aerosolmonsters zijn 12 pieken herkenbaar, hiervan is piek 1= fluoride, 5=chloride, 6=nitriet,7=carbonaat, 8=sulfiet, 9=sulfaat, 10=oxalaat, 11=bromide, 12=nitraat. Naast deze componenten zijn piek 2,3 en 4 na identificatieonderzoek mogelijk interessant voor diverse projecten

Figuur 7:
Overlay van 3 ionchromatogrammen met legenda

Dankbetuiging

Dank is verschuldigd aan Dhr J.W. Pot voor het assisteren bij- en het verrichten van diverse analyses in water

4 DISCUSSIE EN AANBEVELING

De hoofdcomponenten chloride, sulfaat en nitraat evenals bromide zijn met de multicomponent- methode in diverse matrices betrouwbaar te verrichten. Zoals in het rapport 'anionchromatografische analyse met een on-line eluens generator' is beschreven zijn gelijktijdig naast de in dit rapport beschreven anionen fluoride, acetaat, oxalaat- carbonaat-, nitriet-, fosfaat- en sulfietbepalingen met de beschreven methode te verrichten. Voor de validatie en prestatiekenmerken van de fluoridebepaling is reeds een laboratoriumnotitie uitgegaan [4]. Fosfaat wordt te ongevoelig en carbonaat wordt niet specifiek gemeten. Voor acetaat en oxalaat bedraagt de aantoonbaarheidsgrens respectievelijk ca. 2 en 3 $\mu\text{mol/l}$. Oxalaat is, gelijktijdig met o.a. acetaat en formiaat, 30 maal gevoeliger te bepalen met een nieuw ontwikkelde methode voor de bepalingen van enkele organische anionen [6].

Matrix effecten van zeer sterk zure of sterk basische monsters kunnen van invloed zijn op diverse componenten. Zonder voorbehandeling van dit type monsters zal onder andere nitriet en vooral sulfiet in de genoemde matrices onbetrouwbare resultaten kunnen opleveren. Als sterke base zal het monster meestal een hoge carbonaatconcentratie bezitten. Hierdoor zijn sulfiet- en nitriet pieken moeilijk te integreren.

Met zgn. Onguard-kolommen zal een matrix -invloed gereduceerd kunnen worden [5]. De manuele handelingen met deze kolommen kunnen echter bijdragen tot een hogere spreiding in de resultaten. Een vervolgonderzoek naar een minder manuele methode van voorbehandeling is nodig om de beschreven hoge mate van herhaalbaarheid bij de ontwikkelde methode te handhaven.

In regenwatermonsters is de terugvinding van sulfiet op een hoog nivo vastgesteld. In zwaardere matrices zoals grond-en oppervlakte water is de terugvinding van sulfiet te laag o.a door overlapping van de carbonaatpiek met de sulfietpiek. Sulfiet -en oxalaatconcentraties in monsters kunnen worden gemeten direct vóór en na de sulfaatpiek. Zowel nitriet, sulfiet-, sulfaat en oxalaat kunnen o.a. in lucht- en gewasmonsters worden aangetroffen, in luchtmonsters is de sulfaatconcentratie meestal vele malen hoger dan die van sulfiet en oxalaat. Dit kan door piekoverlapping problemen opleveren, reduceren van de sulfaatconcentratie is dan aan te bevelen. Voorbehandeling van het monster voor de sulfietbepaling met een bariumkolom (Bv. OnguardBa van Dionex [5]) is dan een adequate oplossing, gelijktijdig wordt dan het carbonaatgehalte in het monster verlaagd. Carbonaat elueert in het ionchromatogram na de nitrietpiek en vlak voor de sulfietpiek, daardoor is gelijktijdige reductie van het carbonaatgehalte een belangrijk bijkomend voordeel.

Aanbeveling voor een nitriet, sulfiet- en /of een oxalaatbepaling in monsters:

Voor een oxalaat-, nitriet- en sulfiet bepaling kunnen hoge carbonaat- en sulfaatgehalten in sommige monsters storen. O.a. in luchtmonsters met een relatief hoog carbonaat- en sulfaatgehalte (bv. afkomstig van denuderextracten of in een loogoplossing door geabsorbeerd koolzuur uit lucht) zal voorbehandeling van het monster zoals hiervoor beschreven noodzakelijk kunnen zijn. In elk geval moet met standaardaddities gecontroleerd worden of de terugvinding van de te bepalen component door de voorbehandeling van het monster voldoende is [5].

5 CONCLUSIES

Met het onderzoek van een groot aantal analyseresultaten naar de prestatiekenmerken van een geautomatiseerde anionchromatografische methode voor de gelijktijdige bepalingen van meerdere anionen in diverse typen water beschreven in dit rapport, is de methode gevalideerd. Zonder enige voorbehandeling, een sterk voordeel t.o.v. andere methoden, zijn gehalten chloride, nitriet, sulfaat, bromide en nitraat in onder andere regenwater, drinkwater, grondwater en waterextracten van luchtfilters vast te stellen. De methode verricht volgens SOP LACM 276/00 wordt gekenmerkt door een zeer goede herhaalbaarheid voor metingen van piekoppervlakten en retentietijden van o.a. mengstandaardoplossingen.

Verder is vastgesteld dat:

- De procentuele variatiecoëfficiënten voor chloride in het bereik van 1,2 tot 12 mmol/l, voor sulfaat van 0,12 tot 1,20 mmol/l, van nitraat van 0,24 tot 2,4 mmol/l en van bromide van 0,05 tot 0,48 mmol/l in alle gevallen lager zijn dan 0,90 %. Voor nitrietconcentraties van 0,012, 0,06 en 0,12 mmol/l zijn deze waarden respectievelijk 3,3, 1,63 en 0,67 %. De procentuele variatiecoëfficiënten van chloride-, nitraat- en sulfaatconcentraties lager dan 5 $\mu\text{mol/l}$ en boven of op de nivo's van de berekende aantoonbaarheidsgrenzen zijn m.b.v. piekoppervlaktemetingen lager dan 15%. Als in dit geval voor piekhoogtemetingen gekozen wordt zijn de procentuele variatiecoëfficiënten globaal de helft lager.
- De invloed van de onderzochte matrices op de procentuele variatiecoëfficiënten minimaal is, de VC van de retentietijden van de componenten met de micro-bore gradiënt methode beter is dan 0,5 %.
- De reproduceerbaarheid van de metingen vergeleken is met de methode SOP LACM 302/00 en duidelijk is verbeterd.
- De terugvinding van chloride, nitraat en sulfaat in regenwater is 100-104%. Voor bromide, nitriet en sulfiet in regenwater variëren deze percentages respectievelijk tussen 96-98%, 94-96 % en 95-99%.
- In oppervlaktewater de terugvinding voor nitriet en bromide respectievelijk 92 en 102% is, en in drinkwater deze terugvinding respectievelijk 94 en 102% bedraagt.
- In grondwater de terugvinding voor bromide tussen 103 en 107 % varieert, voor nitriet waarden van 86% zijn berekend.
- Kwantificering van de anionen met lineaire kalibratie plaats vind en tot zeer hoge concentraties kan worden verricht.
- De aantoonbaarheidsgrenzen voor de bepaling van chloride, sulfaat, bromide, sulfiet, nitriet en nitraat verricht met de methode berekend zijn op 2 $\mu\text{mol/l}$.
- De juistheid van de methode goed is.
- Oxalaat en acetaat eveneens met de methode in dezelfde analysetijd gemeten kan worden, de geschatte aantoonbaarheidsgrenzen hiervan zijn circa 3 $\mu\text{mol/l}$.
- Resultaten van de ontwikkelde ionchromatografische methode vergeleken zijn met de resultaten verkregen met andere ionchromatografische methoden en de verschillen gering zijn.

De gevalideerde multi-component methode, voorzien van een on-line eluens generator en een microbore suppressor in de recycling mode combineert laag onderhoud en lage operationele kosten [1] met een hoge reproduceerbaarheid en een groot dynamisch bereik van de bepalingen.

Voor veel milieuanalyses is ionchromatografie een betrouwbare en vaak enigste effectieve methode voor de identificatie van ionogene verbindingen.

REFERENTIES

1. Neele, J. en Cleven, R.F.M.J.,
Anionchromatografische analyse met een on-line eluens generator,
RIVM rapport 518001005 ,augustus 1999.
2. SOP LAC/M276/00,
Automatische ionchromatografische bepalingen van anionen in water m.b.v.
systeem IC-6, LAC (1998), november 1999.
3. SOP LAC/M302/03,
Automatische ionchromatografische bepalingen van chloride, nitraat en sulfaat,
april 1997.
4. Cleven,R. Neele, J.,
LAC-Notitie Fluoride volgens (concept) SOP LAC/M276,
december 1999.
5. NN.,
Installation and troubleshooting guide for Onguard cardtridges,
Dionex, Doc.nr. 032943-06, dd 17 febr, 1995.
6. Neele, J.,
Ionchromatografische bepalingen van enkele organische anionen,
Concept RIVM rapport (2000).

Bijlage 1**VERZENDLIJST**

- 1 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2 Dr. Ir. G. de Mik
- 3 Dr. P. van Zoonen
- 4 Prof. Dr. R.W. Stephany
- 5 Ir A.H.M. Bresser
- 6 Ir. J.J.G. Kliest
- 7 Dr. Ir. D. van Lith
- 7 Drs. J.H. Canton
- 8 Ir. R. van den Berg
- 10 Ir. H.J. van de Wiel
- 11 Dr. Ir. R.F.M.J. Cleven
- 12 Dr. R. Ritsema
- 13 Drs. S.E.J. Buykx
- 14 Dr. J.L.M. de Boer
- 15 Dr. M.G. Mennen
- 16 Ir J.F.M. Versteegh
- 17 G. B. van Elzakker
- 18 M.E. Boshuis-Hilverdink
- 19 J.J. van Staden
- 20 G.W.M. Nachtegaal-Wouterse
- 21 Ing. L.F. Fokkert
- 22 J.W. Pot
- 23 M.W. Geldof
- 24-26 Auteurs
- 27 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 28 Bureau Rapportenregistratie
- 29 Bibliotheek RIVM
- 30-45 Bureau Rapportenbeheer
- 46 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 47-60 Reserve exemplaren LAC