

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ Cr(III) A Cr(VI) METODOU IONTOVÉ CHROMATOGRRAFIE

PAVEL JANOŠ^a, PAVEL KURÁŇ^b a MILENA
ŘÍDKÁ^b

^a *Fakulta životního prostředí, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Králova Vyššina 7, 400 96 Ústí nad Labem,*

^b *Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem
janos@fzp.ujep.cz*

Došlo 12.9.05, přepracováno 13.4.06, přijato 22.6.06.

Klíčová slova: iontová chromatografie, stanovení kovů, chrom(III), chrom(VI)

Úvod

Chrom se vyskytuje v životním prostředí převážně v oxidačních stupních III (jako chromitý kation) a VI (chromanový či dichromanový anion), přičemž obě formy se dramaticky liší svou toxicitou, mobilitou a dalšími vlastnostmi důležitými pro posouzení vlivů na lidské zdraví či přírodní ekosystémy. Spektrální analytické metody – atomová absorpční spektrometrie (AAS) či spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, ICP-MS) – nejčastěji používané pro stanovení kovů, neumožňují rozlišení oxidačních stavů prvků bez náročné separace a předúpravy vzorků. Ke stanovení chromu v různých oxidačních stavech lze využít některých známých spektrofotometrických metod¹. Selektivita těchto metod však obvykle není dostačující pro analýzu složitých reálných vzorků, např. různých složek životního prostředí, a proto je třeba použít předběžnou separaci², což komplikuje analýzu a zvyšuje nebezpečí nežádoucího posunutí rovnováhy mezi oběma oxidačními stavy chromu.

Významnou úlohu ve speciální analýze (kam lze zařadit i rozlišení oxidačních stavů prvků) hrají moderní separační techniky, zejména různé varianty kapalinové chromatografie, z nichž ty, které se používají pro separaci iontů, jsou známy pod souhrnným názvem iontová chromatografie^{3–8}. Cr(VI) lze stanovit metodami iontové chromatografie s vodivostní⁹ nebo přímou fotometrickou¹⁰ detekcí. Častěji se však při detekci využívá vysoce citlivé pokolonové derivatizační reakce Cr(VI) s difenylkarbazidem (DPC) (cit.^{9,11}). Pro současné stanovení kationtů a aniontů metodami iontové chromatografie se kationty

kovů převádějí na vhodné záporně nabitě komplexy⁷. Chromité kationty tvoří dostatečně stabilní komplexy s EDTA a podobnými komplexotvornými činidly. Komplexy Cr(III) jsou intenzivně zbarvené a využívají se též při spektrofotometrickém stanovení chromu^{1,2,12–14}. Tvorba komplexů Cr(III) je za pokojové teploty poměrně pomalá, a proto se při chromatografické analýze obvykle připravují před nástřikem na kolonu za zvýšené teploty (předkolonová derivatizace)⁹. Při derivatizaci je třeba především zabránit redukci případně přítomného chromanového aniontu. Použití EDTA jako derivatizačního činidla proto není nejvhodnější, neboť může způsobovat redukci Cr(VI) (cit.¹²), na rozdíl od příbuzných činidel, jako jsou kyselina pyridin-2,6-dikarboxylová (PDCA) nebo kyselina cyklohexan-1,2-diamin-*N,N,N',N'*-tetraoctová (CDTA) (cit.^{1,12}).

Pro současné stanovení chromu v obou nejdůležitějších oxidačních stavech (III a VI) byla v této práci použita tzv. multifunkční kolona Dionex IonPac CS5A. Separace probíhala iontově výměnným mechanismem – Cr(VI) byl separován ve formě příslušných oxoaniontů a detegován fotometricky s využitím pokolonové derivatizace s DPC, zatímco chromitý kation byl před vlastní chromatografickou analýzou převeden na barevný komplex reakcí s CDTA. Při návrhu chromatografického systému byl použit postup doporučený firmou Dionex⁹. Složení mobilní fáze bylo modifikováno tak, aby iontově chromatografická metoda byla použitelná pro analýzu širokého spektra technických a jiných složitých vzorků, přičemž byly brány v úvahu následující požadavky:

1. Mobilní fáze by měla mít dostatečně vysokou pufráčnou kapacitu, která by udržovala požadované pH během derivatizace a separace. Proto byl za základ mobilní fáze (a derivatizačního činidla) použit poměrně koncentrovaný roztok octanu amonného.
2. Mobilní fáze by měla obsahovat anion s vysokou eluční schopností, aby byly anionty Cr(VI) eluovány v přijatelném čase. Jak chromany, tak dichromany totiž patří mezi nejsilněji zadržované anionty v iontové chromatografii¹⁵. Jako silné eluční činidlo byl proto do mobilní fáze přidán chloristan¹⁰.
3. Mobilní fáze by měla vykazovat určité komplexotvorné vlastnosti, které by bránily hydrolyze vícevalentních kationtů kovů (včetně Cr³⁺), které bývají přítomny v mnoha typech reálných vzorků. Komplexotvorné vlastnosti vykazuje octanový pufr jako hlavní složka mobilní fáze. Navíc bylo do mobilní fáze přidáno malé množství komplexotvorného činidla CDTA.
4. Ionty Γ^- používané v některých postupech⁹ jako silné elující anionty mohou za určitých podmínek redukovat Cr(VI), a proto byly nahrazeny chloristanovými ionty.

Jedním z kritických parametrů mobilní fáze je hodno-

ta pH. Při použití mobilních fází s příliš nízkou hodnotou pH je pík příslušející Cr(VI) nízký a špatně vyvinutý, a proto se doporučují spíše alkalické mobilní fáze^{9,11}. Naopak pro tvorbu komplexu chromitého kationtu s CDTA je zapotřebí kyselé prostředí^{1,13}. Vyhovujícím kompromisem pro vznik komplexu Cr(III) a úspěšnou separaci Cr(III) a Cr(VI) jsou hodnoty pH mobilní fáze v rozmezí asi 4–6 (cit.^{9,11}).

Navržená metoda byla použita při analýze různých technických materiálů (chromovacích lázní) a vzorků životního prostředí.

Experimentální část

Přístroje a zařízení

Iontový chromatograf ICS-1000 (Dionex, Sunnyvale, USA) se skládal z vysokotlakého izokratického čerpadla, elektronicky ovládaného smyčkového dávkovače Rheodyne s dávkovací smyčkou 50 μl , vakuového odplyňovacího zařízení a kolonového termostatu. Pokolonové derivatizační zařízení PC10 se skládalo z pneumatického dávkovače, směšovacího zařízení a reakční smyčky o objemu 375 μl . K detekci byl použit fotometrický detektor AD 25 (Dionex) pracující při vlnové délce 530 nm. Separace probíhala na koloně IonPac CS5A (4 \times 250 mm) plněné vicefunkčním měničem iontů o zrnitosti 9 μm obsahujícím jak aniontově výměnné kvartérní amoniové skupiny, tak kationtově výměnné sulfonové funkční skupiny. Před analytickou kolonou byla zařazena předkolona IonPac CG5A plněná stejným měničem iontů. Obě kolony vyrábí firma Dionex. Podle údajů výrobce je kapacita analytické kolony 40 μekv . pro anionty a 20 μekv . pro kationty. Během měření byly kolony termostátovány na 30 $^{\circ}\text{C}$. Průtok mobilní fáze byl 1,2 ml min^{-1} a průtok pokolonového derivatizačního činidla byl 0,6 ml min^{-1} .

Chemikálie

Kyselina cyklohexan-1,2-diamin- N,N,N,N' -tetraoctová (CDTA, Chelaton 4) a další chemikálie s výjimkou methanolu byly čistoty p.a (Lachema Neratovice). Methanol (HPLC-grade) byl od Labscan Analytical Sciences, Dublin, Irsko. Roztoky byly připravovány v deionizované vodě ze zařízení Demi Ultra 20 (Goro, Praha) využívajícího reverzní osmózy a směsného měniče iontů k čištění vody.

Zásobní roztok A obsahoval 20 mmol l^{-1} CDTA a 1000 mmol l^{-1} octanu amonného. Zásobní roztok B obsahoval 100 mmol l^{-1} chloristanu sodného. Mobilní fáze byla připravována smícháním zásobních roztoků A a B v potřebném poměru a zředěním vodou. Pokud není uvedeno jinak, byla používána mobilní fáze o složení 100 mmol l^{-1} octanu amonného, 10 mmol l^{-1} chloristanu sodného, 2 mmol l^{-1} CDTA, pH bylo 5,5 \pm 0,1. Standardní roztoky Cr(III) a Cr(VI) o koncentraci 1000 mg l^{-1} byly

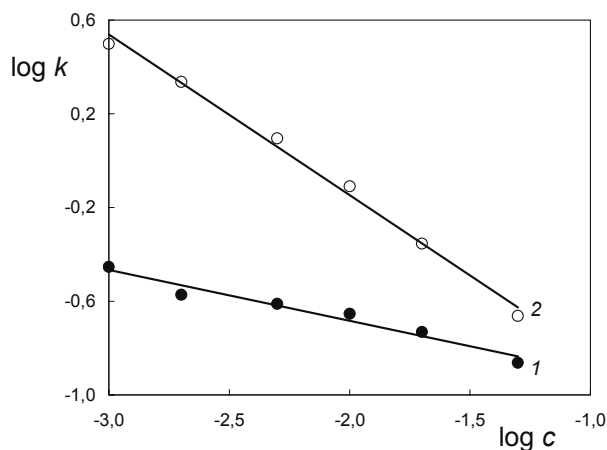
připraveny ze síranu chromitého a dichromanu draselného podle⁹. Před měřením byly podle potřeby ředěny deionizovanou vodou. Pokolonové derivatizační činidlo obsahovalo 2 mmol l^{-1} difenylkarbazidu (DPC), 450 mmol l^{-1} kyseliny sírové a 10 % (v/v) methanolu⁹.

Příprava vzorků

Díky vysoké pufrací kapacitě derivatizačního roztoku i mobilní fáze nevyžadují vzorky odpadních vod obvykle úpravu pH ani jinou předběžnou úpravu. Koncentrované vzorky, jako např. chromovací lázně, byly před analýzou ředěny vodou. Vzorky obsahující vysoké koncentrace Cr(III) byly ředěny mobilní fází. K předkolonové derivatizaci – přípravě komplexů Cr(III) s CDTA – se používá zásobní roztok A (viz výše). 10 ml vzorku se smíchá s 10 ml roztoku A a mírně vaří po dobu 5 min (cit.¹³). Po ochlazení se doplní vodou na objem 100 ml.

Výsledky a diskuse

CDTA tvoří s kovy většinou komplexy typu 1 : 1 (cit.^{13,16}). Komplexům CDTA s Cr(III) je přisuzováno složení vyjádřené vzorcem $[\text{CrL}]^{-}$ nebo CrLX_2 kde L odpovídá CDTA a X je H_2O , OH^{-} nebo octanový anion¹³. Lze předpokládat, že komplexy Cr(III) s CDTA nesou parciální záporný náboj, což je důležité pro jejich separaci mechanismem aniontové chromatografie. Retenci komplexu Cr(III)-CDTA i aniontů Cr(VI) lze ovlivňovat nejnápadněji změnou koncentrace chloristanu v mobilní fázi. V obou případech retence klesá s rostoucí koncentrací chloristanu (viz obr. 1). Závislosti logaritmu retenčního



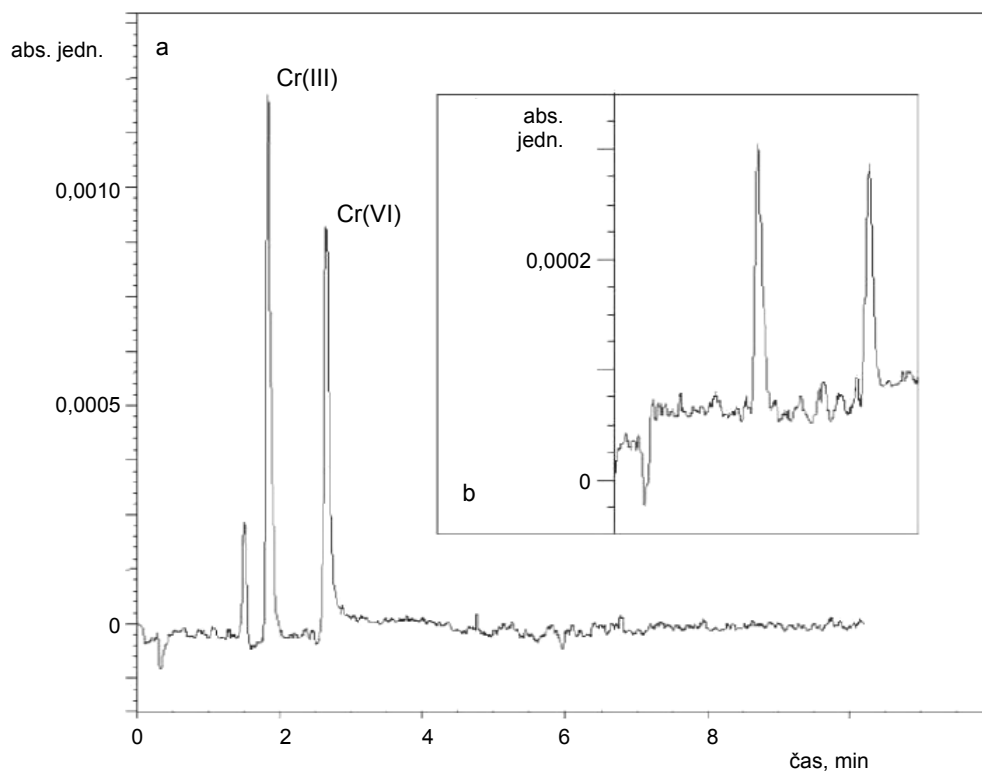
Obr. 1. Závislosti logaritmu retenčního faktoru k na logaritmu koncentrace NaClO_4 v mobilní fázi; kolony: IonPac CS5A (4 \times 250 mm) a IonPac CG5A (4 \times 50 mm), Dionex. Mobilní fáze: 100 mmol l^{-1} octan amonný + 2 mmol l^{-1} CDTA + 1–50 mmol l^{-1} NaClO_4 , pH 5,5 \pm 0,1. Fotometrická detekce při 530 nm s využitím pokolonové derivatizace s difenylkarbazidem. Průtok mobilní fáze 1,2 ml min^{-1} , průtok pokolonového derivatizačního činidla 0,6 ml min^{-1} , teplota 30 $^{\circ}\text{C}$. 1 – Cr(III), 2 – Cr(VI)

faktoru na logaritmu koncentrace chloristanu jsou lineární v souladu s předpokládaným iontově výměnným mechanismem retence. Ačkoliv při dané hodnotě pH (cca 5,5) je formální náboj chromanového aniontu blízký jedné¹⁸, směrnice logaritmické závislosti na obr. 1 je menší (v absolutní hodnotě) než jedna. Podobné závislosti byly často pozorovány (i pro běžnější anionty, jako jsou např. chloridy či dusičnany) při použití tzv. polyaniontových eluentů, tj. eluentů obsahujících více než jeden druh elujícího iontu – pro podrobnější vysvětlení a příslušné teoretické vztahy viz např.^{19,20}. Z praktického hlediska je důležité, že směrnice závislosti na koncentraci chloristanu se liší pro jednotlivé separované látky, což umožňuje snadnou optimalizaci separace.

Na základě výše uvedených úvah bylo pro současné stanovení Cr(III) a Cr(VI) zvoleno následující složení mobilní fáze: 100 mmol l⁻¹ octan amonný, 10 mmol l⁻¹ NaClO₄, 2 mmol l⁻¹ CDTA, pH 5,5±0,1. Příklad separace je uveden na obr. 2a. Základní charakteristiky metody stanovení Cr(III) a Cr(VI) jsou shrnuty v tabulce I. Navržená metoda umožňuje stanovení Cr(III) na úrovni 10⁻¹ mg l⁻¹ a Cr(VI) na úrovni 10⁻³ mg l⁻¹ s vysokou přesností, což je

postačující pro analýzu většiny technických vzorků a vzorků z oblasti životního prostředí. V případě nutnosti je možné další snížení mezí detekce a stanovitelnosti úpravou instrumentálních parametrů (především zvětšením nastříkovaného objemu vzorku a optimalizací pokolonové derivatizace), jak navrhli Thomas a spol.²² pro stanovení Cr(VI) v pitné vodě.

Navržená metoda byla aplikována při analýze různých technických vzorků a vzorků životního prostředí (odpadních vod, vodných výluhů, chromovacích lázní) obsahujících vysoké koncentrace dalších iontů, jako jsou kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, kationty přechodných kovů, chloridy či síranové anionty. Riziko redukce Cr(VI) ionty Fe(II) či huminovými látkami, které mohou být přítomny v některých typech vzorků, je do značné míry minimalizováno při zvolené hodnotě pH²³. Bez předkolonové derivatizace je navržená metoda vhodná pro stanovení stopových koncentrací Cr(VI) za přítomnosti vysokých koncentrací Cr(III), což bylo využito při analýze použitých chromovacích lázní a sledování jejich zneškodňování různými redukčními činidly. Jak je vidět z obr. 2b, stopové množství Cr(VI) – 2 μg l⁻¹ – je možno stanovit za



Obr. 2. Separace Cr(III) a Cr(VI); a) Separace modelové směsi obsahující 1 mg l⁻¹ Cr(III) a 0,01 mg l⁻¹ Cr(VI). b) Stanovení stopového množství (cca 2 μg l⁻¹) Cr(VI) za přítomnosti velkého přebytku (cca 10 mg l⁻¹) chromitých iontů bez předkolonové derivatizace (vyčerpaná chromovací lázeň po redukci SO₂). První pik odpovídající Cr(III) vzniká v důsledku ředění vzorku mobilní fází obsahující CDTA a dokazuje, že v malé míře reaguje Cr(III) s CDTA i za studena. Mobilní fáze: 100 mmol l⁻¹ octan amonný + 2 mmol l⁻¹ CDTA + 2 mmol l⁻¹ NaClO₄, pH 5,54, ostatní podmínky jako na obr. 1.

Tabulka I
Charakteristiky metody - stanovení Cr(III) a Cr(VI)

Charakteristika	Cr(III)	Cr(VI)
Mez detekce ^a , $\mu\text{g l}^{-1}$	111	1,20
Mez stanovitelnosti ^b , $\mu\text{g l}^{-1}$	370	3,89
Linearita, mg l^{-1}	do 15 ($r = 0,996$)	do 0,2 ($r = 0,994$)
Citlivost ^c , $\text{abs.jedn.min.l.mg}^{-1}$	$9,78 \cdot 10^{-5}$	$9,37 \cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost – vyšší koncentrace ^d (rel. směrodatná odchylka, %)	0,56	3,71
Opakovatelnost – nižší koncentrace ^e (rel. směrodatná odchylka, %)	3,70	3,89

^a Trojnásobek směrodatné odchylky²¹, ^b desetinásobek směrodatné odchylky²¹, ^c směrnice kalibrační přímky, ^d pro 15 mg l^{-1} Cr(III) a $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ Cr(VI), $n = 7$, ^e pro 1 mg l^{-1} Cr(III) a $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ Cr(VI), $n = 7$

přítomnosti až $5 \cdot 10^5$ – násobného přebytku Cr(III). Některé příklady stanovení jsou uvedeny v tabulce II.

Při analýze tuhých vzorků je kritickým stupněm extrakce převedení jednotlivých forem chromu do roztoku, aniž dojde k posunu rovnováhy, zejména k redukci Cr(VI). Pro selektivní stanovení Cr(VI) v tuhých materiálech, jako jsou půdy, kaly, sedimenty, pevné odpady²³, cement a příbuzné materiály²⁴, prachové částice^{25,26}, pigmenty²⁷ či biologické materiály²⁸, byla navržena různá extrakční činidla. V poslední době se objevují snahy o harmonizaci a standardizaci těchto postupů, nicméně zdá se, že plně uspokojivé řešení vyhovující pro široké spektrum materiálů (zejména vzorků životního prostředí) nebylo dosud na-

lezeno – podrobnější diskusi lze nalézt v přehledném článku²³. Problematika spolehlivé extrakce Cr(VI) z tuhých vzorků nebyla ovšem předmětem tohoto článku. Bylo pouze demonstrováno, že navržená iontově chromatografická metoda umožňuje analýzu extrakčních roztoků používaných ve zmíněných pracích. Nejčastěji se k extrakci Cr(VI) používají alkalické uhličitanové pufrы (NaOH/Na₂CO₃/NaHCO₃)^{23,24,26}. Fosforečnanový pufr obsahující MgSO₄ byl navržen k extrakci Cr(VI) za přítomnosti redukčních činidel^{23,25}. Analýzy obohacených vzorků (viz tabulka II) ukazují, že iontově chromatografická metoda je kompatibilní s nově vyvíjenými extrakčními postupy pro selektivní stanovení Cr(VI) v tuhých vzorcích.

Tabulka II
Stanovení Cr(VI) v obohacených vzorcích

Matrice vzorku	Dáno Cr(VI) [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Nalezeno Cr(VI) ^a [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Výtěžnost [%]
Cr(III) ^b , cca 10 mg l^{-1}	10	9,55 (0,27)	93,3–97,6
Cr(III) ^b , cca 10 mg l^{-1}	5	5,10 (0,43)	95,1–108,9
$0,28 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ ^c	10	10,50 (0,24)	103,9–106,7
$0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4 + 0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ MgSO}_4$, pH 6,98 ^d	10	9,98 (0,08)	99,5–100,1
$0,28 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH} + 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ MgSO}_4 + 10 \text{ mg l}^{-1}$ humínových kyselin ^e	10	9,79 (0,99)	92,4–103,3

^a V závorce uvedeny směrodatné odchylky, $n = 4$, ^b vyčerpaná chromovací lázeň redukováná SO₂, ředěno mobilní fází, ^c extrakční roztok pro stanovení Cr(VI) v tuhých vzorcích²³, ^d extrakční roztok pro stanovení Cr(VI) v tuhých vzorcích^{23,25}, ^e modelový roztok simulující extrakci Cr(VI) z tuhých vzorků obsahujících humínové látky (např. půd) s využitím standardního postupu²³

Tato práce vznikla jako součást řešení projektů výzkumného centra „Pokročilé sanační technologie a procesy“ podporovaného MŠMT, projekt č. 1M0554.

LITERATURA

1. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
2. Malát M.: *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů*. SNTL, Praha 1988.
3. Haddad P. R., Jackson P. E.: *Ion Chromatography. Principles and Applications*. Elsevier, Amsterdam 1990.
4. Janoš P., Pacáková V., Štulík K., Šulcek Z.: Chem. Listy 82, 804 (1988).
5. Pacáková V., Štulík K., v knize: *Nové směry v analytické chemii* (Zýka J., ed.), sv. 5, str. 88. SNTL, Praha 1989.
6. Janoš P.: Chem. Listy 86, 734 (1992).
7. Nesterenko P. N.: Trends Anal. Chem. 20, 311 (2001).
8. Kubáň P., Guchardi R., Hauser P. C.: Trends Anal. Chem. 24, 192 (2005).
9. Dionex Corp.: *Determination of Chromium by Ion Chromatography*. Technical Note TN 24. Dionex, Sunnyvale 1991.
10. Janoš P.: Fresenius' J. Anal. Chem. 342, 195 (1992).
11. Pobozy E., Wojasinska E., Trojanowicz M.: J. Chromatogr., A 736, 141 (1996).
12. Verma M. R., Buchar V. M., Agrawal K. C., Sharma R. K.: Microchim. Acta 47, 766 (1959).
13. Selmer-Olsen A. R.: Anal. Chim. Acta 26, 482 (1962).
14. den Boef G., Poeder B. C.: Anal. Chim. Acta 30, 261 (1964).
15. Smith F. C., Chang R. C.: *The Practice of Ion Chromatography*. John Wiley, New York 1983.
16. Radanovic D. J.: Coord. Chem. Rev. 54, 159 (1984).
17. Kotrlý S., Šůcha L.: *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. John Wiley, New York 1985.
18. Hirokawa T., Nishino M., Aoki N., Kiso Y.: J. Chromatogr. 271, D1 (1983).
19. Janoš P., Aczel P.: J. Chromatogr., A 749, 115 (1996).
20. Janoš P.: J. Chromatogr., A 789, 3, (1997).
21. EURACHEM: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. LGC, Teddington 1998. České vydání: Suchánek M. (ed.): *Vhodnost analytických metod pro daný účel. Kvalimetrie 9*. EURACHEM-ČR, Praha 1999.
22. Thomas D. H., Rohrer P. E., Jackson P. E., Pak T., Scott J. N.: J. Chromatogr., A 956, 255 (2002).
23. Pettine M., Capri S.: Anal. Chim. Acta 540, 231 (2005).
24. Podgieter S. S., Panichev N., Potgieter J. H., Panicheva S.: Cement Concrete Res. 33, 1589 (2003).
25. Borai E. H., El-Sofany E. A., Abdel-Halim A. S.: Trends Anal. Chem. 21, 741 (2002).
26. Hazelwood K. J., Drake P. L., Ashley K., Marcy D.: J. Occup. Environ. Hyg. 1, 613 (2004).
27. Korolczuk M., Grabarczyk M.: Talanta 66, 1320 (2005).
28. Harzdorf C., Lewalter J.: Regul. Toxicol. Pharmacol. 26, S86 (1997).

P. Janoš^a, P. Kuráň^b, and M. Řídká^b (^a J.E. Purkyně University, Faculty of Environment, Ústí nad Labem, ^b Research Institute of Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem): **Determination of Cr(III) and Cr(VI) by Ion Chromatography**

Simultaneous separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) was carried out on a multifunctional ion-exchange column Dionex IonPac CS5A in the anion-exchange mode. Cr(III) cations were converted to negatively charged complexes by pre-column derivatization with cyclohexane-1,2-diamine-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (CDTA) prior to separation. The mobile phase contained 100 mmol l⁻¹ ammonium acetate, 10 mmol l⁻¹ sodium perchlorate and 2 mmol l⁻¹ CDTA. Post-column derivatization with diphenylcarbazide was employed for photometric detection of Cr(VI). The proposed method allows to determine Cr(III) at a level of 10¹ mg l⁻¹ and Cr(VI) at 10⁻³ mg l⁻¹ with high precision. Relative standard deviations of repeatability ranged from 0.6 to 3.9 % in dependence on the analyte concentration. The procedure was used for analyses of various industrial (plating baths) as well as environmental samples.