

## CHROOM (VI)

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/I/B.6 van december 1994.

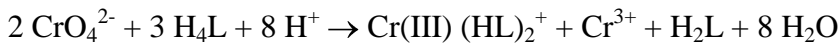
De beschreven methode laat toe opgelost Cr(VI) te bepalen in natuurlijk- en afvalwater in een concentratiebereik van 5 tot 200 µg/l.

Een concentratie vanaf 1200 ppb vanadium interfereert op 50 ppb Cr (VI) en 4800 ppb vanadium interfereert op 200 ppb Cr (VI).

Een concentratie tot 20 ppm Fe stoort niet op 50 ppb Cr (VI).

### 2 PRINCIPE

Opgelost hexavalent chroom wordt na scheiding van interfererende bestanddelen door ionenchromatografie, colorimetrisch bepaald met 1,5 difenylcarbazine in zuur milieu. Chroom (VI) oxydeert 1,5 difenylcarbazine tot 1,5 difenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.



met

$\text{H}_4\text{L}$  = difenylcarbazine

$\text{H}_2\text{L}$  = difenylcarbazon

De gemeten absorpties staan in lineair verband met de Cr(VI) concentratie en worden bij een golflengte van 540 nm gemeten.

### 3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Chroom (III) kan niet gemeten worden met deze methode.

Het gebruikte materiaal 1 nacht in  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  : 1/1 leggen en spoelen met gebidestilleerd  $\text{H}_2\text{O}$  en HPLC- $\text{H}_2\text{O}$  of uitspoelen met  $\text{HNO}_3$  en vervolgens met HPLC- $\text{H}_2\text{O}$

Verzamel de monsters in :

- polyethyleen recipiënten (om Cr-verliezen te vermijden)
- PTFE

De maximale concentratie voor totale chroom in drinkwater is 50 µg/l.

Het grootste probleem bij de bepaling van Cr (VI) is de bewaring van zijn oxidatiestaat. Cr(VI) bestaat hoofdzakelijk als  $\text{HCrO}_4^-$  in zure oplossing en is een sterke oxidant. Het wordt gereduceerd tot Cr(III) in de aanwezigheid van organisch materiaal of de oxides van stikstof en zwavel of Fe(II).

In alkalisch milieu zal Cr(III) oxideren tot Cr(VI) in de aanwezigheid van oxidanten zoals Fe(III), geoxideerde Mn of opgeloste zuurstof.

#### 4 MONSTERBEHANDELING

De monsters dienen zo vlug mogelijk na monsterneming geanalyseerd te worden om verliezen, door langzame reductie tot Cr(III), te beperken.

De monsters dienen voor de analyse gekoeld bewaard te worden bij 4°C.

#### 5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Ionenchromatografiesysteem bestaande uit :
  - Reservoir voor het eluens
  - Pompsysteem met injectiekraan (voorzien van een 20 µl loop)
  - Beschermingskolom, Dionex IonPac NG1
  - Voorkolom, Dionex IonPac AG7
  - Scheidingskolom, Dionex IonPac AS7
  - Reservoir voor kleurreagens
  - Pomp met restrictor
  - Spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 540 nm
  - Integrator of computer met softwarepakket

Het flow-diagram van het gebruikte chromatografie-systeem wordt weergegeven in fig. 1

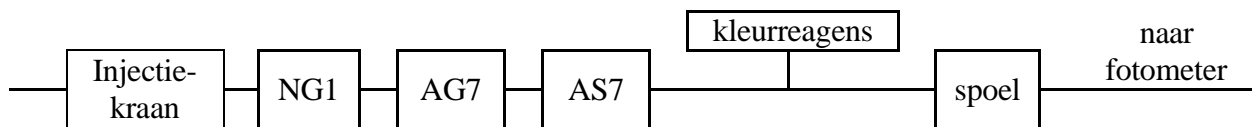


Fig. 1 : schematische voorstelling van het gebruikte ionenchromatografisch systeem

- Maatkolven van 1 l, 100 ml, 50 ml
- Bruine glazen fles van 1 l
- Maatcilinders van 10 ml, 50 ml
- Magnetische roerplaat met roervlo
- Balansen tot op 0,01 g en 0,1 mg nauwkeurig
- Automatische pipetten.

#### 6 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a.)" zuiverheidsgraad, het gebruikte water is HPLC-water.

- Ammoniumsulfaat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Ammoniumhydroxyde  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 % (d = 0,91 kg/l)
- Eluens : 250 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 49 mM  $\text{NH}_4\text{OH}$

Weeg 33,0 g ammoniumsulfaat af en breng over in een maatkolf van 1 l, voeg ± 500 ml water toe. Voeg 7,5 ml ammoniumhydroxyde bij. Na schudden aanlengen tot aan de maatstreep met water.

- 1,5 difenylcarbazine  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  (DPC)
- Methanol  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HPLC-grade

- Zwavelzuur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84 g/ml) 96 %
- Kleurreagens : 2,0 mM DPC, 10 % methanol, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Weeg 0,5 g DPC af en breng in een maatkolf van 1 l, voeg 100 ml methanol toe en schud. Voeg ± 500 ml water toe, voeg voorzichtig 28 ml zwavelzuur toe onder roeren op magnetische roerplaat, voeg water toe. Na verwijdering van de roervlo aanlengen tot aan de maatstreep met water. Breng deze oplossing over in een bruine fles. Ze is slechts enkele dagen houdbaar.
- Kaliumdichromaatstockoplossing, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1 g/l Cr (VI)  
Breng 2,828 g kaliumdichromaat, vooraf 1 uur gedroogd op 105 °C en afgekoeld in een excicator, in een maatkolf van 1 l en leng aan met water tot aan de maatstreep.
- Standaardoplossing 5 mg/l Cr (VI)  
Pipetteer 250 µl uit bovenstaande stockoplossing van 1 g/l Cr (VI) in een maatkolf van 50 ml en leng aan met eluens tot aan de maatstreep.
- De ijkoplossingen van 5, 10, 50, 100 en 200 ppb Cr(VI) worden bereid door uit de standaardoplossing van 5 mg/l Cr (VI) respectievelijk 50, 100, 500, 1000 en 2000 µl te pipetteren in maatkolven van 50 ml en aanlengen met eluens tot aan de maatstreep.

## 7 ANALYSEPROCEDURE

### 7.1 Opstelling

Pomp P1000 levert eluens met een debiet van 1 ml/min en bevat de injectiekraan met 20 µl loop om monsters te injecteren.

Deze komen dan in de beschermingskolom NG1, die de organische componenten weerhoudt, en in de voorkolom AG7, die o.m. zorgt voor de complexatie van metalen om overbelasting van de kolom te vermijden. Vervolgens gebeurt de scheiding in de scheidingskolom AS7.

Pomp P1500 levert het kleurreagens aan 0,33 ml/min dat met het vorige gemengd wordt in de coil en gemeten wordt in de fotometer bij 540 nm. Het resultaat wordt geregistreerd op een integrator of op een computer met een softwarepakket.

Het systeem is gebruiksklaar wanneer een stabiele basislijn wordt bekomen.

### 7.2 Calibratie

Eerst worden de ijkoplossingen geïnjecteerd. De retentietijd is ± 5,7 min.

De grootte van het signaal (piekoppervlak) is evenredig met de Cr (VI) concentratie (zie 8. Berekeningen). Voor de bereiding van de ijkoplossingen wordt verwezen naar 6. Reagentia.

### 7.3 Monsteranalyse

Na injectie van de ijkoplossingen en het opstellen van de calibratiecurve, kan men de gefilterde monsteroplossingen injecteren. Een 10-voudige overmaat ijk- en monsteroplossing wordt geïnjecteerd om de monsterloop (20 µl) voldoende te spoelen. Vervolgens wordt de ionenchromatograaf omgeschakeld van de laad- naar de injecteerstand.

De piekoppervlakten en de retentietijden worden automatisch geregistreerd. Het signaal van de fotometer keert terug naar de basislijn en een volgend monster kan worden geïnjecteerd.

Indien de Cr (VI) concentratie in de monsteroplossing buiten het gekozen meetbereik valt, dient het monster voldoende verdund te worden.

## 8 BEREKENINGEN

Met behulp van Cr (VI)-standaarden wordt een ijkrechte opgesteld waarmee dan de onbekenden kunnen berekend worden.

De concentratie van Cr (VI) in de monsteroplossing wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten, berekend volgens :

$$x_i = \frac{y_i - a_i}{b_i}$$

met

$y_i$  = meetwaarde (signaaloppervlak)

$x_i$  = concentratie van Cr(VI),  $\mu\text{g/l}$

$a_i$  = snijpunt met de ordinaat

$b_i$  = helling van de ijkrechte

Bij de berekening dient men wel de aangebrachte verdunning in rekening te brengen.

## 9 VEILIGHEID

### Ammoniumsulfaat

R : 37/38

S : 22

- Irriterend voor ademhalingswegen en de huid

### Ammoniumhydroxide

R : 36/37/38

S : 2-26

- Irriterend voor de ogen, de ademhalingswegen en de huid

### Methanol

R : 11-23/25

S : 2-7-16-24

- Licht ontvlambaar
- Vergiftig bij inademing en opname door de mond.

### Zwavelzuur

R : 35

S : 2-26-30

- Veroorzaakt ernstige brandwonden
- Nooit water op deze stof gieten

### Kaliumdichromaat

R : 36/37/38-43

S : 22-28

- Irriterend voor ogen, ademhalingswegen en huid.

## 10 REFERENTIES

- Determination of Cr(IV) in water, wastewater and solid waste extracts. Technical Note van Dionex, TN26, May 1990
- Determination of dissolved hexavalent chromium in industrial wastewater effluents by ion chromatography and post-column derivatization with diphenylcarbazide, E. Arrar en J. Pfaff, 1991.