

Opgelost chroom(VI) door vloeistofchromatografie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

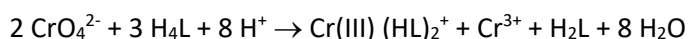
Deze methode beschrijft de bepaling van **chroom(VI)** in water, zoals grond- en afvalwater, na ionchromatografische scheiding, gevolgd door een detectie via geleidbaarheid (ISO 10304-3), via spectrofotometrie na post-kolom reactie (EPA 218.6, EPA 218.7 of EPA 7199) of via ICP-MS.

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.

In onderstaande procedure is de spectrofotometrische meting met 1,5 diphenylcarbazine (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 diphenylcarbazine in zuur milieu. **Chroom(VI)** oxideert 1,5 diphenylcarbazine tot 1,5 diphenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.



Met

H_4L = diphenylcarbazine

H_2L = diphenylcarbazon

De gemeten absorbanties bij een golflengte van **530-550 nm**, met optimaal detectiepunt rond **540 nm**, staan in correlatie met de Cr(VI) concentratie en worden.

3 MONSTERVERVOORBEHANDELING

Voor de conservering en behandeling van de monsters wordt verwezen naar CMA/1/B.

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 530-550 nm

Het flowdiagram van het ionenchromatografisch 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

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 $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

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

- 6.1.2 Ammoniumsulfaat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
6.1.3 Zwavelzuur : 95-96 %
6.1.4 Ammoniumhydroxyde NH_4OH 25 % (d = $0,91 \text{ kg/l}$)
6.1.5 1,5 diphenylcarbazine $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (DPC)
6.1.6 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6.1.7 Methanol (HPLC)

6.2 OPLOSSINGEN

- 6.2.1 **Cr(VI)** stockstandaard oplossing: Los $4,501 \text{ g Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ op in een maatkolf (1 L) en leng aan tot maatstreep. Breng over in een polypropyleen fles.
6.2.2 Reagentiablanc : Breng ultra puur water tot een pH van 9-9,5 met het zelfde volume aan buffer als de stalen.
6.2.3 Onafhankelijke kwaliteitscontrole standaard
6.2.4 Eluens: Los $33 \text{ g ammoniumsulfaat}$ op in 500 ml ultra puur water en voeg $6,5 \text{ ml ammoniumhydroxide}$ toe. Leng aan tot 1000 ml met ultra puur water.
6.2.5 Kleurreagens: Los $0,5 \text{ g 1,5 diphenylcarbazine}$ 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 $33 \text{ g ammoniumsulfaat}$ op in 75 ml ultra puur water en voeg $6,5 \text{ ml ammoniumhydroxide}$ 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 $0,45 \mu\text{m}$.

7.2 METEN

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

Een kalibratielijijn 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 kalibratielijijn kunnen de voorbehandelde monsters gemeten worden.

8 BEREKENING

Het gehalte van Cr(VI) in de monsteroplossing, uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$, wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten/peikhogten 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 waste water 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-diphenylcarbazine.~~
- EPA 218.7:2011 Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-Visible detection.
- EPA Method 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography