

# Praktické zkušenosti s měřením Cr (VI) v pracovním ovzduší

[85. Konzultační den Centra HPPL - Oddělení pro hodnocení expozice chemickým  
látkám na pracovišti](#)

23.9.2021

Libuše Nagyová, Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Odbor faktorů prostředí

Naše pracoviště se zabývá pouze vzorkováním, proto je prezentace zaměřena na poznatky, ale i chyby, kterých je třeba se vyvarovat, a to právě z pohledu vzorkaře.

V poslední době přibývá poptávek po měření sloučenin obsahujících šestimocný chrom (Cr (VI)) v pracovním ovzduší, neboť firmy jsou povinny monitorovat situaci na pracovištích a výsledky předkládat agentuře ECHA (Evropská agentura pro chemické látky), chtějí-li i nadále nakládat s látkami, obsahujícími Cr (VI).

Poděkování RNDr. Krýslovi za jeho rady k tématu z hlediska analytické chemie.

Sloučeniny Cr (VI) se na pracovištích mohou vyskytovat v různém prostředí a v různých formách, proto je třeba k jejich odběru i následné analýze přistupovat odlišně.

Jsou 3 typy pracovišť, kde Cr (VI) měříme:

- nejčastěji se jedná o galvanovny, kde jsou sloučeniny Cr (VI) používány k povrchové úpravě kovů,
- ve svařovnách se Cr (VI) může vyskytovat ve svářečských dýmech při svařování nerezů,
- pro letecký, lodní a vojenský průmysl jsou sloučeniny Cr (VI) používány v barvách, chránících díly proti korozi, čili setkáváme se s nimi zejména v lakovnách.

Před odběrem a při zadání vzorků k analýze je nutno uvědomit si zejména 2 věci:

- sloučeniny obsahující Cr (VI) mohou být za určitých podmínek nestabilní a Cr (VI) může být již při odběru redukován na nižší oxidační stupně,
- sloučeniny obsahující Cr (VI) se mohou vyskytovat ve formě rozpustné i nerozpustné či omezeně rozpustné ve vodě.

V souvislosti s nerozpustnými sloučeninami Cr (VI) jsme se setkali s názorem, že nerozpustné sloučeniny Cr (VI) jsou vůči organismu neškodné, obdobně jako třeba sloučeniny barya, a proto není třeba se jimi zabývat.

Přitom Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC), která klasifikuje všechny sloučeniny Cr (VI) jako karcinogenní pro člověka, za nejvíce karcinogenní označuje právě nerozpustné nebo omezeně rozpustné chromany, například chroman zinečnatý, chroman olovnatý a chroman strontnatý ( $\text{SrCrO}_4$ ).

Zatímco rozpustné sloučeniny Cr (VI) jsou z organismu poměrně rychle vylučovány, nerozpustné chromany se usazují v plicích a mohou produkovat lokalizovaný plicní nádor s dobou latence okolo 20 let.

Naše nařízení vlády 361/2007 Sb., ve znění pozdějších předpisů, nerozlišuje limit pro rozpustné či nerozpustné sloučeniny Cr (VI), ale např. Vládní konference průmyslových hygieniků (ACGIH) má pro nerozpustné sloučeniny Cr (VI) přísnější limit než pro jeho rozpustné sloučeniny.

Z výše uvedeného vyplývá, že se musíme zabývat všemi sloučeninami Cr (VI), tedy i nerozpustnými.

## 1. Galvanovny

V galvanovnách se nejčastěji setkáváme s lázněmi obsahujícími oxid chromový nebo dichroman sodný, tedy s rozpustnými sloučeninami Cr (VI).

V galvanických lázních jsou však používány i silné minerální kyseliny, z nichž zejména kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bývá často ve směsi s oxidem chromovým. Přítomnost kyselin v ovzduší galvanovny způsobuje redukci Cr (VI) na nižší oxidační stupně. V ovzduší se tak může vyskytovat chrom ve více oxidačních stupních.

Navíc vlivem současně zachycené kyseliny probíhá další redukce Cr (VI) na filtru jak při odběru, tak i při přepravě a skladování vzorků.

Tato redukce může být výrazně snížena odběrem vzorků vzduchu na vhodný typ inertních filtrů, potažených nebo-li alkalizovaných hydroxidem sodným (NaOH), který kyseliny neutralizuje. Použít lze křemenné (QUARTZ), PVC anebo teflonové (PTFE) filtry.

Pokud bychom použili nealkalizované filtry, vzorky z galvanoven by měly být zpracovány do 6 dní a do té doby by měly být uchovávány v chladničce.

## 2. Svařovny

V ovzduší svařoven se kromě sloučenin Cr (VI) vyskytují sloučeniny v nižších oxidačních stupních včetně kovového chromu. Cr (VI) je převážně ve formě oxidu chromového, který je dobře rozpustný ve vodě.

Vzhledem k tomu, že na filtrech jsou současně zachyceny i oxidy železa (Fe) a manganu (Mn), dochází k redukci Cr (VI) na nižší oxidační stupně. Hlavním interferentem je dvojmocné železo (Fe (II)).

Studie ukázaly, že redukce probíhá i na suchém odebraném filtru a po 15 dnech může dojít k poklesu Cr (VI) o 10 % (uvedeno v OSHA method ID-215 (version 2)).

Pokud jsou použity alkalizované filtry, vlivem alkalického prostředí na filtru dochází k inaktivaci interferentů a tím k potlačení redukce Cr (VI).

Pokud bychom použili nealkalizované filtry, vzorky ze svařoven by měly být zpracovány do 8 dní a do té doby by měly být uchovávány v chladničce.

### 3. Lakovny

V lakovnách leteckých či lodních výrob se používají barvy, obsahující nerozpustné nebo omezeně rozpustné sloučeniny Cr (VI). Tyto sloučeniny účinně chrání díly proti korozi a zatím nebyla nalezena vhodnější varianta.

My jsme se setkali opakovaně s barvami obsahujícími  $\text{SrCrO}_4$ , a to

- při nástřiku barev na díly,
- při výměně filtrů ve strojovně lakovny před výduchy odsávaného vzduchu do venkovního prostředí a při výměně filtrů v podlaze lakovacího boxu.

Při nástřiku barev jsme vzorky vzduchu ke stanovení Cr (VI) odebírali v průběhu let 4x.

Z následující tabulky je vidět, že jsme postupně použili různé filtry a vzorky nechali analyzovat v různých analytických laboratořích, které použily různou extrakci vzorku do roztoku i různou analytickou koncovkou.

Při prvním měření nás k použití nescifické metody ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) vedla myšlenka, že  $\text{SrCrO}_4$  je stabilní sloučenina a nedochází k redukci Cr (VI), a tedy v okamžiku vdechnutí částic barvy je všechen chrom v šestimocné formě. Mineralizací vzorku zachyceném na membránovém (MCE) filtru byl nerozpustný  $\text{SrCrO}_4$  kompletně převeden do roztoku.

Při dalších měřeních jsme vzorky nechali analyzovat specifickou metodou pro Cr (VI), a to vizuální spektrofotometrií ve viditelné oblasti světla (VIS) s 1,5-difenyلكarbazidem (DFK).

Nejdříve jsme k odběru použili nealkalizovaný PVC filtr, který byl pak v laboratoři extrahován ředěnou kyselinou dusičnou ( $\text{HNO}_3$ ).

Později jsme k odběru použili alkalizovaný PVC filtr, který byl v laboratoři extrahován horkou alkalickou extrakcí za použití roztoku hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ ) a uhličitanu sodného ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Protože jsme si vůbec neuvědomili, že  $\text{SrCrO}_4$  je jen omezeně rozpustný a že použitá extrakce by mohla mít vliv na kompletní převedení vzorku z filtru do roztoku, analytickou koncovku jsme s analytickými laboratořemi neřešili.



Tabulka 1 – nástřik barev

Obsah SrCrO <sub>4</sub> v barvě (%)	Filtr	Analyzoval	Použitá metoda	Extrakce	Stanovená koncentrace (mg/m <sup>3</sup> )
10 - 15	MCE	Laboratoř C	ICP-MS	mineralizace	0,609
0,1 - 1	PVC bez NaOH	Laboratoř A	VIS s DFK	ředěná HNO <sub>3</sub>	0,14
0,1 - 1	PVC s NaOH	Laboratoř B	VIS s DFK	NaOH a Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0262
1 - 5	PVC s NaOH	Laboratoř B	VIS s DFK	NaOH a Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0775

Ve všech případech byla překročena NPK-P = 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

Za předpokladu, že částice barvy obsahují chrom převážně v šestimocné formě, je 61násobné překročení NPK-P při nástřiku barev s vysokým obsahem SrCrO<sub>4</sub> přímo alarmující.

Dále jsme odebírali vzorky vzduchu při výměně filtrů ve strojově lakovny a při výměně filtrů v podlaze lakovacího boxu. Tak jako u nástřiku barev jsme předpokládali, že všechny chrom je v šestimocné formě, a rozpustnost  $\text{SrCrO}_4$  jsme neřešili.

Při prvním měření, provedeném pouze ve strojově lakovny, byla použita analytická koncovka ICP-MS, čímž byl stanoven všechny chrom ve vzorku.

Při druhém měření, provedeném ve strojově lakovny i při výměně filtrů v podlaze lakovacího boxu, už byla použita specifická analytická koncovka VIS s DFK s horkou alkalickou extrakcí za použití roztoku  $\text{NaOH}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Tabulka 2 – výměna filtrů

Obsah $\text{SrCrO}_4$ v barvě (%)	Filtr	Analyzoval	Použitá metoda	Extrakce	Stanovená koncentrace ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
Výměna filtrů ve strojově lakovny					
10 - 15	MCE	Laboratoř C	ICP-MS	mineralizace	0,00918
10 - 15	PVC s $\text{NaOH}$	Laboratoř B	VIS s DFK	$\text{NaOH}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<0,00426*
Výměna filtrů v podlaze lakovacího boxu					
Mix barev 0,1 – 1 a 1 – 5	PVC s $\text{NaOH}$	Laboratoř B	VIS s DFK	$\text{NaOH}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<0,000572**

\* Mez stanovitelnosti s ohledem na odebraný objem vzorku vzduchu 24 litrů.

\*\* Mez stanovitelnosti s ohledem na odebraný objem vzorku vzduchu 192 litrů.

V obou případech se jedná o silně prašnou pracovní operaci.

Proto nás značně překvapil výsledek, kdy za použití analytické koncovky VIS s DFK bylo nalezeno  $<0,1$  ug Cr (VI)/filtr, resp. Cr (VI) nebyl ve vzorku prokázán, na rozdíl od analytické koncovky ICP-MS, kdy byla za obdobné situace naměřena koncentrace téměř na úrovni NPK-P.

To byl důvod, proč jsme začali pátrat, zda postupujeme v případě odběru vzorků a následném stanovení Cr (VI) při nástřiku barev a čištění filtrů správným způsobem.

Při konzultaci s laboratoří, která analýzy prováděla, jsme teprve nyní dospěli ke zjištění, že se jedná o omezeně rozpustnou sloučeninu, ale bylo nám sděleno, že extrakce filtrů byla provedena postupem vhodným pro omezeně rozpustné nebo nerozpustné sloučeniny, a to horkou alkalickou extrakcí za použití roztoku NaOH a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dle metod NIOSH 7600 (Chromium, Hexavalent) i OSHA ID-215 version 2 (hexavalent Chromium).

Při hledání dalších informací jsme našli odbornou práci pojednávající o stanovení sloučenin Cr (VI) v pracovním ovzduší při nástřiku barev obsahujících nerozpustné nebo omezeně rozpustné chromany včetně  $\text{SrCrO}_4$  (*Size Distribution and Speciation of Chromium in Paint Spray Aerosol at an Aerospace Facility*, RANIA A. SABTY-DAILY, PATRICIA A. HARRIS, WILLIAM C. HINDS, JOHN R. FROINES, *The Annals of Occupational Hygiene*, Volume 49, Issue 1, January 2005).

V této práci je mimo jiné uvedeno, že

- 1) ve vzorcích barvy byl stanoven poměr hmotnosti Cr (VI) k celkové hmotnosti chromu a data ukázala, že chrom byl před nástřikem z 96 – 100 % v oxidačním stupni Cr (VI),
- 2) při 8hodinovém odběru vzorků vzduchu během nástřiku barev na nealkalizované PVC filtry došlo ke snížení hmotnosti Cr (VI) v poměru k celkové hmotnosti chromu, i když byly filtry ihned po odběru stabilizovány chlazením a analyzovány. To ukazuje na postupnou redukci Cr (VI).

Nabízí se zde úvahy:

Ad 1) Pokud lakýrník vdechuje barvu, která v době nástřiku obsahuje téměř všechny chrom v šestimocné formě, nebylo by jednodušší vzorky odebírat na MCE filtry, filtry zmineralizovat a stanovit metodou ICP-MS?

Ad 2) Pokud tedy dochází k redukci Cr (VI) již při odběru na filtru, Cr (VI) obsažený v barvě na filtrech z lakovny se zřejmě postupně redukuje a po 2 - 3 měsících, kdy je prováděna výměna filtrů, může být obsah Cr (VI) značně snížen.

Navíc částice  $\text{SrCrO}_4$  jsou obaleny organickým zbytkem barvy, která může po zaschnutí doporučenou alkalickou extrakcí  $\text{SrCrO}_4$  z filtru komplikovat nebo zcela znemožnit.

To vše by mohlo být příčinou toho, že jsme Cr (VI) při výměně filtrů nenalezli.

## Závěr:

O zjištěných skutečnostech jsme informovali zákazníka, že odběry i analýzy budeme na vlastní náklady opakovat, což proběhlo v tomto týdnu.

Při výměně filtrů v lakovně jsme odebrali paralelní vzorky ke specifickému stanovení Cr (VI) a ke stanovení celkového chromu metodou ICP-MS.

Současně jsme odebrali vzorky prachu z filtrů. Od výsledků se bude odvíjet další zkoumání, což však nebude jednoduché, a to zejména z hlediska extrakce filtrů do roztoku.

Otázkou také zůstává, jak si s „obalenými“ částicemi poradí lidský organismus.

Ze všeho výše uvedeného vyplývá, že musíme

- zvolit správný typ filtru; jako ideální se jeví alkalizované QUARTZ nebo PVC nebo PTFE filtry, neboť potlačují interferenty způsobující redukci Cr (VI) již na filtru a vzorky jsou výrazně stabilnější,
- konzultovat s laboratoří, o jaké sloučeniny Cr (VI) a způsob použití se jedná, tak aby byl proveden správný způsob odběru extrakce a následná analýza vzorku, což v případě aerosolu barev obsahujících chromany ještě bude předmětem zkoumání.

Když jsem pracovala na prezentaci a postupně jsem hledala různé informace, napsala jsem kolegovi Mrázovi:

„Myslela jsem, že tam něco málo povím, ale jak hledám informace na webu, stále více se do toho zamotávám a zjišťuju, že o tom všem vím jen ždibínek a jsem si jista, že spousta laberek včetně naší dělá v odběru i analýze spoustu chyb - z neznalosti mnoha různých souvislostí“.

A on mi na to poslal hezkou myšlenku:

**Nejsnazší způsob jak si zachovat iluzi, že je člověk mistr světa, je nic nečíst :-).**

**Na druhou stranu můžeme zase vidět, že i kolem jednoduchých a dávno fungujících věcí se často dělá nemístná věda.**

**Moudrý člověk je ten, který toto dokáže rozlišit...**

**Musíme se o to snažit, ale nikdy nebudeme hotovi.“**

Děkuji za pozornost.