|  |  |
| --- | --- |
| **کروم 6 ظرفیتی** | **Chromium hexavalent** |
| **فرمول شیمیایی**: Cr (VI)**وزن مولکولی**: 52 | **CAS** : 18540-29-9**RTECS** : GB6262000 |
| **اسامی مترادف**: - |
| **ویژگی ها**: عامل اکسنده |
| **حدمجاز**: **NIOSH**: 0.1 mg/m3 (as CrO3) **ACGIH**: 0.001 mg/m3/10 h; carcinogen **OSHA**: 0.050 mg/m3 (as Cr, soluble) some insoluble chromates are human carcinogens  |
| **احتیاطات ویژه**: کرومات های حل ناشدنی مشکوک به سرطانزایی در انسان هستند. آماده سازی نمونه ها باید در زیر هود انجام گیرد. برای رقیق سازی اسید سولفوریک به نکات ایمنی زیر توجه کنید:واکنش اسید سولفوریک با آب بسیار گرمازا می باشد، بنابراین اضافه کردن آب به اسید سولفوریک غلیظ فوق العاده خطرناک است، زیرا در اثر حرارت حاصل از واکنش اسید و آب ممکن است به اطراف پاشیده شود. بنابراین اسید سولفوریک را به آرامی به آب اضافه کنید.  |
| **مواد و محلولهای لازم**: 1. اسید سولفوریک غلیظ (98% W/W)
2. اسید سولفوریک 6 نرمال؛ 167 میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در یک بالن 1 لیتری به آب مقطر اضافه کرده و با آب مقطر به حجم برسانید.
3. اسید سولفوریک 5/0 نرمال؛ 14 میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در یک بالن 1 لیتری به آب مقطر اضافه کرده و به حجم برسانید.
4. کربنات سدیم (Na2CO3) بی آب
5. هیدروکسید سدیم (NaOH)
6. کرومات پتاسیم (K2CrO4)
7. محلول دی فنیل کربازاید؛ 500 میلی گرم sym-دی فنیل کربازاید را 100 میلی لیتر استون و 100 میلی لیتر آب حل کنید.
8. استاندارد کروم 6 ظرفیتی با غلظت µg/mL 1000؛ از حل کردن 735/3 گرم کرومات پتاسیم (K2CrO4) در آب دیونیزه و رساندن آن به حجم 1 لیتر بدست می آید.
9. محلول کالیبراسیون مادر Cr+6 با غلظت µg/mL 10 ؛ از محلول استاندارد کروم 6 ظرفیتی (که در بالا ساخته اید)، 1 میلی لیتر برداشته و در بالن ژوژه میلی لیتری100 با آب مقطر به حجم برسانید. (به عبارت دیگر از رقیق سازی محلول استاندارد Cr+6 به نسبت 1:100 تهیه می شود.
10. محلول استخراج از فیلتر، Na2CO3 3% , NaOH 2% ؛ از حل کزدن 20 گرم NaOH و 30 گرم Na2CO3در آب دیونیزه و رساندن آن به حجم 1 لیتر تهیه می شود.
11. نیتروژن خالص
 |
| **وسایل و تجهیزات لازم**: 1. نمونه بردار: فیلتر PVC با قطر mm 37 و خلل و فرج µm 5 به همراه کاست هولدر پلی استر.
2. پمپ نمونه برداری فردی با دبی L/min 4 – 1 ، به همراه لوله های رابط قابل انعطاف.
3. ویال های شیشه ای 20 میلی لیتری با درپوش پیچ دار PTFE
4. انبرک پلاستیکی
5. دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS با طول موج 540 نانومتر به همراه کووت 5 سانتی متری از جنس سیلیکا
6. دستگاه فیلتراسیون
7. بشر 50 میلی لیتری؛ از جنس بورسیلیکات
8. شیشه ساعت
9. بالن ژوژه 25، 100 و 1000 میلی لیتری
10. اجاق هات پلیت، ˚C 400- 120
11. میکروپیپت µL 10 تا mL 1
12. لوله سانتریفیوژ 40 میلی لیتری با سرپوش پلاستیکی
13. قیف بوخنر
14. پیپت 50 میلی لیتری

توجه: کلیه ظروف شیشه ای را قبل از استفاده بوسیله اسید نیتریک 1:1 شستشو دهید. |
| **نمونه برداری**: 1. پمپ های نمونه بردار فردی را کالیبره کنید. ضمن اینکه در هنگام کالیبراسیون یک نمونه بردار را نیز به پمپ متصل کنید.
2. نمونه برداری را در یک دبی مشخص بین L/min 4- 1 برای عبور حجم هوای Lit 400 – 8 انجام دهید. ضمنا مقدار آلاینده جمع آوری شده روی فیلتر نباید از mg 1 بیشتر باشد.
3. فیلتر را ظرف یک ساعت پس از نمونه برداری از هولدر برداشته، در یک ویال قرار دهید و به آزمایشگاه منتقل کنید. فیلتر را تنها با انبرک جابجا کنید، پد زیر فیلتر را دور بیندازید.
 |
| **آماده سازی**:نکته: در زیر به دو روش آماده سازی نمونه اشاره شده است. برای کرومات های محلول یا اسید کرومیک روش شماره 1 را انجام دهید. برای کرومات های نا محلول یا Cr (VI) در حضور Fe و Fe+2 و دیگر عوامل کاهنده روش شماره 2 را انجام دهید. 1. آماده سازی نمونه برای کرومات های محلول و اسید کرومیک
* فیلتر های نمونه و شاهد را از ویال خارج کرده و سپس تا بزنید و در لوله سانتریفیوژ قرار دهید.
* به هر تیوب 7- 6 میلی لیتر اسید سولفوریک N 5/0 اضافه کرده و درب لوله را ببندید و بهم بزنید تا کل سطح فیلتر شسته شود. اجازه دهید فیلتر 5 تا 10 در لوله باقی بماند.
* فیلتر را با پنس پلاستیکی از لوله خارج کرده و کل سطح آن را به دقت با mL 2- 1 اسید سولفوریک N 5/0 دیگر شستشو دهید. فیلتر ها را دور بیندازید. کار روی شاهد را در این مرحله آغاز کنید. محلول را از داخل یک قیف بوخنر که بر روی آن فیلتر PVC قرار دارد عبور داده تا عوامل مداخله کننده که به صورت گرد و غبار هستند حذف گردند. محلول فیلتر شده را در داخل یک لوله سانتریفیوژ تمیز بریزید. بطری حاوی فیلتر را با mL 3- 2 اسید سولفوریک N 5/0 شستشو داده و در قیف بریزید. قیف و فیلتر را با mL 8-5 اسید سولفوریک N 5/0 بشوئید.
* mL 5/0 محلول دی فنیل کاربازاید به هر لوله سانتریفیوژ اضافه کنید. حجم کل در هر لوله سانتریفیوژ را با اسید سولفوریک N 5/0 به mL 25 ، ظرف را تکان دهید تا مخلوط شود و ایجاد رنگ میسر گردد (حداقل 2 دقیقه، اما طولانی تر از 40 دقیقه نشود). محلول حاصل را به یک کووت تمیز انتقال داده و با 40 دقیقه مخلوط کردن نمونه باید تجزیه گردد.
1. آماده سازی نمونه برای کرومات های نامحلول و یون Cr+6 در حضور آهن و دیگر عوامل کاهنده

نکته: اگر انتظار می رود که مقادیر معنی دار کروم 3 ظرفیتی موجود باشد، محلول نمونه را بوسیله حباب کردن نیتروژن از آن به مدت 5 دقیقه گاززدایی کنید. * فیلتر PVC را از داخل بطری برداشته و در یک بشر 50 میلی لیتری قرار دهید. mL 5 محلول استخراج فیلتر (2% NaOH/3% Na2CO3) به آن اضافه کنید. کار روی نمونه های شاهد را در این مرحله آغاز کنید. فضای بالای محلول را با نیتروژن در تمام طول مدت استخراج پاکسازی کنید تا از اکسیداسیون کروم 3 ظرفیتی جلوگیری شود. دهانه بشر را با یک شیشه ساعت بپوشانید و آن را روی هات پلیت تا نزدیکی نقطه جوش برای مدت 30 تا 45 دقیقه حرارت داده و گهگاهی آن را تکان دهید. محلول را جوشانده و بیشتر از 45 دقیقه نیز گرم نکنید. اجازه ندهید محلول تا مرز خشک شدن تبخیر شود، زیرا کروم 6 ظرفیتی ممکن است در اثر واکنش با فیلتر PVC از دست برود. نشانه از دست رفتن احتمالی کروم در این مرحله، قهوه ای شده رنگ فیلتر است.
* محلول را خنک کرده و به طور کامل به یک بالن 25 میلی لیتری انتقال دهید. دیواره های بشر را با آب مقطر شسته و به داخل بالن ژوژه اضافه کنید تا نمونه از دست نرود. حجم را در حدود 20 میلی لیتر حفظ کنید.

نکته: اگر محلول تیره (غیر شفاف) باشد، آن را با عبور از یک فیلتر PVC در دستگاه فیلتراسیون خلا و با عبور دادن آب مقطر صاف کنید.* 9/1 میلی لیتر اسید سولفوریک N 6 با بالن اضافه کنید و بچرخانید تا مخلوط شود.

احتیاط: دی اکسید کربن ایجاد شده یاعث افزایش فشار در بالن می شود. اجازه دهید محلول برای چند دقیقه بماند تا شکل گیری گاز و گسترش آن به اتمام برسد.* mL 5/0 از محلول دی فنیل کاربازاید را به بالن اضافه کنید و محلول را با آب مقطر به حجم برسانید. چند بار آن را برگردانید تا کاملا مخلوط شود. آنگاه نیمی از محتوی بالن را دور ریخته، درب آن را ببندید و آن را چندین بار به شدت تکان دهید و هر چند وقت یکبار سرپوش آن را برداشته تا فشار گاز آزاد گردد.

نکته: در این مرحله حباب های گاز دی اکسید کربن آزاد می شود که باعث ایجاد قرائت های بالا و نامعقول می شود.* قسمتی از محلول باقیمانده در در بالن را به یک کووت 5 سانتی متری انتقال داده و آنالیز کنید. (طبق مراحل 3-1 اندازه گیری)
 |
| **کالیبراسیون و کنترل کیفی**:1. روزانه کالیبراسیون را با حداقل 6 استاندارد کاربردی کالیبراسیون نمونه را انجام دهید. 7- 6 میلی لیتر اسید سولفوریک N 5/0 را به بالن ژوژه های 25 میلی لیتری انتقال داده و 7- 0 میلی لیتر از محلول استوک µg/mL 10 را توسط پیپت به آن اضافه کنید. به هر کدام از بالن ها mL 5/0 دی فیل کاربازاید اضافه کرده و با اسید سولفوریک N 5/0 به حجم برسانید. این استانداردهای کاربردی حاوی 7 – 0 میکروگرم Cr+6 هستند.
2. استانداردهای کاربردی را به همراه نمونه های اصلی و شاهد آنالیز کنید (مراحل 3-1 اندازه گیری).
3. منحنی کالیبراسیون را رسم کنید (میزان جذب در برابر میکروگرم کروم 6 ظرفیتی)
 |
| **اندازه گیری**:1. دستگاه اسپکتروفتومتر را در طول موج nm 540 تنظیم کنید.
2. با استفاده از محلول اسید سولفوریک N 5/0 صفر دستگاه را تنظیم کنید.
3. محلول نمونه را به کووت منتقل کرده و میزان جذب را قرائت کنید.

نکته 1: یک محلول حاوی 5/1 میکروگرم Cr+6 ، جذبی معادل 2/0 خواهد داشت.نکته 2: اگر مقادیر جذب نمونه ها بالا تر از استانداردها باشد، آنها را با اسید سولفوریک N 5/0 رقیق کرده و مراحل را تکرار کنید. سپس میزان جذب را در فاکتور ترقیق ضرب کنید. |
| **مداخله گرها**:مداخله گرهای احتمالی شامل آهن، مس، نیکل و وانادیم است. 10 میکروگرم از هرکدام از اینها به علت تشکیل کمپلکس رنگی موجب قرائت تقریبا 02/0 میکروگرم کروم 6 ظرفیتی می شود. تداخل ناشی از عوامل کاهنده (مانند Fe و Fe+2) از طریق استخراج آلکالین (روش دوم آماده سازی) به حداقل می رسد. |
| **محاسبات**:1. با توجه به مقادیر بدست آمده توسط دستگاه (جذب نمونه ها) و با مقایسه آن با منحنی کالیبراسیون و در اختیار داشتن حجم هوای نمونه برداری شده، غلظت نمونه ها تعیین می گردد.
2. غلظت نهایی کروم 6 ظرفیتی را بر حسب mg/m3 با توجه به حجم هوای نمونه برداری شده محاسبه کنید:

$$C\_{Cr(VI)} =\frac{W-B}{V} , mg/m^{3}$$C = غلظت Cr(VI) در هوا (mg/m3) W = مقدار Cr(VI) در فیلتر نمونه (µg)Bc = مقدار Cr(VI) در فیلتر نمونه شاهد (µg) V = حجم هوای نمونه برداری شده بر حسب لیتر |