

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI Cr(VI) W POWŁOKACH CYNKOWYCH, PASYWOWANYCH CHROMEM

Izabela Zalewska, Wanda Sokołowska, Agata Karaś, Anna Jusiś

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: i.zalewska@itme.edu.pl

W pracy przedstawiono metodykę oznaczania Cr(VI) w powłokach cynkowych, pasywowanych chromem w detalach samochodowych.

Zgodnie z prawodawstwem Unii Europejskiej materiały i elementy pojazdów samochodowych dopuszczonych do ruchu po 1 lipca 2007 roku nie mogą zawierać Cr(VI) więcej niż $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Zakład Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości Z-1 w ITME jest jedynym w Polsce akredytowanym laboratorium, które w zakresie akredytacji opracowało procedurę dotyczącą analizy powłok cynkowych na obecność Cr(VI). Do oznaczenia Cr(VI) zastosowano metodę spektrofotometryczną.

Słowa kluczowe: Cr(VI), Cr(III), antykorozyjna powłoka ochronna, toksyczność, spektrofotometria

Cr(VI) assay in chrome-passivated zinc coatings

The aim of this work was to present the methodology of assaying Cr(VI) in chrome-passivated zinc coatings in car parts. In accordance with the requirements of European Union legislation, the materials and components of vehicles put on the market after 1st July 2007 shall not contain Cr(VI) over $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. The Department of High Purity Materials Characterization Z-1 in ITME is the only accredited laboratory in Poland which developed its own procedure for zinc coating analysis within the scope of accreditation. The method applied to assay Cr(VI) was spectrophotometry.

Key words: Cr(VI), Cr(III), anticorrosion protective coating, toxicity, spectrophotometry

1. WSTĘP

1.1. Występowanie, toksyczność i najwyższe dopuszczalne stężenia chromu

Wszelkiego rodzaju procesy galwaniczne (chromowanie, niklowanie, cynowanie, kadmowanie) mają na celu zabezpieczenie powierzchni metalowych przed czynnikami zewnętrznymi oraz pełnią funkcję zmiany właściwości fizycznych poprzez odporność na ścieranie i poprawę właściwości elektrycznych. Jednak technologie nakładania powłok antykorozyj-

nych są źródłem zagrożenia dla ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska. Powodem tego są używane metale ciężkie i ich związki zaliczane do substancji rakotwórczych. Pierwiastkiem takim jest forma chromu Cr(VI) [1, 3, 6].

Po wnikięciu do krwioobiegu ulega on unieruchomieniu przez białko transportujące żelazo – transferynę i jest zatrzymywany na błonach komórkowych. Cr(VI) ze względu na zdolność przenikania przez błonę komórkową wykazuje tysiącrotnie większą toksyczność niż Cr(III), jak również przejawia działanie mutagenne i genotoksyczne. Według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem IARC (*International Agency for Research on Cancer*) w 1990 r. związki Cr(VI) zostały zaliczone do grupy I czynników szkodliwych, wobec których istnieją wystarczające dowody rakotwórczego oddziaływania na ludzi. W polskim ustawodawstwie do związków chromu o udowodnionym działaniu kancerogennym mogących występować w procesach nakładania powłok antykorozyjnych, zalicza się chromiany, dichromiany oraz tritlenek chromu. Cr(VI) wykazuje także właściwości silnie utleniające i powinowactwo do enzymów, dlatego może modyfikować przebieg procesów metabolicznych (niekorzystnych dla organizmu człowieka) [2 - 6, 8].

Ze względu na wyjątkowo szkodliwe działanie Cr(VI) Unia Europejska nakłada na pracodawców obowiązek zapewnienia bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników na stanowiskach pracy w różnych technologiach nakładania powłok ochronnych oraz daje możliwość przyjaznego dla środowiska odzysku i usunięcia odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 20011/37/UE z dnia 30 marca 2011 r. zakazane jest stosowanie Cr(VI) jako ochrony antykorozyjnej we wszystkich samochodach osobowych, które zostały dopuszczone do obrotu po dniu 1 lipca 2007 roku. Według europejskiej normy badań EN 15205 (zastępującej normę DIN 50993-1) maksymalna dopuszczalna zawartość Cr(VI) wynosi $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, przy czym wymagane jest bardzo dokładne określenie powierzchni całko-

witej analizowanego detalu. Wskutek tego zakazane jest stosowanie warstw antykorozyjnych takich jak klasyczne powłoki cynkowe pasywowane na żółto, czarno lub oliwkowo oraz płatkowe powłoki cynkowe pasywowane Cr(VI) w ilościach powyżej granicy wykrywalności [9 - 10].

1.2. Stosowane metody wykrywania chromu

W praktyce nie jest łatwe rozdzielanie form Cr(III) i Cr(VI), gdzie niewielka ilość chromu występuje w postaci jonów, a główna jego zawartość obecna jest w stabilnych związkach kompleksowych, co w zależności od techniki rozdzielania prowadzi do systematycznych błędnych wyników oznaczeń. Rozwiązanie tego problemu jest wielkim wyzwaniem dla chemików-analityków, zajmujących się kreowaniem nowych metod rozdzielania jonów chromu na różnych stopniach utlenienia. Przeprowadzenie takiej analizy wymaga zastosowania technik łączonych, takich jak: wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie, HPLC-ICP-MS (*High Performance Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*), wysokosprawna chromatografia cieczowa z atomową spektrometrią absorpcyjną z atomizacją w płomieniu, HPLC-F-AAS (*High Performance Liquid Chromatography - Flame Atomic Absorption Spectrometry*), wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią emisyjną w plazmie sprzężonej indukcyjnie, HPLC-ICP-OES (*High Performance Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) oraz za pomocą selektywnej retencji na żywicy chelatującej i elektrotermalnej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, AT-AAS (*Selective Retention On Chelating Resin and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*). Do głównych zalet technik łączonych zalicza się bardzo niskie granice wykrywalności i granice oznaczalności, niewielki wpływ czynników przeszkadzających w oznaczeniach oraz bardzo dobrą dokładność i powtarzalność. Jednak wysoka cena przyrządów i złożoność obsługi powoduje, że techniki te nie są powszechnie dostępne i wykorzystywane w laboratoriach. Alternatywę do metody HPLC-ICP-MS stanowi zastosowane w przedstawionych badaniach spektrofotometryczne oznaczanie Cr(VI) metodą kolorymetryczną z 1,5-difenylokarbazydem. Metoda ta oparta jest na pomiarze absorbancji A_λ badanego roztworu przy określonej długości fali λ i wykorzystaniu prawa Lamberta-Beera, zgodnie z którym:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda lc,$$

gdzie: ε_λ jest współczynnikiem absorpcji przy długości fali λ , l grubością warstwy absorbującej, a c jest stężeniem analitu w badanym roztworze.

Do głównych zalet przedstawionej metody zalicza się wysoką czułość, precyzję i selektywność oznaczeń, jak również krótki czas analizy i prostotę obsługi.

2. EKSPERYMENT

2.1. Opis metody badawczej

W Laboratorium Charakteryzacji Materiałów Wysokiej Czystości Z-1 w ITME opracowano procedurę oznaczania zawartości Cr(VI) w powłokach cynkowych z zastosowaniem spektrofotometrii - techniki instrumentalnej, w której do celów analitycznych wykorzystuje się reakcje kompleksowania kationów metali w formie barwnych roztworów badanych próbek i wzorców. Opracowana procedura spełnia normę EN 15205, a jej podstawą do oznaczenia chromu jest reakcja red-ox pomiędzy Cr(VI) i 1,5-difenylokarbazydem. W środowisku kwaśnym Cr(VI) utlenia 1,5-difenylokarbazyd(I) do difenylokarbazonu(II), zaś sam ulega redukcji do Cr(III). Elektrododatni kompleks Cr(III) z difenylokarbazonem (barwa czerwono-fioletowa) absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości Cr(VI). Bezpośrednie zmieszanie roztworu Cr(III) z difenylokarbazonem nie prowadzi do utworzenia kompleksu o takim zabarwieniu, najprawdopodobniej ze względu na jony Cr(III) niehydratowane cząsteczkami wody.

Zastosowaną metodę można uznać za specyficzną dla Cr(VI). W oznaczeniu przeszkadzają tylko większe ilości żelaza, miedzi, molibdenu oraz substancje organiczne, które wielokrotnie przewyższają stężenie chromu w roztworze. Usuwa się je poprzez ekstrakcję lub zamaskowanie. Środowisko kwaśne badanego roztworu wywiera pewien wpływ na natężenie zabarwienia, dlatego też należy je utrzymywać zawsze na tym samym poziomie (zmiana pH powoduje zafalszowanie wyników).

2.2. Przygotowanie próbek i wykonanie analizy

Do badań, w celu oznaczenia zawartości Cr(VI) w powłokach cynkowych, pasywowanych chromem, wykorzystano otrzymane od klientów próbki nowych detali samochodowych (klamki, śruby, płytki),

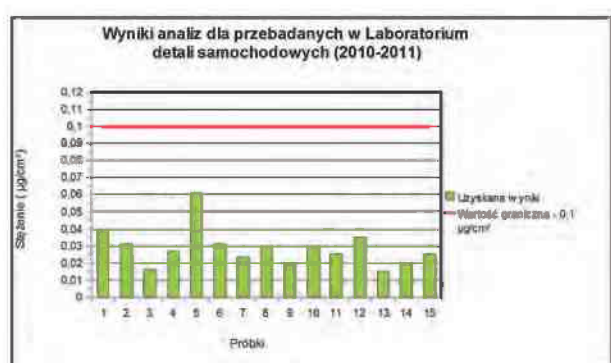
przypisane w dalszym tekście numerami od 1 do 15. Testowana powierzchnia była ściśle określona w cm^2 .

Badane elementy zanurzone całkowicie w wodzie i utrzymywano w stanie wrzenia przez 5 min (wylugowanie Cr(VI)). Po ostudzeniu roztworu do temperatury pokojowej i zakwaszeniu środowiska podzielono go na dwie części. Próbkę z dodatkiem 1,5-difenylokarbazydu jako wskaźnika oznaczono symbolem A, zaś ślepą próbę (bez dodatku oznaczanego składnika) jako B. Porównano barwę obydwu roztworów i za pomocą spektrofotometru S1000 PC – firmy SECOMAM zmierzono absorbancję dla $\lambda = 540 \text{ nm}$. Molowy współczynnik absorpcji barwnego produktu reakcji Cr(VI) z 1,5-difenylokarbazydem wyniósł $4,1 \times 10^4$.

Serię roztworów wzorcowych przygotowano trzykrotnie, następnie obliczono średnią i odchylenie standardowe zmierzonej absorbancji. Korzystając z wartości średniej, wykreślono krzywą wzorcową i określono zawartość Cr(VI). Oznaczenie wykonano poprzez odczytanie stężenia z krzywej wzorcowej.

3. PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW I ICH DISKUSJA

Na Rys. 1 przedstawiono wyniki analiz dla przebadanych detali samochodowych w 2010 i 2011 roku z zastosowaniem spektrofotometru S1000 PC.



Rys. 1. Wyniki analiz dla przebadanych w Laboratorium Z-1 detali samochodowych (2010- 2011).

Fig. 1. Analysis of the results for car parts investigated in the Laboratory Z-1 (2010-2011).

Przeprowadzone w Laboratorium Z-1 analizy z wykorzystaniem metody spektrofotometrycznej wykazały, że w przypadku wszystkich cynkowanych elementów samochodowych zawartość Cr(VI) jest znacznie niższa od dopuszczalnej wartości $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Jedynie jeden wynik (na 15 oznaczeń) przekroczył

wartość 50% najwyższego dopuszczalnego poziomu. Otrzymane wyniki są wysoce zadowalające. Niepewność rozszerzona badania, będąca iloczynem niepewności standardowej i współczynnika rozszerzenia $k = 2$ wynosi 8%. Dla rozkładu normalnego błędów pomiaru $k = 2$ oznacza poziom ufności $\sim 95\%$.

Otrzymane rezultaty pokazują, że analizowane detale nie zawierają szkodliwej zawartości Cr(VI), co oznacza, że producenci detali samochodowych przestrzegają zalecenia norm i wymagań europejskich, odpowiedzialnych za ludzkie zdrowie i ochronę środowiska.

4. PODSUMOWANIE

Zgodnie z unijnymi wymaganiami konieczne jest badanie każdego produkowanego detalu niezależnie od poziomu Cr(VI) w nim występującego. Takie rozporządzenie pociąga za sobą konieczność znalezienia prostej, szybkiej i taniej metody, którą można by wykorzystywać na skalę przemysłową.

Biorąc pod uwagę prostotę opracowanej przez Laboratorium procedury, jej niski koszt oraz krótki czas analizy próbek, wybrana metoda spektrofotometryczna jest konkurencyjna w porównaniu do innych technik analitycznych. Procedura opracowana w IT-ME (akredytowana przez Polskie Centrum Akredytacji, nr certyfikatu AB 267) z wykorzystaniem metody spektrofotometrycznej umożliwia oznaczenie Cr(VI) w zakresie roboczym od $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ do $2,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Zaletą tej metody jest także jej wysoka precyzja, gdzie względne odchylenie standardowe RSD (*Relative Standard Deviation*), wynosi 2,7%, a dokładność (do 5% wartości mierzonej). Powierzchnia całkowita analizowanych detali samochodowych (klamki, śruby, płytki) musi być ściśle określona ($\pm 5 \text{ cm}^2$).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kuo H.W., Lan J.S., Lin T.I.: Concentration and size distribution of airborne hexavalent chromium in electroplating factories, *Am. In. Hygiene Association J.*, 58, 1, 29-32, (1997)
- [2] Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemia*, WN PWN, Warszawa 2007
- [3] De Flora S., Wetterhahn K.E.: Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity, *Life Chem. Rep.*, 7, (1998), 169-244
- [4] Petrilli F.L., De Flora S.: Oxidation of inactive trivalent chromium to the mutagenic hexavalent form, *Mutat. Res.*, 58, (1978), 167-173

- [5] De Flora S., Bagnasco M., Serra D., Zancchi P.: Genotoxicity of chromium compounds, *A Review. Mutat. Res.*, 238, (1990), 99–172
- [6] De Flora S.: Threshold mechanisms and site specificity in chromium(VI) carcinogenesis, *Carcinogenesis*, 21, 4, (2000), 533-541
- [7] Sęk K., Baralkiewicz D.: Analiza specjacyjna Cr(III), i Cr(IV) w wodzie, *Analityka*, 3, 26-28, (2009)
- [8] IARC: Monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemicals to man, vol. 2, *Some Inorganic and Organometallic Compounds*, Lyon, 1993.
- [9] Europejska Norma EN 15205 „Oznaczenie Cr(VI) w antykorozyjnych warstwach ochronnych”.
- [10] Dyrektywa Komisji Europejskiej 2011/37/UE z dn. 30 marca 2011 r. zmieniająca załącznik II do dyrektywy 2000/53/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji.