

~~~~~

***Bepaling van opgeloste Chroom VI in drink-, grond-  
en industriëel afvalwater effluenten door  
ionenchromatografie***

~~~~~

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>TOEPASSINGSGEBIED</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>OPMERKINGEN</b> .....	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b> .....	<b>4</b>
4.1	APPARATUUR.....	4
	<b>IONENCHROMATOGRAFIESYSTEEM BESTAANDE UIT:</b> .....	<b>4</b>
4.2	MATERIAAL .....	5
<b>5</b>	<b>REAGENTIA EN OPLOSSINGEN</b> .....	<b>5</b>
5.1	REAGENTIA.....	5
5.2	OPLOSSINGEN .....	5
<b>6</b>	<b>PROCEDURE</b> .....	<b>6</b>
6.1	MONSTERVEROORBEREIDING .....	6
6.2	METEN.....	6
<b>7</b>	<b>KWALITEITSCONTROLE</b> .....	<b>7</b>
<b>8</b>	<b>BEREKENING</b> .....	<b>7</b>
<b>9</b>	<b>REFERENTIES</b> .....	<b>7</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

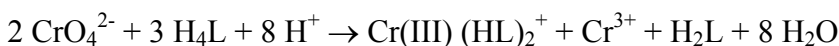
De ionchromatografische methode beschrijft de bepaling van Chroom VI in water zoals drink-, grond- en afvalwater in een concentratiebereik van 5-200 µg/l.

## 2 PRINCIPE

Het staal wordt gefiltreerd over een filter van 0.45 µm en wordt dan met een geconcentreerde bufferoplossing op pH 9-9.5 gebracht.

Een bepaald volume wordt in de ionenchromatograaf geïnjecteerd, waarna een beschermingskolom alle organische stoffen verwijdert vooraleer Cr VI als  $\text{CrO}_4^{2-}$  wordt gescheiden op een hoge capaciteits anionen uitwisselingskolom .

Opgelost hexavalent chroom wordt dan na scheiding door ionenchromatografie, colorimetrisch bepaald met 1,5 diphenylcarbazine in zuur milieu. Chroom (VI) oxideert 1,5 diphenylcarbazine tot 1,5 diphenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.



met

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

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

De gemeten absorbanties staan in lineair verband met de Cr(VI) concentratie en wordt bij een golflengte van 530 nm gemeten.

## 3 OPMERKINGEN

Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in WAC/I/A/010.

Chroom (III) kan niet gemeten worden met deze methode. 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 sterk oxidant. Bij een pH van 6,5 of groter is  $\text{CrO}_4^{2-}$  de meest voorkomende vorm van Cr (VI) en deze is minder reactief dan  $\text{HCrO}_4^-$  .

De monsters dienen zo vlug mogelijk na monsterneming geanalyseerd te worden om verliezen, door langzame reductie tot Cr(III), te beperken, en dienen voor de analyse gekoeld bewaard te worden bij 4°C. Verzamel de monsters in :

- polyethyleen recipiënten
- PTFE

Om zeker te zijn dat er geen Cr (VI) contaminatie afkomstig van het gebruikte glaswerk is kan het best gespoeld worden met detergent gedurende 1 nacht, daarna gespoeld met water en

vervolgens 4 uur in een mengsel van verdunde salpeterzuur en waterstofchloride (1+2+9) gelegd worden. Waarna het gespoeld wordt met kraantjeswater en laatst met ultra puur water. Cr (VI) is giftig en mogelijk kankerverwekkend dus bij de bepaling van Cr (VI) moet er met de nodige voorzorgen gewerkt worden.

Overbelasting van de kolom door anionen, voornamelijk Cl en SO<sub>4</sub> veroorzaakt een vermindering van het Cr (VI) gehalte. Typische kenmerken van een overbeladen kolom zijn piekvervorming (tailing) en rendement verliezen bij additie.

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

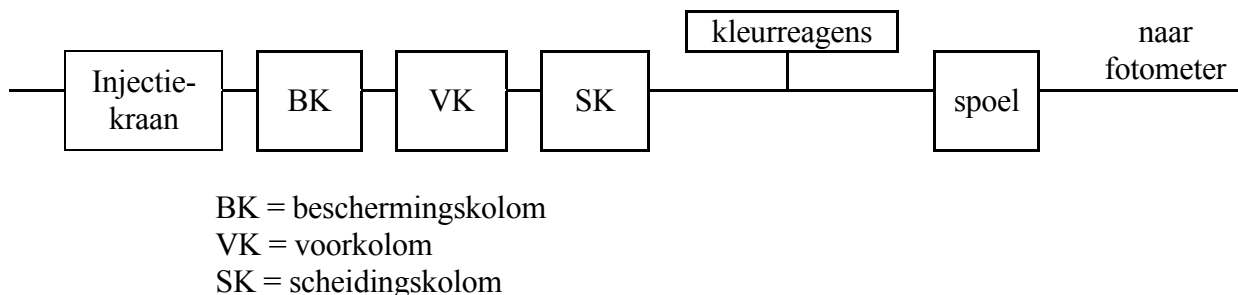
### 4.1 Apparatuur

IONENCHROMATOGRAFIESYSTEEM BESTAANDE UIT:

- 4.1.1. Reservoir voor het eluens
- 4.1.2. Pompsysteem (minimum tegendruk 2000 psi en constante flow bij 1-5 L/min.)
- 4.1.3. Geautomatiseerd injectiesysteem (injectievolume is afhankelijk van de concentratie aan Cr (VI) en de gevoeligheid van de detector)
- 4.1.4. Beschermingskolom : deze kolom bevat een produkt dat sterk absorberende organische stoffen en deeltjes verwijderd welke de scheidingskolom kunnen beschadigen.
- 4.1.6. Voorkolom : deze kolom bevat hetzelfde hars als de analytische scheidingskolom en wordt eveneens aangewend om storende componenten te elimineren (bescherming analytische scheidingskolom).
- 4.1.7. Scheidingskolom : met de vereiste karakteristieken. De scheidingskolom dient zodanig geselecteerd te worden dat voor Chrom VI een goede scheiding wordt bekomen .
- 4.1.8. Reservoir voor het kleurreagens
- 4.1.9. Pomp met restrictor (kleurreagens)
- 4.1.10 Spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 530 nm
- 4.1.11. Electronische integrator en printer

Het flow diagram van het gebruikte chromatografiesysteem wordt weergegeven in figuur 1

Fig. 1 : schematische voorstelling van het gebruikte ionenchromatografischssysteem



## 4.2 Materiaal

- 4.2.1. Maatkolven en maatcilinders van klasse A
- 4.2.2. Automatische pipetten voor het aanmaken van ijkreeks , controlestandaarden en de verdunningen van de stalen.
- 4.2.3. Bruin glazen flessen van 1 L
- 4.2.4. Filtreeropstelling met membraanfilters van 0,45 µm of membraanfilter caps van 0,45 µm
- 4.2.5. Polypropyleen flessen
- 4.2.6. pH-meter 0-14 (gevoeligheid 0.03 pH eenheden)

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 Reagentia

- 5.1.1. Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m<sup>-1</sup>, 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).

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a.)" zuiverheidsgraad

- 5.1.2. Ammoniumsulfaat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 5.1.3. Zwavelzuur : 95-96 %
- 5.1.4. Ammoniumhydroxyde NH<sub>4</sub>OH 25 % (d = 0,91 kg/l)
- 5.1.5. 1,5 diphenylcarbazine C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (DPC)
- 5.1.6. Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O
- 5.1.7. Methanol (HPLC)

### 5.2 Oplossingen

- 5.2.1. Cr (VI) stockstandaard oplossing : Los 4,501 g Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O (5.1.7.) op in een maatkolf (1 L) en leng aan tot maatstreep. Breng over in een polypropyleen fles.
- 5.2.2. Reagentiablanc : Breng ultra puur water tot een pH van 9-9,5 met het zelfde volume aan buffer als uw stalen.
- 5.2.3. Kwaliteitscontrole standaard : Deze standaard moet onafhankelijk aangemaakt worden van de ijklijnstandaarden . De minimum aanbevolen concentratie is 10 µg/l.
- 5.2.4. Eluens : Los 33 g ammoniumsulfaat (5.1.2.) op in 500 ml ultra puur water (5.1.1.) en voeg 6,5 ml ammoniumhydroxide (5.1.4.) toe . Leng aan tot 1000 mL met ultra puur water (5.1.1.)
- 5.2.5. Kleurreagens : Los 0,5 g 1,5 diphenylcarbazine (5.1.5.) op in 100 ml methanol (5.1.7.)

Voeg ongeveer 500 ml ultra puur water (5.1.1.) toe. Breng daarna onder roeren voorzichtig 28 ml zwavelzuur (5.1.3.) bij de waterige oplossing. Leng na afkoelen aan tot 1000 ml met ultra puur water (5.1.1.). Dit kleurreagens is stabiel voor 4 tot 5 dagen maar kan best telkens voor gebruik nieuw aangemaakt worden

- 5.2.6. Bufferoplossing : Los 33 g ammoniumsulfaat (5.1.2.) op in 75 ml ultra puur water (5.1.1.) en voeg 6,5 ml ammoniumhydroxide (5.1.4.) toe. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water (5.1.1.).

## 6 PROCEDURE

### 6.1 Monstervoorbereiding

Voor analyse of verdunning wordt het monster goed gehomogeniseerd en gefiltreerd over een filter van 0.45 µm.

Breng het daarna op pH 9-9,5 door druppelsgewijs bufferoplossing toe te voegen.

### 6.2 Meten

#### 6.2.1. Equilibratie

Voor de in gebruikname van het ionenchromatografiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

Na aanzetten van de ionenchromatograaf worden de pompmodules en aanzuigleidingen ontgast. Het debiet van de eluenspomp wordt ingesteld op 1,5 mL/min. En het debiet van de pomp voor het kleurreagens op 0,5 mL/min.

Het systeem is gebruiksklaar wanneer een stabiele basislijn wordt bekomen (30 min)

#### 6.2.2. Ijking

De grootte van het signaal (piekoppervlakte/piekhogte) is evenredig met de Cr (VI) concentratie. Vooraleer de stalen gemeten kunnen worden moet er een ijking plaatsvinden.

Vanuit de stockoplossing (5.2.1.) worden de ijkoplossingen aangemaakt in maatkolven, minimum 3 verschillende concentraties. Deze oplossingen moeten ook op pH 9-9,5 gebracht worden met buffer (5.2.6.) voor dat ze aangelengd worden met ultra puur water.

Een 10-voudige overmaat van de ijkoplossing wordt geïnjecteerd om de monsterloop voldoende te spoelen. Vervolgens wordt de ionenchromatograaf omgeschakeld van de laadnaar de injecteerstand. Na analyse wordt de kalibratiecurve opgesteld. De correlatiecoëfficiënt moet minimum 0.999 bedragen.

#### 6.2.3. Monsteranalyse

Na het opstellen van de kalibratiecurve kan men de voorbehandelde monsteroplossingen injecteren. Een 10-voudige overmaat monster oplossing wordt geïnjecteerd. De piekoppervlakten/piekhogten en de retentietijden worden automatisch geregistreerd. Valt de Cr (VI)concentratie van de monsteroplossing buiten het gekozen meetbereik, dient het monster voldoende verdund te worden of dient een nieuwe kalibratiecurve te worden opgesteld in een hoger concentratiebereik.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

Een onafhankelijke standaard en blanco moet worden meegenomen bij elke meetreeks. Er wordt gecorrigeerd voor de blanco. Deze blanco wordt ook gecontroleerd op eventuele contaminatie (de gemeten waarde moet kleiner zijn dan de detectie limiet) en zonodig moeten de oplossingen opnieuw aangemaakt worden.

De correlatiecoëfficiënt van de ijklijn moet minimum 0.999 bedragen.

## 8 BEREKENING

De concentratie van Cr (VI) in de monsteroplossing wordt aan de hand van het bekomen signaal, via het software pakket automatisch berekend. (voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar procedure van de fabrikant)

Het gehalte van Cr (VI) in de monsteroplossing, wordt uitgedrukt in µg/l, en aan de hand van de bekomen piekoppervlakten/peikhooften berekend volgens :

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

Waarbij

$x_i$  = concentratie van Cr (VI) in µg/L

$y_i$  = meetwaarde signaal

$a_i$  = snijpunt met de ordinaat

$b_i$  = helling van de ijkrechte

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

## 9 REFERENTIES

- EPA 218.6: 1996; Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography