

RIVM rapport 518001005

**Anionchromatografische analyse  
met een on-line eluens generator**

J. Neele en R.F.M.J. Cleven

augustus 1999

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

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

# INHOUD

1	Inleiding	5
2.	Materiaal en methoden	6
2.1	Apparatuur en hulpmiddelen	6
2.2	Chemicaliën en hulpstoffen	7
2.3	methoden	7
3.	Resultaten	8
3.1	Ionchromatografisch systeem	8
3.2	Functionele beschrijving en keuze van enkele onderdelen	9
3.2.1	Kolomkeuze	9
3.2.2	Eluenskeuze	10
3.2.3	Suppressor- en regenerantkeuze	11
3.2.4	Besturing en dataverwerking	12
3.3	Prestaties	13
3.3.1	Bepalingskarakteristieken	13
3.3.2	Optimaliseren scheiding met KOH	14
3.3.3	Verschuiving van de retentietijden	14
3.3.4	Analyse monsters	15
3.3.5	Kalibratiecurven	18
3.3.6	Resolutie	19
3.3.7	Robuustheid	20
3.3.8	Systeemaanpassingen en vergelijkende metingen	21
4	Discussies	22
5	Conclusies	24
	Referenties	25
	Bijlage 1: Verzendlijst	27
	Bijlage 2: Ionchromatografische methode voor de bepaling van anionen	28

## ABSTRACT

An automated sensitive and selective ion chromatographic method is developed and described for the simultaneous determinations of minor and major analytes in water. The study results in a method for the simultaneous determinations of fluoride, chloride, nitrite, nitrate, sulphate, bromide and sulphite in water samples.

The detection limit appears to be better than 5  $\mu\text{mol/l}$  for the anions. The precisions for chloride, nitrate and sulphate on the level of 0.1 mmol/l are better than 5 %. The resolution between the anions is better than 1.6.

High sensitivity was achieved using an on-line eluent generator for the creation of a gradient mobile phase. The system is millennium proof, robust and suitable for routine analysis. The microbore method with gradient elution reduces the eluent, helium and regenerant consumptions to a minimum. Also the shift of the retention times, caused by high anion concentrations is minimized.

Application of the method is tested for drinking water, rainwater, ground and surface water. The analysis time of the anions is less than 25 min. The operational parameters for the method are described in a usefull format.

## SAMENVATTING

Dit rapport bevat de resultaten van het onderzoek naar het ontwikkelen van een geautomatiseerde ionchromatografische methode voor de bepalingen van micro- en macro gehalten van anionen in water. Het onderzoek heeft geresulteerd in een methode voor de gelijktijdige bepalingen van fluoride, chloride, nitriet, bromide, nitraat, sulfaat en sulfiet in diverse waterige milieu's. Resoluties tussen de anionen zijn hoger dan 1.6. De aantoonbaarheidsgrenzen voor de anionen zijn beter dan 5  $\mu\text{mol/l}$ . De precisies voor chloride, nitraat en sulfaat op een nivo van 0,1 mmol/l zijn beter dan 5 %.

De robuuste, gebruiksvriendelijke en gevoelige methode voor de bepaling van diverse anionen in water is eenvoudig genoeg om routinematig verricht te worden. Sturing en dataverwerking met Peaknet versie 5.1 levert een millenniumbestendig analysesysteem op. "On-line" eluens generatie en chemische suppressie met behulp van electro dialyse levert een ultra lage achtergrondgeleidbaarheid op en reduceert het eluens-, regenerant- en helium verbruik tot nihil.

Het onderzoek werd verricht in de periode 21 september 1998- 30 juni 1999.

# 1 INLEIDING

Het onderzoek betreft de voortgaande ontwikkeling op ionchromatografisch gebied met betrekking tot anionanalyses in grond-, regen- en drinkwater. In de te onderzoeken matrices komen anionen in grote concentratievariaties voor. Met een ionchromatograaf worden nu analyses voor lage concentraties nitriet, bromide en sulfiet (micro-bepalingen) met UV detectie bij verschillende golflengten bepaald. Met een andere ionchromatograaf worden macro-bepalingen (chloride-, nitraat- en sulfaat) analyses met geleidbaarheidsdetectie verricht. Onderzocht zal worden of een aantal van de micro- met de macro bepalingen met één ionchromatograaf gelijktijdig uitvoerbaar is met globaal gelijke aantoonbaarheids- grenzen van de afzonderlijke componenten.

Tevens zal getracht worden fosfaat, dat tot heden niet in lage concentraties met ionchromatografie kon worden gemeten in de methode op te nemen. Verder zal de huidige software van de diverse methoden worden vervangen door een pakket dat aan millennium-eisen moet voldoen.

Het doel van het onderzoek is het ontwikkelen en implementeren van een gevoelige en geautomatiseerde ionchromatografische methode om het gehalte aan genoemde anionen in water en waterige oplossingen te kunnen bepalen. De eisen, die aan de analysemethode moeten worden gesteld, zijn beschreven in het onderzoeksplan '98 LAC 518001/m+m

De eisen waaraan de methode moet voldoen zijn:

- eenvoudig genoeg om routinematig te kunnen worden uitgevoerd
- goede scheiding tussen de componenten in genoemde matrices
- aantoonbaarheidsgrenzen voor de anionen, die globaal overeenkomen met de huidige grenzen
- methode uitvoering en dataverwerking met Peaknet 5.1
- minimaliseren van eluens, regenerant en helium verbruik.

Na het operationaliseren van de procedure zal validatie van de methode o.a. door vergelijking van de resultaten verricht met die van de huidige methoden worden getoetst en in een separaat rapport worden opgenomen.

## 2 MATERIALEN EN METHODEN

### 2.1 Apparatuur en hulpmiddelen

Als basis voor de ontwikkelde methode is gebruikt gemaakt van het Dionex Ionchromatografisch systeem, DX500 [1].

Het systeem bestaat uit de volgende onderdelen:

- Gradiënt Pomp, Dionex GP40, micro-bore [2],
- Chromatografie oven, Dionex LC-30 [3],
- Eluent generator, Dionex EG40 met ontgassingsmodule en diverse tegendruk slangen en een eluent cartridge [4], 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,
- Anionscheidings kolom, Dionex AS-15HC, 053941 p/n 1407,
- Anionmicromembraansuppressor, Dionex ASRS 2 mm, 053947,
- Pulsed electrochemical detector, Dionex ED-40,
- Interface, DX -LAN , als automation interface, Dionex,
- Tegendruk slangen (back pressure coils), diverse met specifieke afmetingen en inwendige diameters,
- Monsterwisselaar; Dionex ASM II en Gilson 232 XL,
- Elektrische tijdschakelaar, bijvoorbeeld van Philips,
- Personal Computer, bijvoorbeeld een Acer 5120,
- Software (minimaal de onderstaande versies),
- WindowNT surfacepack 4,
- Dionex Peaknet 5.1 release 1,
- Printer, bijvoorbeeld een Oki microline 380 met kettingpapier,
- Diskettes, bijvoorbeeld BASF 3,5 inch HD,
- 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 (3.2.8),
- Injectiespuit 10 ml, bijvoorbeeld intern RIVM art.nr. 5880,
- Helium, centraal RIVM-net.

## **2.2 Chemicaliën en hulpstoffen**

De voor het onderzoek gebruikte chemicaliën zijn in bijlage 2 opgenomen.

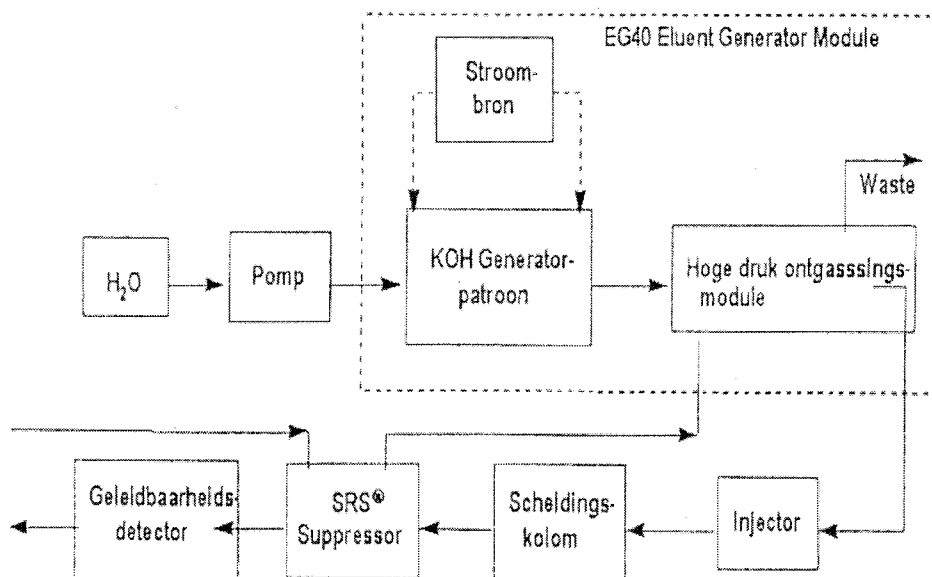
## **2.3 Methoden**

Voor het onderzoek beschreven in dit rapport is een methode ontwikkeld, die in bijlage 2 is opgenomen.

### 3 RESULTATEN

#### 3.1 Ionchromatografisch systeem

In het hierna gegeven schematisch diagram zijn diverse onderdelen van het ionchromatografisch systeem gegeven.



*Figuur 1: Weergave van ionchromatografische configuratie.*



## 3.2 Functionele beschrijving van enkele onderdelen

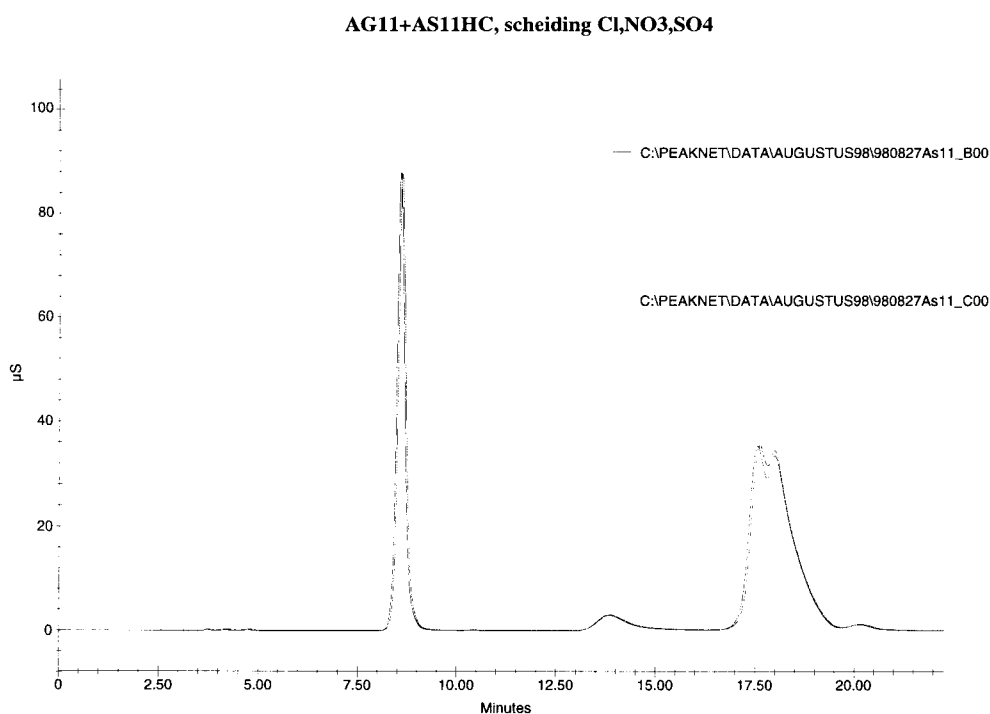
De methode is ontwikkeld met een DX-500 ionchromatograaf, waaraan enkele kenmerkende onderdelen zijn toegevoegd, die hierna kort zijn beschreven.

### 3.2.1 Kolomkeuze

Een tweetal nieuwe kolommen is ontwikkeld voor anionenscheiding en bruikbaar tussen pH 0 en 14.

De Ionpac AS11HC kolom bezit een macroporeuze structuur die gebaseerd is op een hoge (55%) gecrosslinkte kern van ethylvinylbezeen met divinylbezeen. De pompdruk voor deze kolom is ca 1000 psi bij een flow van 0,3 ml/min. Deze kolom met een capaciteit 73 meq/ kolom is speciaal ontwikkeld voor analyses met gradiëntelutie.

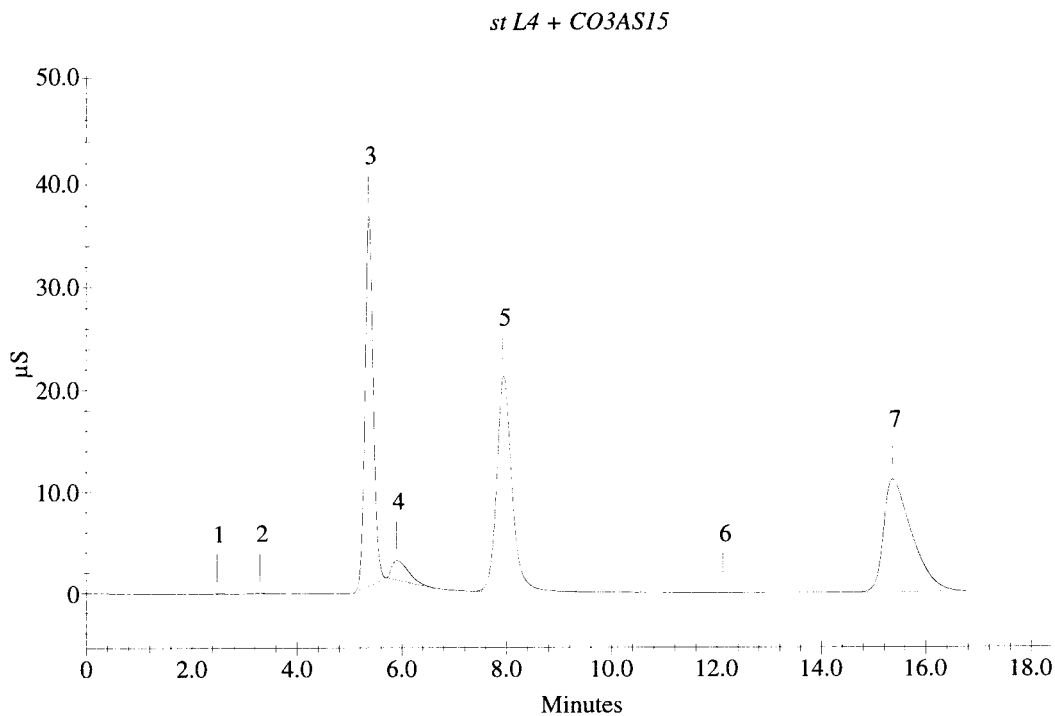
De Ionpac AS15 kolom bezit eveneens een hoge (55%) gecrosslinkte kern met een relatief hoge capaciteit van 56 meq/ kolom. De pompdruk voor deze kolom is ca 1450 psi bij een flow van 0,3 ml/min. Deze kolom is ontworpen voor de analyse van anorganische anionen en monovalente organische zuren. Met beide kolommen is onderzoek verricht, een tweetal chromatogrammen met de AG11HC en AS11 HC kolommen is in figuur 2 gegeven.



*Figuur 2: Chromatogrammen van de isocratische scheiding (28 mmol/l KOH) van chloride, nitraat en sulfaat bepaald met AG11 HC en AS11 HC-kolommen.*

De scheiding tussen nitraat en sulfaat is onder deze condities slecht. Gradiëntelutie leverde betere resultaten op, maar om fluoride goed basislijn gescheiden van andere pieken te verkrijgen werd de analyseduur te lang.

De AG11 HC en AS11 HC-kolommen werden vervangen door de AG15 en AS15 kolommen.



*Figuur 3: Chromatogram van de isocratische scheiding (28 mmol/l KOH) van chloride(3), carbonaat(4) sulfaat(5) en nitraat (7) met de kolommen AG15 en AS15.*

Bij hoge carbonaatconcentraties is voor chloride een voldoende scheiding met de basislijn onmogelijk. Isocratische elutie met zowel de AS 11HC als de AS 15 kolom met bijbehorende guardkolommen gaven onvoldoende met de basislijn gescheiden componenten.

Een methode voor de gelijktijdige bepalingen van fluoride, chloride, nitriet, bromide, nitraat, sulfaat en fosfaat in diverse waterige milieu's was op basis van deze metingen niet mogelijk. Door gradiëntelutie werden betere scheidingen verkregen, hierdoor werd de analyseduur echter te lang. Door combineren van de AS15 guardkolom en een AS 11 scheidingskolom werden snellere analyses verkregen.

Na enkele experimenten bleek de keuze in combinatie met een eluens (3.2.2) te vallen op de AG 15 met de AG11 HC guard kolom en de AS 15 scheidingskolom in serie.

### 3.2.2 Eluenskeuze

In het verleden moest een natriumhydroxide oplossing een hoge concentratie bezitten om meerwaardige anionen van de kolommen te kunnen elueren. De ontwikkelde methoden met gradiëntelutie leverden grote basislijn verschuivingen op. Daar het eluens vaak (kort) aan de lucht werd blootgesteld was het eluens niet vrij van carbonaat verontreiniging, wat aan de elutie sterk beïnvloedde. Met nieuwe aangepaste kolommen (3.2.1) kunnen nu met een relatief lage loogconcentratie (30 mmol/l) ook meerwaardige anionen van de kolom worden geëluëerd. Met een eluensgenerator bestaande o.a. uit een kaliumionen bevattend patroon kunnen door middel van water langs een diffusiemembraan en een elektrische stroom over een diffusiemembraan eluensconcentraties tot 100 mMol/l KOH worden aangeleverd. Het eluens wordt gegenereerd in een gesloten systeem en is daardoor vrij van carbonaat. Door middel van het software pakket Peaknet versie 5.1 kan de eluensgenerator worden aangezet en gestuurd. Met de combinatie van kolommen (3.1.1) werd een gradiëntelutie met loog ontwikkeld, variërend tussen 28 en 43 mmol/l waarmee relatief snelle analyses werden bereikt.

In figuur 9 is de gradientelutie grafisch in de tijd gegeven, met deze combinatie van kolommen en eluens werden de hiervoor gegeven componenten alle goed van de basislijn gescheiden.

### 3.2.3 Suppressor- en regenerantkeuze

De nieuw ontwikkelde SRS-ULTRA suppressor zou een lagere ruis en achtergrond geleidbaarheid bezitten dan de ASRS en AMMS-II typen van Dionex. Voor de 2 mm kolommen is daarom een SRS-ULTRA 2 mm suppressor aangeschaft. In een drietal modes kan de regenerant aan de suppressor worden aangeleverd.

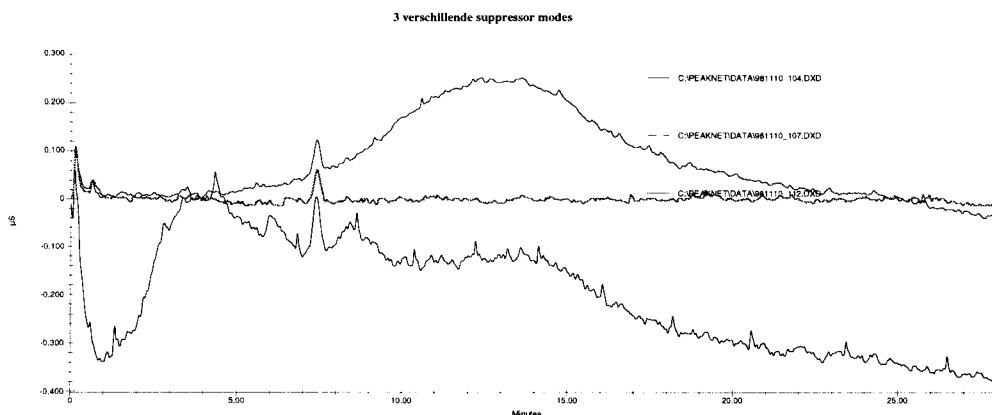
Via diverse recycling mode kan gebruikt worden zonder de toevoeging van regenerant, door het effluent van de kolom via een “degasmodule” als regenerant aan te leveren. In de “water mode” wordt water en in de “chemical mode” wordt een verdunde zwavelzuur oplossing ( 0,0126 mmol/l) door de suppressor gepompt. De SRS-ULTRA zou een lagere ruis en achtergrond geleidbaarheid bezitten dan de ASRS en AMMS-II typen van Dionex. De prestaties van de suppressor in de drie verschillende modes is getest. De maximale drift van de basislijn over één run en de ruis over de laatste 5 minuten van de run en de achtergrondgeleidbaarheid werden gemiddeld over tenminste 2 metingen. In tabel 2 zijn de gemiddelde resultaten van deze testen samengevat. In de water- en in de recycling mode werd de stroomsterkte op 100 mA ingesteld.

Tabel 1: *Overzicht van enkele karakteristieken van de basislijn in verschillende regenerant modes.*

	AG in $\mu\text{S/cm}$	drift in $\mu\text{S/cm}$	ruis in nS/cm
chemical mode	1,8	0,260	10
water mode	1,2	0,200	20
recycling mode	1,0	0,020	10

Hierin is:

AG : de achtergrongeleidbaarheid



Figuur 4: *Basislijnen gemeten met 3 verschillende suppressor mode's.*

De beste basislijn werd verkregen met de recycling mode. Met deze instelling van de suppressor is het verdere onderzoek verricht.

### 3.2.4 Besturing en dataverwerking

Voor besturing en de dataverwerking van het systeem werd gekozen voor Peaknet 5.1. Deze versie werd onder WindowNT surfacepack 4 aangestuurd, deze versie is millenniumproof.

De DX-LAN als Automation interface stuurt de communicatieverbindingen tussen de diverse modules van de ionchromatograaf.

Voor de besturing van het ionchromatische systeem en de automatische verwerking van de analysesresultaten zijn de volgende onderdelen van het pakket van belang:

-CONFIG: dit programma bevat informatie over de hardware-matige aansturing van de systemen en apparatuur.

-METHOD: dit programma bevat informatie over de software-matige besturing van het chromatografische proces, de detector, de kalibratie en de verwerking en opslag van de analysesresultaten.

-SCHEDULE: dit programma bevat informatie over de werkljst met standaarden en te analyseren monsters.

-RUN: dit programma regelt het starten en stoppen van de analyse.

-CALPLOT: dit programma bevat de gegevens betreffende de kalibratie; na afronding van de kalibratie worden de kalibratielijnen met behulp hiervan uitgeprint.

-BATCH: met behulp van dit programma kunnen analyses, eventueel na verandering van verschillende parameters, opnieuw worden berekend.

Bij de integratie van pieken is o.a. data smoothing gebruikt. Met deze digitale filtering van data is afvlakking van het ruissignaal mogelijk.

Een drietal opties voor datasmoothing kunnen gebruikt worden. Bij de huidige integratieinstellingen peak detection algoritme "standaard", peak width "15 sec" en threshold ".25" zijn vóór en na datasmoothing slechts marginale verschillen in concentraties aangetoond.

### 3.3 Prestaties

#### 3.3.1 Bepalingskarakteristieken

Onder andere de aantoonbaarheidsgrenzen, vastgelegd in de diverse M-SOP's (methode standaard operationele procedure) zijn hierna in de tabellen 2 en 3 opgenomen.

Tabel 2: *Overzicht van enkele bepalingkarakteristieken van diverse anionen met de huidige ionchromatografische methoden.*

Component	Ionchromatograaf type:	M-SOP	Monsterlus in µl	Aantoonbaarheidsgrens in µmol/l
chloride	IC-1	302/03	0,01	3
nitriet	IC-2	275/03	0,05	0,5
bromide	IC-2	299/00	0,05	0,3
nitraat	IC-1	302/03	0,01	2
sulfiet	IC-2	206/00	0,05	2
fluoride	IC-3	280/03	0,3	0,1
sulfaat	IC-1	302/03	0,01	1

Voor de vier verschillende ionchromatografische methoden (M-SOP's) moet zowel regenerant als een specifiek eluens manueel worden vervaardigd.

Tabel 3: *Overzicht van enkele bepalingkarakteristieken van diverse anionen met de ontwikkelde ionchromatografische methoden.*

Component	Ionchromatograaf type:	M-SOP	Monsterlus in ml	Aantoonbaarheidsgrens in µmol/l
chloride	IC-6	276/01	0,01	2
nitriet	IC-6	276/01	0,01	2
bromide	IC-6	276/01	0,01	2
nitraat	IC-6	276/01	0,01	2
sulfiet	IC-6	276/01	0,01	2
fluoride	IC-6	276/01	0,01	0,4
sulfaat	IC-6	276/01	0,01	2

Hierin is:

M-SOP: methode standaard operationele procedure.

De aantoonbaarheidsgrens van de ontwikkelde methode is een naar boven afgeronde waarde bepaald uit  $3(Sd)^{0.5}$  van herhaalde concentratie metingen ( $n > 10$ ) in de buurt van de aantoonbaarheidsgrens [7]. De absolute verschillen tussen de aantoonbaarheidsgrenzen in tabel 2 en 3 zijn gering.

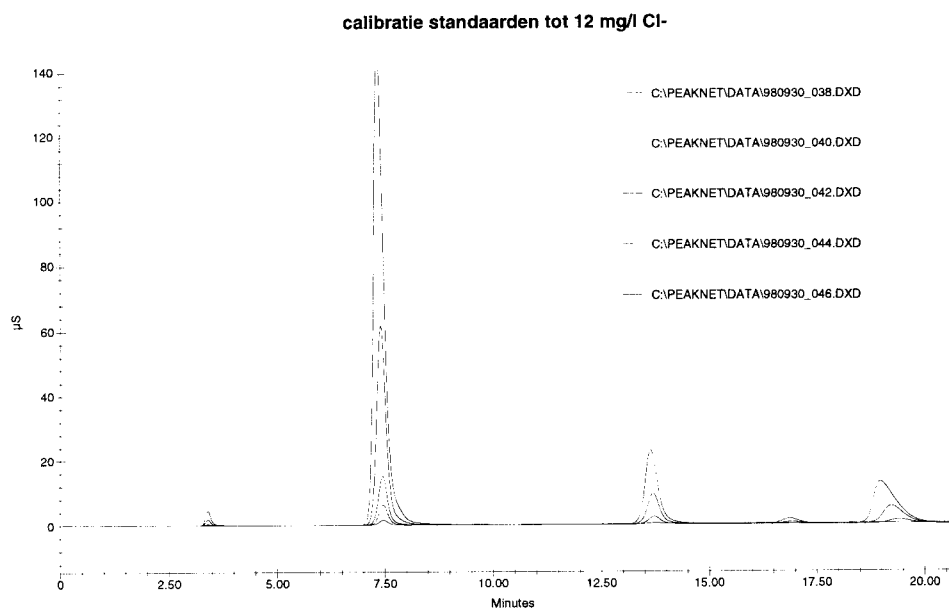
Voor de ontwikkelde ionchromatografische methode is geen aanmaak van regenerant en eluens nodig.

### 3.3.2 Optimaliseren scheiding met KOH

Door het gebruik van loog als eluens, wordt na chemische suppressie een zeer lage achtergrondgeleidbaarheid verkregen. Hierdoor is een gevoelige methode mogelijk. Daar de methode is ontwikkeld om zowel de micro- als de macro componenten in één analyse te kunnen meten is een grote resolutie tussen de componenten noodzakelijk. Het gebruik van micro-bore kolommen heeft het voordeel dat de resolutie tussen componenten vergeleken met de standaard-bore kolommen verbeterd [9]. Een methode werd ontwikkeld met een gradiëntelutie van 28 - 43 mmol/l KOH. Chromatogrammen van deze methode zijn in figuur 5 en volgende figuren gegeven. De drift van de basislijn van de ontwikkelde methode in één analyserun met het systeem bedraagt 20 nS/cm. Het wegwerp patroon van de eluensgenerator kan met deze methode meer dan 2500 uur gebruikt worden. De achtergrondgeleidbaarheid bedraagt 0,85  $\mu$ S/cm-1,25  $\mu$ S/cm.

### 3.3.3 Verschuiving van de retentietijden

Grote verschillen in anionconcentraties kunnen verschuiving van retentietijden veroorzaken. In de kalibratiestandaarden zijn de maximale verschillen in de chlorideconcentraties 12 mmol/l, voor nitraat en sulfaat zijn deze verschillen 2,4 en 1,2 mmol/l. In figuur 5 zijn de chromatogrammen van de kalibratiestandaarden over elkaar geprojecteerd (overlay).



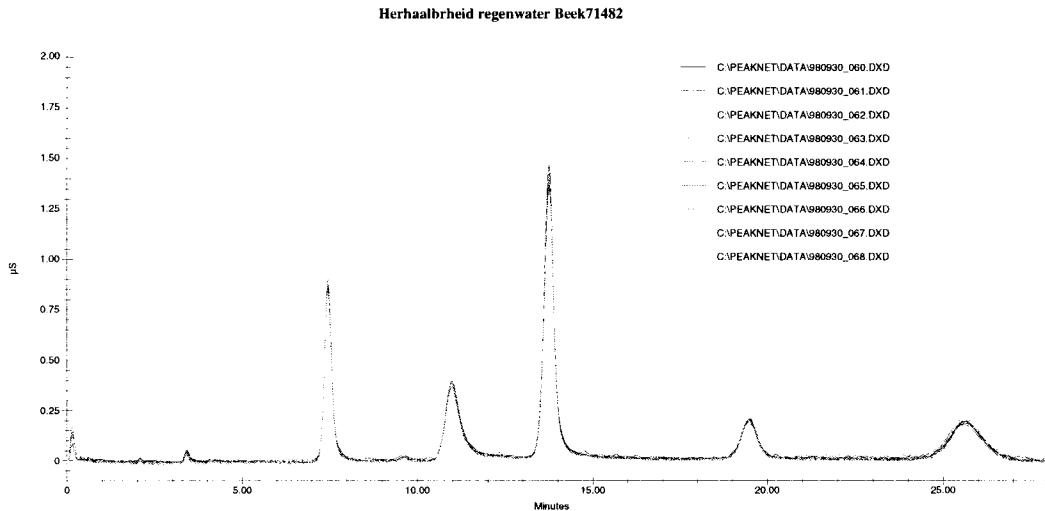
*Figuur 5: Chromatogrammen van het geleidbaarheidssignaal van de mengstandaardoplossingen. Met o.a. de pieken van links naar rechts: 0,2 mmol/l fluoride, 12 mmol/l chloride, 1,2 mmol/l sulfaat, 1,2 mmol/l bromide en 2,4 mmol/l nitraat.*

Uit de meetresultaten blijkt dat de verschuiving van de retentietijden minimaal is. Tussen de laagste en de hoogste standaard bedraagt de retentietijdverschuiving voor de component nitraat

(retentietijd 19,6 min) slechts 0,48 min (2,4%). Dit verschil is dermate klein dat de gekalibreerde retentietijd de identificatie van de component vaststelt.

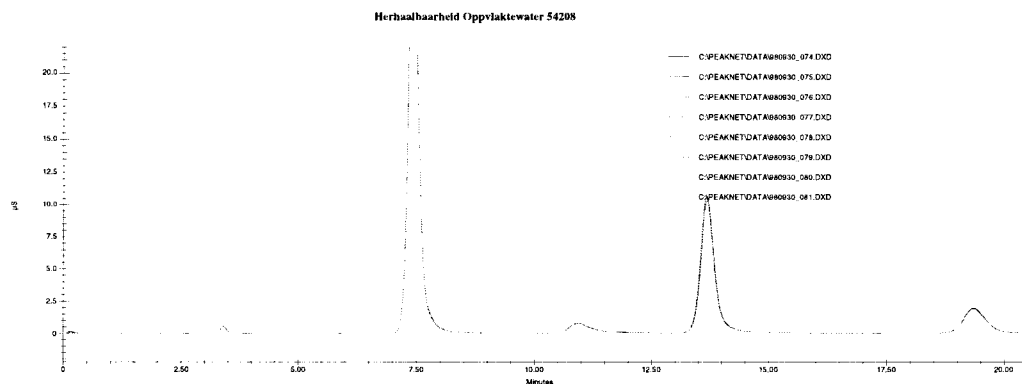
### 3.3.4 Analyse monsters

In de volgende figuren zijn een aantal chromatogrammen van regenwater- oppervlaktewater- en grondwatermonsters gegeven.



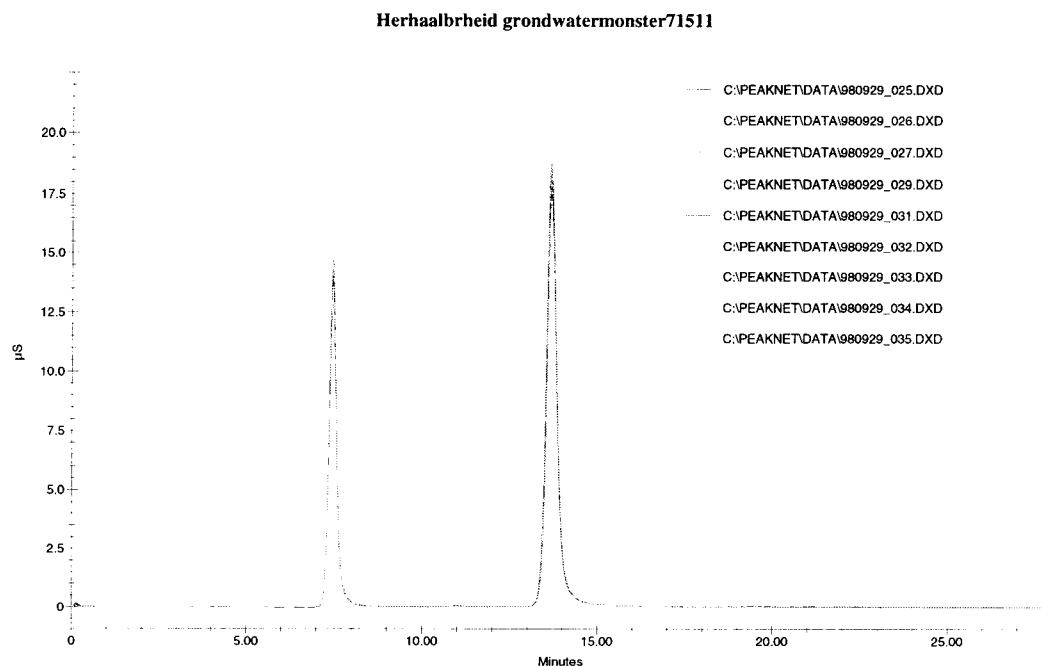
*Figuur 6: Opeenvolgende chromatogrammen van regenwatermonsters met de pieken van links naar rechts fluoride, chloride, nitriet, carbonaat, sulfaat, nitraat en fosfaat.*

In de chromatogrammen van het regenwatermonster van figuur 6 gegeven bij een schaal van 2 µS/cm is bij 3,4 min fluoride aangetoond met een concentratie van 0,001 mmol/l. Ook werd nitriet (bij 9,7 min) en fosfaat (26 min) aangetoond. Voor fosfaat is een concentratie met de fotometrische methode bepaald op 7 mg/l.

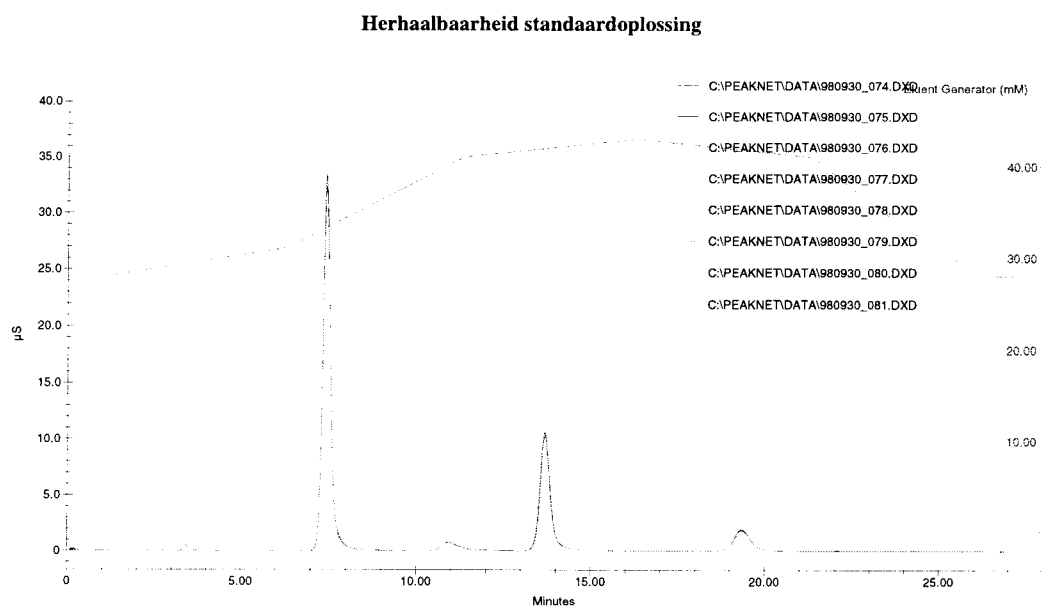


*Figuur 7: Opeenvolgende chromatogrammen van oppervlaktewater monsters met de pieken van links naar rechts fluoride, chloride, carbonaat, sulfaat en nitraat.*

Ook in figuur 7 zijn de herhaalbaarheden van de monsters zichtbaar. Zowel de retentietijden, als de concentraties van de componenten zijn over de meetperiode vrijwel constant.



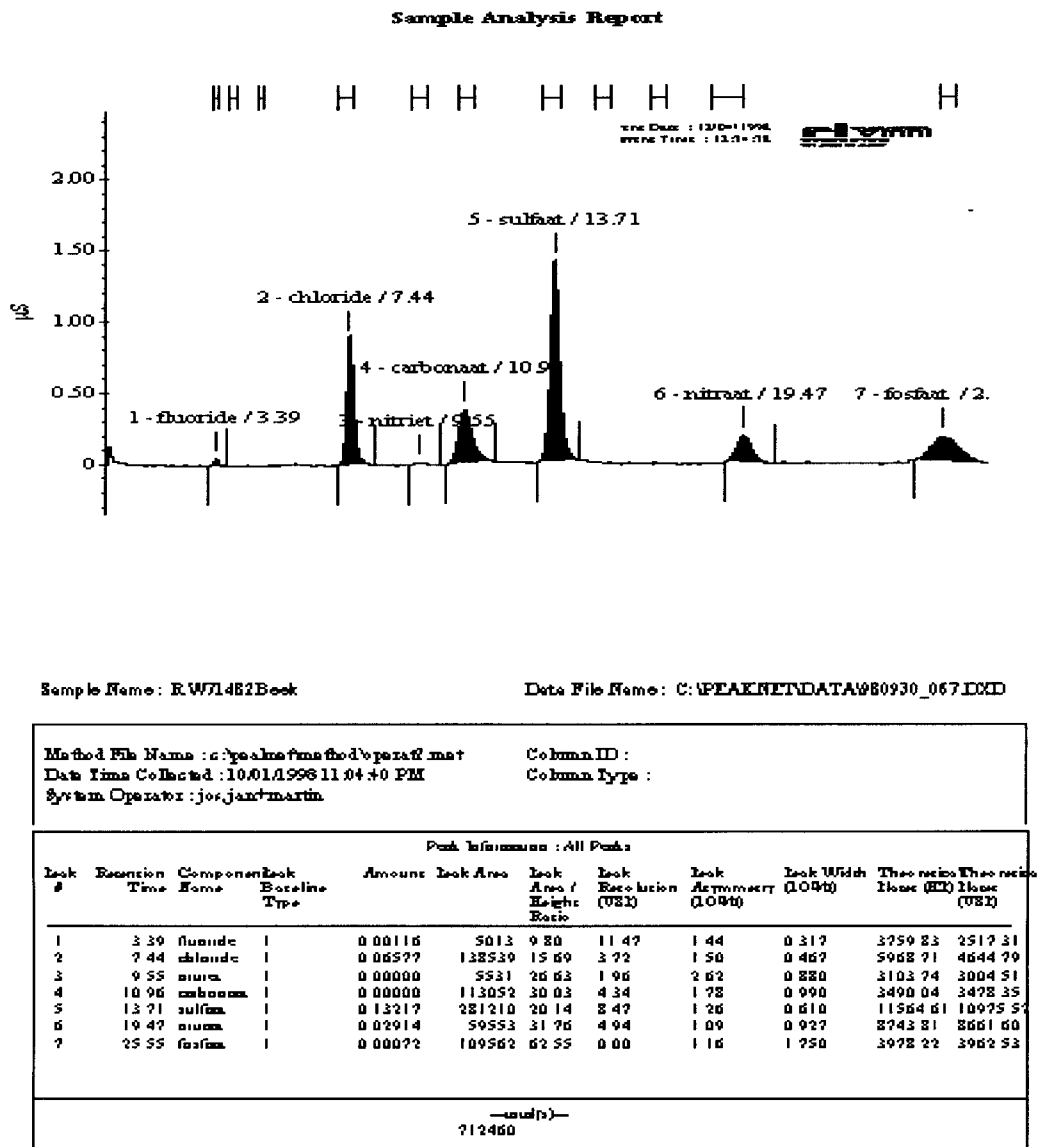
*Figuur 8: Overlay van negen ionchromatogrammen van grondwater monsters met de pieken van links naar rechts: chloride en sulfaat.*



*Figuur 9: Overlay van acht ionchromatogrammen van een mengstandaardoplossing met de pieken van links naar rechts fluoride, chloride, carbonaat, sulfaat en nitraat. In de overlay is tevens de gradiënt van de loogconcentratie gegeven.*

Uit de figuren 8 en 9 blijkt dat de herhaalbaarheid van de monsters uitstekend is. Zowel de retentietijden, als de concentraties van de componenten zijn vrijwel constant. Voor een methode met gradiëntelutie is dit een prima uitgangspunt en daardoor als operationele methode bruikbaar.



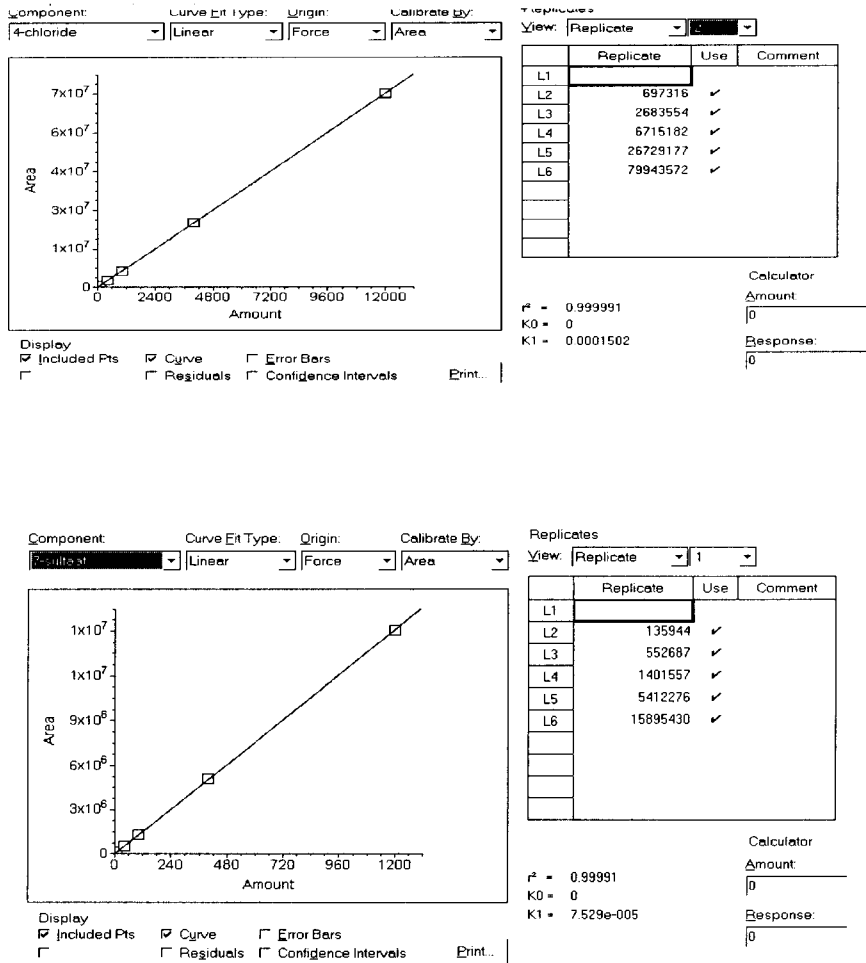


Figuur 10: Analyserapport van ionchromatografische bepalingen in een regenwatermonster, voor de kalibraties van de componenten die in dit rapport zijn gegeven.

Van de kalibraties van de componenten gegeven in dit rapport zijn alleen mengstandaarden van fluoride, chloride, nitraat, bromide en sulfaat gebruikt.

### 3.3.5 Kalibratiecurven

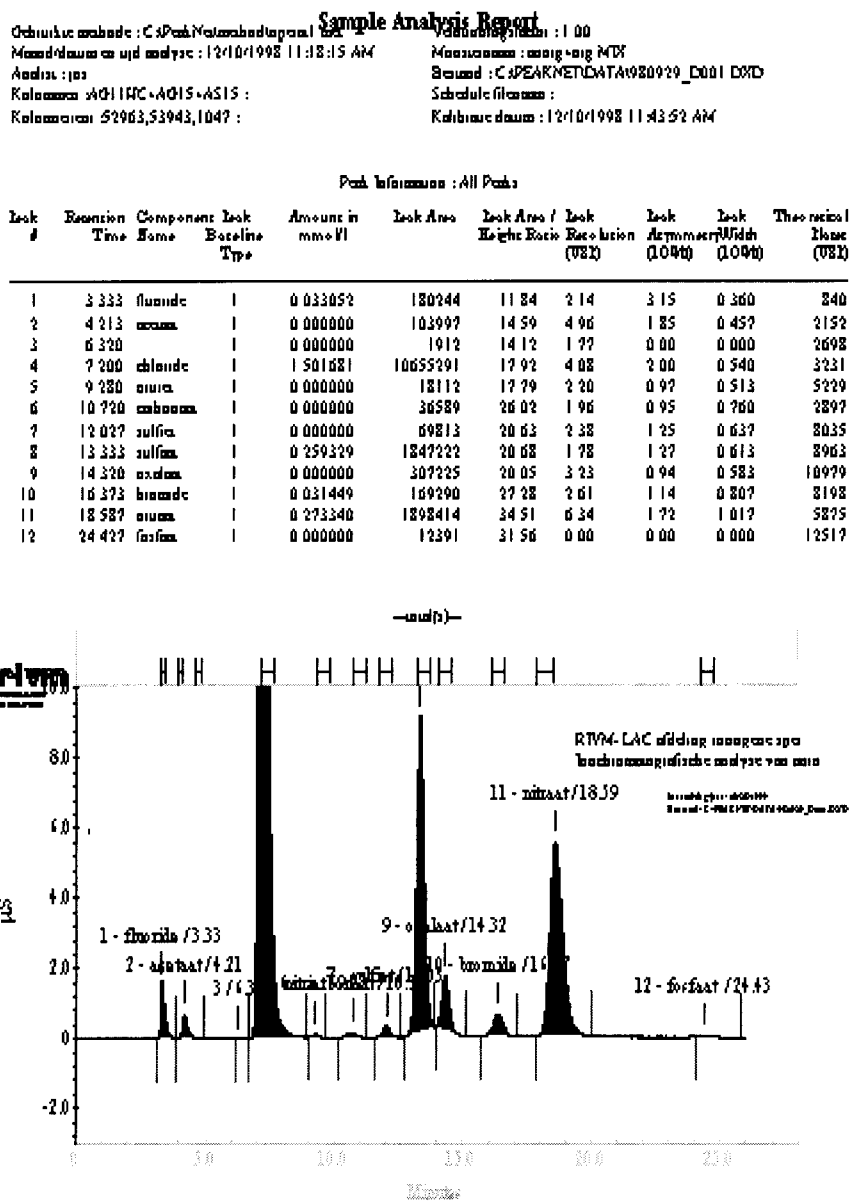
De kalibratiecurven werden bepaald uit de responswaarden van de geleidbaarheidsdetector met vijf concentratieniveaus per component. De mengstandaardoplossingen werden met de ontwikkelde methode in duplo geanalyseerd, waarna de gemiddelde responswaarde als kalibratiewaarde is opgenomen. Voor de bepalingen van fluoride en bromide zijn met het softwarepakket lineaire kalibratiecurven geplott, die hierna zijn gegeven.



Figuur 11: Resultaten van de kalibraties van chloride- en sulfaat bepalingen met de methode.

### 3.3.6 Resolutie

Met de ontwikkelde methode werd een analyse verricht van een oplossing die organische en anorganische anionen bevatte. In figuur 12 is het chromatogram en het rapport van deze analyse gegeven.



Figuur 12: Chromatogram en een analyserapport van organische en anorganische anionen.

In tabel 3 is voor elk van de in de figuur genoemde componenten de resolutie gegeven.

De resolutie is een maat voor de scheiding van twee opvolgende pieken. De resolutie werd met behulp van het software pakket berekend volgens onderstaande formule:

$$R = 2 * \frac{(t_2 - t_1)}{(w_1 + w_2)}$$

waarbij t1 en t2 de retentietijden zijn van de eerste en tweede piek, w1 en w2 resp de basislijnbreedte ( berekend met Gaussische benadering: 1,7 X breedte op halve hoogte). In het software pakket wordt de resolutie waarde toegekend aan de eerste piek van het paar. Een acceptabele ondergrens voor de resolutie bedraagt 1,3. Voor de in onderstaande tabel vermelde componenten voldoet de methode dus ruimschoots.

*Tabel 3:*

*Resolutie voor een aantal anionen.*

Component	Component	Resolutie
fluoride	acetaat	2,1
acetaat	chloride	6,9
chloride	nitriet	4,7
nitriet	carbonaat	2,2
carbonaat	sulfiet	2,0
sulfiet	sulfaat	2,4
sulfaat	oxalaat	1,8
oxalaat	bromide	3,2
bromide	nitraat	2,6

Daar het eluens meer dan 40 mmol/l kalium- en hydroxylionen bevat, zal de mate van invloed van een hoge pH en alkalimetalen zal op de methode gering zijn. Meer gegevens over de selectiviteit van de methode worden in een volgend rapport verder beschreven.

### 3.3.7 Robuustheid

Het aantal kritische parameters die voor de robuustheid van de methode verantwoordelijk zijn en die de analyseresultaten kunnen beïnvloeden zijn vergeleken met de huidige ionchromatografische methoden aanzienlijk afgenomen. De eluens- en regenerant concentraties konden door aanmaak variëren en bovendien in de tijd verlopen. De aanmaak van zowel eluens als regenerant worden nu on-line elektronisch geregeld met een geteste methode. De temperatuur van de kolommen, in de chromatografie-oven aanwezig moet eerst een vastgestelde temperatuur bezitten anders kan een analyse niet worden gestart. Ook alle andere instellingen, zoals flow en eluensconcentratie worden via de methode met het Peaknet programma elektronisch ingesteld en zijn in de operationele methode vastgelegd. De apparatuur hoeft ook maar éénmaal per week te worden opgestart (3.3.8). Er is daarom veel minder kans om fouten te maken bij het secuur opvolgen van de operationele procedures van de methode.

### 3.3.8 Systeemaanpassingen en vergelijkende metingen

Door het vaak wisselend aanbod van monsteraantallen, zullen door het uit en aan zetten van van de ionchromatograaf verschillen kunnen ontstaan in de karakteristieken van de methode. Onder andere de achtergrondleidbaarheidswaarde en de ruis is meer constant en in het algemeen lager na een langer gebruik (> 12 uur). Onder andere hierom zijn een aantal “systeem aanpassingen” ingevoerd. Een “stand-by”- en “herstart” methode zijn ontwikkeld om in een periode zonder monsteraanbod de pomp en het eluents toevoer van de ionchromatograaf vrijwel uit- en bij monsteraanbod weer opnieuw geleidelijk in te schakelen.

Met het inladen van “standby.met” methode wordt de eluensconcentratie en de flow van de pomp naar een minimum waarde geschakeld, tevens zullen monsters niet meer aangeleverd worden. Met deze “systeem aanpassing” worden materialen bespaard en is de ionchromatograaf bovendien sneller met de “herstart methode” ingebruik te nemen.

Na de herstart moet een stL4 worden geanalyseerd voor controle op de drift.

Het is verder mogelijk om de kwaliteitscontroles door de applicatie-software b.v. om een 15-tal monsters uit te laten voeren. Bij een te groot aantal afwijkingen kan het systeem dan naar de “standby.met” geschakeld worden (ook s’ nachts). Waarna de oorzaak van de meetfouten van de ionchromatograaf kan worden opgespoort.

Door deze “system- suitability test” worden minder foute waarnemingen op papier en in de computer gezet wat tijd en weer materialen bespaart. Door opgedane expertise uit operationele praktijkmetingen kunnen in overleg aanpassingen worden ingevoerd.

Na het operationaliseren van de beschreven methode zullen precisies en van de bepalingen worden vastgesteld. Met de verschillende ionchromatografische methoden zullen anionengehalten in diverse matrices worden bepaald en met elkaar worden vergeleken.

#### Dankbetuiging

Dank is verschuldigd aan Dhr. M de Graaf voor het assisteren bij- en het verrichten van diverse analyses in water.

## 4 DISCUSSIES

Door het gebruik van loog als eluens, wordt na chemische suppressie een zeer lage achtergrondgeleidbaarheid verkregen [6,7]. Hierdoor is een gevoelige methode mogelijk. Daar de methode is ontwikkeld om zowel de micro- als de macro componenten in één analyse te kunnen meten is een compromis tussen scheiding en gevoeligheid noodzakelijk. Het gebruik van micro-bore kolommen heeft het voordeel dat de resolutie tussen componenten vergeleken met de standaard-bore kolommen verbetert [9]. Door een lagere geïnjecteerde monsterhoeveelheid wordt bereikt dat de analytische kolom minder wordt belast en de scheiding verbetert. Nadeel hierbij is dat de UV-detector door de te geringe geïnjecteerde anionconcentratie te ongevoelig wordt [8]. Hierdoor is een simultane detectie van geleidbaarheid en UV niet meer zinvol.

Een alternatief is het gebruik van standaard-bore kolommen, waardoor bevestiging van de component naast de retentietijd met de relatieve detectorrespons van geleidbaarheid en UV is te verkrijgen.

De ontwikkelde methode is zeer geschikt voor de analyse van luchtmonsters om o.a. fluoride en acetaat te bepalen in aanwezigheid van carbonaat en hydroxide, beide zijn vaak in grote concentraties aanwezig in de absorptievloeistoffen van luchtmonsters.

De gevoeligheid voor fosfaat lijkt met dit systeem te gering (elutie van fosfaat eerst na 25 minuten). Verder is het mogelijk een drietal organische anionen, acetaat, formiaat en oxalaat simultaan met vermelde anorganische anionen te bepalen. Een multi-componenten methode is hiermee beschikbaar. Een sulfietconcentratie in een monster wordt gemeten tussen de carbonaat- en sulfaatpiek. Alleen in monsters met een lage (bi)carbonaatconcentratie zal sulfiet meetbaar zijn. Bij hoge concentraties moet een voorbehandeling van het monster plaatsvinden.

Een zwak punt van het systeem lijkt de hogedruk ontgassingsmodule, lekkages van diverse slangverbindingen zijn door de hoge drukverschillen mogelijk. Het systeem zal op deze (en andere) lekkages reageren met een alarmsignaal.

Daarentegen is de bedrijfszekerheid van de pomp hoog, pompdrukken variëren nauwelijks. Door de afwezigheid van mineralen in het verpompte medium (Milli-Q water) zal ook het onderhoud aan de pomp laag zijn. Met het zeer zuivere "on-line" bereide eluens zal de "systeem blanko" zeer laag zijn [11].

De langere analyseduur van 22 minuten voor de ontwikkelde methode, 50% meer dan de methode van SOP 302/03 voor de macrobepalingen lijkt een nadeel, maar is het niet. Voor de ionchromatografische analyse van de componenten fluoride, bromide, nitriet en sulfiet is echter veel tijd nodig en moeten meerdere apparaten ingezet worden (zie tabel 2). Vaak moet voor een onderzoek zowel het gehalte van een micro- als macro component vastgesteld worden. De ontwikkelde methode kan gelijktijdig de informatie over bromide, nitriet, sulfiet en fluoride naast die van chloride, sulfaat en nitraat (indien gewenst ook een drietal organische anionen). Hierdoor zijn de totale analyseduur en ook de exploitatiekosten met de vervanging van meerdere apparaten door één apparaat aanzienlijk lager.

Met de zeer lage achtergrondgeleidbaarheid van de methode zijn lineaire kalibratiecurven mogelijk waardoor het aantal kalibratiestandaarden verlaagd kan worden. Door de vermindering van het aantal standaarden (en de samengestelde standaarden) wordt opnieuw tijdswinst bereikt.

Door filtratie van monsters on-line uit te voeren kunnen fouten in de handling worden voorkomen. Door deze filtratie kan het instrument echter storingsgevoelig worden en daardoor minder gebruiksvriendelijk.

Bij een periode van gering monsteraanbod wordt een “stand-by” periode van de ionchromatograaf ingeschakeld. Met de inlezing van de “stand-by.met” methode wordt de eluensconcentratie en de flow van de pomp naar een minimumwaarde geschakeld, en worden geen monsterinjectionen meer verricht.

Door kwaliteitscontroles van applicatie-software b.v. om een 15-tal monsters uit te laten voeren kan bij een (te groot aantal) afwijking(en) naar de “stand-by met” (ook s’ nachts) geschakeld worden. Deze “system- suitability test” is een voordeel, hierdoor worden o.a minder foute waarnemingen geprint, waardoor papier wordt bespaard.

## 5 CONCLUSIES

Met de ontwikkelde ionchromatografische methode is een betrouwbaar instrument beschikbaar gekomen voor onderzoek van anionen in waterige milieus. De beschreven gradiënt methode maakt onder andere gebruik van een micro-bore anion uitwisselingskolommen, een eluens generator en een zelf-genererende suppressor. Het geautomatiseerde multi-componenten analysesysteem is operationeel, de analyseduur bedraagt zonder fosfaat 22 minuten. Voor de huidige eisen is de fosfaatbepaling te ongevoelig.

De voorheen toegepaste toevoeging van geconcentreerd eluens aan monsters is bij deze methode vervallen. Geautomatiseerde filtratie van monsters zal "on-line" kunnen worden uitgevoerd. Een systeempiek (waterdip) is bij de ontwikkelde methode afwezig.

Door het geringe injectievolume van 0,01 ml en de verhoogde uitwisselingscapaciteit van het nieuwe type scheidingskolom (AS15) zijn verschuivingen van anionenretenties door o.a. hogere chlorideconcentraties minimaal. De absolute verschillen tussen de aantoonbaarheidsgrenzen van de componenten van huidige en de ontwikkelde methode zijn gering.

Resoluties tussen een tiental organische en anorganische anionen zijn hoger dan 1,6.

Aantoonbaarheidsgrenzen lager dan 3  $\mu\text{mol/l}$  en precisies beter dan 5 % zijn vastgesteld. Eluens generatie en chemische suppressie met behulp van electrolyse levert een ultra lage achtergrondgeleidbaarheid voor de ontwikkelde methode en bedraagt circa 0,8  $\mu\text{S}$ .

De eluens generator (EG 40) combineert laag onderhoud en lage operationele kosten met een hoge reproduceerbaarheid van eluens productie. De exploitatie- en operationele kosten zijn met de vervanging van meerdere ionchromatografen door één ionchromatograaf aanzienlijk lager.

Door de on-line eluens vervaardiging en een recycling methode van het eluens als regenerant voor de suppressor is het eluens-, regenerant- en heliumverbruik nihil. Met digitale filtering van data (data smoothing) is een verlaging op van het ruissignaal mogelijk.

Door de bovenstaande beschreven verbeteringen is de methode robuust en gebruiksvriendelijk en is eenvoudig genoeg om routinematig verricht te worden.

Met de ingebruikname van ontwikkelde methode zal beter geïntegreerd onderzoek en een veel efficiënter gebruik van apparatuur en middelen worden gerealiseerd. Nadere uitwerking van de prestatiekenmerken zullen in een aansluitend onderzoek worden verricht en gerapporteerd.

Vergelijkende resultaten van de verschillende metingen zullen eveneens worden gerapporteerd.



## REFERENTIES

- 1 Introduction to the Dionex DX 500 Chromatography systems,  
Doc. 034892, Revision 2, October 1996,  
Dionex Corporation Sunnyvale (USA).
- 2 GP40 gradient pump Operator's Manual,  
Doc. 034856, Revision 3, May 1995,  
Dionex Corporation Sunnyvale (USA).
- 3 LC30, Chromatography Oven,  
Operator's Manual Doc. 034860, Revision 3, January 1995,  
Dionex Corporation Sunnyvale (USA).
- 4 Eluent Organizer Installation Instructions,  
Doc. 034852, Revision 1, August 1993,  
Dionex Corporation Sunnyvale (USA).
- 5 Yan Liu, N.Avdolovic, C. Pohl, R. Matt, H. Bhillon and R. Kiser,  
An eluent generator for the creation of very pure mobile phases for ion  
chromatography,  
Int. Laboratory, Vol 28,(1998) september 13-18.
- 6 Strong D.L., C.U. Joung and P.K. Dasgupta,  
Electrolytic eluent generation and suppression  
Ultralow background conductance suppression anion chromatography,  
J. of Chrom. 546 (1991) 159-173.
- 7 Van de Wiel, H.J., M.A.F.P van Rooij, H.Jansens,  
Prestatie kenmerken voor meetmethoden,  
Termen, definities en testprocedures ten behoeve van het Actieprogramma  
Normalisatie en Validatie van Mileumeetmethoden Rapportnr. 219101004, RIVM,  
Bilthoven, november 1994.
- 8 Staden, J.J.,  
Mondelinge mededeling: Ontwikkeling van applicatieprogramma's voor automatische  
kwaliteitscontroles en datatransport van en naar LIMS,  
30 november 1998.
- 9 Papoff, P., A.Giacomelli and M.Onor,  
Ionchromatography: A powerfull and versatile analytical technique  
for environmental chemical characterization,  
Microchemical Journal 46, (1992) 385-398.
- 10 Deland P.,  
Raising the sensitivity benchmark in diode array detection with optical improvements,  
Int. Laboratory, Vol 28,(1998), july 12-14.

- 11 Neele, J., R.F.M.J. Cleven en H.J.van de Wiel,  
Invloed van matrix en eluens op de sporenanalyse van enkele anionen met  
ionchromatografie.  
RIVM rapport nr. 502501054, maart 1997.

**Bijlage 1****VERZENDLIJST**

- 1 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2 Dr. Ir. G. de Mik
- 3 Ir. H.J. van de Wiel
- 4 Dr. R.W. Stephany
- 5 Dr. P. van Zoonen
- 6 Drs. S.E.J. Buykx
- 7 Dr. J.L.M. de Boer
- 8 Dr. Ir. M.A.G.T. van den Hoop
- 9 Dr. R. Ritsema
- 10 Ir. J.F.M. Versteegh
- 11 Ir. J.J.G. Kliest
- 12 Ir. A.H.M. Bresser
- 13 Ir. N. Jonker
- 14 Dr. Ir. D. van Lith
- 15 Ir. R. van den Berg
- 16 Dr. M.G. Mennen
- 17 Dr. H.P.J. Eijsackers
- 18 Dr. Th G. Aalbers
- 19 Dr. A. van der Meulen
- 20 Drs. E. Buijsman
- 21 Dr. J.A. Hoekstra
- 22 Dr. R.C.G.M. Smetsers
- 23 J.J. van Staden
- 24 M.E. Boshuis-Hilverdink
- 25 M. de Graaf
- 26 J.W. Pot
- 27 G.W.M. Nachtegaal-Wouterse
- 28 M.W. Geldhof
- 29 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 30 Bureau Rapportenregistratie
- 31 Bibliotheek RIVM
- 32-57 Bureau Rapportenbeheer
- 58 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 59-65 Reserve exemplaren LAC

## Bijlage 2: Ionchromatografische methode voor de bepalingen van anionen

### 1. INLEIDING

#### 1.1 Doel en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft een automatische ionchromatografische methode voor de bepaling van fluoride, chloride, nitriet, bromide, nitraat, sulfiet en sulfaat in water en waterige oplossingen met behulp van systeem IC-6. Naast het met Dionex Peaknet softwarepakket (versie 5.1) gestuurde systeem wordt onder andere gebruik gemaakt van monstertransport door een Gilson sampler, scheiding via een Dionex AS15 kolom en detectie met behulp van een Pulsed Electrochemical Detector in de conductivity-mode.

Het meetbereik voor het onverdunde monster is voor chloride op 12 mmol/l en voor nitraat op 2,4 mmol/l, voor sulfaat 1,2 mmol/l, voor fluoride op 0,12 mmol/l, voor nitriet en sulfiet op 0,04 mmol/l gesteld. De aantoonbaarheidsgrenzen bedragen 0,002 mmol/l voor nitraat, sulfaat, nitriet, bromide, sulfiet, chloride en voor fluoride 0,0004 mmol/l.

De precisie voor een standaard met 6 mmol/l chloride, 1,2 mmol/l nitraat, 0,6 mmol/l sulfaat en 0,24 mmol/l bromide is beter dan 5 %.

#### 1.2 Principe

##### 1.2.1 Meetmethode

Ionen van een monster kunnen worden gescheiden door het monster op te nemen in een loopvloeistofstroom en deze te leiden door een kolom met ionenwisselaar. Het principe van de ionchromatografie berust op het verschil in de affiniteit van de te scheiden ionen tot de uitwisselingsplaatsen van de ionenwisselaar.

De te bepalen ionen worden gemeten met geleidbaarheidsdetectie na chemische suppressie. Met behulp van standaarden vindt identificatie van de componenten in de monsters plaats.

De kalibratielijnen worden via lineaire kalibratie bepaald, uitgezonderd fluoride waar kwadratische kalibratie wordt toegepast. Voor berekening van de anionenconcentraties worden de piekoppervlakten van de geleidbaarheidsdetectie gebruikt.

##### 1.2.2 Datatransport

Het 'sample id' (monsternummer), 'analysis id' (verzameling van een of meer componenten), 'name of test' (component-naam) en de 'unit' (eenheid) van elk van de te analyseren monsters wordt met LAC-LIMS gegenereerd en naar een file in het user netwerkgebied overgebracht.

Een applicatieprogramma converteert de monstergegevens naar het dataverwerkend programma-formaat.

Het dataverwerkend programma registreert en verwerkt het detectorsignaal.

Na visuele controle door de analist, voert een C-programma [18] de overige kwaliteits-controles uit en converteert de goedgekeurde analyseresultaten naar LIMS-formaat.

Het C-programma print de kwaliteits-controles en goedgekeurde analyseresultaten.

Een applicatieprogramma brengt de goedgekeurde resultaten via een file in het user netwerkgebied automatisch in LIMS.

## 2 CHEMICALIËN

In plaats van de hieronder vermelde grondstoffen kunnen ook grondstoffen van een ander fabrikaat met vergelijkbare kwaliteit worden gebruikt.

2.1	<u>Grondstoffen</u> Grondstoffen	Kwaliteit, fabrikant, bestelnummer, etc.
2.1.1	Natriumhydroxide NaOH, 30% M=40,0	s.p., Merck, art.nr. 5589.
2.1.3	Zwavelzuur, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4,904 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9984.
2.1.4	Zwavelzuur (gec.), H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1,84 g/ml	p.a., Merck, art.nr. 731.
2.1.5	Water	Milli-Q kwaliteit
2.1.6	Kaliumchloride, KCl, M=74,55	p.a., Merck, art.nr. 4936.
2.1.7	Kaliumnitraat, KNO <sub>3</sub> , M=101,10	p.a., Merck, art.nr. 5063.
2.1.8	Zoutzuur, HCl, 3,646 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9973.
2.1.9	Salpeterzuur, HNO <sub>3</sub> , 6,301 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9964.

2.1.10	Natriumformaldehydebisulfiet M= 134.09 g/mol	p.a., Aldrich art.nr . 11270-4.
2.1.11	Zoutzuur 3,545 g/ampul	titrisol, Merck, art.nr. 9971.
2.1.12	Natriumnitriet, $\text{NaNO}_2$ M=69,0	p.a., Merck, art.nr. 6549.
2.1.13	Kaliumbromide, KBr M=119,01	p.a., Merck, art.nr. 4905.
2.1.14	Natriumformaldehydebisulfiet M= 134.09 g/mol	p.a., Pflatz en Bauer art.nr. F05023.
2.1.15	Natriumfluoride, NaF M= 41,988	s.p., Merck, art.nr. 6450.
2.1.16	Zoutzuur (rokend), HCl, 1,19 g/ml	p.a., Merck, art.nr. 317.
2.1.17	Chloride, 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS02.
2.1.18	Nitraat 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS04.
2.1.19	Sulfaat 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS06.
2.1.20	Bromide 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS01.
2.1.21	Fluoride 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS03.
2.1.22	Nitriet 1 mg/l	cert. standard, Reagecon, IC AS11.
2.1.23	OnguardH+	Dionex orderno. 39596.
2.1.24	OnguardBa	Dionex orderno. 46072.
2.1.25	OnguardAg	Dionex orderno. 39637.

- 2.1.26 Ongaard-P Dionex orderno. 39597.
- 2.1.27 Ongaard-A Dionex orderno. 42102.
- 2.1.28 Filter 0,45 µm Alltech cat.nr. 12997.

## 2.2 Oplossingen

Waar verder in dit voorschrift "water" genoemd wordt, is water van Milli-Q kwaliteit (2.1.5) bedoeld.

- 2.2.1 Loopvloeistof,  
55,8 mol/l H<sub>2</sub>O
- Vul een kunststoffen 2 l fles met water.
  - Draai de heliumkraan aan de flesinlaat (3.1.19)open(verdraai de flushknop) Leidt helium gedurende 10 min onderin door het water van de fles en sluit daarna af.
  - Houdbaarheid: 6 dagen.
  - Bewaarcondities: onder 50 psi helium bij omgevingstemperatuur.
- 2.2.2 Natronloogoplossing,  
NaOH, 0,8 mol/l
- Pipetteer 8 ml NaOH (2.1.1) op in water, en breng over in een maatkolf van 100 ml.
  - Vul aan met water en meng.
  - Plaats een kunststoffen stop op de maatkolf.
  - Houdbaarheid: 2 maanden.
  - Bewaarcondities: glazen fles met kunststof stop bij omgevingstemperatuur.
- 2.2.3 Voorraadoplossing,  
500,0 mmol/l chloride  
100,0 mmol/l nitraat  
50,0 mmol/l sulfaat
- Breng de inhoud van een ampul zoutzuur (2.1.8), een ampul salpeterzuur (2.1.9) en ampul zwavelzuur (2.1.3)( 3 ampullen) over in een maatkolf van 1000 ml.
  - Vul aan met water en meng.
  - Houdbaarheid: 6 maanden.
  - Bewaarcondities: bruine fles, omgevingstemperatuur.
- 2.2.4 Voorraadoplossing  
Br<sup>-</sup>, 20,00 mmol/l
- Droog kaliumbromide gedurende 2 h bij 105°C.
  - Weeg hiervan 0,5950 g op 0,0001 g . nauwkeurig af los op in water en breng over in een maatkolf van 250 ml.
  - Vul aan met water en meng.

- Houdbaarheid : 6 maanden.  
Bewaarcondities, bruine fles, koelkast.
- 2.2.5 Voorraadoplossing  
 $F^-$ , 30,00 mmol/l
- Droog natriumfluoride (2.1.15) gedurende 2 h bij 105°C.  
-Weeg hiervan 1,2600 g op 0,0001 g nauwkeurig af los op in water en breng over in een kunststof maatkolf van 1000 ml.  
- Vul aan met water en meng.  
Houdbaarheid : 6 maanden.  
Bewaarcondities, kunststof fles, koelkast.
- 2.2.6 Voorraadoplossing  
 $NO_2^-$ , 100,00 mmol/l
- Droog natriumnitriet gedurende 2 h bij 110°C.  
-Weeg hiervan 1,7250 g op 0,0001 g nauwkeurig af los op in water en breng over in een maatkolf van 250 ml.  
- Vul aan met water en meng.  
Houdbaarheid : 6 maanden.  
Bewaarcondities, bruine fles, koelkast
- 2.2.7 Voorraadoplossing  
 $SO_3^{2-}$ , 100,00 mmol/l
- Droog gedurende 2 h bij 105°C natriumformaldehydebisulfietsulfiet (2.1.10)  
-Weeg hiervan 1,3409 g op 0,0001 g nauwkeurig af los op in water en breng over in een maatkolf van 100 ml.  
-Vul aan met water en meng.  
Houdbaarheid: 4 dagen.  
Bewaarcondities, glazen fles, koelkast.
- 2.2.9 Samengestelde standaarden chloride, nitraat, sulfaat, en bromide (**M4C**).  
L2, L3, L4 en L5.
- Pipetteer uit de mengvoorraadoplossing van chloride, nitraat, sulfaat (2.2.3) en vervolgens uit de voorraadoplossingen bromide (2.2.4) volumina van 0,10, 0,40, 1,00, 4,00 en 10,0 ml inkunststof maatkolven van 500 ml volgens onderstaande tabel 1.



Tabel 1:

Mengstandaardoplossing chloride, nitraat, sulfaat, nitriet en bromide(**M4C**).

concentratie chloride	concentratie nitraat	concentratie sulfaat	concentratie bromide	pipet volume	maatkolf volume
mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	in ml	in ml
3,00	0,60	0,30	0,120	<b>3,00</b>	500
6,00	1,20	0,60	0,240	<b>6,00</b>	500
9,00	1,80	0,90	0,360	<b>9,00</b>	500
12,00	2,40	1,20	0,480	<b>12,00</b>	500

-Vul aan met water tot ca.0,49 l, voeg 1,0 ml 10 mol/l NaOH (2.1.1) toe en vul met water aan tot de merkstreep.

-Sluit af en meng.

Houdbaarheid: 20 dagen.

Bewaarconditie: koelkast.

Samengestelde standaarden fluoride, nitriet en sulfiet (**MFNS**)

-Pipetteer uit 100 mmol/l nitriet (2.2.6) en 30 mmol/l fluoride (2.2.5) en uit 100 mmol/l sulfiet (2.2.7) in 4 kunststof maatkolven van 100 ml volgens tabel 2.

Tabel 2:

Mengstandaardoplossing fluoride, nitriet en sulfiet (**MFNS**)

**Opmerking:** Maak alleen een standaardoplossing van de gewenste component(en) .

code	concentratie fluoride	concentratie nitriet	concentratie sulfiet	pipet volume in ml	maatkolf in ml
	mmol/l	mmol/l	mmol/l		
FNS2	0,030	0,100	0,100	<b>0,100</b>	100
FNS3	0,060	0,200	0,200	<b>0,200</b>	100
FNS4	0,090	0,300	0,300	<b>0,300</b>	100
FNS5	0,120	0,400	0,400	<b>0,400</b>	100

-Vul aan met water, sluit af en meng.

Houdbaarheid: fluoride 2 maanden,

sulfiet 2 dagen, nitriet 5 dagen

Bewaarcondities:

kunststof maatkolven en koelkast.

**Opmerking** :gebruik bijvoorkeur steeds dezelfde kunststof flessen.

2.2.9 Mengcontrolestandaard  
2,82 mmol/l Cl<sup>-</sup>,  
1,62 mmol/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
0,125 mmol/l Br<sup>-</sup>,  
1,04 mmol/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,  
0,0395 mmol/l F<sup>-</sup> (**M5CS**)

-Pipetteer 10,0 ml chloride(2.1.17), 10,0 ml  
sulfaat (2.1.18), 10,0 ml nitraat (2.1.19), 0,20 ml  
fluoride ( 2.1.20), en 0,20 ml bromide( 2.1.21)  
in een kunststof maatkolf van 100 ml  
-Vul aan met water, sluit af en meng.

- Merk de fles met M5CS, datum en  
correctiefactoren.

Houdbaarheid: 2 weken.

Bewaarcondities: kunststof fles in de koelkast

2.2.10 Lage Mengcontrolestandaard  
(**LOWM5KS** )

-Pipetteer 10,0 ml van de  
mengcontrolestandaard (M5CS) uit 2.2.9  
in een kunststof maatkolf van 100 ml

-Vul aan met water sluit af en meng.

-Merk de fles met **LOWM5KS**, datum en  
correctiefactoren.

Houdbaarheid: 5 dagen.

Bewaarcondities: kunststof fles in de koelkast

**Opmerking** :gebruik voor de mengstandaard- en lage mengstandaardfles bij voorkeur steeds dezelfde kunststof flessen.

2.2.11 Spoelwater (sampler)

Water ( Milli-Q).

Houdbaarheid: 5 dagen.

Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

2.2.12 Mengcontrolestandaard (**MCNO2**)  
0,022 mmol/l  $\text{NO}_2^-$

-Pipetteer 1,00 ml nitrietoplossing 1 mg/ml (2.1.22) in 100 ml, vul aan en meng

-Pipetteer vervolgens hieruit 5,0 ml in een maatkolf van 50 ml, vul aan en meng. Deze maatkolf bevat 1,00 mg/l ( 0.022 mmol/l )  $\text{NO}_2^-$

Houdbaarheid : 2 dagen;

Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

2.2.13 Mengcontrolestandaard (**MCSO3**)  
0,10 mmol/l  $\text{SO}_3^{2-}$

- Droog gedurende 2 h bij 105°C natriumformaldehydebisulfietsulfiet (2.1.14)

-Weeg hiervan 1,3409 g op 0,0001 g nauwkeurig af los op in water en breng over in een maatkolf van 200 ml.

-Vul aan met water en meng.

-Pipetteer vervolgens hieruit 0,2 ml in een maatkolf van 100 ml, vul aan en meng. Deze maatkolf bevat 1,00 mg/l

- Houdbaarheid : 2 dagen;

Bewaarcondities, bruine fles, koelkast.

-Bereken de normalisatiefactor

$F_{\text{SO}_3^{2-}} (F_{\text{SO}_3^{2-}} = 0,1361/m_{\text{SO}_3^{2-}})$  .

- Vul aan met water, sluit af en meng.

-Noteer de berekende normalisatiefactor. op de maatkolf.

### 3 APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

#### 3.1 Ionchromatograaf (systeem IC-6 ) bestaat uit:

- 3.1.1 -Gradient pump, Dionex, GP40;
- 3.1.2 -Eluent generator, Dionex, EG40 met "degass assay", diverse tegendruk slangen en een "eluent KOH cartridge".

*Opmerking: Vervang deze slangen alleen door identieke exemplaren met gelijke afmetingen en inwendige diameters, i.v.m. vereiste tegendruk voor een goede werking van het systeem.*

- 3.1.3 -Interface, DX -LAN , als automation Interface, Dionex;
- 3.1.4 -Chromatografie Oven, Dionex LC-30,
  - Anion Trap column, Dionex ATC- 2mm , 043131
  - Anionguard kolom, Dionex AG-11HC 2 mm, 052963
  - Anionguard kolom, Dionex AG-15 2 mm, 053943 [16
  - Anionscheidings kolom, Dionex AS-15 2mm , 053941
  - Anionmicromembraansuppressor, Dionex ASRS-ULTRA 2 mm, 053947
- 3.1.5 -Pulsed electrochemical detector, Dionex ED-40
- 3.1.6 -Monsterwisselaar; Gilson 232 XL, (systeem 2).
- 3.1.7 -HPLC-pomp, bv. DQP -1 Dionex
- 3.1.8 -Elektrische tijdschakelaar, bijvoorbeeld van Philips.
- 3.1.9 -Personal Computer, bijvoorbeeld een Acer 5120;  
Software (minimaal de onderstaande versies):
  - WindowNT release 4.0 surfacepack 4;
  - Dionex Peaknet 5.1 release 1.
- 3.1.10 -Printer, bijvoorbeeld een Oki microline 380 met kettingpapier.
- 3.1.11 -Diskettes, bijvoorbeeld BASF 3,5 inch HD of 5,25 inch.
- 3.1.12 -Standaard laboratorium kunststoffen maatkolven en glaswerk.
- 3.1.13 -Instelbare micropipetten, bijvoorbeeld van Gilson P-serie.
- 3.1.14 -Magneetroerder, bijvoorbeeld van Wilten en Co, met teflon roermagneet.
- 3.1.15 -Verdunningsapparaat; bijvoorbeeld een Gilson diluter 401.
- 3.1.16 -Vials, met caps, diverse afm zie 3.13.
- 3.1.17 -Injectiespuit 10 ml, bijvoorbeeld intern RIVM art.nr. 5880.
- 3.1.18 -Helium, centraal RIVM-net.
- 3.1.19 -Heliumgasinleidslang met adapter voor eluensfles

Dionex bestelnummer KOH cartridge: 53921

Inacom bestelnummer 7010- valve seal: 7010-039

## 4 PROCEDURE

### 4.1 Monstervoorbehandeling

-Ga uit van op omgevingstemperatuur gebrachte homogene monsters. Verdun het monster voor de betreffende component(en), als een concentratie boven het meetbereik wordt verwacht of eerder werd gevonden. Dit meetbereik bedraagt voor fluoride 0,12 mmol/l, voor chloride 12 mmol/l, voor bromide 0,480 mmol/l, voor nitraat 2,4 mmol/l, voor sulfaat 1,2 mmol/l en voor nitriet 0,030 mmol/l. Concentratie(s) daarboven verdunnen. Bereken de verdunningsfactor, noteer deze op het analyseschema(4.5) (de worksheet) en gebruik deze bij de verwerking van de uiteindelijke analyseresultaten. Indien in de monsters zeer hoge carbonaat of sulfaatstoringen aanwezig zijn (> 10 mmol/l), dan is carbonaat met de OnguardH+ (2.21.23) carbonaat te reduceren en met de OnguardBa kolom (2.21.24) sulfaat. Voor het reduceren van chlorideconcentraties kan OnguardAg (2.21.25) gebruikt worden voor verwijdering van humuszuren Onguard-P (2.21.26) en voor verwijdering van o.a. eiwitten Onguard-A kolommen (2.21.27). Raadpleeg voor het gebruik de voorschriften de van de fabrikant. Voor het verwijderen van vaste deeltjes uit monsteroplossingen wordt een 0,45 µm filter (2.1.28) gebruikt..

### 4.2 Reinigen “aniontrap column” en filter

-Demonteer éénmaal per maand de “aniontrap column”(ATC-kolom) uit het systeem, deze bevindt zich in de LC30 direct in een leiding na de EG 40 pomp. Verwijder het met een datum voorziene etiket met van de kolom. Monteer de kolom op de DQP-1 pomp (3.4) en spoel de kolom met 0,8 Mol/l NaOH s.p.(2.2.2) gedurende 15 minuten met een flow van ca. 0,5 ml/min (setting 0.5). Daarna met water, eveneens 15 minuten met een flow van 0,5 ml/min. Meerdere ATC kolommen zijn voorradig en kunnen via deze procedure worden gereinigd. Noteer de behandelingsdatum op een etiket en breng dit op de kolom aan.

-Monteer een gespoelde en gereinigde kolom in het systeem op de juiste plaats en in de juiste (zie merktekens op de kolomhouder) flowrichting.

-Demonteer de filterhouder uit de monsteraanvoerleiding en spoel het filter (bed-support) met water in tegenstroomrichting gedurende 5 minuten met een flow van 1 ml/min.

-Monteer hierna de filterhouder opnieuw in de juiste flowrichting.

### 4.3 Instelling en controle meetapparatuur systeem IC-6

- 4.3.1 -Schakel, indien het systeem niet aan staat, het hele systeem in door het instellen van een elektrische tijdschakelaar (3.1.8).
- Controleer de computer met beeldscherm en printer, de oven, de pomp, de sampler en de detectoren. Zet indien nodig (een) schakelaar(s) op “ON”.
- 4.3.2 -Controleer punt 1 t/m 10 van de controlelijst (bijlage 1).

- 4.3.3 Wordt binnen 10 minuten geen stabiele pompdruk verkregen, ontlucht dan de GP 40 pomp (3.1.1) met behulp van een spuit (3.17).
- 4.3.4 - Start het "Peaknet- programma"  
- Aktiveer het icoon "Config", hierop moeten de modulen EG 40, ED 40 en GP 40 in het zwart in de window verschijnen. Is dit niet het geval controleer eerst de aan stand van de "On/Off"- knoppen van genoemde modulen en zet op "On". Herhaal de procedure, wordt een van de modulen niet in het zwart weergegeven, raadpleeg de beheerder en/of een deskundige. Zijn de modulen zwart activeer "ok".  
-Controleer de temperatuur in de status op het scherm van de chromatografie oven ( LC 30) of deze 32,9°C of 33°C of hoger is. De methode (ook ingeladen met de schedule) kan pas geactiveerd worden als de ingestelde temperatuur (32,9 °C) of hoger bereikt is. Is de temperatuur lager controleer en activeer(indien nodig de instellingen "actv" en "rmt" van de oven.  
-Start de pomp ; zet stop/start- knop op start. Bij een drukaanwijzing lager dan 200 psi slaat de pomp af. Herhaal start indien nodig.
- 4.3.5 -Activeer de monsterwisselaar als volgt:  
- "file" Open, file 1 <enter> -  
-Druk op "manual" en vervolgens "prime diluter" om de leidingen van de injectiepoort te spoelen.  
-Druk vervolgens in file 1 op run om de naald en de injectiepoort te spoelen -  
-Tevens wordt file 1 gebruikt voor de analyse van monstersop zetten.
- 4.3.6 -Aktiveer vervolgens het icoon "Run".  
en vervolgens het submenu "Load Schedule".  
-Voer hierna de hiervoor aangemaakte schedule in.  
-Controleer op het scherm van de de GP40 dat "remote" en "method 1" ingeladen moeten zijn.  
Wordt binnen 5 minuten geen stabiele pompdruk verkregen, ontlucht de pomp dan opnieuw (4.3.3). Wordt een druk hoger dan ca 1800 psi gevonden, pleeg dan onderhoud aan de (guard) kolom(men). Is de druk lager dan 1000 psi, controleer dan de aansluitingen van de leidingen en onderdelen op lekkages.  
Het systeem reageert met een geluidssignaal en of een knipperende display op lekkages.  
-Controleer punt 11 van de controlelijst.
- 4.3.7 -Controleer pompdrukverschillen in het pomp-submenu "pressure statistics"(activeer achtereenvolgens "menu", "8" en "7"). De "max-" en "min" drukken waarden voor het linker en rechter "P-point" zijn circa 35 bij 1,6 Kpsi.  
Verschillen de "P-point's" meer dan 5 psi van elkaar "ontlucht" dan de pompkop met een injectiespuit en wacht 10 minuten (tijdsduur wordt in het menu aangegeven). Blijft de pompdruk wel constant, afwijking in 10 minuten < 5 psi ga dan verder. Herhaal het "ontluchten" indien nodig nog 2 keer. Bij blijvende te grote afwijkingen raadpleeg de

oplossingswijzer en na akte en blijvende problemen daarna de beheerder en of een deskundige.

Controleer punt 14 van de controlelijst.

4.3.8 -Controleer op de ED 40 uitlezing de achtergrondgeleidbaarheid (ATG). Wordt de ATG waarde een minuut na de pompstart in de tijd niet geleidelijk lager ( per minuut  $>0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) voer dan volgende actie uit:

-Controleer het regeneranttransport op een continu bellenpatroon van de degasser in de kastopening van EG40 module. Is het transport niet continu raadpleeg de de probleemoplossingswijzer en de beheerder of een deskundige om raad. Is de waarde lager dan  $10 \mu\text{S}$  wacht op een stabiel signaal en controleer of deze waarde lager wordt. Reinig of vervang in overleg, indien daar aanleiding voor bestaat de membraansuppressor ASRS-ULTRA (3.1).

-Controleer de ruis van het systeem, deze mag niet hoger zijn dan  $15 \text{ nS}$  is dit wel het geval dan kan lucht in de pompkop aanwezig zijn (zie 4.3.5 en 4.3.6).

-Controleer punt 13 en 14 van de controlelijst.

#### 4.4 Instelling van de Software (Dionex Peaknet 5.1)

Voor de besturing van het ionchromatische systeem en de automatische verwerking van de analyseresultaten zijn de volgende onderdelen van het Dionex Peaknet 5.1 van belang:

-CONFIG: dit programma bevat informatie over de hardware-matige aansturing van de systemen en apparatuur.

-METHOD: dit programma bevat informatie over de software-matige besturing van het chromatografische proces, de detectoren, de kalibratie en de verwerking en de weergave van de analyseresultaten. na afronding van de kalibratie kunnen de kalibratielijnen met behulp hiervan uitgeprint (4.6).

-SCHEDULE: dit programma bevat informatie over de werkljst met standaarden en te analyseren monsters.

-RUN: dit programma regelt het starten en stoppen van de analyse.

-OPTIMIZE: met dit programma is een analyse met verandering van een methode o.a te reprocessen en zijn overzichten van een aantal chromatogrammen te maken.

-BATCH: met behulp van dit programma kunnen analyses, eventueel na verandering van verschillende parameters, opnieuw worden berekend.

Voordat de analyse kan worden gestart, pas de METHOD en SCHEDULE aan.

##### 4.4.1 Wijzigingen in METHOD.

-Selecteer uit de verschillende methode files die in METHOD staan opgeslagen de methode "OPERAT.MET" (bijlage 2 ). Wijzig in deze methode de datum en subdirectory van de rapportnaam. Verander de datum in "save data as: directory". - Wijzig eventueel de retentietijden in "detector-1\components".

##### 4.4.2 Wijzigingen in SCHEDULE.

-Selecteer uit de verschillende schedule-files die in SCHEDULE staan opgeslagen de schedule "OPERAT.SCH" of OPERATNS.SCH.

- Vul de schedule naar voorbeeld van het analyseschema (4.4) of vul de schedule automatisch (zie bijlage 5:2.).
- Print de gewijzigde schedule uit.

4.4.3 Laad de geselecteerde schedule in het programma RUN.



## 4.5 Analyseschema's

### 4.5.1 Analyseschema A

inj#	SampleName	Method	DataFile	dil.
1	stL5operat.met	../data/981031/981031*		**
2	blanco-co			
3	autocal2R			
4	autocal2A			
5	autocal3R			
6	autocal3A			
7	autocal4R			
8	autocal4A			
9	autocal5R			
10	autocal5A			
11	M5CS (2.2.9) of LOWM5CS (2.2.10) (++)			
12	monster1			
13	monster2			
14	monster3			
15	driftstL4***			
16	monster5			
	.			
	.			
30	driftstL4***			
	.			
	.			
45	driftstL4***			
	.			
	.			
60	driftstL4***			

Begin elke nieuwe calibratie met bovenstaand schema en vul indien gewenst aan met schemaB

++ afhankelijk van de te verwachten concentraties in de meetserie.

B.v.k.: LOWM5CS (++) bij aerosolextracten.

\* Datafile aanpassen aan analysedatum (4.3.1).

\*\* verdunningsfactor voor monsters

\*\*\* Plaats na elke driftstL4 vanaf inj.15 steeds 14 monsters tussen de standaarden (dus op m15, m30, m45, m60 enz.) en tevens als laatste monster een standaard driftstL4.

Maximaal 999 monsters kunnen in een analyse-run worden gemeten. Totaal kunnen maximaal 300 monsters en standaarden met één sampler worden aangeleverd.

Inj.3 t/m 16 : standaarden L2 t/m L5 in duplo (de codes A en R worden verklaard onder hoofdstuk 5). Indien bepalingen van nitriet en/of sulfiet gevraagd worden moet zo spoedig mogelijk met Analyseschema B worden aangevuld (zie hierna) en metingen worden verricht.

## 4.5.2 Analyseschema B

inj#	SampleName	Method	DataFile	dil.
1	stFNSL5	operatFNS.met	../data/981031/981031*	
	**			
2	blanco-co			
3	autocal2r-FNS			
4	autocal2A-FNS			
5	autocal3R-FNS			
6	autocal3A-FNS			
7	autocal4R-FNS			
8	autocal4A-FNS			
9	autocal5R-FNS			
10	autocal5R-FNS			
11	monster1			
12	monster2			
13	CS-FFNS			
14	monster3			
15	driftNS			
16	monster4			
	.			
30	driftFNSL4***			
	.			
	.			
45	driftFNSL4***			
	.			
	.			
60	driftFNSL4***			
61				
62	driftFNSL4			

\* Datafile aanpassen aan analysedatum (4.3.1).

\*\* verdunningsfactor voor monsters.

\*\*\* Plaats na elke driftFNSL4 vanaf inj.15 steeds 14 monsters tussen de standaarden en steeds als laatste een driftFNSL4.

4.6 Het starten van de analyse (systeem IC 6)

4.6.1 -Produceer met behulp van LIMS een "werk" file in het user netwerkgebied.

Inladen schedule via netwerk  
 Converteer deze "werk" file naar een schedule in  
 Peaknet 5.1.

- Login "NOVELL" via : "Programs" > "Netware(common)" > "Netware(login)"
- Start programma werkljst IC.
- Volg hierna de aanwijzingen op het scherm

- 4.6.2 -Codeer de vials en vul ze volgens de uitgeprinte schedule als volgt:  
Standaarden: spoel de vial voor en vul deze met de gewenste standaard.  
Plaats nu de cap op de vial en meng de inhoud. Plaats nu de cap op de vial en meng de inhoud.

**Opmerking:** *let er bij het vullen op dat geen luchtbel onder in de vial achterblijft. controleer ook na enige tijd het ontstaan van luchtbellens in de monsterbuizen en verwijder deze.*

- 4.6.3 -Controleer punt 15 en 16 van de controlelijst en vul de gevraagde waarden op de bijlage 1 in.

- 4.6.4. Start, na goedkeuring van de controlepunten 1-16 van bijlage 1, de analyses in RUN.

#### 4.7 Het beëindigen van de analysesysteem IC-6

-Print, nadat de kalibratieprocedure (inj.3 t/m 16) is afgerond, de kalibratieparameters uit (METHOD\operat.met\detector1\components. Maak tevens een print van de verschillende curves.

-Voer de kwaliteitscontroles volgens 6.3 uit en onderneem (in overleg) actie bij overschrijding van de criteria.

Genereer resultaten met automatische kwaliteits-controles (zie bijlage 5).

Breng de resultaten in LAC-LIMS (zie bijlage 5:6).

Schakel, indien binnen 40 uur geen monsters meer worden geanalyseerd, de apparatuur uit door het verdraaien van het knopje van de elektrische tijdschakelaar (3.8).

## 5 BEREKENING

De concentraties van de componenten in het monster worden automatisch berekend, met behulp van de lineaire kalibratie (inj. 3 t/m 12) Bij deze kalibratie wordt elk van de standaarden twee maal geanalyseerd, waarbij na de eerste analyse de responswaarde van de vorige kalibratie wordt vervangen (R = replace). Na de tweede analyse worden de resultaten van beide analyses gemiddeld (A = average) en wordt de gemiddelde factor als referentiewaarde ingevoerd. Print deze factoren na kalibratie uit tezamen met de kalibratiecurves (4.6). Van elke injectie wordt na analyse een chromatogram en een bijbehorend rapport met analyseresultaten geprint (zie bijlage 4).

Raadpleeg voor eventuele bewerking van de analyseresultaten (4.3 BATCH) met behulp van het Peaknet pakket de manual [8] en maak hiervan, indien van toepassing, een aantekening op de controlelijst.

**Opmerking:** indien nodig kan handmatig een berekening in CALPLOT/calculator worden uitgevoerd.

## 6 KWALITEITSCONTROLE

### 6.1 Kwaliteitscontroles voor de analyse

Voordat de analyse mag worden gestart, moet de meetapparatuur aan de criteria volgens punt 1 t/m 16 van de controlelijst (bijlage 1) voldoen.

### 6.2 Kwaliteitscontroles na de analyse uitgevoerd door de applicatie-software

6.2.1 Alleen voor die componenten wordt kwaliteitscontrole van belang waarvan de analyses van componenten opgevraagd zullen worden( monsters met “lims-status-code”).

#### 6.2.2 Controle op dupliceerbaarheid van de standaarden

Het programma keurt alle analyseresultaten van alle componenten af, indien de oppervlakten van duplo-kalibratiestandaarden voor één van de componenten meer dan 6 % verschillen.

Is dit voor één of meer standaarden het geval, onderneem dan de volgende actie:  
Analyseer de betreffende kalibratiestandaarden opnieuw, uiterlijk 36 uur na de eerste meting van de standaarden en herbereken de analyseresultaten.

#### 6.2.3 Controle op carryover (overspraak)

Het programma keurt alle analyseresultaten van alle componenten af, indien in de blanco na L5 (m2) voor één van de componenten een grotere gehalte dan de aantoonbaarheidsgrens gevonden wordt (6.2.1).

Is dit het geval, onderneem dan de volgende actie:

Vervang de blanco door een vers bereide Milli Q water, indien geen verbetering optreedt. Spoel zonodig de monsterleidingen met zoutzuuroplossing (2.2.5) of vervang ze .

Treden geen verbeteringen op, onderneem dan de volgende actie:

-Reinig of vervang het filter in de aanzuigleiding en/of de guard en/of scheidingskolom [16]. Noteer de resultaten in bijlage 1 bij “opm.....”

#### 6.2.4 Controle met de controlestandaard.

Noteer de analyseresultaten van de controlestandaard (4.4) op de controlekaarten en controleer of aan de criteria wordt voldaan .

Het programma keurt alle analyseresultaten van een componenten af, indien de controlestandaard voor die component buiten het alarmgebied ligt.

Voer bij overschrijding van een alarmgrens de volgende acties uit:

-Vergelijk de kalibratiecurve van de betreffende component(en) met de meest recente goedgekeurde curve om een eventuele afwijking in de curve op te sporen.

-Bereid een nieuwe controlestandaard als bij de vergelijking van de curves geen afwijking wordt gevonden.

### 6.2.5 Controle op drift

Het programma keurt een analyse-resultaat van een monsters met "lims-status"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien het analyseresultaat voor de component van driftStL4 vóór of na het monster meer dan 5 % van de "ware waarde" afwijkt.

### 6.2.6 Controle op overschrijding van het meetbereik

Het programma keurt een analyse-resultaat van een monsters met "lims-status"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien het analyseresultaat voor de component van het vorige monster hoger is dan het meetbereik. Deze bedraagt voor fluoride 0,12 mmol/l, voor chloride 12 mmol/l, voor bromide 0,400 mmol/l, voor nitraat 2,4 mmol/l voor sulfaat 1,2 mmol/l , voor nitriet en sulfiet 0,040 mmol/l.

### 6.2.7 Controle op overschrijding van de aantoonbaarheidsgrens

Het programma keurt het analyse-resultaat van monster 2 (carry-over) af indien een hogere waarde dan 0,002 mmol/l voor chloride, sulfaat, sulfiet, bromide, nitriet, nitraat en voor fluoride 0,0004 mmol/l wordt berekend.

### 6.2.8 Controle op piekvorm van het individuele meetresultaat.

Het programma keurt een analyse-resultaat van een monsters met "lims-status"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af bij een analyseresultaat voor de component groter is dan de aantoonbaarheidsgrens, voor een area/height waarde die 20% groter of lager is dan de en area/height waarde van monster inj#8 (autocal4a).  
- Herhaal de analyse voor de afgekeurde component en verdun het monster indien herhaling een gelijkblijvend analyseresultaat geeft.

### 6.2.9 Controle op basislijncode van het individuele meetresultaat

Het programma keurt een analyse-resultaat van een monsters met "lims-status"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien de basislijncode voor de component niet gelijk aan '1' is.

## 6.3 Kwaliteitscontroles na de analyse uitgevoerd door de analist

### 6.3.1 Controle op de basislijn en ruis van de basislijn.

Controleer of er vanaf het startpunt van het chromatogram een voldoende acceptabel horizontale basislijn is getrokken.

Controleer op een basislijn met ruis. Dit uit zich in een rapport met veel (onbenoemde) pieken.

Voer in geval van ruis of afwijkende basislijn de volgende acties uit [15]:

- Verwerp het analyseresultaat van het monster
- Herhaal de analyse van dit monster.

### 6.3.2 Controle op retentietijden, pompdruk, achtergrondgeleidbaarheid en kolomkarakteristiek.

- 6.3.3 -Noteer de retentietijd van nitraat van inj# 8 de autocal4a.
- 6.3.4 -Noteer de achtergrondgeleidbaarheid bij de blanco-co van de run (inj# 2).
- 6.3.5 -Noteer de pompdruk bij de blanco-co van de run (inj#2).
- 6.3.6 -Noteer de Ther.Plates (USP) van nitraat voor standaard inj#8 (autocal4a) in bijlage 1. Het programma keurt alle analysesresultaten van alle componenten af, indien deze waarde van nitraat van standaard autocal4a kleiner is dan 80% van de referentiewaarde (nitraat inj#8). In geval van sulfiet en/of nitrietbepalingen inj#6 (autocal3a).

## 7 RAPPORTAGE

- Breng de goedgekeurde analysesresultaten, na kwaliteitscontrole (6), in LAC-LIMS
- Archiveer de meetgegevens volgens instructies die elders zijn gegeven.
- Noteer in het bij de apparatuur behorende logboek eventuele bijzonderheden met bijbehorende datum.