Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

Bepaling van opgelost chroom VI in water door ionenchromatografie

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de bepaling van chroom VI in water, zoals grond- en afvalwater, na ionchromatografische scheiding, gevolgd door een detectie via geleidbaarheid (ISO 10304-3), via spectrofotometrie na post-kolom reactie (EPA 218.6, EPA 218.7 of EPA 7199) of via ICP-MS.

~~Hierbij onderscheidt men 2 methoden:~~

- ~~Rechtstreekse meting met UV-detectie bij 365 nm (ISO 10304-3:1997 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate).~~
- ~~Colorimetrische meting met 1,5 diphenylcarbazide bij 530 nm (EPA 218.6:1996 Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography).~~

De methode via spectrofotometrie na post-kolom reactie is gevoeliger dan de methode via detectie met geleidbaarheid. De selectie van de methode wordt bijgevolg bepaald door de gevraagde rapporteer-/bepalingsgrens.

> ~~Opmerking: Bij toepassing van de rechtstreekse methode zonder IC scheiding conform ISO 11083:1994 zijn verschillende interferenties mogelijk. Bij aanwezigheid van oxiderende en/of reducerende bestanddelen dient de in de norm beschreven voorbehandelingsprocedure gevolgd te worden.~~

In onderstaande procedure is de spectrofotometrische meting met 1,5 diphenylcarbazide (na ionchromatografische scheiding) beschreven. Deze procedure is gebaseerd op EPA 218.6.

2 PRINCIPE

Aan het monster wordt een bufferoplossing (tot pH 9-9.5) toegevoegd. Na filtratie wordt een bepaald volume in de ionenchromatograaf geïnjecteerd en wordt Cr VI als CrO_4^{2-} gescheiden m.b.v. een analytische scheidingskolom. Opgelost hexavalent chroom wordt vervolgens colorimetrisch bepaald met 1,5 diphenylcarbazide in zuur milieu. Chroom (VI) oxideert 1,5 diphenylcarbazide tot 1,5 diphenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.

$$2\ CrO_4^{2-} + 3\ H_4L + 8\ H^+ \rightarrow Cr(III)\ (HL)_2^+ + Cr^{3+} + H_2L + 8\ H_2O$$

Met
H_4L = diphenylcarbazide
H_2L = diphenylcarbazon

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

3 MONSTERVOORBEHANDELING

Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

4 OPMERKINGEN

- Overbelasting van de kolom door anionen, voornamelijk Cl en SO_4 veroorzaakt een vermindering van het Cr (VI) gehalte. Typische kenmerken van een overbeladen kolom zijn piekvervorming (tailing) en rendement verliezen bij additie.

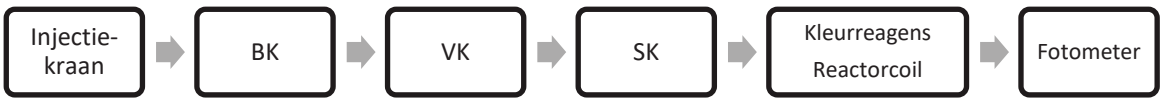
5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 APPARATUUR

Ionenchromatografisch systeem bestaande uit:

5.1.1 Reservoir voor het eluens
5.1.2 Pompsysteem
5.1.3 Geautomatiseerd injectiesysteem (injectievolume is afhankelijk van de concentratie aan Cr(VI) en de gevoeligheid van de detector)
5.1.4 Beschermingskolom (optioneel): deze kolom bevat een product dat sterk absorberende organische stoffen en deeltjes verwijderd welke de scheidingskolom kunnen beschadigen.
5.1.5 Voorkolom: deze kolom bevat hetzelfde hars als de analytische scheidingskolom en wordt eveneens aangewend om storende componenten te elimineren (bescherming analytische scheidingskolom).
5.1.6 Scheidingskolom: met de vereiste karakteristieken. De scheidingskolom dient zodanig geselecteerd te worden dat voor Cr(VI) een goede scheiding wordt bekomen.
5.1.7 Reservoir voor het kleurreagens
5.1.8 Pomp met reactorcoil (kleurreagens)
5.1.9 Spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 530 nm

Het flowdiagram van het ionchromatografisch systeem wordt weergegeven in figuur 1.



BK = beschermingskolom (optioneel)
VK = voorkolom
SK = scheidingskolom

Figuur 1 : Schematische voorstelling van het ionenchromatografisch systeem

5.2 MATERIAAL

5.2.1 Maatkolven en maatcilinders
5.2.2 Automatische pipetten
5.2.3 Donkere glazen flessen
5.2.4 Filtreeropstelling met membraanfilters van 0,45 µm of membraanfilter caps van 0,45 µm
5.2.5 Polypropyleen flessen

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

http://www.emis.vito.be

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.

6.1 REAGENTIA

6.1.1 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).

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

6.1.2 Ammoniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$
6.1.3 Zwavelzuur : 95-96 %
6.1.4 Ammoniumhydroxyde NH_4OH 25 % (d = 0,91 kg/l)
6.1.5 1,5 diphenylcarbazide $C_{13}H_{14}N_4O$ (DPC)
6.1.6 $Na_2CrO_4.4H_2O$
6.1.7 Methanol (HPLC)

6.2 OPLOSSINGEN

6.2.1 Cr (VI) stockstandaard oplossing: Los 4,501 g $Na_2CrO_4.4H_2O$ op in een maatkolf (1 L) en leng aan tot maatstreep. Breng over in een polypropyleen fles.
6.2.2 Reagentiablanco : Breng ultra puur water tot een pH van 9-9,5 met hetzelfde volume aan buffer als de stalen.
6.2.3 Onafhankelijke kwaliteitscontrole standaard
6.2.4 Eluens: Los 33 g ammoniumsulfaat op in 500 ml ultra puur water en voeg 6,5 ml ammoniumhydroxide toe. Leng aan tot 1000 ml met ultra puur water.
6.2.5 Kleurreagens: Los 0,5 g 1,5 diphenylcarbazide op in 100 ml methanol. Voeg ongeveer 500 ml ultra puur water toe. Breng daarna onder roeren voorzichtig 28 ml zwavelzuur bij de waterige oplossing. Leng na afkoelen aan tot 1000 ml met ultra puur water. Dit kleurreagens is stabiel voor 4 tot 5 dagen, maar wordt bij voorkeur steeds vers aangemaakt.
6.2.6 Bufferoplossing: Los 33 g ammoniumsulfaat op in 75 ml ultra puur water en voeg 6,5 ml ammoniumhydroxide toe. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.

7 PROCEDURE

7.1 MONSTERVOORBEREIDING

Voor analyse of verdunning wordt het monster goed gehomogeniseerd. Voeg bufferoplossing toe tot pH 9-9.5. Filtreer over een filter van 0.45 µm.

Ministerieel besluit van 07 mei 2024 --- Belgisch Staatsblad van 08 oktober 2024

7.2 METEN

Voor de praktische werking van het ionenchromatografiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

Een kalibratielijn voor Cr(VI) wordt opgesteld m.b.v. minstens 5 kalibratie oplossingen in het relevante meetgebied. Vanuit de Cr(VI) stockoplossing worden de kalibratie oplossingen met toevoeging van bufferoplossing (tot pH 9-9.5) aangemaakt.

Opmerking: De kalibratieoplossingen en de te analyseren monsters worden in een vergelijkbare matrix aangemaakt.

Na het opstellen van de kalibratielijn kunnen de voorbehandelde monsters gemeten worden.

8 BEREKENING

Het gehalte van Cr (VI) in de monsteroplossing, uitgedrukt in µg/l, wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten/piekhoogten berekend.

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

9 KWALITEITSCONTROLE

Een onafhankelijke kwaliteitscontrole standaard en een blanco moeten worden meegenomen bij elke meetreeks.

10 REFERENTIES

- EPA 218.6:1996 Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography.
- ISO 10304-3:1997 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 diphenylcarbazide.~~
- EPA 218.7:2011 Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-Visible detection.
- EPA Method 7199 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography

http://www.emis.vito.be