

mgr JOLANTA SURGIEWICZ
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Chrom i jego związki

– metoda oznaczania

Słowa kluczowe: chrom, związki chromu, metoda analityczna, narażenie zawodowe.

Key words: chromium, chromium compounds, analytical method, occupational exposure.

Metodę stosuje się do ilościowego oznaczania chromu metalicznego (CAS 7740-47-3) i związków chromu (II) i chromu (III) występujących w powietrzu na stanowiskach pracy podczas kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metoda polega na pobraniu chromu, związków chromu (II) i chromu (III) na filtr nitrocelulozowy, mineralizacji filtra za pomocą stężonego kwasu azotowego, sporządzeniu roztworu do analizy i oznaczeniu chromu w sporządzonej do analizy próbce z wykorzystaniem metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją próbki w płomieniu podtlenek azotu-acetylen. Metoda została całkowicie zwalidowana dla związków chromu (III).

Oznaczalność metody wynosi $0,035 \text{ mg/m}^3$.

WPROWADZENIE

Narażenie zawodowe na chrom i jego związki jest związane z przetwórstwem rudy chromitowej, przemysłem metalurgicznym i chemicznym. Produkcja żelazochromu, odlewanie stopów chromu, ich obróbka skrawaniem, szlifowaniem i cięciem oraz spawanie mogą być źródłem narażenia na chrom i inne metale zawarte w stopie. Stopy chromu stanowią ważną grupę stali stopowych, stopów żelaznych i nieżelaznych, głównie kwasoodpornych o dużej wytrzymałości i twardości. Stopy chromu są powszechnie wykorzystywane do produkcji: maszyn, materiałów konstrukcyjnych oraz narzędzi tnących, skrawających i chirurgicznych. Związki chromu są stosowane również w syntezie organicznej jako katalizatory, do produkcji farb i lakierów oraz do produkcji ceramiki i szkła, w drukarniach, przy barwieniu tkanin, w

procesach garbowania skór i w różnych procesach galwanicznych. W przemyśle pracownik kontaktuje się z chromem i jego związkami na różnym stopniu utlenienia.

Chrom metaliczny i związki chromu(II) oraz związki chromu(III) sklasyfikowane są jako czynniki o działaniu uczulającym i żrącym. Należy zaznaczyć, że związki chromu (II) nie występują w normalnych warunkach, są bardzo nietrwałe i szybko ulegają utlenieniu do związków chromu (III), które są najtrwalszą formą chromu. Chrom w postaci chromianów (VI) i dichromianów (VI) został uznany za czynnik rakotwórczy i mutageny.

W Polsce dla chromu i jego związków ustanowiono dwie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS): 0,5 mg/m³ dla chromu metalicznego, związków chromu (II) i związków chromu (III) w przeliczeniu na chrom oraz 0,1 mg/m³ dla chromianów (VI) i dichromianów (VI) w przeliczeniu na chrom (VI). Najwyższe stężenie chwilowe (NDSCh) dla tych związków wynosi 0,3 mg/m³.

Opracowaną metodą można oznaczać chrom metaliczny, związki chromu(II) i chromu (III) lub całkowitą zawartość chromu w powietrzu stanowiskach pracy. Chrom na szóstym stopniu utlenienia w obecności związków na trzecim stopniu utlenienia można oznaczyć z zastosowaniem innych technik analitycznych, np. metodą kolorymetryczną (zawartą w normie PN-87/Z-04126/03 Oznaczanie chromu sześciowartościowego na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z alkaliczną ekstrakcją próbki).

Zaletą opracowanej metody jest wyeliminowanie oddziaływań pochodzących od innych metali występujących z chromem i jego związkami w powietrzu na stanowiskach pracy w wymienionych procesach przemysłowych. Zastosowanie płomienia podtlenek azotu-acetylen oraz bufora spektralnego – chlorku lantanu pozwala na selektywne oznaczanie chromu w obecności nawet dużych ilości Fe oraz innych metali: Ni, Mn, Zn i Al., np. podczas spawania.

Zakres pomiarowy metody odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu od 0,035 do 0,52 mg/m³, dla objętości powietrza 360 l i objętości roztworu próbki wynoszącej 25 ml.

Przedstawiona metoda zastąpi metodę opisaną w normie PN-79/Z-04126.01 – Oznaczanie chromu i jego związków na stanowiskach pracy metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w której do atomizacji próbki wykorzystano płomień powietrze-acetylen.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze stosuje się do oznaczania chromu (CAS 7740-47-3), związków chromu (II) i związków chromu (III) występujących w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie chromu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej procedurze, wynosi 0,035 mg/m³ (dla objętości powietrza 360 l).

2. Normy związane

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.

PN-Z-04008-07 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki na gorąco z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Chrom oznacza się w tym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem płomienia podtlenek azotu-acetylen.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła boroworkrzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać wodą dwukrotnie destylowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A wg normy PN-C-84905:1998.

5.2. Podtlenek azotu do celów medycznych

5.3. Kwas azotowy

Stosować stężony kwas azotowy 65-procentowy (m/m) o $d = 1,42 \text{ g/ml}$.

5.4. Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

5.5. Kwas azotowy, roztwór II

Stosować kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.6. Roztwór chlorku lantanu

Stosować roztwór chlorku lantanu przygotowany w następujący sposób:

10,7 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w 89,3 ml wody. Roztwór ten zawiera lantan o stężeniu około 4%.

5.7. Roztwór wzorcowy podstawowy chromu

Stosować dostępny w handlu roztwór wzorcowy chromu do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml.

5.8. Roztwór wzorcowy pośredni chromu

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.7., uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.5. i dokładnie wymieszać. Stężenie chromu w tak przygotowanym roztworze wynosi 50 µg/ml. Trwałość roztworu wynosi 14 dni.

5.9. Roztwory wzorcowe robocze chromu

Stosować roztwory chromu o stężeniach w mikrogramach na mililitr: 0,5; 1; 2; 4 i 8. Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 25 ml odmierzyć następujące objętości roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.8. w mililitrach: 0,25; 0,5; 1; 2 i 4, następnie dodać po 4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. i po 2,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. Zawartość każdej kolby uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.5. i wymieszać. W szóstej kolbie o pojemności 25 ml przygotować roztwór próbki zerowej, odmierzając 4 ml roztworu kwasu azotowego wg punktu 5.4. i 2,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6. i uzupełnienie do kreski zawartości kolby roztworem kwasu azotowego wg punktu 5.5. Roztwory wzorcowe robocze należy przygotowywać w dniu wykonywania analizy.

5.10. Filtry membranowe

Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 µm.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym wg punktu 7.

6.2. Spektrofotometr

Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem podtlenek azotu acetylen-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania chromu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania chromu, należy przyjąć następujące warunki pracy aparatu:

- długość fali: 357,9 nm
- płomień podtlenek azotu-acetylen: stechiometryczny.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny i obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem), należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07. W miejscu pobierania próbki, przez filtr wg punktu 5.10. umieszczony w oprawce, przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

8. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji roztworów wzorcowych roboczych chromu wg punktu 5.9., przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi rzędnych stężenia chromu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi odciętych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania lub komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, następnie dodać 2 ml kwasu azotowego wg punktu 5.3. i ogrzewać powoli na płycie grzejnej w temperaturze około 140 °C, aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Następnie dodać do zlewki 4 ml kwasu azotowego wg punktu 5.4. i pozostawić na około 30 min. Zawartość zlewki przenieść ilościowo 5 – 6 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.5. do kolby o pojemności 25 ml, następnie dodać 2,5 ml roztworu chlorku lantanu wg punktu 5.6., uzupełnić do kreski rozcieńczonym kwasem azotowym wg punktu 5.5. i wymieszać.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra i przygotować, jak podano wcześniej roztwór do ślepej próby.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie chromu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania chromu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych o stężeniach pierwiastka wg punktu 5.9. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu próbki zerowej. Stężenie chromu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby program obsługujący spektrofotometr oblicza automatycznie.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie chromu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny wg wzoru:

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V_1}{V},$$

w którym:

– c – stężenie chromu w roztworze do badania, w mikrogramach na mililitr

- c_0 – stężenie chromu w roztworze do ślepej próby, w mikrogramach na mililitr
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach ($V_1 = 25$ ml)
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w litrach.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem podtlenek azotu-acetylen wyposażonego w lampę z katoda wnątkową do oznaczania chromu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

– granica oznaczania ilościowego	0,1 $\mu\text{g/ml}$
– współczynnik korelacji	0,9999
– precyzja całkowita metody	5,23%
– niepewność całkowita metody	11,3%.

JOLANTA SURGIEWICZ

Chromium and its compounds – determination method

A b s t r a c t

The method is based on stopping selected chromium and its compounds chromium (II) and chromium (III) on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Chromium and its compounds in the solution are determined as chromium with flame atomic absorption spectrometry.

The detection limit of determined chromium and its compounds for this method is 0.035 mg/m^3 .