

DOROTA ŚWIĘCICKA, SŁAWOMIR GARBOŚ

BADANIE POZIOMÓW STĘŻEŃ CHROMU(VI) W BUTELKOWANYCH
WODACH MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH TECHNIKĄ
WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII JONOWEJ
Z WYKORZYSTANIEM REAKCJI POSTKOLUMNOWEJ
Z 1,5-DIFENYLOKARBAZYDEM I DETEKCJI VIS

INVESTIGATION OF CONCENTRATION LEVELS OF CHROMIUM(VI) IN
BOTTLED MINERAL AND SPRING WATERS BY HIGH PERFORMANCE ION
CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE WITH APPLICATION OF POSTCOLUMN
REACTION WITH 1,5-DIPHENYLCARBAZIDE AND VIS DETECTION

Zakład Higieny Komunalnej
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny
00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24
e-mail: dswiecicka@pzh.gov.pl
Kierownik: dr J. Świątczak

Przeprowadzono optymalizację i walidację metody oznaczania Cr(VI) w wodach mineralnych i źródłanych w postaci chromianów(VI) techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej z wykorzystaniem reakcji postkolumnowej z 1,5-difenylokarbazydem i detekcji VIS. Przeprowadzona optymalizacja metody przy użyciu wstępnych parametrów aparaturowych i rozdzielu chromatograficznego z Metody 218.6 pozwoliła na obniżenie granicy wykrywalności Cr(VI) z 400 ng/l do 2 ng/l. Zwalidowana metoda została wykorzystana do oznaczenia Cr(VI) w 25 wodach mineralnych i źródłanych dostępnych na rynku polskim (zakres oznaczonych stężeń Cr(VI): od <4 ng/l do 1281 ng/l).

Słowa kluczowe: chrom(VI), analiza śladowa, wody mineralne, wody źródlane, chromatografia jonowa, detekcja VIS

Key words: chromium(VI), trace analysis, mineral waters, spring waters, ion chromatography, VIS detection

WSTĘP

Metoda wysokosprawnej chromatografii jonowej [13] (HPIC – *High Performance Ion Chromatography*) służy m.in. do oznaczania głównych i śladowych składników nieorganicznych w wodach naturalnych i wodzie przeznaczonej do spożycia. Możliwość oznaczania anionów i kationów z wykorzystaniem technik chromatograficznych ma szczególne znaczenie ze względu na konieczność potwierdzania poprawności wyników oznaczeń, które do tej pory

były głównie uzyskiwane z wykorzystaniem technik spektrofotometrii UV/VIS i atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu lub spektralnych technik plazmowych. W przypadku oznaczeń anionów z wykorzystaniem chromatografii jonowej uzyskiwane granice wykrywalności są znacznie niższe w porównaniu do metod spektrofotometrycznych. Dodatkową korzyścią jest możliwość jednoczesnego oznaczenia kilkunastu anionów w próbce wody o małej objętości (0,010 - 1 ml), przy jednocześnie lepszej selektywności w obecności złożonych matryc. Zaletą jest również możliwość przeprowadzenia analizy specjacyjnej - jakościowego i ilościowego oznaczania różnych form fizyko-chemicznych pierwiastka obecnego w próbce - np. chromu obecnego w próbce na różnych stopniach utleniania - Cr(III) i Cr(VI).

Ze względu na zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i toksykologiczne form specjacyjnych chromu niezbędne jest określenie nie tylko całkowitej zawartości tego pierwiastka w wodzie, ale również identyfikacja i oznaczenie jego form specjacyjnych - Cr(VI) i Cr(III). Z tego względu zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 roku [10] w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, zawartość chromu(VI) w wodzie powierzchniowej nie powinna przekraczać najwyższego dopuszczalnego stężenia równego 20 µg/l (wody kategorii: A1 - A3). Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku [12] i Dyrektywą 98/83/WE [3] dotyczącymi wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, najwyższe dopuszczalne stężenie chromu ogólnego wynosi 50 µg/l. Taki sam poziom maksymalnego dopuszczalnego stężenia chromu ogólnego (50 µg/l) został określony w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku [11] w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych.

Wytyczne WHO [8] wskazują na brak danych umożliwiających określenie wartości NO-AEL (*No Observed Adverse Effect Level*) dla tego pierwiastka i jego form specjacyjnych, chociaż wykazano, że związki Cr(VI) są genotoksyczne, natomiast związki Cr(III) nie wykazują takich właściwości. Dodatkowo stwierdzono, że powinny być ustalone odrębne wartości dopuszczalne dla Cr(III) i Cr(VI) występujących w wodzie przeznaczonej do spożycia, ale ze względu na trudności analityczne związane z oznaczaniem Cr(VI) graniczna wartość zalecana powinna się odnosić do chromu ogólnego i aktualnie wynosi 50 µg/l.

W związku z powyższym opracowanie metod selektywnego oznaczania form specjacyjnych chromu jest ważnym zadaniem analitycznym, pozwalającym w przyszłości na wytypowanie metod standardowych, które będą stosowane w laboratoriach do kontroli urzędowej wody.

Celem pracy była optymalizacja i walidacja metody oznaczania Cr(VI) w wodach mineralnych i źródłanych w postaci chromianów(VI) techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej z wykorzystaniem reakcji postkolumnowej z 1,5-difenylokarbazydem i detekcji VIS oraz oznaczenie chromu(VI) w wodach mineralnych i źródłanych dostępnych na rynku polskim.

MATERIAŁ I METODY

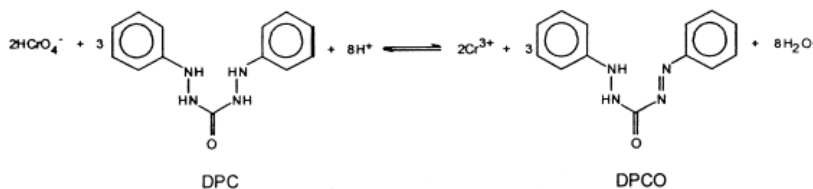
Do selektywnego oznaczenia chromu(VI) w postaci chromianów(VI) zastosowano technikę wysokosprawnej chromatografii jonowej z detekcją VIS, opartą na systemie wysokosprawnego chromatografu jonowego ICS-2500 (Dionex, USA) zawierającym: czterokanałową pompę gradientową GS50, diodowy detektor matrycowy UV/VIS PDA-100 i automatyczny

podajnik próbek AS-40. W celu rozdzielenia form specyacyjnych chromu zastosowano kolumnę analityczną IonPac AS7 z przedkolumną ochronną IonPac NG1 oraz fazę ruchomą - roztwór 250 mmol/l siarczany diamonu (99,9999 %; Merck, Niemcy) i 100 mmol/l wodorotlenku amonu (28 %; 99,99 %, Sigma Aldrich).

Jako punkt wyjścia do optymalizacji parametrów aparaturowych i warunków rozdziału chromatograficznego przyjęto parametry przedstawione w Metodzie 218.6 [1].

Do detekcji Cr(VI) w postaci chromianów(VI) zastosowano układ do reakcji postkolumnowej PC-10 (Dionex, USA). Jako reagent postkolumnowy stosowano roztwór 1 mol/l kwasu siarkowego(VI) (98 %; Merck, Niemcy) zawierający 2 mmol/l 1,5-difenylokarbazydu (98 %, Riedel de Häen, Austria) i 10 % metanolu (Merck, Niemcy). Detekcja powstałego barwnego kompleksu chromu była dokonywana przy optymalnej długości fali 542 nm przy wykorzystaniu detektora PDA-100. pH próbki ustalano na poziomie 9,1 za pomocą buforu amonowego. Optymalne szybkości przepływu fazy ruchomej i reagenta postkolumnowego wynosiły odpowiednio: 1,1 ml/min i 1,0 ml/min. Objętość wstrzykiwanej próbki wynosiła 0,2 ml, natomiast całkowity czas pojedynczej analizy – około 5 min. Kolumny, zawór wstrzykowy i pętla reakcyjna były termostatowane w temperaturze 30°C.

Reakcje zachodzące pomiędzy chromianami(VI) i 1,5-difenylokarbazydem prowadzące do powstania barwnego kompleksu chromu oznaczanego przy długości fali 542 nm przedstawiono poniżej (Ryc. 1).



Ryc. 1. Reakcje zachodzące pomiędzy chromianami(VI) i 1,5-difenylokarbazydem prowadzące do powstania barwnego kompleksu chromu oznaczanego przy długości fali 542 nm.

Reaction between chromate(VI) and 1,5-diphenylcarbazide leading to formation of color chromium complex determined at wavelength 542 nm.

Do sporządzania roztworów kalibracyjnych Cr(VI) zastosowano podstawowy roztwór wzorcowy chromianów(VI) ICC-016 (Ultra Scientific, USA) o stężeniu 1 mg/l i wodę dejonizowaną uzyskaną w systemie Simplicity 185 UV (Millipore, USA).

Badany materiał stanowiły butelkowane wody naturalne – 12 wód źródłanych i 13 wód mineralnych. Zakupu naturalnych wód butelkowanych dokonano w dużych sieciach handlowych w kwietniu 2007 roku. Analizowane wody charakteryzowały się zróżnicowanym stopniem mineralizacji od 88,4 do 1756 mg/l i różną zawartością makroelementów (np. poziom stężenia wapnia wahał się od 28 do 236 mg/l). Próbkę wody przed analizą były filtrowane przez membranowy filtr o średnicy porów 0,45 μm (Millipore, USA) oraz odgazowywane w strumieniu azotu (Multax, czystość 5,0 N) przez 10 minut.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wstępnie zoptymalizowano szereg parametrów aparaturowych i warunków rozdziału chromatograficznego pod kątem uzyskania maksymalnej selektywności oznaczeń i najniższej granicy wykrywalności Cr(VI). Zoptymalizowane parametry oznaczania chromu(VI) techniką HPIC z detekcją VIS różniące się od zaproponowanych parametrów przedstawionych w Metodzie 218.6 przedstawiono w Tabeli I.

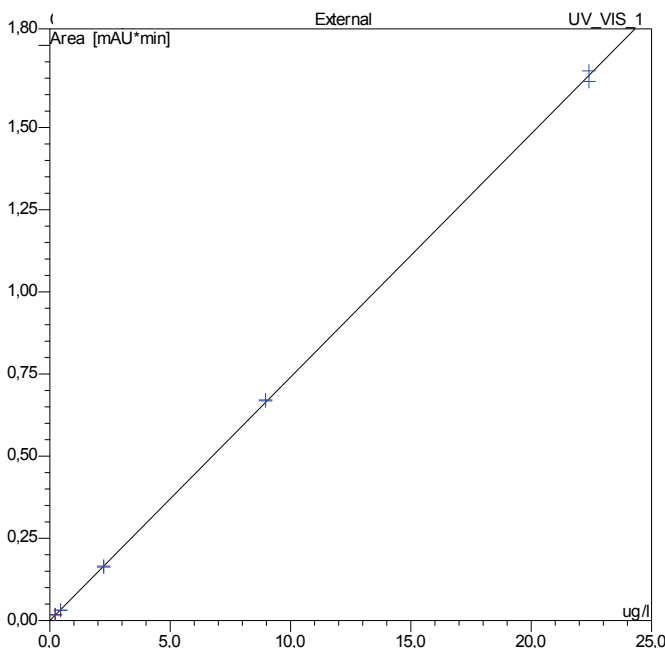
Tabela I. Zoptymalizowane parametry oznaczania chromu(VI) techniką HPIC z detekcją VIS w odniesieniu do parametrów przedstawionych w Metodzie 218.6.
Optimized parameters for determination of chromium(VI) by HPIC technique with VIS detection in respect to parameters listed in 218.6 Method.

Parametr	Wartość parametru z Metody 218.6 [1]	Wartość parametru po zoptymalizowaniu metody
Długość fali [nm]	530	542
Szybkość przepływu eluentu [ml/min]	1,5	1,1
Szybkość przepływu reagenta postkolumnowego [ml/min]	0,5	1,0
pH próbki	9 - 9,5	9,1
Objętość wstrzykiwanej próbki [μ l]	50 - 250	200
Szerokość szczeliny linii odniesienia [nm]	-	15
Szerokość szczeliny linii analitycznej [nm]	-	5
Szybkość zbierania danych (DCR) [Hz]	-	2
Czas narastania (RT)	-	5

Przy zastosowaniu optymalnych parametrów przeprowadzono walidację metody oznaczania chromu(VI) w obecności matrycy wody źródlanej i wody mineralnej. Do oznaczeń ilościowych stosowano wykres kalibracyjny oparty na sześciu roztworach kalibracyjnych o stężeniach Cr(VI) od 0,112 do 22,4 μ g/l. Typowy wykres kalibracyjny Cr(VI) przedstawiono na Rycinie 2 ($r = 0,999918$).

Sprawdzono selektywność metody oznaczania chromu(VI) w obecności chromu(III). W przypadku analizy próbki zawierającej tylko Cr(VI) w stężeniu 18 μ g/l i drugiej próbki zawierającej Cr(VI) w stężeniu 18 μ g/l oraz Cr(III) w stężeniu 40 μ g/l uzyskano dla Cr(VI) odpowiednio odzyski: 99,1 % i 98,3 %.

Granice wykrywalności wyznaczono w oparciu o analizę dziesięciu ślepych próbek wzbogaconych w chrom(VI) na poziomie stężenia 22,4 ng/l. Uzyskano bardzo niską granicę wykrywalności Cr(VI) wynoszącą 2,0 ng/l ($3\sigma_{sl. \text{ próba}}$ kryterium). Uzyskana precyzja w warunkach powtarzalności wyznaczona na poziomach stężeń Cr(VI) – 0,0224 μ g/l, 2,24 μ g/l i 20,2 μ g/l wynosiła odpowiednio 4,97 %, 0,86 % i 0,59 % natomiast precyzja w warunkach odtwarzalności – 4,2 %, 0,76 % i 0,78 %. Niepewność rozszerzona ($k=2$) oszacowana dla ww. poziomów stężeń chromu(VI) wynosiła odpowiednio: 13,1 %, 11,6 % i 11,6 %. Poprawność metody oszacowana na poziomie stężenia Cr(VI) 5 μ g/l przy zastosowaniu materiału odniesienia WC-HEX-10X-1 (AccuStandard Inc., USA) wynosiła: –1,6 %. W 2007 roku Laboratorium Zakładu Higieny Komunalnej (LHK) brało również udział w porównaniu międzyla-



Ryc. 2. Typowy wykres kalibracyjny chromu(VI).
Typical calibration graph for chromium(VI).

boratoryjnym zorganizowanym przez Politechnikę Krakowską w zakresie oznaczania Cr(VI) w wodzie. Wartość Z-score i poprawność określona dla Laboratorium LHK wynosiły 0,0 (oznaczone stężenie Cr(VI) - 70 $\mu\text{g/l}$).

Wysokie stężenia chromu(VI) w wodzie przeznaczonej do spożycia, wodach mineralnych i źródłanych mogą pociągać za sobą zagrożenie zdrowia konsumentów. W związku z uzyskaną bardzo niską granicą oznaczalności metody (4 ng/l), została ona wykorzystana do oznaczeń zawartości chromu(VI) w butelkowanych wodach mineralnych i wodach źródłanych dostępnych na rynku polskim. W trakcie badań, podczas których kontrolowano odzysk, uzyskano satysfakcjonujące odzyski w obecności ww. matrycy w zakresie od 97,2 do 100,3 %.

Wyniki oznaczeń chromu(VI) w badanych naturalnych wodach butelkowanych przedstawiono w Tabeli II.

Spośród 25 analizowanych wód mineralnych i wód źródłanych w czterech przypadkach oznaczone stężenie chromu(VI) było poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 4 ng/l, natomiast dla pozostałych 21 wód zawartość chromu(VI) mieściła się w zakresie od 5,6 ng/l do 1281 ng/l. Osiem najwyższych poziomów stężeń Cr(VI) (35,0 – 1281 ng/l) oznaczono w wodach źródłanych, natomiast wody mineralne generalnie charakteryzują się niższą zawartością Cr(VI) (do 23,1 ng/l) w stosunku do wód źródłanych.

Tabela II. Oznaczone stężenia chromu(VI) w analizowanych wodach naturalnych.
The concentrations of chromium(VI) determined in natural waters analyzed.

L.p.	Nazwa wody (pojemność butelki)	Data ważności	Typ wody WM – woda mineralna WŻ – woda źródłana NG – niegazowana, G - gazowana	Średnie stężenie Cr(VI) (ng/l)	±SD* (ng/l)
1	Aqua Minerale (0,5 l)	03-2008	WM średniozmineralizowana (NG)	<4	-
2	Primavera (1,5 l)	02-03-2008	WŻ (NG)	<4	-
3	Cisowianka (1,5 l)	21-03-2009	WM (NG)	<4	-
4	Staropolanka (0,5 l)	16-02-2008	WM średniozmineralizowana (G)	<4	-
5	Kinga Pienińska (0,7 l)	16-08-2007	WM średniozmineralizowana (NG)	5,6	1,4
6	Nałęczowianka (0,5 l)	01-2009	WM (NG)	6,00	0,64
7	Jurajska (1,5 l)	26-02-2008	WM średniozmineralizowana (NG)	6,19	0,09
8	EVITA (1,5 l)	12-2007	WM średniozmineralizowana (NG)	6,3	1,3
9	Vittel (0,75 l)	05-09-2008	WM (NG)	6,60	0,75
10	Nestle Aquarel Jodła (1,5 l)	03-2009	WŻ (NG)	13,3	3,7
11	Nałęczów Zdrój (1,5 l)	01-09-2007	WM średniozmineralizowana (NG)	13,7	4,4
12	Grodziska (5 l)	02-2008	WM (NG)	16,3	4,3
13	Danone Vitalinea (0,5 l)	12-02-2008	WŻ (NG)	18,3	0,7
14	Nata (0,5 l)	02-2008	WM (NG)	19,8	1,1
15	Mazowszanka (1,5 l)	01-2009	WŻ (NG)	21,1	1,4
16	Ostromecko (0,3 l)	05-2007	WM średniozmineralizowana (NG)	22,1	1,5
17	Vita (0,5 l)	02-2008	WM (NG)	23,10	0,26
18	Laguna (5 l)	15-09-2007	WŻ (NG)	35,00	0,10
19	Żywiecki Kryształ (1,5 l)	08-2007	WŻ (NG)	37,40	0,50
20	Żywiec Zdrój (1,5 l)	10-03-2008	WŻ (NG)	90,7	2,4
21	ECO + (1,5 l)	01-03-2008	WŻ niskozmineralizowana (NG)	129,0	1,3
22	Carrefour Naturalna Woda (0,45 l)	13-02-2008	WŻ niskozmineralizowana (NG)	171,0	3,4
23	Kazimierz (5 l)	21-08-2007	WŻ (NG)	272,0	5,5
24	Kropla Beskidu (0,5 l)	12-2007	WŻ (NG)	366,0	1,9
25	Alvin E.Leclerc (1,5 l)	05-02-2008	WŻ (NG)	1281	13

* odchylenie standardowe pomiaru (n=3)

DYSKUSJA

Zoptymalizowana i zwalidowana metoda oznaczania Cr(VI) w postaci chromianów(VI) w wodach mineralnych i źródłanych techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej (HPIC) z wykorzystaniem reakcji postkolumnowej z 1,5-difenylokarbazydem i detekcji VIS charakteryzuje się wysoką selektywnością, niską granicą wykrywalności – 2 ng/l i dobrą poprawnością (-1,6 %). Wyznaczona w tej pracy granica wykrywalności zoptymalizowanej i zwalidowanej metody jest 10 do 30 razy niższa od przedstawionych w publikacjach dotyczących zastosowania techniki HPIC z detekcją spektrofotometryczną [2, 9], porównywalna lub 45 razy niższa niż te przedstawione w publikacjach dotyczących zastosowania techniki HPIC z detekcją chemiluminescencyjną [4, 5] oraz 200 razy niższa niż przy zastosowaniu wstępnych parametrów aparaturowych z Metody 218.6 [1]. Przedstawiona w niniejszej pracy metoda spełnia wymagania dotyczące maksymalnych dopuszczalnych - granic wykrywalności (5 µg/l), precyzji (25 %) i poprawności (25 %) - określonych w RMŚ z 27 listopada 2002 roku [10].

W analizowanych wodach mineralnych i źródłanych oznaczona zawartość chromu(VI) była poniżej granicy oznaczalności metody (<4 ng/l) w przypadku czterech z 25 badanych wód, natomiast w pozostałych 21 wodach oznaczono stężenia chromu(VI) z zakresu: 5,6 - 1281 ng/l. Trzeba jednak podkreślić, że nawet najwyższy oznaczony poziom stężenia chromu(VI) nie przekraczał najwyższej dopuszczalnej zawartości chromu ogólnego (50 000 ng/l) podanej w Rozporządzeniu MZ z dnia 29 kwietnia 2004 roku [11]. W związku z tym spożywanie wszystkich analizowanych wód z ww. zawartościami chromu(VI) nie przedstawia istotnego zagrożenia dla zdrowia konsumentów.

Fakt występowania tak zróżnicowanych zawartości chromu(VI) w badanych wodach wskazuje na możliwość występowania wtórnego zanieczyszczenia wód źródłanych i w mniejszym stopniu wód mineralnych, chromem pochodzącym z metalowych instalacji i zaworów. Występowanie zjawiska wtórnego zanieczyszczenia wody przeznaczonej do spożycia metalami ciężkimi (w tym chromem) pochodzącymi z materiałów stosowanych do budowy instalacji, przesyłania i czerpania wody zostało opisane w naszych poprzednich pracach [6, 7].

Uzyskane dane dotyczące poziomów stężeń form specjacyjnych chromu w wodach mineralnych i wodach źródłanych, pozwolą na realną ocenę zagrożenia zdrowia konsumentów i rozważenie w przyszłości ewentualnego ustalenia wartości granicznych stężeń form specjacyjnych tego pierwiastka w dokumentach legislacyjnych.

WNIOSKI

1. Zoptymalizowana i zwalidowana metoda oznaczania Cr(VI) w postaci chromianów(VI) w wodach mineralnych i źródłanych techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej z wykorzystaniem reakcji postkolumnowej z 1,5-difenylokarbazydem i detekcji VIS pozwoliła na uzyskanie bardzo niskiej granicy wykrywalności – 2 ng/l.
2. Spośród 25 analizowanych wód mineralnych i wód źródłanych w czterech przypadkach oznaczone stężenie Cr(VI) było poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 4 ng/l, natomiast dla pozostałych 21 wód zawartość Cr(VI) mieściła się w zakresie 5,6 ng/l - 1281 ng/l.
3. Najwyższe poziomy Cr(VI) (35,0 – 1281 ng/l) stwierdzono w wodach źródłanych, natomiast wody mineralne charakteryzowały się niższą zawartością Cr(VI) (do 23,1 ng/l).

Najwyższe oznaczone stężenie Cr(VI) nie przekraczało jednak dopuszczalnej zawartości chromu ogólnego (50 000 ng/l) podanej w Rozporządzeniu MZ z dnia 29 kwietnia 2004 r.

4. Jednym z najbardziej prawdopodobnych źródeł występowania Cr(VI) w wodach źródłanych i mineralnych może być wtórne zanieczyszczenie tym pierwiastkiem pochodzące z metalowych instalacji i zaworów.

D. Świącicka, S. Garboś

BADANIE POZIOMÓW STĘŻEŃ CHROMU(VI) W BUTELKOWANYCH WODACH
MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH TECHNIKĄ WYSOKOSPRAWNEJ CHROMATOGRAFII
JONOWEJ Z WYKORZYSTANIEM REAKCJI POSTKOLUMNOWEJ Z 1,5-
DIFENYLOKARBAZYDEM I DETEKCJI VIS

STRESZCZENIE

Celem pracy było zoptymalizowanie i zwalidowanie metody oznaczania Cr(VI) występującego w wodach mineralnych i źródłanych w postaci chromianów(VI) techniką wysokosprawnej chromatografii jonowej (HPIC) z wykorzystaniem reakcji postkolumnowej z 1,5-difenylokarbazydem i detekcji VIS. Przeprowadzona optymalizacja metody przy użyciu wstępnych parametrów aparaturowych i rozdziału chromatograficznego z Metody 218.6 pozwoliła na obniżenie granicy wykrywalności Cr(VI) z 400 ng/l do 2 ng/l. Dzięki uzyskaniu bardzo niskiej granicy wykrywalności możliwe było oznaczenie stężeń Cr(VI) w 25 wodach mineralnych i źródłanych dostępnych na rynku polskim. W czterech analizowanych wodach mineralnych i źródłanych oznaczona zawartość Cr(VI) była poniżej granicy oznaczalności metody (<4 ng/l), w pozostałych wodach oznaczono stężenia Cr(VI) w zakresie 5,6 - 1281 ng/l. Fakt występowania tak zróżnicowanych zawartości Cr(VI) w badanych wodach wskazuje na możliwość występowania wtórnego zanieczyszczenia wód mineralnych i źródłanych chromem pochodzącym z metalowych instalacji i zaworów. Trzeba jednak podkreślić, że nawet najwyższy oznaczony poziom stężenia chromu(VI) nie przekraczał najwyższej dopuszczalnej zawartości chromu ogólnego przedstawionej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku. Biorąc pod uwagę oznaczone zawartości Cr(VI), spożywanie badanych w niniejszej pracy wód nie pociąga za sobą istotnego zagrożenia zdrowia konsumentów.

D. Świącicka, S. Garboś

INVESTIGATION OF CONCENTRATION LEVELS OF CHROMIUM(VI) IN BOTTLED
MINERAL WATERS BY HIGH PERFORMANCE ION CHROMATOGRAPHY TECHNIQUE
WITH APPLICATION OF POSTCOLUMN REACTION WITH 1,5-DIPHENYLCARBAZIDE AND
VIS DETECTION

SUMMARY

The aim of this work was optimization and validation of the method of determination of Cr(VI) existing in the form of chromate(VI) in mineral and spring waters by High Performance Ion Chromatography (HPIC) technique with application of postcolumn reaction with 1,5-diphenylcarbazide and VIS detection. Optimization of the method performed with the use of initial apparatus parameters and chromatographic conditions from the Method 218.6 allowed to lowering detection limit for Cr(VI) from 400 ng/l to 2 ng/l. Thanks to very low detection limit achieved it was possible to determine of Cr(VI) concentrations in 25 mineral and spring waters presented at Polish market. In the cases of four mine-

ral and spring waters analyzed, determined Cr(VI) concentrations were below of quantification limit (<4 ng/l) but simultaneously in another mineral and spring waters the concentrations of chromium(VI) were determined in the range of 5.6 – 1281 ng/l. The fact of existence of different Cr(VI) concentrations in investigated waters could be connected with secondary contamination of mineral and spring waters by chromium coming from metal installations and fittings. One should be underlined that even the highest determined concentration level of chromium(VI) was below of the maximum admissible concentration of total chromium presented in Polish Decree of Minister of Health from April 29th 2004. Therefore after taking into account determined in this work concentration of Cr(VI), the consumption of all waters analyzed in this study does not lead to essential human health risk.

PIŚMIENNICTWO

1. *Arar E.J., Pfaff J.D., and Martin T. D.*: Method 218.6, Revision 3.3. Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial wastewater effluents by ion chromatography, 2001.
2. *Bittner M., Broekaert J.A.C.*: Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection, *Anal. Chim. Acta* 1998, 364, 31-40.
3. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
4. *Derbyshire M., Lamberty A.*: Optimization of the Simultaneous Determination of Cr(III) and Cr(VI) by Ion Chromatography with Chemiluminescence Detection, *Anal. Chem.* 1999, 71, 4203-4207.
5. *Gammelgaard B., Liao Y.-p., Jøns O.*: Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence detection, *Anal. Chim. Acta* 1997, 354, 107-113.
6. *Garboś S., Świątczak J.*: Ocena wymywalności metali ciężkich z urządzeń i materiałów służących do doczyszczania /dezynfekcji/dystrybucji/czerpania wody przeznaczonej do spożycia. W: II Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna. Aktualne zagadnienia w uzdatnianiu i dystrybucji wody, Szczyrk, 5-6 czerwca 2003. s. 85-96.
7. *Garboś S., Świątczak D.*: Możliwości identyfikacji i oznaczania wtórnych źródeł zanieczyszczenia w wyniku badania wyrobów i materiałów kontaktujących się z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi, *INSTAL* 2005, 12(257), 9-13.
8. Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition, Vol. 1 Recommendations, World Health Organization, Geneva 2004.
9. *Padarauskas A., Judžentienė A., Naujalis E., Paliulionyte V.*: On-line preconcentration and determination of chromium(VI) in waters by high-performance liquid chromatography using pre-column complexation with 1,5-diphenylcarbazine, *J. Chromatogr. A.* 1998, 808, 193-199.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Dz. U. nr 204, poz. 1728, 12738-12751.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. nr 120, poz. 1256, 8478 - 8488
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417, 3726 - 3743.
13. *Weiss J.*: Ionenchromatographie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Niemcy, 2001.

Otrzymano: 03.09.2008 r

Akceptowano: 25.09.2008 r

