

RIVM rapport 703 7130 006

**Een ionchromatografische methode voor de
bepaling van chroom(III) en chroom(VI) in
drink-, grond-, regen- en oppervlaktewater
in het lage picomol bereik.**

J. Neele en R.F.M.J. Cleven

september 1999

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM, in het kader van project 518001 Analytische methodiek ontwikkeling Milieu en mede in opdracht van DMG, Directie Drinkwater, Water, Landbouw

INHOUDSOPGAVE

1.	Inleiding	6
2.	Materiaal en methoden	7
2.1	Eluens, reagens en standaardoplossingen	7
2.1.1	Milli-Q water	7
2.1.2	Eluens, reagens, standaardoplossingen en kalibratiestandaarden	7
2.2	Apparatuur en hulpmiddelen	8
2.3	Methoden	8
3	Resultaten	9
3.1	Methoden	9
3.1.1	Ionchromatografische speciatie methoden	9
3.1.2	Metingen met gepubliceerde methode	10
3.2	Optimaliseren van instrument en methode	11
3.2.1	Verhogen selectiviteit	11
3.2.2	Verhogen gevoeligheid	12
3.2.3	Kolomkeuze en pompdruk	15
3.3	Prestatiekenmerken	16
3.3.1	Invloed van temperatuur op chromatografische karakteristieken	16
3.3.2	Herhaalbaarheid en juistheid	17
3.3.3	Kalibratiecurven	21
3.3.4	Aantoonbaarheidsgrenzen	22
3.3.5	Terugvinding van Cr(III) en Cr(VI)-toevoegingen aan monsters	22
3.3.6	Interferenties	23
4	Discussie	25
5	Conclusies	27
	Referenties	28

Bijlage 1: Verzendlijst	31
Bijlage 2: Ionchromatografische bepaling van chroom(VI) en chroom(III)	32

ABSTRACT

An automated ionchromatographic method for the simultaneous determination of low contents trivalent and hexavalent chromium in water has been developed and optimized. The performance of the valence-specific analysis of chromium in different types of water is reported. The speciation was carried out on a mixed anion and cationexchange column type CS5A of Dionex. High sensitivity was achieved using preconcentration of 6 ml sample with two CG5A guardcolumns and a post-column reaction based on the catalytic oxidation of luminol and chemiluminescence detection.

The detection limit of chromium(VI) described with the ionchromatographic system in Milli Q water is 20 ng/l . For chromium(III) 90 ng/l.

The resolution between chromium(III) and chromium(VI) is excellent, with $R > 10$.

Application of the method is tested for drinking water, rainwater, ground and surface water.

The analysis time of the chromium components is less than 30 min. The operational parameters for the method are described in an usefull format.

Samenvatting

De prestaties en de uitvoering van de valentie specifieke analyse van chroom in watermonsters wordt in dit rapport beschreven. Een geautomatiseerde ionchromatografische methode voor de gelijktijdige bepalingen van lage gehalten chroom(III) en chroom(VI) in diverse typen water is ontwikkeld en geoptimaliseerd. De scheiding werd verricht met een gemengde anion- en kationwisselaarkolom van Dionex, type CS5A. Hoge gevoeligheid werd bereikt met een voorconcentrerings van 6 ml monster via twee CG5A guardkolommen en met een na-kolom reactie, gebaseerd op de katalytische oxidatie van luminol, met chemiluminescentie als detectie. De aantoonbaarheids grens voor chroom(VI) in Milli-Q water werd vastgesteld en bedraagt 20 ng/l. Voor chroom(III) is dit 90 ng/l. De resolutie tussen chroom(III) en chroom(VI) is uitstekend en bedraagt 10. De methode is getest voor de toepassing van drink-, regen-, grond- en oppervlakte water. De totale duur van de analyse van de beide componenten bedraagt minder dan 30 minuten. De operationele parameters van de methode zijn in een direct bruikbaar formaat in dit rapport opgenomen.

Inleiding

Chroom is een element dat aanwezig is in grond, water, lucht en biologisch materiaal. Hierin is het hoofdzakelijk aanwezig in twee vormen Cr(III) en Cr(VI). Driewaardig chroom is een noodzakelijk bestanddeel in de menselijke voedselketen en bezit een lage toxiciteit.

Chroom(VI) is een sterke oxidator en daarom schadelijk in biologische systemen, daarom is de normering ervan in het milieu gereguleerd. Volgens Vos [1] bevat rivierwater 1- 6 µg/l Cr(VI). Omdat rivierwater een belangrijke bron is voor drinkwater zou Cr(VI) in het drinkwater kunnen worden aangetoond. Door de verschillen in toxiciteit tussen chroom(III) en chroom(VI), is het gewenst om de verhouding tussen de beide chroomgehalten in een monster vast te kunnen stellen. Met ionchromatografie is het mogelijk om zowel de gehalten chroom(VI) als chroom(III) in één analyse te bepalen [2,3,4].

Het doel van het onderzoek is een geschikte ionchromatografische methode te ontwikkelen voor de bepaling van chroom(VI) en chroom(III) en te testen voor verschillende typen water.

De eisen waaraan de methode moest voldoen waren:

- Goede scheiding met andere componenten in te onderzoeken matrices
- Een aantoonbaarheidsgrens voor Cr(VI) van minimaal 0,2 µg/l.

Het vast stellen van het terugvindpercentage van Cr(VI) in de tijd (houdbaarheid van het monster) is een onderdeel van de validatie van de methode. In dit rapport wordt het ontwikkelen, de optimalisatie en de validatie van deze methode beschreven. Diverse typen water werden geanalyseerd. Het onderzoek werd uitgevoerd in de periode april 1997 t/m juli 1997 volgens onderzoeksplan 97/LAC/703713/chroom(VI).

2. MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Eluens, reagens en standaardoplossingen

2.1.1 Milli-Q water

Bij het bereiden van verdunningen van reagentia, standaardoplossingen, kalibratiestandaarden en analyse-monsters is Milli-Q water gebruikt met een elektrisch geleidingsvermogen $< 0,8 \mu\text{S/cm}$.

2.1.2 Eluens, reagens, standaardoplossingen en kalibratiestandaarden

Initiëel werd eluens samengesteld uit 0,28 Mol/l kaliumchloride Merck, suprapur, no 104938 en met zoutzuur op pH 2,5 gebracht, verder bevatte de oplossing 0,001 Mol/l EDTA. Na diverse experimenten werd de eluenssamenstelling gewijzigd, dit verder gebruikte eluens bevatte per liter 0,126 mmol (22 g) kaliumsulfaat p.a. Merck no.: 105153 per liter, 0,001 Mol/l EDTA en 2 ml geconcentreerd HNO_3 . Het reducerend reagens (reductant) bestond uit 0,015 mol/l natriumsulfiet, Na_2SO_3 , Prolabo no.: 28128294, met 0,2 ml HNO_3 naar pH 2,3. Chemiluminescence reagens: 0,34 mmol/l Luminol; 5- amino-2,3- di hydro-1,4 - phthalazinedione, Fluka Nr 09253 in 0,1 mol/l natriumtetraboraat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Merck, supra puur, 100765 en 2 ml geconcentreerd (30%) waterstofperoxide, H_2O_2 , supra puur, Merck no.: 107298 en 11 ml geconcentreerd natriumhydroxide, NaOH , supra puur, Merck no.: 106309.

De chroom standaardoplossingen werden vervaardigd uit :

- Chroom(VI) standaard 2% salpeterzuur, 1,0 $\mu\text{g/ml}$, Perkin Elmer N930-0112, lotno. PO 12A.
- Chroom(III) standaard 5% zoutzuur, 10 $\mu\text{g/ml}$, VGH LAB, TCRH-500, lotno 64.

Voor de kalibratie van het analysesysteem en het opstellen van de kalibratielijn zijn kalibratiestandaarden gebruikt bereid verdunning van kaliumchromaat, K_2CrO_4 , p. a Merck no.: 4944 en en chroomnitraat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a. Merck no.: 2481.

2.2 Apparatuur en hulpmiddelen

Een ionchromatograaf, systeem IC-3 (Dionex, type 2120i) werd opnieuw omgebouwd en van diverse andere reeds eerder gebruikte onderdelen voorzien. Voor hogere drukken geschiktere HPLC slider valves (Dionex, serienummer 38598) werden ingebouwd en onder andere een derde en een vierde HPLC-pomp (Dionex, type 2000i) werden ingezet (3.2.3). Monster transport vond plaats met een Gilson 231XL sampling injector. Een Dionex AS4A-kolom en diverse andere gebruikte kolommen; IonPac AS 9A SC met de IonPac fast Cation column I en de IonPac CG 5A met de CS5A met serienummers 1260, 1271 en 1097 met 1096 (zie tekst 3.2). De scheidingskolom werd gemonteerd in een kolomhouder, die is aangesloten op een kryothermostaatbad. Diverse monsterlussen van 100 µl, 1,25 ml, 2,3 ml en 5,5 ml werden gebruikt. Lumescentie-detectie vond plaats met een fluorescentie detector, Kratos spectroflow Model 980, waaruit de lamp werd verwijderd.

Sturing en data verwerking werd verricht met het AI 450 software pakket versie. De menging van het kolom effluent met sulfiet vond plaats met een reactiespiraal, inhoud circa 340 µl, geknoopte teflon leiding (Dionex orderno: 43700). De menging van het kolom effluent met luminol werd uitgevoerd met een T-stuk (Dionex orderno: 24313).

De schematische diagrammen van de ontwikkelde systemen zijn in de figuren 1 en 2 gegeven. De monsters werden verzameld in nieuwe kunststoffen flessen. Deze flessen werden vooraf 48 uur bij 37 °C met water gevuld weggezet en hierna meermalen met water gespoeld. De monsters werden zo snel mogelijk na bemonstering geanalyseerd en daarna in een koelkast gezet. Bij heranalyse werden de monsters kort voor de meting uit de koelkast gehaald. Ook de kunststoffen monsterbuizen werden steeds zorgvuldig vooraf met water gereinigd evenals de flessen voor eluens, standaarden en reagens.

2.3 Methoden

Voor het onderzoek beschreven in dit rapport is een methode ontwikkeld die in bijlage 2 is opgenomen.

3. RESULTATEN

3.1 Analysemethoden

3.1.1 Ionchromatografische speciatie methoden

Om zowel Cr(III) en Cr(VI) gelijktijdig te kunnen bepalen is scheiding met (een) ionenwisselaar(s) kolom(men) noodzakelijk. Van recente publikaties van simultane ionchromatografische bepalingen van chroom zijn enkele karakteristieke gegevens in de onderstaande tabel samengevat:

Tabel 1: Samenvatting van recent gepubliceerde karakteristieken van chroom(III) en chroom(VI)bepalingen

Scheidingsprincipe	eluens [post kolom reagens]	fabrikaat kolom, type	detectie methode	Cr(II) I) DG	Cr(VI) DG	volume monster en [referentie]
Anionuitwiss., Cr(III) als negatief complex	kaliumphtalaat [DCTA]	Hamilton PRP- X-100	VIS.	4,5	1,5	200 µl, [5]
Anionuitwiss. kolom met kationuitwisselaar	K ₂ SO ₄ [o.a. luminol]	Dionex CG 5, CS 5	CL.	0,5	0,5	200 µl, [6]
2 uitwissel. kolommen anion en kation	K ₂ SO ₄ [o.a. luminol]	Dionex CG 2+AG 4A	CL.	0,1	0,3	100 en 200 µl, [7]
Anionuitwissel. kolom met kationuitwisselaar	KCl [o.a. luminol]	Dionex AS 4A	CL.	0,05	0,1	100 µl, [8]

Hierin is :

DG = detectiegrens in µg/l.

VIS. = spectrofotometrie.

CL. = chemiluminescentie.

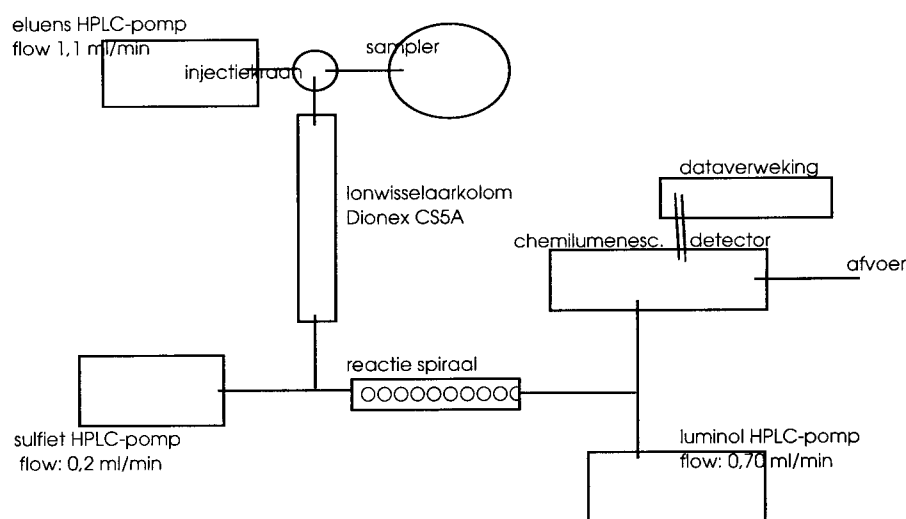
DCTA = dinatrium 1,2- diamine cyclohexaan-tetra azijnzuur.

Voor de detectie van de chroomconcentraties in waterige oplossingen zijn een aantal technieken beschikbaar zoals: Atoom Absorptie Spectrometrie (AAS) [5], Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) [6], Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [7], conductometrie [8], spectrofotometrie [9] en chemiluminescentie [10]. Met de laatste drie vermelde detectoren kunnen snel simultane chroom(III)- en chroom(VI)concentraties in een geautomatiseerde opstelling worden bepaald. In het overzicht van recente gerapporteerde ionchromatografische methoden, gegeven in tabel 1, bezitten de methoden met chemiluminescentie lagere detectiegrenzen dan de andere methoden. Voor het onderzoek beschreven in dit rapport is de keuze gemaakt voor de methode beschreven in de publikatie van Beere [8]. Hierbij wordt met een anionenwisselaarkolom chroom(VI) als chromaat gescheiden en Cr(III) als kation vertraagd op de niet met latex behandelde sulfonzuurgroepen van de anionkolom. Met o.a. kaliumchloride als eluens wordt Cr(III) gescheiden. Vervolgens wordt chroom(VI) met een

sulfietoplossing tot Cr(III) gereduceerd, waarna met een postcolumn reactie gebaseerd op de katalytische reactie van de chemiluminiserende stof 3- aminoftaalhydrazide (luminol) in basisch milieu de chroomverbindingen zichtbaar gemaakt worden.

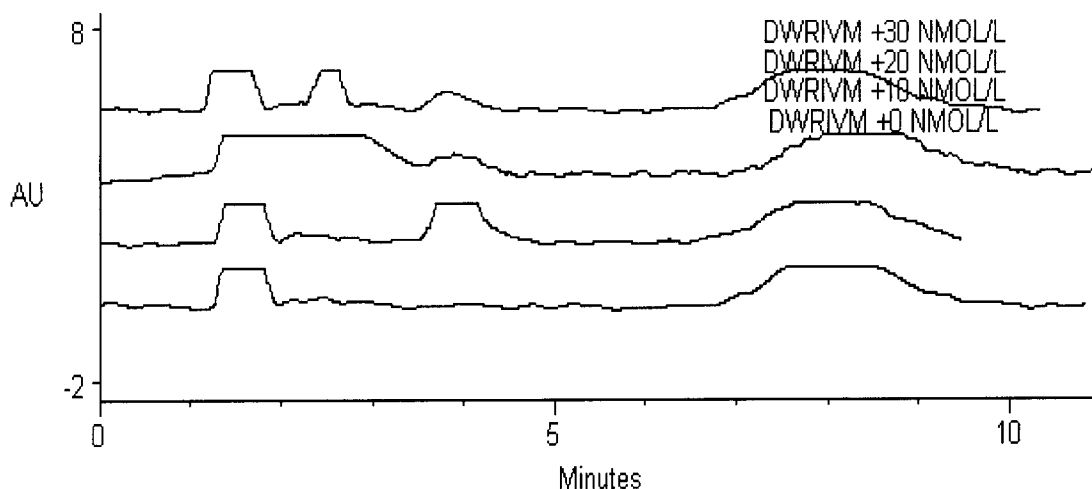
3.1.2 Metingen met gepubliceerde methode

Voor de opbouw van het chroomspeciatie systeem moest de meetopstelling vervaardigd voor de TCA en TBA-analyse [8] eerst worden uitgebouwd om de gewenste configuratie te verkrijgen. Het schematisch diagram van de methode beschreven in de publicatie van Beere is hierna gegeven.



Figuur 1: Schematisch diagram van de ionchromatografische opstelling voor de bepaling van chroom(VI) en chroom(III).

Na de inbouw van HPLC injectiekranen en een chemiluminescensie detector, een inruil-instrument uit het begin van de tachtiger jaren bleek uit testen dat met de gebruikte AS 4A kolom eerst Cr(VI) en vervolgens Cr(III) elueerde. Deze scheidingsvolgorde komt overeen zoals beschreven in de publicatie. Ook met een andere gebruikte AS 4A-kolom was deze scheiding identiek. Enkele eerste resultaten zijn in figuur 2 samengevat.



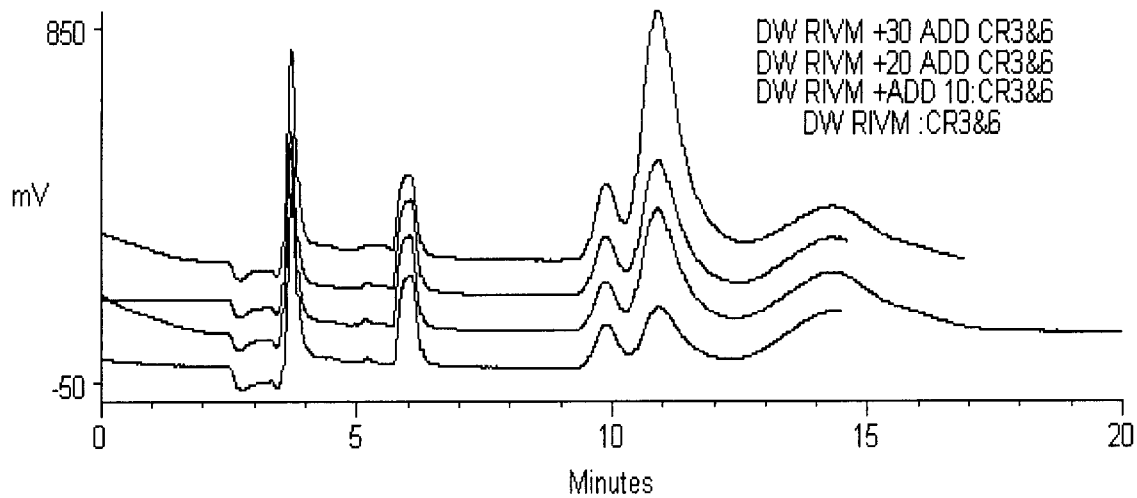
Figuur 2: Ionchromatogrammen van analyses van een drinkwatermonster zonder en met additie van chroom(III) en chroom(VI) met het systeem gegeven in figuur 1, voorzien van een Dionex anionkolom type AS 4A.

In figuur 2, een eerste test met de methode van de publikatie, zijn diverse brede pieken herkenbaar. De addities van 10, 20 en 30 nmol/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en van $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kunnen echter in deze figuur niet worden teruggevonden. De piekbreedtes in deze ionchromatogrammen komen globaal overeen met de breedte van de pieken van de chroomverbindingen in de ionchromatogrammen van de publikatie. Het aantal pieken in de ionchromatogrammen verschilt, hierdoor kan (ook een deel van) de piek(en) afkomstig zijn van het voorgaande monster. Onderzoek naar een methode met een grotere selectiviteit was daarom gewenst.

3.2 Optimaliseren van instrument en methode

3.2.1 Verhogen selectiviteit

Om meer selectiviteit te verkrijgen werden ook andere typen kolommen getest. Voor de anionscheiding werd gebruik gemaakt van een niet meer voor halogeenoxiden analyses [10] geschikte, IonPac AS 9A SC kolom. Voor kationscheiding is een eveneens eerder gebruikte kolom besteld in 1988, de IonPac Fast Cation Separatorcolumn I (FSCI) getest. Door deze kolommen achter elkaar te plaatsen konden van een drinkwatermonster redelijk van elkaar gescheiden ionen worden verkregen. De ionchromatogrammen van de analyses van de drinkwatermonsters met deze aanpassingen zijn in figuur 3 samengevat.



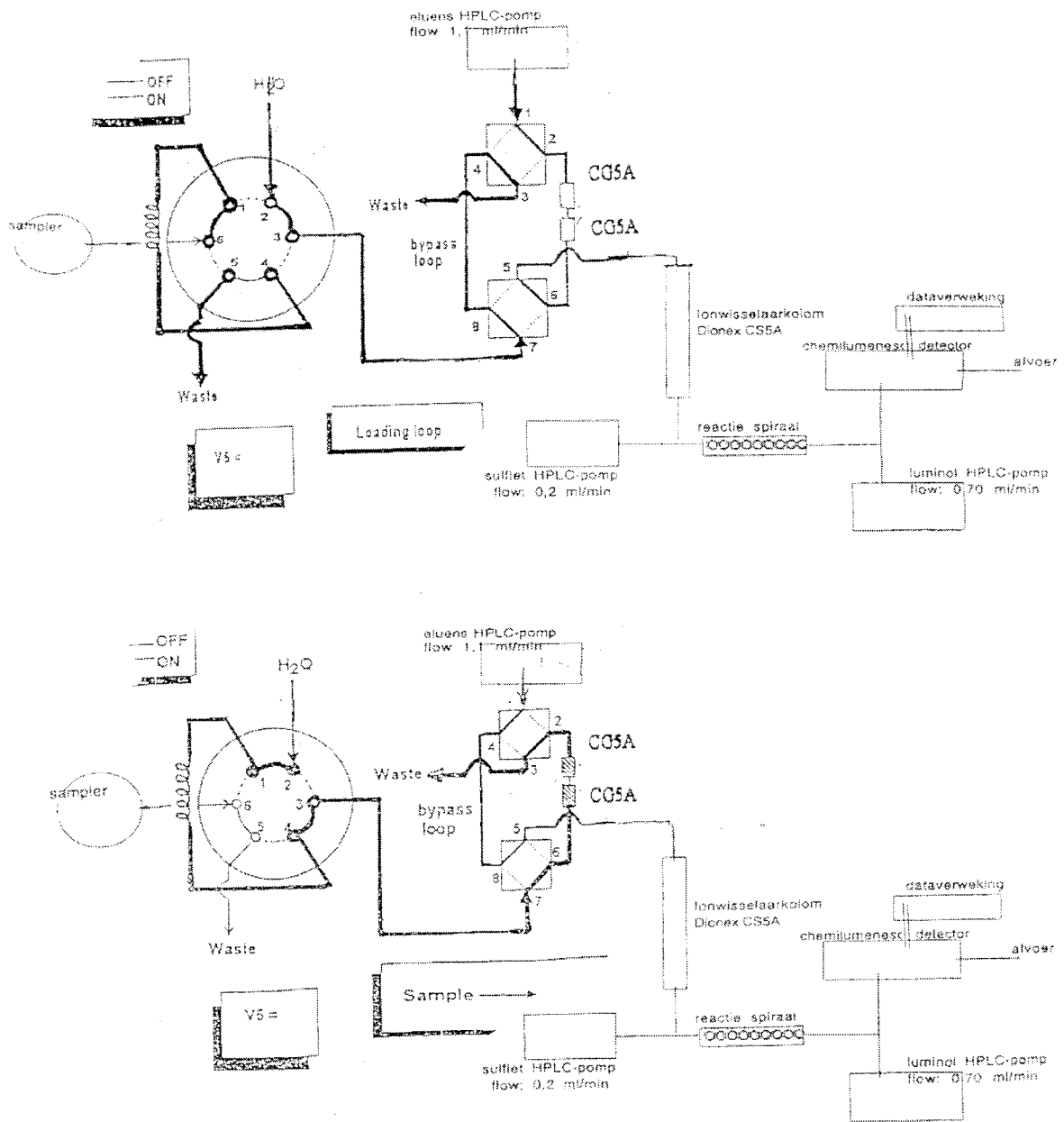
Figuur 3: Ionchromatogrammen van analyses van een drinkwatermonster zonder en met additie van chroom(III) en chroom(VI) met het systeem voorzien van een kation- (Dionex type FCS I) en een anionkolom (Dionex type AS 9A SC), condities zie figuur 2.

De ionchromatogrammen van het RIVM drinkwater, waarvan enkele met addities van 20, 40 en 60 nmol/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, die in de bovenstaande figuur 3 zijn gegeven tonen meerdere van de basislijn gescheiden pieken. Op de retentietijden 5,5 en 11 minuten zijn door de addities piekvergrotingen waar te nemen. Ook andere componenten in dit monster leveren echter ook (een) piek(en) op. De scheiding van de componenten na 10 minuten met de basislijn zijn gering. Door de breedte van de pieken, werden minder betrouwbare integratiegegevens verkregen.

Een verdere verbetering van de methode was noodzakelijk.

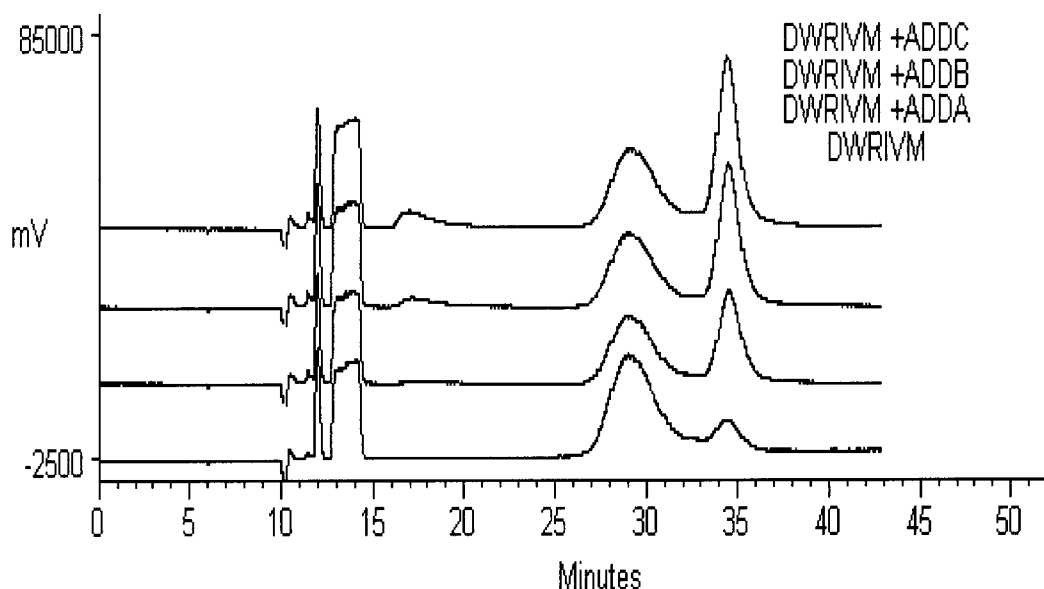
3.2.2 Verhogen gevoeligheid

Door het vergroten van het injectievolume is vergroting van de detectorrespons te verkrijgen. Voor de verhoging van de gevoeligheid werd gebruik gemaakt van een geautomatiseerde voorconcentrering met een CG5A kolom en scheiding met de AG 9 en FCS I. Het geïnjecteerde monstervolume was hierbij 1,25 ml. In de hierna volgende figuur 4 is het hydraulische schema met de diverse materialen en onderdelen van het samengestelde instrument gegeven. De monsterconcentrering bestaat uit diverse stappen. Met de eerste stap passeert het monster de kolom, waarbij o.a de te bepalen ionen in de kolom worden opgenomen. Na het spoelen met water waardoor slechts een marginale clean-up plaats vindt, worden de ionen in een smalle band van deze kolom verzameld. Via deze niet-selectieve concentrering worden met een geschikt mobiele fase de ionen van deze kolom geëluëerd om te worden gescheiden op de an- en kation(AG9 en FCS I)- kolom.



Figuur 4: Schematisch diagram van het ionchromatografische systeem voor de bepaling van chroom(VI) en chroom(III) met monsterconcentrering.

Met het systeem gegeven in figuur 4 werden RIVM drinkwatermonsters met en zonder addities geanalyseerd dit leverde o.a. de ionchromatogrammen op, die in de onderstaande figuur 5 zijn samengesteld.



Figuur 5: Ionchromatogrammen van analyses van een drinkwatermonster zonder en met additie van chroom(III) en chroom(VI) gemeten met het systeem gegeven in figuur 4. Dit systeem is, voorzien van een kation- kolom (Dionex, type FCS II) en een anionkolom (Dionex, type AS 9ASC), na monsterconcentrerend van een volume monster van 1,25 ml met een CG 5A kolom.

Bij vergelijking van de chromatogrammen in bovenstaande figuur 5 met die in figuur 3 is de analyseduur toegenomen. Zowel bij 17 als bij 35 minuten zijn tengevolge van de addities aan het drinkwater grotere pieken zichtbaar. De addities A, B en C bevatten respectievelijk 20, 40 en 60 nmol/l $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Uit deze chromatogrammen kan worden berekend dat in dit watermonster van het RIVM chroom(III) aanwezig is, met een concentratie van circa 6 nmol/l (0,3 $\mu\text{g/l}$). In figuur 5 is de vergroting van de Cr(VI) piek door de addities aanzienlijk minder dan de toename van de chroom(III) piek.

Voor een grotere gevoeligheid werd een cuvet met een inhoud van 25 μl in de detector gemonteerd in plaats van de standaard 5 μl cuvet.

3.2.3 Kolom keuze en pompdruk

Een verdere verbetering van de selectiviteit werd bereikt door de anion- en kationkolom te vervangen door één CS5A scheidingskolom. Zowel an- als kationen kunnen met het kolomtype CS5A worden gescheiden. Deze selectieve kolom bezit uitwisselingsplaatsen, die bestaan uit 2 lagen doorlaatbare latex deeltjes die aan het oppervlak van het pakkingsmateriaal zijn gehecht. De eerste laag is volledig gesulfoneerd latex voor het uitwisselen van kationen. De tweede laag is geamineerd voor anionen uitwisselingchromatografie. De “cross-linked” structuur van het pakkingsmateriaal (55% cross-linked met microporeuze hydrofobische kern) maakt het kolommateriaal geschikt voor het gebruik van eluentia tussen pH 0 en pH 14 en voor gebruik van eluens met maximaal 50% oplosmiddel. De kation- en anionuitwisselingsplaatsen hebben een capaciteit van respectievelijk 30 en 14 micro equivalent per kolom. Door deze vervanging van de anion- en kationkolom door een één CS5A kolom is het kolomvolume van het systeem met 42 % verminderd.

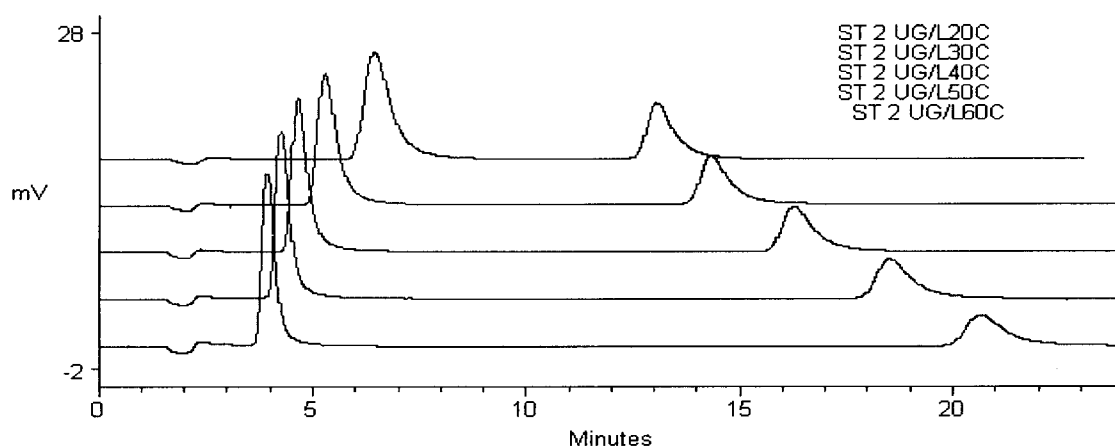
Om een verdere verhoging van de gevoeligheid te verkrijgen werd het volume van de monsterlus vergroot naar 6 ml. Om de beladingscapaciteit van de concentreringskolom te verhogen werd een tweede CG 5 kolom in serie met de eerste kolom geplaatst. Met het gebruik van de CS5A kolom werd de werkdruk hoger dan 2000 psi. Omdat de gebruikte APM II pompen tot maximaal 1900 psi inzetbaar zijn (hierboven slaat de pomp af) kon het systeem niet meer functioneren. Dit probleem kon, bij gebrek aan adequate pompen alleen worden verholpen door verhoging van de kolomtemperatuur, waardoor de werkdruk aanzienlijk af neemt. Bij 56°C kon zodoende weer een bruikbaar systeem worden verkregen met een werkdruk van 1700 psi. Onder deze condities moest het eluens aangepast worden, om een analyse met een goede selectiviteit te verkrijgen werden enkele testen verricht. Met een eluens samenstelling van 40 g K_2SO_4 , 0,8 g EDTA en 2,9 ml geconcentreerd HNO_3 met een pH van 2,3 konden werden analyses verricht.

Het 4-pomp systeem bleek ondanks deze aanpassing onregelmatig te functioneren. Bij elke kraanwisseling treed een drukverschil in het systeem op, waarna de pompen via een feedbackschakeling de druk opnieuw instellen. De hierdoor veroorzaakte drukverschillen introduceerden soms een pomputval en vaak pieken van diverse grootte in het ionchromatogram. Hierdoor was de reproduceerbaarheid van de methode (het systeem) onvoldoende. Dit werd ondervangen door het inzetten van moderne pompen, van het type GP40, waarbij zowel de druk als de flow constant kunnen worden gehouden. Met de aanschaf van GP40 pompen werd een betrouwbaarder analysesysteem verkregen en kon verder onderzoek worden verricht.

3.3 Prestatiekenmerken

3.3.1. Invloed temperatuur op chromatografische karakteristieken

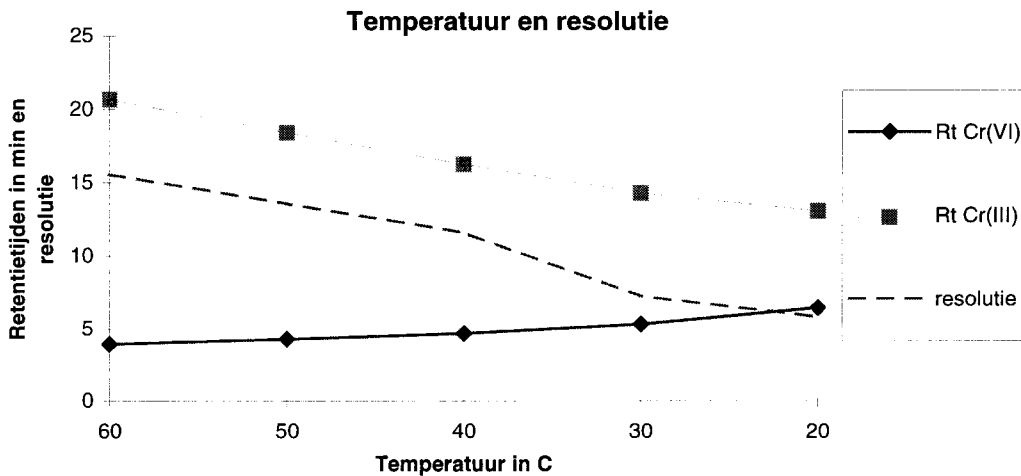
Bij het vaststellen van de prestatiekenmerken is uiterste zorg betracht om contaminaties te vermijden. Onder andere het meerdere malen spoelen van de kunststoffen monsterbuizen is verricht om minimale verontreinigingen in de monsterbuizen te verwijderen. Gedeïoniseerd water met een specifieke weerstand van 18,3 Mohm.cm kan ionogene contaminaties bevatten van 50 tot 100 ng/l [11]. Verder zijn in de leiding van het verdringingswater 2 extra kolommen opgenomen; een Dionex ATC-kolom en een kationkolom CG3. De invloed van de temperatuur op de retentietijden tussen de chroombepalingen is onderzocht. In figuur 6 zijn de ionchromatogrammen van standaardoplossingen van 2 µg/l Cr(VI) en 2 µg/l Cr(III) bij een kolomtemperatuur van 20, 30, 40, 50 en 60 °C opgenomen.



Figuur 6: Invloed van de temperatuur van de scheidingskolom op de retentietijden van een mengstandaardoplossing van 2 µg/l Cr(VI) en 2 µg/l Cr(III).

Bij hogere temperaturen worden de retentietijden van chroom(VI) langer en die van chroom(III) korter. Dit lijkt onlogisch, maar kan als volgt worden verklaard. Bij hogere temperaturen nemen de bewegingen van de ionen en de diffusiesnelheid toe, waardoor op meer actieve plaatsen uitwisselingen plaats kunnen vinden. Hierdoor neemt voor trivalent chroom(III) de capaciteit van de kolom toe, het driewaardige chroom wordt uitgewisseld op de kationlaag die het diepste in de ionenwisselaar ligt. Voor hexavalent chroom als anion (bovenste laag van de ionenwisselaar) wordt door de hogere ionmobiliteit deze afstand sneller afgelegd, waardoor de retentietijd korter wordt.

In figuur 7 zijn de berekende resoluties tussen chroom(VI) en chroom(III) bij de verschillende temperaturen opgenomen.



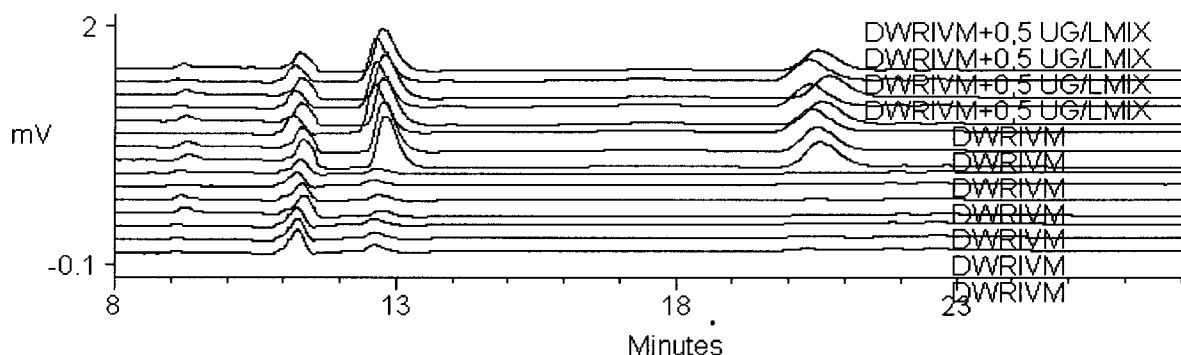
Figuur 7: Verband tussen kolomtemperatuur en resolutie tussen chroom(VI) en chroom(III).

In het onderzochte temperatuurbereik wordt de resolutie met een factor 3 verlaagd bij een temperatuur, die met een factor 3 afneemt. Bij de 20 °C bedraagt de resolutie echter nog altijd drie maal meer dan de ISO-norm.

Hoewel door het intensieve gebruik van de kolommen de componenten minder goed gescheiden werden, werd besloten de temperatuur toch te verlagen omdat mogelijk de afbraaksnelheid van de kolom (hydrolyse) bij een hogere temperatuur sneller optreedt. Voor het verdere onderzoek werd de kolomtemperatuur op 56 °C ingesteld. Bij deze iets lagere kolomtemperatuur is de resolutie tussen chroom(VI) en chroom (III) nog meer dan voldoende.

3.3.2 Herhaalbaarheid en juistheid

Opnieuw werd een RIVM (drink) watermonster geanalyseerd, de resultaten van de metingen zijn in onderstaande figuur opgenomen



Figuur 8: Opeenvolgende chroom(VI) en chroom(III) bepalingen in ruw drinkwater (RIVM) en in dit water met een additie van chroom(VI) en chroom(III).

Bij vergelijking van de resultaten van ionchromatogrammen van figuur 5 en figuur 8 is de analyseduur bekort en is de detectorrespons (in mV) sterk verlaagd. Dit laatste is mede veroorzaakt door veranderingen in de instellingen van de detector en het dataverwerkende programma (2). In de ionchromatogrammen zijn bij de retentietijden van 13 en 20.5 minuten de chroom(VI) en chroom(III) pieken waarneembaar. Het berekende gehalte van chroom(VI) en chroom(III) in dit monster is in tabel 2 gegeven. In verschillende matrices, een standaardoplossing, een ruw drinkwater-, een grondwater-, een regenwater- en een oppervlaktewatermonster zijn herhaalde analyses verricht. De resultaten van de bepalingen van chroom(VI) en chroom(III) zijn in de onderstaande tabel samengevat.

Tabel 2: Samenvatting van de resultaten van de bepalingen van chroom (VI) en chroom(III) in $\mu\text{g/l}$ in verschillende matrices.

<i>component</i>	<i>LIMSnr</i>	<i>n</i>	<i>Cr(VI)</i>			<i>Cr(III)</i>		
parameter			rsdRt	Conc	rsdCo	rsdRt	Conc	rsdCo
Dw RIVM	-	7	0,06	0,123	7,31	0,10	0,355	12,9
DwRIVM+add	-	7	0,67	0,928	6,14	0,07	2,450	6,33
Standaard 0,02 $\mu\text{g/l}$	-	8	0,00	0,115	1,42	0,03	0,021	8,27
Standaard 0,5 $\mu\text{g/l}$	-	7	0,00	0,527	14,7	0,06	0,568	13,2
Standaard 2,0 $\mu\text{g/l}$	-	7	0,00	2,002	0,94	4,47	2,061	0,14
Regenwater	63029	7	2,19	0,030	5,09	0,02	0,648	8,83
Oppervlakte water	66596	7	2,72	0,030	6,67	1,04	-	-
Ruw water	66518	7	0,78	2,164	2,84	0,70	0,089	6,29

Hierin is:

n : aantal meetwaarden.

Rt : de gemiddelde retentietijd in minuten.

rsdRt : de relatieve variatiecoëfficiënt van de retentietijd in %.

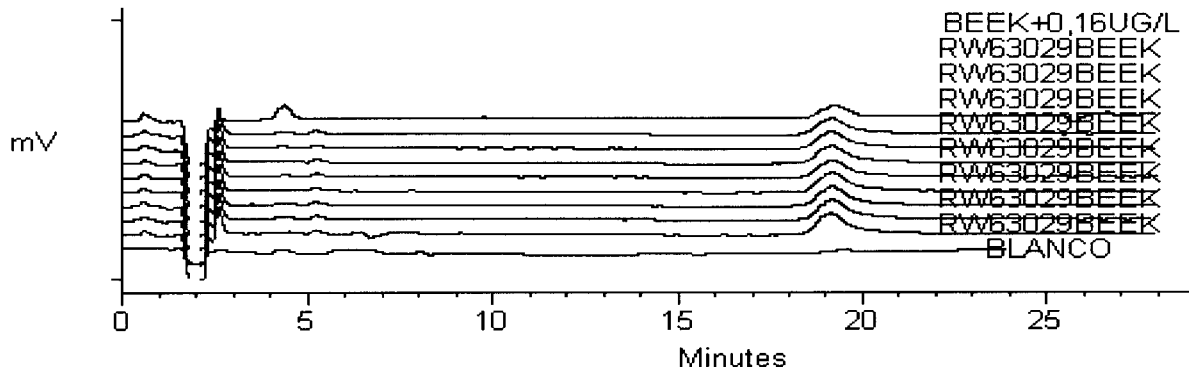
Conc : de gemiddelde concentratie in $\mu\text{g/l}$.

rsdCo : de relatieve variatiecoëfficiënt van de concentraties in $\mu\text{g/l}$ in %.

- : geen meetwaarden.

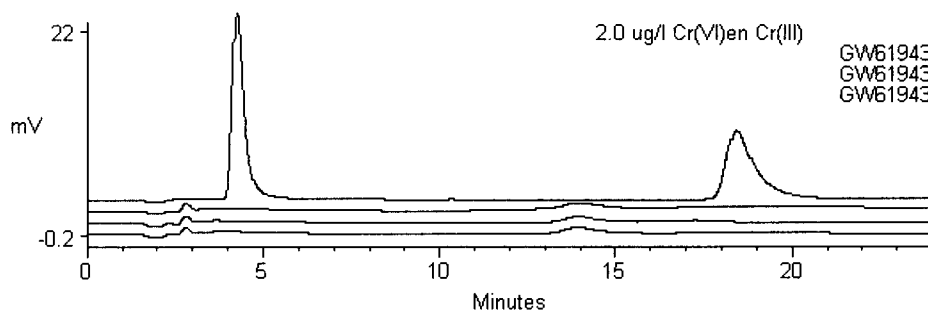
De relatieve variatiecoëfficiënten (rsd) van de retentietijden van de chroom(VI) monsters zijn kleiner dan 1%, uitgezonderd die van het regenwatermonster met 2,2 %. De rsd van de retentietijden en van de concentraties van chroom(III) zijn hoger. De rsd van de gehalten zijn voor Cr(VI) en Cr(III) vrijwel gelijk. Opvallend is de lagere rsd (1,4%) van de laagste Cr(VI) standaard en een hogere rsd (14,7%) bij de 0,5 $\mu\text{g/l}$ standaard. Op verschillende tijdstippen is de herhaalbaarheid van de methode variabel. Een mogelijk eorzaak hiervan is de veroudering van de kolommen.

De chromatogrammen van herhaalde regen-, grond-, oppervlakte-, ruw water en de standaardoplossing van 0,02 $\mu\text{g/l}$ zijn in de figuren 9 tot en met 13 gegeven.



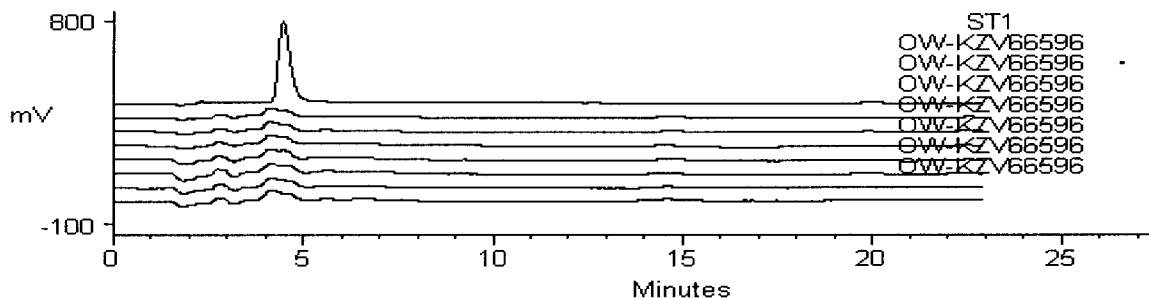
Figuur 9: Opeenvolgende ionchromatogrammen van chroom(VI) en chroom(III) bepalingen in een blanco, regenwatermonsters en in het regenwater met een additie van chroom (VI) en chroom(III).

Bij een retentietijd van 4,5 min is Cr(VI) en bij 19 min is Cr(III) waarneembaar. De toevoeging van Cr(VI) is in het bovenste ionchromatogram goed zichtbaar. Verder zijn pieken in de regenwatermonsters zichtbaar bij 2,8 minuten.



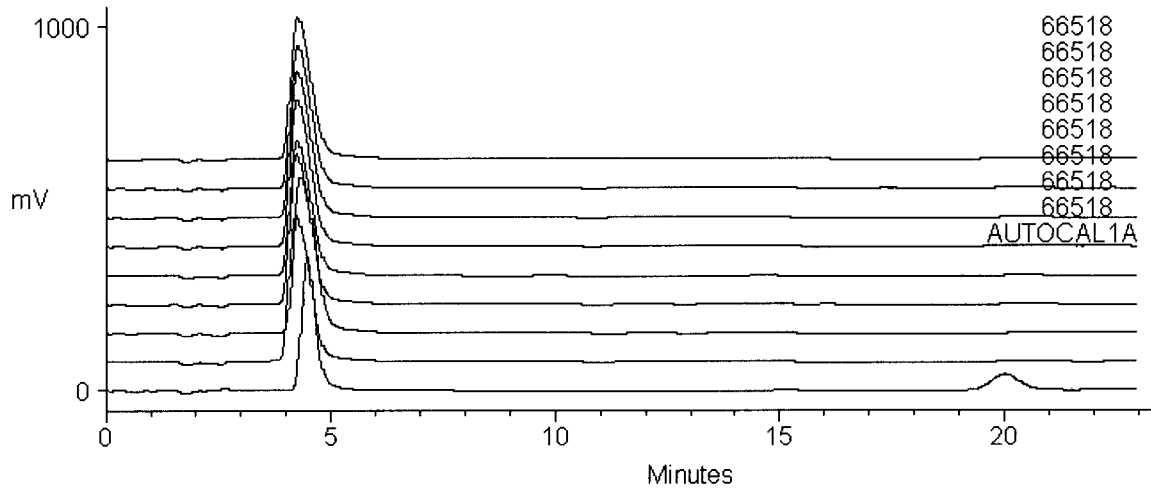
Figuur 10: Opeenvolgende analyses van chroom (VI) en chroom(III) bepalingen in grondwater en een standaardoplossing van chroom(VI) en chroom(III).

In figuur 10 zijn chroompieken in de ionchromatogrammen afwezig, wel is bij 2,8 min een kleine piek in de monsters waar te nemen. Bij een retentietijd van 14 minuten zijn ook brede pieken aanwezig; andere componenten worden dus eveneens aangetoond (3.3.6).



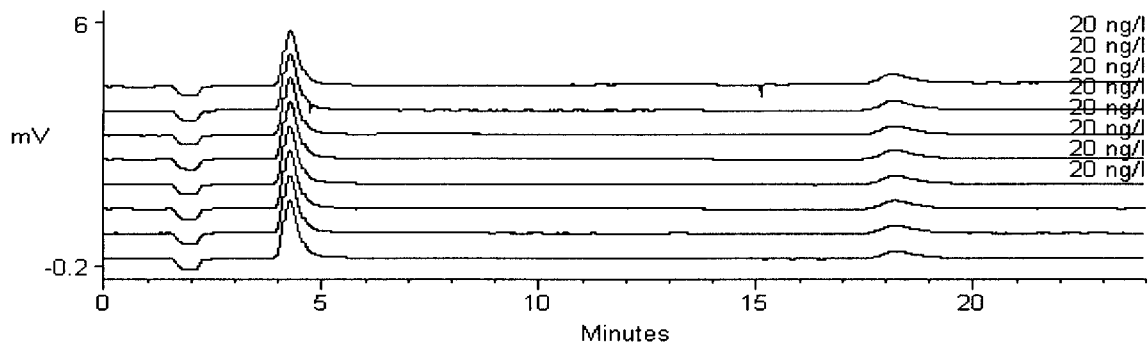
Figuur 11: Opeenvolgende ionchromatogrammen van chroom (VI) en chroom(III) bepalingen in oppervlaktewater en een standaardoplossing.

In de ionchromatogrammen van oppervlaktewatermonsters, gegeven in figuur 11, zijn lage pieken voor chroom(VI) waarneembaar, hoewel de breedte/hoogte verhouding van de piek niet overeenstemt met die in de standaardoplossing. Chroom(III) pieken zijn niet zichtbaar.



Figuur 12: Opeenvolgende ionchromatogrammen van chroom (VI) en chroom(III) bepalingen in ruw water en een standaardoplossing

In de ionchromatogrammen van de ruwe water monsters in figuur 12 is de chroom(VI) piek waarneembaar, hoewel in de monsters de piek breder is dan in de standaardoplossing. Een mogelijke oorzaak hiervan is een coëlutie met één of meerdere metalen. Een onderzoek naar interferentie van metalen op de chroombepalingen is in hoofdstuk 3.3.6 gegeven.



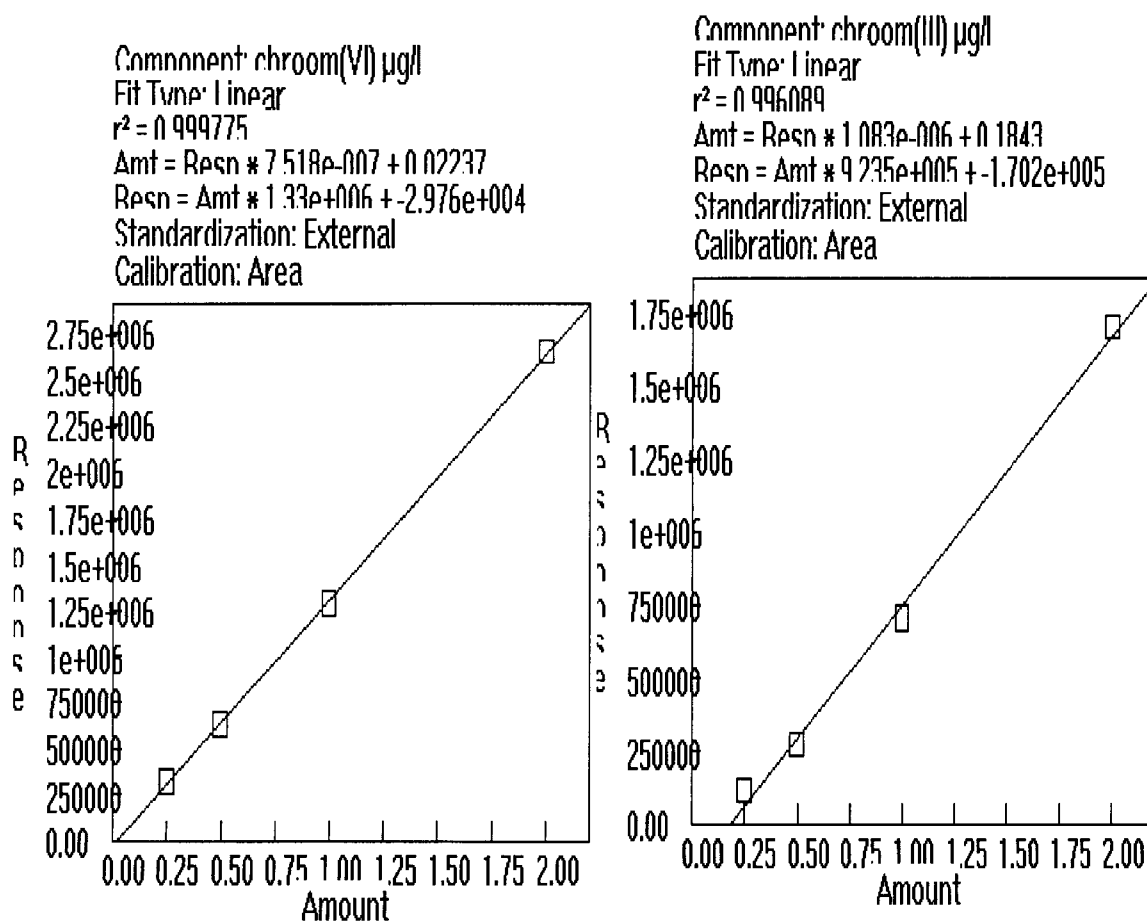
Figuur 13: Opeenvolgende ionchromatogrammen van chroom(VI) en chroom(III) bepalingen van een meng- en een standaardoplossing van 0,02 µg/l.

Opvallend is dat de chroom(VI) respons hoger is dan de chroom(III) respons (zie 3.3.3), berekend werd een gemiddelde concentratie van 0,1 µg/l. Op dit nivo zijn nog reproduceerbare metingen te verrichten, voor chroom(VI) is de rsd 1,4%.

3.3.3 Kalibratiecurven

Naarmate meer metingen met het systeem werden verricht, bleek de verhouding tussen de detectorrespons van gelijke concentraties chroom(VI) en Chroom(III) te veranderen. Was in het begin deze verhouding globaal 1:1, later werd deze steeds hoger. Met een lagere chroom(III) respons rees het vermoeden was dat chroom(III) op de kolom vertraagd werd. In de literatuur is door Beere beschreven en bevestigd door Gammelgaard [13 en 14] dat een deel van het chroom omgezet kan worden in verbindingen die niet op de kolom vertragen. Op grond van de ervaringen met dit onderzoek is dit aannemelijk. Op grond van de ervaring met dit onderzoek is dit aannemelijk. Een meer selectieve voorconcentreringsstap voor Cr(III) zou deze omzetting kunnen vaststellen.

Daar onregelmatig ook de respons voor chroom(VI) lager en hoger was, waren bij de analyses van monsters regelmatig kalibratiemetingen noodzakelijk. De operationele methode beschreven in de bijlage 2 voorziet hierin. De mengstandaardoplossingen van 0, 250, 500, 1000 en 2000 ng/l Cr(VI) en Cr(III) zijn hierna uitgezet tegen de respons.



Figuur 14 : kalibratiecurven van chroom(VI) en chroom(III).

De geplote curven van de kalibraties gaan niet door de oorsprong van de grafiek. Een mogelijke oorzaak hiervan kan zijn dat de lage chroomconcentraties in het verdringingswater worden afgevangen op de concentreringskolommen vervolgens worden geëluëerd en als concentraties worden vastgesteld.

3.3.4 Aantoonbaarheidsgrens

Uitgaande van de weergave van de ionchromatogrammen van figuur 13 en de resultaten gegeven in de tabel 2 van de standaard 20 ng/l Cr(VI) en Cr(III) is de waarde 20 ng/l goed aantoonbaar. De relatieve variatiecoëfficiënt (rsd) van zeven herhaalde metingen van standaardoplossingen bedraagt resp. 1,4% en 8,3 %. In een oppervlaktewatermonster en in een regenwatermonster zijn concentraties van 0,03 µg/l Cr(VI) aangetoond met een rsd-waarde van respectievelijk 5 en 6%. In het algemeen wordt eerst bij een rsd hoger dan 10 % de aantoonbaarheidsgrens vastgesteld. Een geaccepteerde maat voor de aantoonbaarheidsgrens is $3(Sd)^{0.5}$ van herhaalde concentratiemetingen in de buurt van de aantoonbaarheidsgrens [14]. Op deze wijze berekend bedraagt de aantoonbaarheidsgrens voor Cr(VI) en Cr(III) respectievelijk 0,02 µg/l en 0,09 µg/l. Op grond van het vorengaande voldoet het onderzoek dus ruimschoots aan de gestelde eis van een aantoonbaarheidsgrens voor Cr(VI) van 0,2 µg/l. De detectiegrenswaarde van Cr(VI) is in 6 ml monster bepaald op 20 ng/l. Dit komt overeen met 0,12 ng absoluut of 2,3 pmol Cr(VI). Voor Cr(III) is dit 10 pmol/l.

3.3.5 Terugvinding van Cr(III) en Cr(VI)-toevoegingen aan monsters

In enkele watermonsters werden direkt en na toevoeging van 0,25 en 0,5 µg/l Cr(III) en Cr(VI) bepalingen verricht. De resultaten hiervan zijn in onderstaande tabel samengevat. Cr(VI) kan o.a door organische verbindingen tot Cr(III) gereduceerd worden, daarom is de DOC [15] van de monsters gemeten. Het dissolved oxygen carbon (DOC) gehalte in deze monsters werd eveneens gemeten. Cr(VI) kan door vele verbindingen gereduceerd worden naar Cr(III), bij een lagere pH is de reactiesnelheid hoog.

Tabel 3: Samenvatting van enkele resultaten van het DOC gehalte in mmol/l en Cr(III) en Cr(VI) bepalingen in µg/l in monsters en na toevoegingen van Cr(III) en Cr(VI) aan monsters

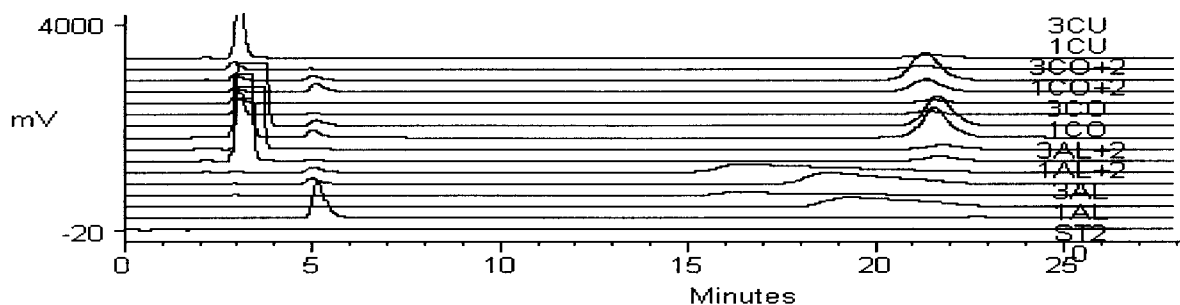
monster	mmol/l DOC	Cr(VI)	Cr(VI) na additie 0,5209 mmol/l	Cr(VI) recovery in %	Cr(III)	Cr(III) na additie 0,445 mmol/l	Cr(III) recovery in %
66936	0,093	0,574	1,033	88,4	0,087	0,091	0,9
66399	0,036	0,783	1,401	111,8	0,418	0,478	13,5
m6402	0,026	1,466	2,037	103,1	0,153	0,335	46,9
66413	0,027	0,466	1,062	120,4	0,034	0,181	33,0
66416	0,018	1,025	1,894	133,5	0,069	0,573	113,3
			na additie van 0,25 mmol/l			na additie van 0,25 mmol/l	
66401	0,037	0,194	0,446	100,6	0,888	1,168	112,0
66407	0,018	1,251	1,55	104,0	0,147	0,308	64,4

Daar de resultaten van de terugvinding (recoveries) voor Cr(VI) tussen 90 en 130% grote verschillen in DOCgehalten vertonen, lijkt het DOC gehalte niet van invloed op de recovery van Cr(VI).

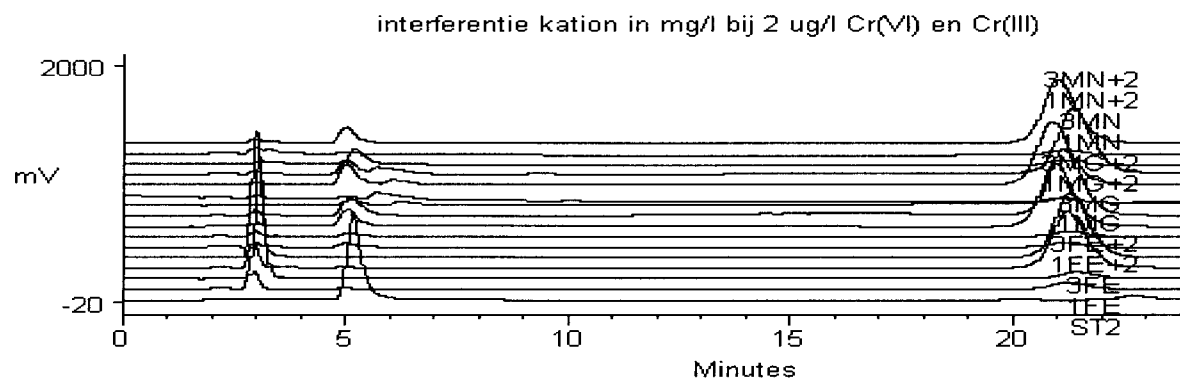
De berekende Cr(III) recoveries zijn variabel. Daar de monsters zonder voorbehandeling werden gemeten konden vast deeltjes in de kolom achterblijven. Door de grote hoeveelheid geïnjecteerd monster en de vele monsterinjecties kan een grote hoeveelheid in de kolom zijn achtergebleven. De vervuiling en veroudering van de kolommen trad (mogelijk hierdoor) snel op. Het vast stellen van het terugvindpercentage van Cr(VI) in de tijd (houdbaarheid van het monster) is daarom moeilijk gebleken. Ook kunnen deeltjes in oplossing de oorzaak zijn van omzettingen[16].

3.3.6 Interferenties

Auteurs [8] melden dat de interferentie van 10 mg/l Cu, Ni, Mn, Co, Al en Fe op 0,1 mg/l Cr(VI) en Cr(III) minimaal is. Testen met 4 X hogere metaalconcentraties zouden het detectorsignaal onderdrukken. Daar in figuur 9 en 10 naast chroom meerdere pieken in de ionchromatogrammen zichtbaar zijn is de interferentie van een aantal metaalionen toch nader onderzocht.



Figuur 15: Ionchromatogrammen van 0 en 2 $\mu\text{g/l}$ chroom(VI) en chroom(III) zowel zonder als met toevoeging van de aluminium-, kobalt-, koper- en ijzerionen (zie tekst).



Figuur 16: Ionchromatogrammen van 0 en 2 $\mu\text{g/l}$ chroom(VI) en chroom(III) zowel zonder als met toevoeging van ijzer-, magnesium-, mangaanionen (zie tekst).

In figuur 14 is het onderste ionchromatogram het resultaat van de standaard $0 \mu\text{g/l}$ en het hierboven gegeven ionchromatogram het resultaat van $2,0 \mu\text{g/l Cr(III)}$ en $2,0 \mu\text{g/l Cr(VI)}$. Voor figuur 15 is het onderste ionchromatogram eveneens $2,0 \mu\text{g/l Cr(III)}$ en $2,0 \mu\text{g/l Cr(VI)}$. In de andere ionchromatogrammen van deze figuren zijn de resultaten van de kationinterferenties gegeven. De retentietijd van Cr(VI) is 5,3 min van Cr(III) 22,8 min. De metalen opgelost in verdund salpeterzuur en verdund tot met maximale concentratie van $2 \mu\text{g/l}$ salpeterzuur. De invloed van de toevoeging van 1,0 en 3,0 mg/l metaal op 0 en $2 \mu\text{g/l Cr(VI)}$ en Cr(III) is getoetst. Achtereenvolgens werden aluminium, cobalt, koper, ijzer, magnesium, mangaan en nikkel werden metingen verricht. De storing van deze metaalionen op de chroom(VI) bepaling is nihil. Opmerkelijk is dat cobalt een veel hogere respons werd verkregen dan voor chroom(VI) en chroom(III), ijzer(II) geeft een circa 400X verlaagde respons, beide elueren ruim voor de chroom(VI) piek. Cobalt werd met een chemoluminescentiemethode [18] 300X gevoeliger dan chroom gemeten, dit element is dus gelijktijdig met een zeer hoge gevoeligheid met beide chroomionen te bepalen vlak voor de retentietijd van Chroom(III), in figuur 15 voor $2 \mu\text{g/l}$ op 22,7 min, zijn echter hogere pieken dan die van $2 \mu\text{g/l Cr(III)}$ bij een groot aantal ionen waar te nemen. Deze elueren grotendeels tussen 21,6 en 21,9 minuten, waarbij de toevoeging van Cr(III) samenvalt. Met deze hoge concentraties metalen is de selectiviteit voor Cr(III) gering. Opvallend is dat driewaardig aluminium een kortere retentie bezit dan de tweewaardige kationen cobalt, koperen magnesium en chroom. Ook voor driewaardig ijzer geldt dit. De selectiviteit van de kolom voor Cr(III) blijkt te gering ten opzichte van deze matrices. Voor een Cr(III) bepaling naast de Cr(VI) bepaling zijn relatief schone monsters noodzakelijk. Mogelijk levert het zeer frequent spoelen van de kolommen ook een oplossing.

Dankbetuiging

Dank is verschuldigd aan Dhr. Melis de Graaf voor het assisteren bij het verrichten van een groot aantal chroomanalyses in diverse typen water

4. DISCUSSIE

Cr(III) is een noodzakelijk bestanddeel in de menselijke voedselketen en bezit een lage toxiciteit. Cr(VI) is echter een sterke oxidator en daarom schadelijk in biologische systemen, daarom is de normering ervan in het milieu gereguleerd. Ondanks deze verschillen in toxiciteit van chroomverbindingen worden chroomgehalten vaak als totaal chroom bepaald. Ionwisselaarkolommen worden reeds enige jaren toegepast voor het onderzoek van chroom in verschillende verschijningsvormen (speciatie van chroom) in waterige milieus. Bij deze toepassingen was voor de detectie van lage chroomconcentraties ($\mu\text{g/l}$) in vrijwel alle gevallen verrijking van van het kolomeffluent noodzakelijk, hierdoor zijn bij deze analysemethoden veelal manuele activiteiten voor de verrijkingen met diverse chemische oplossingen noodzakelijk (11 ref 3.1). Deze activiteiten kunnen leiden tot artefacten en niet gewenste omzettingen van chroomverbindingen, waardoor de verhoudingen tussen de gehalten van drie- en zeswaardig chroom in monsters verandert. De in dit rapport beschreven ontwikkelde methode kan zowel het gehalte van het drie- als het zeswaardig chroom in zeer lage concentraties in monsters geheel geautomatiseerd met één enkele analyse vaststellen. Ook bij de monsternamen kan chroom(VI) gereduceerd worden tot chroom(III), de omzetting van chroom(III) naar chroom(VI) is traag. Cr(VI) kan door vele te oxideren verbindingen gereduceerd worden naar Cr(III). O.a organische verbindingen en vaste deeltjes in de oplossing kunnen hiervan de oorzaak zijn vooral in monsters met een $\text{pH} < 7$. Veranderingen na de bemonstering en tijdens de opslag van het monster zijn doorgaans niet gewenst. Bij de bepaling van Cr(III)- en het Cr(VI)- gehalte in water op een niveau van ng/l is het niet alleen van belang om over een gevoelige detectietechniek te beschikken maar zijn ook de nodige voorzorgsmaatregelen genomen om op dit niveau veelvuldig voorkomende contaminaties tot een acceptabel niveau te reduceren en constant te houden. Zo zijn monsterbuizen steeds zorgvuldig met water gereinigd en eluens en reagensflessen apart gehouden van de reguliere analysevoorraad. Om in het lage meetnivo beneden $1 \mu\text{g/l}$ metingen te verrichten is uiterste zorg betracht om contaminaties te vermijden. Zelfs gedeïoniseerd water met een specifieke weerstand van $18,3 \text{ Mohm/cm}$ (o.a het gebruikte Milli Q) kan ionogene contaminaties bevatten van 50 tot 100 ng/l . In Milli-Q water bewaard nieuwe kunststoffen flessen bleek een brede storende piek voor Cr(III) in het chromatogram aanwezig. Deze component wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de weekmaker die in zeer zuiver water wordt gemobiliseerd uit de kunststof fleswand. Voor het onderzoek zijn alle flessen extra gereinigd met water. Na deze behandeling was de storende piek vrijwel verdwenen.

Met een recent ontwikkelde detector zullen ongetwijfeld nog lagere aantoonbaarheidsgrenzen kunnen worden gemeten. De aanschaf van een electrospray massaspectrometer [19] voor de bevestiging van de detectie van chroom is in dit verband een aanrader. Deze compacte HPLC-detector levert meer specifieke informatie gekoppeld aan hoge gevoeligheid en zal de methode betrouwbaarder maken door de bevestiging van de aanwezigheid van de component. Met deze bevestiging van de detectie van chroom via een gekoppelde electrospray massaspectrometer zal de ontwikkelde methode bovendien meerdere componenten simultaan kunnen vaststellen.

De in dit rapport beschreven methode voor de gelijktijdige valentie-specifieke analyse van Cr(III) en Cr(VI) in het picomol/l bereik kan tevens zeer geschikt zijn om de omzettingsgraad

vast te kunnen stellen van diverse processen onder verschillende omstandigheden. Bij standaardoplossingen in regenwater zijn zeer goede resultaten verkregen. Ook voor de specifieke Cr(VI) analyse in luchtmonsters is ionchromatografie een techniek, die voor goede resultaten zorgt, wat recent in de literatuur is beschreven [20]. Met deze analysemethode kunnen in een waterige matrix gehalten tot 20 ng/l worden vastgesteld. In een luchtmonster van 25 ml absorptievloeistof kan 500 pg Cr(VI) (8 picomol) aangetoond worden.

De Cr(III) selectiviteit van de kolom blijkt gering ten opzichte van een matrix met diverse hoge($\mu\text{g/l}$) metaalconcentraties. De concentrering van sporen chroom op een scheidingskolom tesamen met een grote variatie in bestanddelen van monsters van diverse herkomst kan echter leiden tot onbekende omzettingen. Bij aanwezigheid van hoge metaal concentraties in monsters is de betrouwbaarheid van de Cr(III) bepaling onvoldoende.

5. CONCLUSIES

De ontwikkeling van in dit rapport beschreven ionchromatografische methode heeft geleid tot een analysesysteem om betrouwbare, gevoelige en gelijktijdig bepalingen van chroom (III) en chroom(VI) in diverse typen water te kunnen bepalen. De ontwikkelde geautomatiseerde methode kan zowel het gehalte van het drie- als het zeswaardig chroom in het monster met één enkele analyse in minder dan 30 minuten vaststellen. De doelmatige methode voor de valentie specifieke analyse van sporen chroom in waterige monsters bezit verder de volgende prestatiekenmerken:

- een resolutie tussen chroom(III) en chroom(VI) hoger dan 10.
- de herhaalbaarheid voor een met 0,5 µg/l chroom geaddieerd drinkwatermonster bedraagt voor chroom(III) en chroom(VI) respectievelijk 6,1 en 6,3%.
- terugvindpercentages voor chroom(VI) in drink- en grondwatermonsters variëren tussen 90 – 130%.
- de herhaalbaarheid voor een standaardoplossing van 20 nmol/l chroom(III) en chroom(VI) bedraagt respectievelijk 1,4 en 8,3%.
- aantoonbaarheidsgrenzen voor chroom(III) en chroom(VI) bedragen respectievelijk 20 ng/l en 90 ng/l.

Door de “in-line” voorconcentrerings van het monster zijn in dit rapport aantoonbaarheidsgrenzen voor chroom(VI) en chroom(III) vastgesteld die tenminste een factor 10 lager zijn dan in de literatuur gevonden waarden voor deze methodiek.

In enkele aangeboden monsters afkomstig van diverse bemonsteringsplaatsen konden geen concentraties boven deze aantoonbaarheidsgrens van chroom(III) en chroom(VI) worden vastgesteld. De invloed van de matrix van de aangeboden monsters en de veroudering van de kolommen op de bepalingsgrenzen van chroom(III) en chroom(VI) is dermate groot dat deze grenzen sterk verhoogd worden.

Naast de analyse van chroomverbindingen zijn bepalingen van meerdere metalen mogelijk. Hoge metaalconcentraties kunnen de chroom(III) bepaling storen. Voor het bepalen van chroom(III) naast chroom(VI) zijn relatief schone monsters noodzakelijk.

Met de ontwikkelde ionchromatografische methode is een adequaat instrument beschikbaar gekomen voor onderzoek van de speciatie van chroom in waterige milieus in het picomol bereik.

Ionchromatografie is hiermee een veelzijdige analytische techniek met een hoge gevoeligheid.

REFERENTIES

1. Vos, G.,
Determination of dissolved hexavalent chromium in river water sea water and waste water,
Fres. Z. Anal. Chem., 320, (1985), 556-561.
2. William, T., P. Jones en L. Ebdon,
Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) at ultratrace levels using ionchromatography with chemolumenescence detection,
J. of Chromatography, 482,(1989), 361-366.
3. NN,
NEN en ISO: 103043
(1995).
4. Arrar, E.J. and J.D. Pfaff,
Determination of dissolved hexavalent chromium in industrial wastewater effluents by ion chromatography and post-column derivatization with diphenylcarbazide,
Jornal of Chrom., 546, (1991), 335-340.
5. NN,
Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water groundwater and industrial waste water effluents by ionchromatography,
Dionex Aplication note 80, LPN 034685 10 M, 5/92.
6. Pobazy, E., E Wojasinska en M Trojanowicz,
Ion chromatographic speciation of chromium with diphenylcarbazide-based spectrometric detection,
J. of Chromatography A, 736, (1996), 141-150.
7. Gammelgaard, B., O. Joens en B. Nielsen,
Simultaneous determination of Chromium(III) and chromium(VI) in aqueous solutions by ionchromatography and chemiluminescence detection,
Analyst 117, (1992), 637.
8. Beere, H.G., P. Jones,
Investigation of chroom(III) and chroom(VI) speciation in water by ionchromatography with chemiluminescence detection,
Analytica Chim. Acta, 293, (1994), 237- 243.

- 9 Neele, J. en R.F.M.J. Cleven
Een ionchromatografische methode voor de bepalingen van trichloorazijnzuur en tribroomazijnzuur in drink- en oppervlakte water,
LAC notitie 26, september 1996; 96/LAC/734310/TCA-TBA/00,
- 10 Neele, J. en R.F.M.J. Cleven,
Een ionchromatografische methode voor de analyse van bromaat in drink- en oppervlakte water in het nanomol bereik,
RIVM rapportnummer 734301009, december 1995.
- 11 Whitehead, P.,
Ultrapure-water for ion chromatography,
Journal of Chromatography A, 770, (1997) 115-118.
- 12 Escobar, R., Q. Lin and A. Guiraum,
Determination of trivalent and hexavalent chromium in waste water by flow injection chemiluminescence analysis,
Intern. J. Envir. Analyt. Chem. 61, (1995) 169-175.
- 13 Gammelgaard, B. Yi-- ping Liao, øle Jøns,
Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence detection,
Anal. Chim. Acta 154(1997) 107-113.
- 14 Powell, M.J. , R.W. Bell, D.Sturgis and S. Menichetti,
The determination of hexavalent chromium in air samples by ion chromatography,
Proceedings of the second Biennial International Conference on chemical measurement and monitoring of the environment,
Enviroanalysis, Editors R.Clement and B. Burk; Ottawa, May 1998.
- 15 SOP LAC M049/04,
RIVM dd. 97-05-29.
- 16 Beere, H.G., P. Jones,
Investigation of chromium(III) and chromium(VI) speciation in water by ion chromatography with chemiluminescence detection,
Analytica Chim. Acta, 293, (1994), 237- 243.
- 17 Jones, P. T. Williams and L. Ebdon,
Development of a novel multi- element detection system for trace Determination based on chemiluminescence after separation by ion chromatography,
Analytica Chim. Acta 237, (1990) 291-298.

- 18 Cleven, R.F.M.J. and J.L.M. de Boer,
Characterization of the Cr(VI)/Cr(III) ratio in aerosols
Environmental Particles; Lewis Publishers(1992),
ISBN:0-8731-589-6, Chapter 4.
- 19 Navigator Benchtop MS-detector for LC,
Finnigan, a subsidiary of ThermoQuest Corporation,
Uitgave CS 94-568/3-96.
- 20 Powell, M.J., R.W. Bell, D. Sturgis and S. Menichetti,
The determination of hexavalent chromium in air samples by ion chromatography
Proceedings of the second Biennial International Conference on hemical measurement
and monitoring of the environment,
Enviroanalysis, Editors R. Clement and B. Burk; Ottawa, May 1998.

Bijlage 1: VERZENDLIJST

- 1 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2 Dr. G. de Mik
- 3 Ir. H.J. van de Wiel
- 4 Dr. R.W. Stephany
- 5 Dr. P. van Zoonen
- 6 Dr. Ir. A.P.J.M. de Jong
- 7 Dr. J.L.M. de Boer
- 8 Dr. Ir. M.A.G.T. van den Hoop
- 9 Drs. S.E.J. Buykx
- 10 Dr. R. Ritsema
- 11 Ir. J.F.M. Versteegh
- 12 Dr. J.A. Hoekstra
- 13 Dr. Ir. D. van Lith
- 14 Ir A.H.M. Bresser
- 15 Ir. J.J.G. Kliet
- 16 Ir. N. Jonker
- 17 Ir. R. van den Berg
- 18 Dr. H.P.J. Eijsackers
- 19 Dr Th G. Aalbers
- 20 Drs. E. Buijsman
- 21 Dr. A. van der Meulen
- 22 Dr. M.G. Mennen
- 23 Dr. R.C.G.M. Smetsers
- 24 J.J. van Staden
- 25 M.E. Boshuis-Hilverdink
- 26 Ing. L. Fokkert
- 27 M. de Graaf
- 28 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 29 Bureau Rapportenregistratie
- 30 Bibliotheek RIVM
- 31-56 Bureau Rapportenbeheer
- 57 Depot Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 58-64 Reserve exemplaren LAC

Bijlage 2: Ionchromatografische bepaling van chroom(VI) en chroom (III)

1 INLEIDING

1.1 Doel en toepassingsgebied

Dit handleiding beschrijft een automatische ionchromatografische methode voor de bepaling van chroom(III) en chroom(VI) in water en waterige oplossingen met behulp van systeem 3.

Bij dit, door een DIONEX AI-450 softwarepakket gestuurde, systeem wordt onder andere gebruik gemaakt van monstertransport door een Gilson sampler, scheiding via een Dionex CS5A kolom en detectie met behulp van een chemiluminescentie detector.

De aantoonbaarheidsgrens, bepaald met chemiluminescentie detectie, bedraagt voor chroom(VI) en chroom(III) respectievelijk 0,3 en 1,2 nmol/l (0,02 µg/l en 0,09 µg/l). Het bovenste meetbereik voor het onverdunde monster is voor chroom(III) en chroom(VI) op 2 µg/l gesteld. De precisie voor een standaard met 1,0 µg/l chroom(III) en chroom(VI) is beter dan 3%.

1.2 Principe

1.2.1 Meetmethode

Ionen van een monster kunnen worden gescheiden door het monster op te nemen in een loopvloeistofstroom en deze te leiden door een kolom met ionenwisselaar. Het principe van de ionchromatografie berust op het verschil in de affiniteit van de te scheiden ionen tot de uitwisselingsplaatsen van de ionenwisselaar.

De te bepalen ionen, Cr(III) en Cr(VI), worden met voorconcentrerend van circa 6 ml monster via twee CG5A guardkolommen met een CS5A kolom gescheiden waarna deze ionen met een na-kolom reactie, gebaseerd op de katalytische oxidatie van luminol, zichtbaar worden gemaakt en met chemiluminescentie detectie worden gemeten. Met behulp van standaarden vindt identificatie van de componenten in de monsters plaats. De kalibratielijnen worden via point-to-point kalibratie bepaald. Voor berekening van de ionenconcentraties worden de piekoppervlakten van de chemiluminescentie detectie gebruikt.

1.2. Systemen

Het dataverwerkend programma registreert en verwerkt het detectorsignaal. Na visuele controle door de analist voor de kwaliteits-controles moeten de goedgekeurde analysesresultaten naar een LIMS-bestand worden overgebracht.

2 CHEMICALIËN

In plaats van de hieronder vermelde grondstoffen kunnen ook grondstoffen van een ander fabrikaat met vergelijkbare kwaliteit worden gebruikt.

Na diverse experimenten werd de eluenssamenstelling als volgt samengesteld:

Het eluens bevat per liter 0,10 mol (17,4 g) kaliumsulfaat p.a. Merck no.: 105153 , 0,001 Mol/l (0,374 g) Na₂EDTA en 2,8 ml geconcentreerd HNO₃ de pH van deze oplossing bedraagt 2,45

Het reducerend reagens bevat 0,015 mol/l (3,8 g) natriumsulfiet, Na₂SO₃.7H₂O, Prolabo no.: 28128294

Het chemiluminescense reagens: 3,4 E-4 mol/l Luminol; 5- amino-2,3- di hydro-1,4 - phthalazinedione, Fluka Nr 09253 in 0,10 mol/l natriumtetraboraat, Na₂B₄O₇, Merck, supra puur , 100765 en 2 ml 30% waterstofperoxide, H₂O₂ , supra puur, Merck no.: 107298 verder 12,5 ml geconcentreerd natriumhydroxide, NaOH, supra puur, Merck no.: 106309.

De chroom standaardoplossingen werden vervaardigd uit :

- Chroom(VI) standaard in 2% salpeterzuur, 1,0 µg/ml, Perkin Elmer N930-0112, lotno PO12A.

- Chroom(III) standaard in 5% zoutzuur, 10 µg/ml, VGH LAB, TCRH-500, lotno 64 Voor de kalibratie van het analysesysteem en het opstellen van de kalibratielijn zijn kalibratiestandaarden gebruikt .

Deze kalibratiestandaarden bevatten 0,10 - 2 µg/l Cr(VI) en Cr(III) .

2.1 Grondstoffen

Grondstoffen	Kwaliteit, fabrikant, chemicalie-nummer, etc.
2.1.1 Di natriumtetraboraat, Na ₂ B ₄ O ₇ , M=105,99	s.p., Merck, art.nr. 6395, chem. nr. 124.
2.1.2 Kaliumsulfaat, K ₂ SO ₄ M=174,27	p.a., Merck, art.nr. 105153, chem. nr 446.
2.1.3 Salpeterzuur, HNO ₃ , 60% rho = 1,40 kg/l	gec. s.p. Merck, art.nr. 100441.
2.1.4 3-aminoftaalhydrazide (luminol) M=177,16	Fluka ,art.nr. 09253, chem.nr. 400.
2.1.5 Na ₂ EDTA. 2H ₂ O, titriplex (III) M=374,24	p.a., Merck, art.nr. 8418, chem. nr. 165.
2.1.6 Natriumsulfiet Na ₂ SO ₃ .7H ₂ O M= 252,06	Prolabo no: 28128294.
2.1.7 Natronloog NaOH M=40,0 10,0 mol/l	s.p, Merck art.nr.105589, chem. Nr. 246.

- 2.1.8 Water Milli-Q kwaliteit [1].
- 2.1.9 Chroom(VI) standaard in 2% salpeterzuur, 1,0 g/ml , Perkin Elmer N930-0112, lotno PO.12A
- 2.1.10 Chroom(III) standaard in 5% zoutzuur, 10 g/ml, VGH LAB, TCRH-500, lotno 64.
- 2.1.11 Kaliumchromaat
 K_2CrO_4 , M=194,21 p.a. Merck art.nr 4952, chem. nr.452.
- 2.1.12 Chroomnitraat
 $Cr(NO_3)_3$ M=400,15 p.a. art.nr Merck 2481, chem. nr 246.
- 2.1.13 Waterstofperoxide (30%)
 H_2O_2 M=34,01 p.a. art.nr Merck 72948, chem. nr 785.

2.2 Oplossingen

Waar verder in dit handleiding "water" genoemd wordt, is water van Milli-Q kwaliteit (2.1.5) bedoeld.

Opmerking 1:

Behandel de eind oplossingen van 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 en 2.2.7 in het ultrasoon bad gedurende t.m. 10 minuten

Opmerking 2:

Grotere of kleinere hoeveelheden van onderstaande oplossingen kunnen worden aangemaakt mits de eindconcentraties van de componenten gelijkblijven

- 2.2.1 2,0 liter Eluens:
34,6 g K_2SO_4 ,
0,74 g Na_2EDTA ,
- Weeg en los op 34,6 g K_2SO_4 (2.1.2) en breng 0,74 g $Na_2EDTA \cdot 2H_2O$, titriplex (III) (2.15) over in een 2,00 l maatkolf vul voor driekwart met 2,2 ml gec. HNO_3 water en voeg voorzichtig 2,8 ml gec. HNO_3 (2.1.3) toe.
-Vul aan met water, sluit af en meng.
-Plaats de oplossing gedurende 0,5 uur in het ultrasoonbad .
Houdbaarheid: 4 dagen.
Bewaarcondities: omgevingstemperatuur.
- 2.2.2 1,0 liter Sulfietoplossing
3,9 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$
- Weeg 3,9 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (2.1.6) en los op in een 1000 ml 0,015 Mol/l (3,9 g/l)maatkolf.
Houdbaarheid 4 dagen.
Bewaarconditie:omgevingstemperatuur.
- 2.2.3 2 liter Luminol reagens
22,0 g $Na_2B_4O_7$
25 ml 10 mmol/l NaOH
0,30 g luminol
4 ml H_2O_2
- Vul een maatkolf van 2,0 liter voor driekwart deel met water, breng een magneetstaaf in de en plaats de kolfop een ingeschakelde roermotor. Weeg 22,0 g di natriumtetraboraat (2.1.1) en 0,30 g luminol en breng deze stoffen over in de maatkolf. Pipetteer voorzichtig 25,0 ml geconcentreerde natronloog (2.1.7) in de maatkolf en pipetteer vervolgens 4 ml 30% H_2O_2 (2.1.13) in de kolf,vul aan met water, sluit af en meng.
-Plaats de kolf met inhoud gedurende 0,1 uur in het ultrasoonbad voor de ingebruikname van de oplossing.
-De oplossing moet volledig transparant zijn, zo niet ga door met ultra soneren van de kolf met inhoud.
Houdbaarheid: 20 uur.
Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

- 2.2.4 Standaardoplossing,
10,0 µg/l chroom(VI)
- Brenge de inhoud van een tot de merkstreep met water gevulde maatkolf van 250 ml zorgvuldig over in een kunststof fles, pipetteer hieruit 2,5 ml water.
-Pipetteer vervolgens 2,50 ml uit de chroomstandaard 1,0 mg/ml Cr(VI) (2.1.9) in deze kunststof fles. Sluit af en meng.
Bewaarcondities: plastic fles, omgevingstemperatuur.
Houdbaarheid: 3 maanden.
- 2.2.5 Standaardoplossing,
10,0 µg/l chroom (III)
- Brenge de inhoud van een tot de merkstreep met water gevulde maatkolf van 250 ml zorgvuldig over in een kunststof fles, pipetteer hieruit 0,25 ml water.
-Pipetteer vervolgens 0,25 ml uit de chroomstandaard 10,0 mg/ml (2.1.10) in deze kunststof fles. Sluit af en meng.
Bewaarcondities: plastic fles, bij omgevingstemperatuur
Houdbaarheid: 3 maanden.
- 2.2.6 Voorraadoplossing,
ca. 100 µg/l chroom(VI)
- Weeg ca. 769,5 mg kaliumchromaat (2.1.11) en brenge nauwkeurig over in een maatkolf van 100 ml.
- Vul met water aan tot de merkstreep, sluit af en meng. Codeer de fles met 0,1 mg/l Cr(VI).
Brenge de oplossing over in een kunststof fles.
Deze voorraadoplossing bevat ca 100 µg/ml Cr(VI).
Houdbaarheid: 20 dagen.
Bewaarcondities: omgevingstemperatuur.
- 2.2.7 Voorraadoplossing,
ca. 100 µg/l chroom(III)
- Weeg ca. 373,5 mg chroomnitraat (2.1.12) en brenge ca. 100 µg/l chroom(III) nauwkeurig over een maatkolf van 100 ml.
- Vul met water aan tot de merkstreep, sluit af en meng. Codeer de fles met 0,1 mg/l Cr(III).
Brenge de oplossing over in een kunststof fles.
Deze voorraadoplossing bevat ca 100 µg/ml Cr(III).
Houdbaarheid: 20 dagen.
Bewaarcondities: omgevingstemperatuur.

2.2.8 Samengestelde standaarden

Vul vervolgens vijf kunststoffen flessen van 250 ml met 250 ml water.
Codeer de flessen met L2, L3, L4, L5 en st L4
Pipetteer eerst **uit** deze flessen de volumina die in onderstaande tabel zijn gegeven.

code	concentratie chroom(III)	concentratie chroom(VI)	concentratie chroom(III)+chroom(VI)	pipet volume	fles volume
	ug/l	ug/l	ug/l	in ml	in ml
L2	0,25	0,25	0,50	0,125	500
L3	0,50	0,50	1,00	0,250	500
L4	1,00	1,00	2,00	0,500	500
L5	2,00	2,00	4,00	1,000	500
stL4	1,00	1,00	2,00	0,25	250

Pipetteer vervolgens de standaardoplossing 10,0 ug/l chroom(VI) (2.2.4) en 10,0 ug/l chroom(III) (2.2.5) volgens de bovenstaande tabel in de kunststoffen flessen, sluit af en meng.
Merk de flessen met deze concentraties.
Houdbaarheid: 5 dagen.
Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

2.2.9 Controlestandaard (CS CRmix)

-Vul een maatkolf van 100 ml tot de merkstreep met ca. 1,0 µg/l Cr(VI), water en vul hiermee een CS met CRmixen ca 1,0 µg/l Cr(III) gecodeerde kunststoffen flessen van 100 ml.
-Pipetteer **hieruit** 1,5 ml en pipetteer vervolgens 1,5 ml (wordt nog berekend) oplossing 2.2.5 en 2.2.6 in deze kunststoffen fles.
-Sluit af en meng.
-Noteer de normalisatiefactoren F Cr(VI) en F Cr(III) op de fles.
Houdbaarheid: 14 dagen.
Bewaarcondities: omgevingstemperatuur.

2.2.10 Water, concentrering monster

Milli Q water. Houdbaarheid: 3 dagen.
Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

2.2.11 Spoelwater (sampler)

Milli Q water.
Houdbaarheid: 9 dagen.
Bewaarconditie: omgevingstemperatuur.

3 APPARATUUR EN HULPMIDDELEN

3.1 Ionchromatograaf (systeem 3) bestaande uit:

- Analytical pump, Dionex APM-1 [2],
 - 2X Gradient pump, Dionex GP40, standaard bore, 44085[3],
 - Gradient pump, Dionex GP40, micro bore, 44087[3],
 - 2X Guard kolom, Dionex CG5A, 037042 [4],
 - Scheidings kolom, Dionex CS5A, 037041 [4],
 - Interface, Dionex ACI [5],
 - Chemiluminescentie detector, Kratos 780 [17],
 - 2X High Pressure Valves, Dionex 37143.
- 3.2 Monsterwisselaar; Gilson 222 XL (systeem 3)[6].
- 3.3 2X Back pressure regulators.
- 3.4 Tegendrukkolommen bv. verouderde Dionex CS5A, 037041.
- 3.5 Waterbad, bijvoorbeeld een Colora WK5.
- 3.6 Reactie (meng)spiraal, geknoopte teflonleidng ca. 0,2 ml RIVM.
- 3.7 Kolomhouder, RIVM.
- 3.8 Elektrische tijdschakelaar, bijvoorbeeld van Philips.
- 3.9 Personal Computer, bijvoorbeeld een Custom Design 486,
Software (minimaal de onderstaande versies):
- MS-DOS 5.0,
 - Windows 3.1 [7],
 - Dionex AI-450 3.3 release 1 [8].
- 3.10 Printer, bijvoorbeeld een Star LC10II [10] met kettingpapier.
- 3.11 Diskettes, bijvoorbeeld BASF 3,5 inch HD of 5,25 inch.
- 3.12 Standaard laboratorium glaswerk.
- 3.13 Instelbare micropipetten, bijvoorbeeld van Gilson P-serie pipet.
- 3.14 Magneetroerder, bijvoorbeeld van Wilten en Co, met teflon roermagneet.
- 3.15 Verdunningsapparaat; bijvoorbeeld een Gilson diluter 401 [10].
- 3.16 Vials.
- 3.17 Injectiespuit 10 ml, bijvoorbeeld intern RIVM art.nr. 5880.
- 3.18 Helium en perslucht, centraal RIVM-net.

4 PROCEDURE

4.1 Monstervoorbehandeling

Ga uit van op omgevingstemperatuur gebrachte homogene monsters. Verdun het monster ten behoeve van de betreffende component(en), indien een concentratie boven 2 µg/l chroom(VI) en of chroom(III) wordt verwacht of eerder werd gevonden.

Bereken de verdunningsfactor, noteer deze op de worksheet en gebruik deze bij de verwerking van de uiteindelijke analysesresultaten. Volg verder de werkwijze uit 4.5.2. Opmerking : indien er zich bij monsters matrixstoringen voordoen dan bestaat de mogelijkheid als bevestiging van de piekidentiteit gebruik te maken van standaardaddities

4.2 Instellen en controle meetapparatuur systeem 3

4.2.1 -Schakel, indien het systeem niet aan staat, het systeem in door het indrukken van het knopje "on" van de elektrische tijdschakelaar (3.8),

- Zet het "advanced chromatogr.module. system 1" op "remote"

-Druk bij alle de GP40 pompen die op OFF staan op de "OFF/ON" knop zodat de pomp aangezet wordt bij de en de APM pomp op de "local" en "kanaal 1" knop en vervolgens op ON.

- Selecteer indien nodig de andere kanaalmogelijkheden van deze APM-pomp (3.1) en ontlucht indien nodig deze pomp met behulp van een spuit (3.17).

De drukken moet nu binnen 2 minuten stabiel zijn. Is dit niet het geval, ontlucht dan opnieuw de pomp met een spuit (3.17).

-Stel indien nodig de instelwaarden van de flow van de pompen af (indien nodig)zie hiervoor bijlage 1.

-Controleer indien nodig bij storingen bij de AGP pompen met het diagnostic menu de verschillen tussen maximum en minimum druk van de pomp over een bepaalde tijd (hoofdmenu, > kies 8, > kies7). Negeer bij de interpretatie hiervan de schakeltijdstippen van de kranen in het systeem. Een druk variatie van 5% per minuut is in het algemeen acceptabel. In het merendeel van de onvlodoende stabiele chromatogrammen is de oorzaak een pomp die niet op druk blijft (te veel drukvariatie geeft).

Ook een luchtbel in de cuvet van de detector kan een oorzaak zijn.

4.2.2 Activeer de monsterwisselaar [6] als volgt:

- Nu verschijnt in file 2 het menu van de sampler met o.a. RUN, <enterter>.

-Toets op "RUN" en geef <enter>

- Hierna verschijnt het monsternummer 1 op het scherm, veraner indien nodig en geef <enter>, Druk na de opstart bij de datum (niet wijzigen) op "OK"

-Vervolgens worden het aantal monsterbuizen op het scherm gegeven 44 geef opnieuw <enter>.

4.2.3 -Controleer punt 1 t/m 13 van de controlelijst (bijlage 1).

4.2.4 -Controleer punt 11 van de controlelijst. Wordt een druk hoger dan ca 1000 psi gevonden, pleeg dan onderhoud aan de (guard)kolom [16]. Is de druk lager dan 400 psi, controleer dan het systeem op lekkages.

4.2.5 -Controleer punt 12 van de controlelijst.

4.2.6 -Zet indien nodig de computer, de printer en het beeldscherm aan.

Op het beeldscherm verschijnt Novell.

-Vul in login "naam" en "password".

Hierna verschijnt het hoofdmenu van DIONEX, gebruik alleen de menu's onder onder SCHEDULE en RUN

4.3 Instellen van de Software (Dionex AI-450)

Voor de besturing van het ionchromatische systeem en de automatische verwerking van de analyseresultaten zijn de volgende onderdelen van het Dionex AI-450 pakket [9] van belang:

- CONFIG: dit programma bevat informatie over de hardware-matige aansturing van de systemen en apparatuur.
 - METHOD: dit programma bevat informatie over de Software-matige besturing van het chromatografische proces, de detectoren, de kalibratie en de verwerking en opslag van de analyseresultaten.
 - SCHEDULE: dit programma bevat informatie over de werklijst met standaarden en te analyseren monsters.
 - RUN: dit programma regelt het starten en stoppen van de analyse.
 - CALPLOT: na afronding van de kalibratie worden de kalibratielijnen met behulp hiervan uitgeprint (4.6).
 - BATCH: met behulp van dit programma kunnen analyses, eventueel na verandering van verschillende parameters, opnieuw worden berekend.
- Voordat de analyse kan worden gestart, pas de METHODCr.met en SCHEDUCr.sch aan.

Opmerking: De hieronder bedoelde methode Crspecok.met en FILE 2 van de sampler sturing mogen alleen in overleg met de beheerder van het systeem 3, of andere deskundigen worden gewijzigd

4.3.1 Wijzigingen in METHODCr.

Selecteer uit de verschillende methode-files die in METHOD staan opgeslagen de methode " METHODCr " (bijlage 2 systeem3). Wijzig in deze methode de datum en subdirectory van de rapportnaam. Verander de datum in "save data as: directory".
Wijzig eventueel de retentietijden in "detector-1\components".

4.3.2 Wijzigingen in SCHEDULE.

Selecteer uit de verschillende schedule-files die in SCHEDULE staan opgeslagen de schedule " SCHEDUCr ".

Vul de schedule naar voorbeeld van het analyseschema (4.4)

Print de gewijzigde schedule uit.

4.3.3 Laad de geselecteerde schedule in het programma RUN.

4.4 Analyseschema

inj#	SampleName	Method	DataFile	vol.	dil.
int.std.					
1	st3	C:\dx\methodcr	C:\dx\scheducr\datum	1	** 1
2	blanco				
3	autocaL1R				
4	autocaL1A				
5	autocaL2R				
6	autocaL2A				
7	autocaL3R				
8	autocaL3A				
9	autocaL4R				
10	autocaL4A				
11	blanco				
12	CS (2.2.11)				
13	monster 1				
14	monster 1+additieA				
15	monster 1+additieB				
16	monster 2				
.					
.					
20	st3				
.					
30	stL4***				
44.					

4.5 Het starten van de analyse (systeem 3)

4.5.1 Controleer nogmaals de drukken van de analytical pump (3.1) en de GP 40 gradient pompen. De druk moet nu redelijk stabiel blijven (variaties niet groter dan 6% . Is dit niet het geval, ontlucht dan opnieuw de pomp met een spuit (3.17). Reinig of vervang in overleg, indien daar aanleiding voor bestaat.

Codeer de vials en vul ze volgens de uitgeprinte schedule als volgt:

Standaarden: spoel de vial voor en vul deze met de gewenste standaard. Plaats nu de cap op de vial en meng de inhoud.

Monsters: voer de voorbehandeling volgens 4.1 uit,. Vul de vial ingeval van een additie met monster en pipetteer 10 µl standaardconcentraat (2.2.11) erbij en meng de inhoud.

4.5.3 Zet de advanced chromatography module op **remote**.

4.5.5 Start, na goedkeuring van de controlepunten 1-14 van bijlage 1, de analyses in RUN.

4.6 Het beëindigen van de analyse met systeem 3

Print, nadat de kalibratieprocedure (inj.1 t/m 10) is afgerond, de kalibratieparameters uit (METHODCr.MET\detector1\components. Maak tevens een print van de verschillende curves (CALPLOT\Cr.MET.

Voer de kwaliteitscontrole volgens 6.3 uit en onderneem (in overleg) actie bij overschrijding van de criteria.

Genereer resultaten met automatische kwaliteits-controles (zie bijlage 5).

Breng de resultaten in LAC-LIMS (zie bijlage 5:6).

Schakel, indien binnen 24 uur geen monsters meer worden geanalyseerd, de apparatuur uit door het indrukken van het knopje van de elektrische tijdschakelaar (3.8).

5 BEREKENING

De concentraties van de componenten in het monster worden automatisch berekend, met behulp van de point-to-point kalibratie (inj.3 t/m 16). Bij deze point-to-point kalibratie wordt elk van de standaarden twee maal geanalyseerd, waarbij na de eerste analyse de responswaarde van de vorige kalibratie wordt vervangen (R = replace). Na de tweede analyse worden de resultaten van beide analyses gemiddeld (A = average) en wordt de gemiddelde factor als referentiewaarde ingevoerd. Print deze factoren na kalibratie uit tezamen met de kalibratiecurves (4.6)

Van elke injectie wordt na analyse een chromatogram en een bijbehorend rapport met analyseresultaten geprint (zie bijlage 4).

Raadpleeg voor eventuele bewerking van de analyseresultaten (4.3 BATCH) met behulp van het Dionex AI-450 pakket de manual [8] en maak hiervan, indien van toepassing, een aantekening op de controlelijst.

Opm: indien nodig kan handmatig een berekening in CALPLOT/calculator worden uitgevoerd.

6 KWALITEITSCONTROLE

6.1 Kwaliteitscontroles voor de analyse

Voordat de analyse mag worden gestart, moet de meetapparatuur aan de criteria volgens punt 1 t/m 14 van de controlelijst (bijlage) voldoen.

6.2 Kwaliteitscontroles na de analyse uitgevoerd door de applicatie-software

6.2.1 Identiteitscontrole van het individuele meetresultaat.

Indien de met de "RT-functie" [8] berekende retentietijd van een onbenoemde piek meer dan 5%, voor respectievelijk chroom (VI) en chroom(III) afwijkt van de waargenomen retentietijd voor één van deze componenten van standaard inj#6 (autocal2A) moet een standaardadditie van chroom(VI) en chroom(III) worden toegevoegd.

6.2.2 Controle op dupliceerbaarheid van de standaarden

Keur alle analyseresultaten van alle componenten af, als de oppervlakten van duplokalibratiestandaarden voor één van de componenten meer dan 5% van elkaar verschillen.

Is dit voor één of meer standaarden het geval, onderneem dan de volgende actie:

Analyseer de betreffende kalibratiestandaarden opnieuw, uiterlijk 36 uur na de eerste meting van de standaarden en herbereken de analyseresultaten.

6.2.3 Controle op carryover

Keur alle analyseresultaten van alle componenten af, indien in de blanco na st L4 voor één van de componenten een grotere gehalte dan de aantoonbaarheidsgrens gevonden wordt.

Is dit het geval, onderneem dan de volgende actie:

Spoel zonodig de monsterleidingen met zoutzuuroplossing (2.2.5) of vervang ze [15].

6.2.4 Controle op de efficiëncy

-Noteer de efficiëncy van chroom(III) voor standaard L4A in het logboek.

Keur alle analyseresultaten van alle componenten af, indien de kolom-efficiency van chroom(III) voor standaard L4A kleiner is dan 80% van de referentiewaarde.

Is dit het geval, onderneem dan de volgende actie:

-Reinig of vervang de guard en/of scheidingskolom [4].

6.2.5 Controle met de controlestandaard.

-Noteer de analyseresultaten van de controlestandaard (4.4) op de controlekaarten en controleer of aan de criteria wordt voldaan [11].

Voer bij overschrijding van een alarmgrens de volgende acties uit:

-Vergelijk de kalibratiecurve van de betreffende component(en) met de meest recente goedgekeurde curve om een eventuele afwijking in de curve op te sporen.

-Bereid een nieuwe controlestandaard als bij de vergelijking van de curves geen afwijking wordt gevonden.

6.2.6 Controle op scheiding van de chroompieken met de basislijn

-Keur een analyse-resultaat van een monsters met "rapportstatus"-code ongelijk aan '1' voor een bepaalde component af. Verdun het monster en meet opnieuw, indien geen verbetering optreed moet een standaardadditie van chroom(VI) en chroom(III) worden toegevoegd.

6.2.7 Controle op overschrijding van de overspraakgrens

-Keur een analyse-resultaat van een monsters met "lims-status"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien het analyseresultaat voor deze component van het vorige monster hoger is dan de bovengrens. Deze bedraagt voor chroom(VI) 2 µg/l en voor chroom(III) 2 µg/l.

-Herhaal de analyse voor de afgekeurde component en verdun het monster indien herhaling een gelijkblijvend analyseresultaat geeft.

6.2.8 Controle op overschrijding van het meetbereik

-Keur een analyse-resultaat van een monsters met "rapportstatus"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien het analyseresultaat voor de component groter is dan het meetbereik.

-Verdun het monster en herhaal de analyse voor de afgekeurde component en verdun het monster indien herhaling een gelijkblijvend analyseresultaat geeft.

6.2.9 Controle op piekvorm van het individuele meetresultaat

-Keur een analyse-resultaat van een monsters met "rapportstatus"-code gelijk aan '1' voor een bepaalde component af, indien het analyseresultaat voor de component groter is dan de aantoonbaarheidsgrens is en area/height voor een component groter is dan die van AUTOCAL2R vermeerderd met 10.

-Herhaal de analyse voor de afgekeurde component en verdun het monster indien herhaling een gelijkblijvend analyseresultaat geeft.

6.3 Kwaliteitscontroles na de analyse uitgevoerd door de analist

6.3.1 Controle op de basislijn en ruis van de basislijn.

-Controleer of er vanaf het startpunt van het chromatogram een voldoende acceptabel horizontale basislijn is getrokken.

-Controleer op een basislijn met ruis. Dit uit zich in een rapport met veel (onbenoemde) pieken.

Voer in geval van ruis of afwijkende basislijn de volgende acties uit [15]:

-Verwerp het analyseresultaat van het monster.

-Herhaal de analyse van dit monster.

7 RAPPORTAGE

Breng de goedgekeurde analyseresultaten, na kwaliteitscontrole (6), in LAC-LIMS [12] volgens de procedure in bijlage 5.

Archiveer de meetgegevens volgens instructies die in [13] zijn gegeven.

Noteer in het bij de apparatuur behorende logboek de analysedatum, eventuele bijzonderheden en het aantal draaiuren (zie ook punt 6 van de controlelijst).

REFERENTIES

- 1 SOP LAC-A061, Handleiding voor het Milli-Q reagent grade water system.
- 2 SOP LAC-A147, Gebruiksaanwijzing voor hogedruk vloeistofpomp van Dionex type APM-1.
- 3 Gebruiksaanwijzing voor hogedruk vloeistofpomp van Dionex type GP 40 Doc. 034856, Dionex Corporation Sunnyvale (USA), september 1993.
- 4 Gebruiksaanwijzing ionchromatografische guard- en scheidingskolommen van Dionex type CG5A en CS5A. Doc. 031188, Dionex Corporation Sunnyvale (USA) 23 februari 1996
- 5 SOP LAC- 5 Dionex Advanced Chromatography Interface Module, Doc. 034011, Dionex Corporation Sunnyvale (USA) 1988.
- 6 Sampler Guide Gilson 231 XL, Syringe pump en Keypad software, Gilson documenten 1996.
- 7 Microsoft Windows, Users Guide, versie 3.1 0989 Partno. 06850, Redmond, WA, (USA).
- 8 AI-450 Chromatography Software users guide Doc. 034039, Dionex Corporation Sunnyvale (USA) 1989/1990.
- 9 SOP LAC-A142, Gebruiksaanwijzing voor Printer Star type LC-20.
- 10 SOP LAC-A174, Gebruiksaanwijzing en controle voor diluter Gilson 401.
- 11 SOP LAC-P177, Richtlijn voor interne kwaliteitsbeheersing met controlekaarten.
- 12 SOP LAC-P079, Toegangsregeling LAC-LIMS t.b.v. het gebruik van de ter beschikking gestelde LIMS-applicaties.
- 13 SOP LAC-P119, Archivering van ruwe gegevens en op schrift gestelde analyseresultaten.
- 15 Probleemoplossingwijzer van ionchromatografische apparatuur, zie LAC notitie nr. 8
- 16 Sturings files van sampler 231 XL zie LAC notitie nr. 16.
- 17 Operator manual spectroflow 980 Kratos.