

OZNACZANIE CHROMU(VI) W WODACH NA POZIOMIE
ŚLADÓW TECHNIKĄ CHROMATOGRAFII JONOWEJ

RAJMUND MICHALSKI

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

KOMUNIKAT

Keywords: chromium(VI), ion chromatography, water analysis.

DETERMINATION OF CHROMIUM(VI) IN WATERS AT TRACE LEVEL
USING ION CHROMATOGRAPHY

Chromium usually occurs in the (III) or (VI) oxidation state. Cr(III) is essential for mammalian systems to influence maintain several metabolic pathways. In contrast, Cr(VI) exerts toxic influence on biological systems and is strongly cancerogenic. Cr(VI) compounds are usually highly soluble, mobile and bioavailable compared to sparingly soluble trivalent chromium compounds.

Chromium is most often analysed using instrumental methods such as AAS or ICP. These methods are precise and sensitive but make determination of only total chromium. Possible content of Cr(VI) is estimated from the difference of total chromium content and Cr(III), which is analysed using photometric methods. This so-called "difference method" makes the calculated concentration of Cr(VI) is inaccurate.

This paper describes sensitive and selective determination of Cr(VI) in various waters at $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ levels using a simple ion chromatography system with UV detector.

Streszczenie

Chrom występuje zazwyczaj na (III) i (VI) stopniu utleniania. Cr(III) jest odpowiedzialny za prawidłowy metabolizm u ssaków. Dla kontrastu, chrom(VI) ma toksyczny wpływ na organizm żywe i jest silnie cancerogeny. Związki Cr(VI) są lepiej rozpuszczalne, mobilne i bioprzyswajalne w porównaniu do słabo rozpuszczalnych związków Cr(III).

Chrom jest oznaczany najczęściej metodami instrumentalnymi takimi jak AAS lub ICP. Metody te są wprawdzie precyzyjne i czułe, lecz pozwalają na oznaczanie jedynie chromu całkowitego. Zawartość Cr(VI) jest obliczana z różnicy zawartości chromu całkowitego i Cr(III), który jest analizowany metodami fotometrycznymi. Ta tzw. „metoda różnicowa” powoduje, że obliczona zawartość Cr(VI) nie jest dokładna.

Niniejsza praca opisuje czułą i selektywną metodę oznaczania chromu(VI) w różnego rodzaju wodach na poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za pomocą prostego układu chromatografii jonowej z detektorem UV.

WPROWADZENIE

Chrom może występować na kilku stopniach utlenienia, jednakże tylko dwie z nich tj. Cr(III) i Cr(VI) są wystarczająco trwałe i stabilne, aby mogły istnieć w próbkach środowiskowych [2, 3].

Chrom na (III) i (VI) stopniu utlenienia wykazuje różne właściwości fizykochemiczne i toksykologiczne. Cr(III) uważany jest za czynnik mający pozytywny wpływ na funkcjonowanie organizmów żywych, natomiast Cr(VI) jest dla nich toksyczny [14].

Nie tylko toksyczność, ale także mobilność i bioprzyswajalność chromu zależy przede wszystkim od formy jego występowania. Związki Cr(VI) w porównaniu do związków Cr(III) są zazwyczaj dobrze rozpuszczalne, mobilne i przyswajalne przez organizmy żywe.

Obecność różnych ligandów nieorganicznych i organicznych jak również wartości pH w próbce decyduje o formie jego występowania. Przy $\text{pH} < 1$ Cr(VI) występuje głównie jako H_2CrO_4 , dla pH w zakresie 1 – 6 jako HCrO_4^- , a powyżej pH 6, głównie jako CrO_4^{2-} [5].

W zakresie wartości pH występujących w wodach naturalnych spodziewanymi formami chromu(VI) są jony: CrO_4^{2-} , HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Odczyn próbek środowiskowych jest zazwyczaj zasadowy, w którym Cr(VI) nie wykazuje już silnych właściwości utleniających.

Obecnie dostępnych jest wiele metod oznaczania chromu. Niektóre z nich pozwalają na jednoczesne wykrywanie Cr(III) i Cr(VI), jednakże większość dotyczy oznaczania chromu całkowitego (metody AAS, ICP) oraz Cr(III) (metody fotometryczne), a z różnicy obliczana jest zawartość toksycznego dla organizmów żywych Cr(VI) [6, 9, 13, 16, 17].

Rozdział i wstępne zagęszczanie poszczególnych form chromu może być przeprowadzana w trybie „off-line” za pomocą metod: chromatograficznych [15], elektrochemicznych [4], współwytrącania [21], wymiany jonowej [12], żywic chelatujących [8] lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej [19].

Wadą tych metod jest ich czaso- i pracochłonność oraz związane z tym możliwości utraty analitu lub jego zanieczyszczenia, a także niska wydajność.

Metody te są wypierane obecnie przez bardziej wyrafinowane techniki analityczne. Metody „on-line” są szybsze i nie wymagają stosowania procedur wstępnego przygotowania. Niemniej wysokie koszty aparatury ograniczają ich powszechne stosowanie w badaniach środowiskowych [1, 10, 18].

W niniejszej pracy opisano czułą i selektywną metodę oznaczania chromu (VI) w różnego rodzaju wodach (woda destylowana, woda do picia, wyciągi wodne z stałych odpadów galwanicznych) na poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ za pomocą chromatografii jonowej z detektorem UV. Porównano uzyskane wybrane dane statystyczne obliczone zgodnie z ISO 8466-1 [11] oraz DIN 32645 [7].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Aparatura

W pracy wykorzystano chromatograf jonowy firmy Dionex model DX-500 wyposażony w:

- kolumnę wstępną IonPac AG 7 (4 x 50 mm);
- kolumnę analityczną Ion Pac AS 7 (4 x 250 mm, anionowymienna z alkilowymi czwartorzędowymi solami amonowymi jako grupami funkcyjnymi);
- detektor UV model AD 20;
- program obsługujący Chromeleon wersja 6.40.

pH-meter firmy Multilab, model 540 WTW (Darmstad, Niemcy).

Odczynniki

Do przygotowania eluentu oraz roztworów do kalibracji stosowano wodę zdejonizowaną o przewodności elektrycznej właściwej poniżej 18 M Ω /m uzyskiwaną z dejonizatora firmy Millipore.

Roztwór podstawowy chromu(VI) o stężeniu 1000 mg/dm³ przygotowano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej naważki K₂CrO₄ w czystej zdejonizowanej wodzie. Roztwór ten o pH = 7,75 przechowywano w lodówce w temperaturze + 4°C.

Roztwory wzorcowe chromu do kalibracji przygotowano w dniu użycia przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego.

Wszystkie odczynniki pochodziły z firmy Fluka (Fluka Chemie AG, Szwajcaria) i były o czystości odpowiadającej „cz.d.a.”.

Warunki analityczne

Kolumna wstępna	-	IonPac AG 7
Kolumna rozdzielająca	-	IonPac AS 7
Eluent	-	80 mM MgSO ₄
Przepływ eluentu	-	0,8 cm ³ /min
Ciśnienie wsteczne	-	72,5 bar
Detektor	-	UV
Długość fali detektora	-	365 nm
Celka detektora	-	10 mm
Objętość nastrzyku	-	1 · 10 ⁻⁹ m ³ .

WYNIKI

Przygotowano po 10 roztworów kalibracyjnych chromu(VI) w wodzie zdejonizowanej, wodzie do picia oraz w wyciągu wodnym stałych odpadów galwanicznych w zakresie stężeń od 1,0 μ g/dm³ do 10 μ g/dm³ i poddano analizie chromatograficznej.

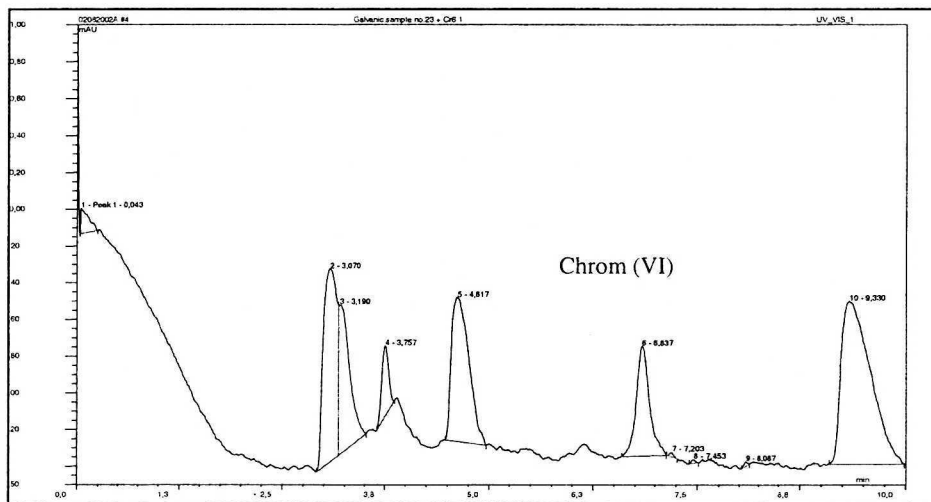
W tabeli 1 podano uzyskane pola powierzchni, wysokości pików, wartości odchylenia standardowego i względnego odchylenia standardowego obliczone zgodnie z ISO 8466-1, oraz granice oznaczalności obliczone zgodnie z DIN 32 645.

Próbki wody do picia pobrano w dniu 18 lipca 2002 roku na terenie Instytutu Ochrony Środowiska i Geologii w Wiesbaden. Wyciągi wodne z stałych odpadów galwanicznych pochodzące z terenu Zakładów Chemicznych „Barte” w Wiesbaden przygotowano poprzez ich 24-godzinne wytrząsanie za pomocą wody zdejonizowanej.

Tabela 1. Pola powierzchni i wysokości pików Cr(VI) w roztworach kalibracyjnych oraz wybrane dane statystyczne
 Peaks area and peaks height of Cr(VI) in calibration solutions and some statistical data

Zawartość Cr(VI) w próbce do kalibracji [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] <i>Concentration of Cr(VI) in calibration solution [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]</i>	Woda destylowana, pH = 7,13 <i>Distilled water</i>		Woda do picia, pH = 7,94 <i>Drinking water</i>		Wyciąg wodny z osadów galwanicznych, pH = 6.80 <i>Water extracts from galvanic sludge</i>	
	Pole powierzchni pików <i>Peak area</i>	Wysokość pików <i>Peak height</i>	Pole powierzchni pików <i>Peak area</i>	Wysokość pików <i>Peak height</i>	Pole powierzchni pików <i>Peak area</i>	Wysokość pików <i>Peak height</i>
1	0,0213	0,133	0,0258	0,117	0,1131	0,598
2	0,0409	0,230	0,0391	0,180	0,1410	0,772
3	0,0643	0,349	0,0656	0,296	0,1453	0,809
4	0,0859	0,437	0,0874	0,359	0,1689	0,897
5	0,1014	0,536	0,1131	0,505	0,1962	1,114
6	0,1189	0,661	0,1369	0,627	0,2412	1,376
7	0,1387	0,769	0,1532	0,713	0,2400	1,414
8	0,1593	0,872	0,1687	0,792	0,2892	1,645
9	0,1984	0,988	0,1846	0,855	0,2903	1,714
10	0,2103	1,192	0,1919	0,943	0,3225	1,856
Odchylenie standardowe [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] <i>Standard deviation [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]</i>	0,14	0,13	0,19	0,14	0,23	0,21
Względne odchylenie standardowe [%] <i>Relative standard deviation [%]</i>	5,12	5,05	7,06	5,18	8,46	7,81
Granica oznaczalności [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] <i>Limit of quantification [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]</i>	1,07	1,06	1,44	1,08	1,71	1,58

Rysunek 1 przedstawia przykładowy chromatogram uzyskany dla próbki wyciągu wodnego próbki galwanicznej nr. 23 z dodatkiem $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cr(VI).



Rys. 1. Chromatogram próbki nr 23 (wyciąg wodny z osadu galwanicznego) z dodatkiem $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ Cr(VI)
Chromatogram of sample no 23 (water extract of galvanic sediment) spiked with $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ of Cr(VI)

WNIOSKI

1. Przedstawiona metoda pozwala na oznaczanie chromu(VI) w różnego rodzaju próbkach środowiskowych na poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.
2. Porównując uzyskane dane dla próbek o różnych matrycach obliczone z pola powierzchni lub wysokości pików można stwierdzić, że:
 - nieznacznie lepsze wyniki uzyskano biorąc do obliczeń statystycznych wysokość pików zamiast ich pól powierzchni;
 - najlepsze wyniki uzyskano dla próbek wody zdejonizowanej. Ze wzrostem złożoności matrycy próbek (woda do picia i ekstrakty próbek galwanicznych) nieznacznie rośnie wartość odchylenia standardowego jak i obliczone granice oznaczalności.
3. Jak przedstawiono na rysunku 1 w zastosowanych warunkach analitycznych pik jonów Cr(VI) jest dobrze rozdzielony i nie interferuje z innymi jonami obecnymi w próbce widocznymi przy zastosowanej długości fali 365 nm.
4. Zgodnie z polskim prawodawstwem [20] maksymalne stężenie chromu(VI) w wodzie do picia nie może przekraczać $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Opisana metoda jest odpowiednia dla tego rodzaju oznaczeń.
5. Metoda ta jest selektywna dla Cr(VI), ponieważ wartość pH we wszystkich przebadanych próbkach była powyżej 6,80, a ponadto chrom(III) nie jest zatrzymywany na kolumnie w podanych warunkach analitycznych i nie wpływa na jakość analiz.
6. Ze względu na zastosowany eluent jak i detektor w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami instrumentalnymi (AAS, ICP) jest to metoda łatwo dostępna w większości laboratoriów i relatywnie tania. Do oznaczania chromu(VI) na poziomie $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ potrzebny jest dowolny układ chromatografii jonowej wyposażony

w odpowiednią kolumnę anionowymienną i standardowy detektor UV pracujący przy specyficznym dla Cr(VI) długości fali.

PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w Hessische Landesanstalt für Umwelt und Geology w Wiesbaden (Niemcy) w ramach stypendium DAAD. Autor pracy składa serdeczne podziękowania za okazaną pomoc szefowi grupy roboczej ISO TC 147 WG 33 Panu F. Schmitzowi oraz pozostałym pracownikom laboratorium chromatografii jonowej.

LITERATURA

- [1] Adria-Cerezo D.M., M. Llobat-Estelles, A.R. Mauri-Aucejo: *Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry*, Talanta, **51**, 531–536 (2000).
- [2] Barlett R.J., J.M. Kimble: *Behaviour of chromium in soils: I. Trivalent form*, J. Environ. Qual., **5**, 379–382 (1975).
- [3] Barlett R.J., J.M. Kimble: *Behaviour of chromium in soils: I. Hexavalent form*, J. Environ. Qual., **5**, 386–392 (1975).
- [4] Batley G.E., J.P. Matousek: *Determination of chromium speciation in natural waters by electrodeposition on graphite tubes for electrothermal atomization*, Analyt. Chem., **52**, 1570–1574 (1980).
- [5] Cotton F.A., G. Wilkinson: *Chromium* [in] *Advanced Inorganic Chemistry, a Comprehensive Text*, 4th Edition, John Wiley, New York, 719–736 (1980).
- [6] Das A.K., M. Guardia, M.L. Cervera: *Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions (Review)*, Talanta, **55**, (2001), 1–28.
- [7] DIN 32 645 (1995): *Validieren eines Kalibrierverfahrens – Die Gewichtete Regression*, (Validating a Calibration Method – The Weighted Regression).
- [8] Ferri T., L. Minelli, S. Rossi, P. Sangiorgio: *Use of modified chelating resin to study trace metals in environmental aqueous matrices*, Ann. Chim., **86**, 595–603 (1990).
- [9] Frenzel W.: *Highly sensitive semi-quantitative field test for the determination of chromium(VI) in aqueous samples*, Fresenius J. Anal. Chem., **361**, 774–779 (1998).
- [10] Hirata S., K. Honda, O. Shikino, N. Mackawa, M. Aihara: *Determination of chromium(III) and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B, **55**, 1089–1099 (2000).
- [11] ISO 8466-1 (1990): *Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*.
- [12] Johnson C.A.: *Rapid ion-exchange techniques for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh water*, Analyt. Chim. Acta, **238**, 273–278 (1990).
- [13] Kota J., Z. Stasicka: *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation*, Environmental Pollution, 107/3, 263–283 (2000).
- [14] Langard S., T. Norseth: [in] Friberg L., G.F. Nordberg, V.B. Vouk (Editors), *Handbook on the Toxicology of Metals, Vol. II, Specific Metals*, Elsevier, Amsterdam, 2nd ed., 185–210 (1990).
- [15] Lien G., O. Yang, J-F. Jen: *Simultaneous preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) prior to speciation analysis*, Analyt. Chim. Acta, **279**, 329–334 (1993).
- [16] Marques M.J., A. Salvador, A.E. Morales-Rubio, M. De la Guardia: *Analytical methodologies for chromium speciation in solid matrices: a survey of literature*, Fresenius J. Anal. Chem., **362**, 239–248 (1998).
- [17] Nriagu J.O., E. Nioboer E.: *Chromium in Natural and Human Environments*, Wiley Interscience, New York, 214–228 (1988).
- [18] Pantsar-Kallio M., P. K.G. Manninen: *Speciation of chromium in waste waters by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chromatogr., **750**, 89–95 (1996).

- [19] Rao V.M., M.N. Sastri: *Solvent extraction of chromium, a review*, *Talanta*, **27**, 771–777 (1980).
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia nr. 937 z dnia 4 września 2000 r., w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej. (Dz. U. z dnia 4 października 2000 r.)
- [21] Ueda J., H. Satoh, S. Kagaya: *Determination of chromium(III) and chromium(VI) by graphite-fumance atomic absorption spectroscopy after co-precipitation with hafnium hydroxide*, *Analyt. Sci.*, **13**, 613–617 (1997).

Wpłynęło: 11 września 2002, zaakceptowano do druku: 25 października 2002.