

CHROOM (VI)

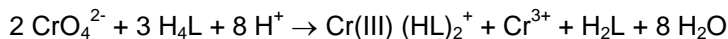
1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.7 van november 2001.

De beschreven methode is gebaseerd op de EPA7199: 1996 en laat toe opgelost Cr(VI) te bepalen in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater in een concentratiebereik van 5 tot 200 µg/l.

2 PRINCIPE

Aan het te analyseren monster wordt een bufferoplossing (eluens, pH 9 – 9,5) toegevoegd. Het opgelost hexavalent chroom wordt na scheiding van interfererende bestanddelen door ionenchromatografie, colorimetrisch bepaald met 1,5 diphenylcarbazide in zuur milieu. Chroom (VI) oxydeert 1,5 diphenylcarbazide tot 1,5 diphenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.



met

H₄L = diphenylcarbazide

H₂L = diphenylcarbazon

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

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Het gehalte aan Cr(VI) kan na ionenchromatografische scheiding eveneens rechtstreeks gemeten worden bij 365 nm. Deze methode ISO EN 10304: 1997 is ongeveer een factor 10 minder gevoelig dan de referentiemeetmethode.

Daarnaast kan Cr (VI) ook rechtstreeks colorimetrisch bepaald worden met 1,5 diphenylcarbazide in zuur milieu zonder voorafgaande ionenchromatografische scheiding conform ISO 11083:1994 (3). Het concentratiebereik van deze methode bedraagt 50 tot 3000 µg/l.

Het grootste probleem bij de bepaling van Cr (VI) is de bewaring van zijn oxidatiestaat. Cr(VI) bestaat hoofdzakelijk als HCrO₄⁻ 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 kan Cr(III) oxideren tot Cr(VI) in de aanwezigheid van oxidanten zoals Fe(III), geoxideerde Mn of opgeloste zuurstof.

Bij het gebruik van de rechtstreekse analyse conform ISO 11083:1994 zijn volgende interferenties mogelijk:

- reductie van Cr VI door oxiderende bestanddelen bij het aanzuren van het monster, in deze gevallen is een voorbehandeling van het monster met sulfiet noodzakelijk.
- vanadium vanaf 4 mg/l, molybdeen en kwik elk vanaf 200 mg/l.
- nitriet vanaf 20 mg/l

Bij aanwezigheid van oxiderende of reducerende bestanddelen dient de in de norm beschreven voorbehandelingsprocedure gevolgd te worden.

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

5.1 ionenchromatografiesysteem bestaande uit :

- reservoir voor het eluens
- pompsysteem 1 met injectiekraan (voorzien van een 20 µl loop)
- beschermingskolom, Dionex IonPac NG1
- voorkolom, Dionex IonPac AG7
- scheidingskolom, Dionex IonPac AS7
- reservoir voor kleurreagens
- pomp 2 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

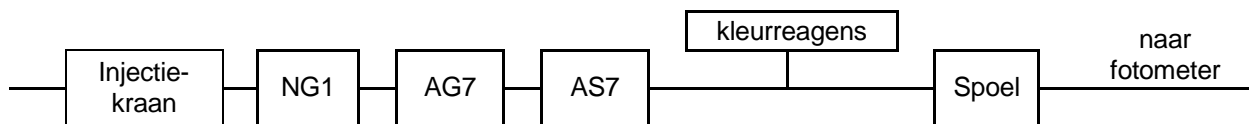


Fig. 1 : schematische voorstelling van het gebruikte ionenchromatografisch systeem

- 5.2 maatkolven van 1 l, 100 ml, 50 ml
- 5.3 bruine glazen fles van 1 l
- 5.4 maatscilinders van 10 ml, 50 ml
- 5.5 magnetische roerplaat met roervlo
- 5.6 balansen tot op 0,01 g en 0,1 mg nauwkeurig
- 5.7 automatische pipetten.

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a.)" zuiverheidsgraad, het gebruikte water is ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

- 6.1 ammoniumsulfaat (NH₄)₂SO₄
- 6.2 ammoniumhydroxyde NH₄OH 25 % (d = 0,91 kg/l)
- 6.3 eluens : 250 mM (NH₄)₂SO₄ - 49 mM NH₄OH
Weeg 33,0 g ammoniumsulfaat (6.1) af en breng over in een maatkolf van 1 l, voeg ± 500 ml ultra puur water toe. Voeg 7,5 ml ammoniumhydroxyde (6.2) bij. Na schudden aanlen-gen tot aan de maatstreep met ultra puur water.
- 6.4 1,5 diphenylcarbazine C₁₃H₁₄N₄O (DPC)
- 6.5 methanol CH₃OH, HPLC-grade
- 6.6 zwavelzuur H₂SO₄ (d = 1,84 g/ml) 96 %
- 6.7 kleurreagens : 2,0 mM DPC, 10 % methanol, 1 N H₂SO₄

Weeg 0,5 g DPC (6.4) af en breng in een maatkolf van 1 l, voeg 100 ml methanol (6.5) toe en schud. Voeg ± 500 ml ultra puur water toe, voeg voorzichtig 28 ml zwavelzuur (6.6) toe onder roeren op magnetische roerplaat, voeg ultra puur water toe. Na verwijdering van de roervlo aanlengen tot aan de maatstreep met ultra puur water. Breng deze oplossing over in een bruine fles. Ze is slechts enkele dagen houdbaar.

- 6.8 kaliumdichromaatstockoplossing, $K_2Cr_2O_7$, 1 g/l Cr (VI)
droog kaliumdichromaat vooraf 1 uur op 105 °C en koel af in een excicator, breng 2,828 g in een maatkolf van 1 l en leng aan met ultra puur water tot aan de maatstreep.
- 6.9 standaardoplossing 5 mg/l Cr (VI)
pipetteer 250 µl uit stockoplossing (6.8) in een maatkolf van 50 ml en leng aan met eluens tot aan de maatstreep.
- 6.10 De ijkoplossingen van 5, 10, 50, 100 en 200 ppb Cr(VI) worden bereid door uit de standaardoplossing (6.9) respectievelijk 50, 100, 500, 1000 en 2000 µl te pipetteren in maatkolven van 50 ml en aan te lengen met eluens tot aan de maatstreep.

7 ANALYSEPROCEDE

7.1 Opstelling

Pompsysteem 1 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 2 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 Kalibratie

Eerst worden de ijkoplossingen geïnjecteerd. De retentietijd is ± 5,7 min. De grootte van het signaal (piekoppervlak) is evenredig met de Cr (VI) concentratie.

7.3 Monsteranalyse

Na injectie van de ijkoplossingen en het opstellen van de kalibratiecurve, kan men de gefiltreerde 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

- EPA 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography
- ISO EN 10304:1997 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate
- ISO 11083:1994 Water quality -- Determination of chromium(VI) -- Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazine