

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавра

на тему: **«Визначення вмісту хрому у об'єктах довкілля біля підприємств
з обробки шкіри»**

Виконав:

студент IV курсу, групи Х-41

спеціальності 102 – хімія

Федоришин М.М.

Керівник _____ Федорченко С.В.

Рецензент _____

Івано-Франківськ – 2023 р.

Федоришин М.М. Визначення вмісту хрому у об'єктах довкілля біля підприємств з обробки шкіри. – Дипломна робота за спеціальністю **102 – “хімія”**. – Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2023. – 60 с.

Дипломна робота є рукописом, який містить результати огляду методів аналітичного визначення вмісту сполук хрому у об'єктах навколишнього середовища. Розглянуто основні типи забруднень і форми знаходження хрому у ґрунтах та воді. Проаналізовано рентгенофлуоресцентним та спектрофотометричними методами зразки ґрунтів та води з прилеглих до підприємств з обробки шкіри територій на вміст різних форм хрому та проведено оцінювання їх ступеня забруднення хромом.

Дипломна робота складається з вступу, трьох розділів, висновків, і списку використаних джерел інформації. Вміст курсової роботи викладено на 60 сторінках, бібліографічний опис містить 20 найменувань.

Ключові слова: хром, забруднення, ґрунт, вода, методи аналізу, рентгенофлуоресцентний аналіз, спектрофотометрія.

Fedoryshyn M.M. Determination of chromium content in environmental objects near leather processing enterprises. - Thesis in specialty 102 - "Chemistry". – Prykarpattia National University named after Vasyl Stefanyk. – Ivano-Frankivsk, 2023. – 59p.

The thesis is a manuscript that contains the results of a review of the methods of analytical determination of the content of chromium compounds in environmental objects. The main types of pollution and forms of chromium in soil and water are considered. Soil and water samples from territories adjacent to leather processing enterprises were analyzed by X-ray fluorescence and spectrophotometric methods for the content of various forms of chromium and their degree of chromium contamination was assessed.

The thesis consists of an introduction, three sections, conclusions, and a list of used sources of information. The content of the coursework is laid out on 59 pages, the bibliographic description contains 21 titles.

Key words: chromium, pollution, soil, water, methods of analysis, X-ray fluorescence analysis, spectrophotometry.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
Розділ 1. Літературний огляд.....	10
1.1. Методологічні підходи та аналітичні проблеми визначення хрому в різних формах в зразках навколишнього середовища.....	10
1.1.1. Спектрофотометрія.....	18
1.1.2. Методи екстракції та сорбції.....	21
1.1.3. Електрохімічні методи.....	26
1.1.4. Хроматографічні методи та використання збагачення стабільних ізотопів стабільних ізотопів Cr(III) і Cr(VI) у виді Cr	27
1.1.5. Висновки.....	36
1.2. Аналітичні методи визначення загального хрому у ґрунтах.....	37
1.3. Вибір методу визначення хрому у воді	41
1.3.1. Загальні підходи до обробки проб води для визначення хрому.....	42
1.3.2. Загальна характеристика фотометричного методу визначення хрому у воді з дефінілкабазидом	44
Розділ 2 Експериментальна частина.....	46
2.Визначення вмісту хрому в пробах ґрунту і води.....	46
2.1. Аналіз ґрунту.....	46
2.1.1. Відбір проб ґрунту.....	46
2.1.2. Підготовка проб до аналізу.....	46
2.1.3. Проведення рентгенофлуоресцентних визначень.....	47
2.2. Аналіз води	47
2.2.1. Пробо підготовка при визначенні хрому у діапазоні концентрацій від 0,01 до 0,20 мг/дм ³ включно	48
2.2.2. Визначення хрому.....	48
2.2.3. Визначення загального вмісту хрому.....	49
2.2.4. Пробо підготовка при визначенні хрому у діапазоні концентрацій понад 0,2 до 2,0 мг/дм ³ включно.	49

2.2.5. Розрахунки	49
3.1.Розділ 3	
Результати дослідження та їх обговорення	50
3.1. Аналіз ґрунту	50
3.1.1. Результати аналізу ґрунту на вміст загального хрому.....	50
3.1.2. Оцінювання небезпечності забруднення ґрунтів хромом	52
3.2. Аналіз води	54
Висновки.....	57
Список використаної літератури.....	60

ВСТУП

Актуальність теми. Хром (Cr) є одним із найпоширеніших металів у земній корі (середня концентрація близько 120 мг/кг). У ґрунтах його концентрація становить близько 70 мг/кг, у річкових, озерних і мілководних морських відкладеннях близько 50-80 мг/кг, а в річкових і океанічних водах близько 1 і 0,2 нг/мл відповідно. Хром як компонент цінних сплавів металів та його різноманітні сполуки незамінні в багатьох промислових застосуваннях.

У навколишньому середовищі найбільш поширеними є сполуки Cr(III), які походять із геогенних джерел, а також утворюються внаслідок антропогенної діяльності, тоді як Cr(VI) присутній переважно як промисловий забруднювач. Сполуки Cr(VI) є канцерогенними, мутагенними та індукторами шкірного дерматиту.

У дослідженнях впливу Cr на навколишнє середовище та живі організми вирішальну роль відіграє форми хрому. Щоб отримати достовірні дані про видоутворення Cr, важливо зберегти видову цілісність на всіх етапах аналітичної процедури. Також важливо, щоб для кожної матриці зразка застосовувалася відповідна техніка специфікації. Тому необхідно зосередити особливу увагу на важливості використання адекватних аналітичних методологій для визначення форм Cr у зразках навколишнього середовища, зокрема, а також розглянути аналітичні проблеми та подальші потреби розвитку методів визначення хрому. Для проведення дослідження вмісту хрому у об'єктах довкілля необхідно визначити добре встановлені аналітичні методи, які використовуються як стандартні методи аналізу в світі.

Цінною практичною частиною роботи є визначення забруднення хромом ґрунту та води на територіях поблизу підприємств з обробки шкіри. На цих підприємствах застосовують сполуки Cr(III) та Cr(VI): основні солі Cr(III) використовують як дубителі, а солі Cr(VI) в якості вихідного продукту для розчинів дубильних сполук чи для одержання їх в структурі дерми безпосередньо. Стічні води цих підприємств сьогодні є основними джерелами

забруднення хромом, концентрація якого в комплексних стоках більшості виробництв з обробки шкіри набагато перевищує вимоги промислових стандартів (становлять більше >20 мг/л). При цьому, стічні води таких виробництв складно очищувати, тому, коли звичайна технологія хромового дублення на цих підприємствах використовуватиметься й надалі, то наднормовий вміст хрому у стічних водах в процесі виробництва залишатиметься їх найбільшою проблемою.

Об'єкт досліджень: аналітичні методи визначення хрому в об'єктах навколишнього середовища.

Предмет досліджень: визначення рентгенофлуоресцентним аналізом та спектрофотометрією вмісту хрому у ґрунтах та річкових водах поблизу підприємств з обробки шкіри.

Мета роботи: вивчити теорію й практику аналітичних методів визначення хрому у ґрунті та воді. Виходячи з поставленої нами мети можна сформулювати такі завдання:

1. Ознайомитися з аналітичними методами, що є стандартними в світі для дослідження забруднення хромом ґрунту та вод.
2. Оцінити ефективність використання рентгенофлуоресцентного аналізу та спектрофотометрії при дослідженні ґрунтів та річкових вод, зокрема поблизу підприємств з обробки шкіри.
3. Визначити ступінь забруднення хромом ґрунту на прилеглих до підприємств територіях з обробки шкіри.
4. Визначити вміст хрому у річках поблизу підприємств з обробки шкіри.

Методи досліджень. У роботі використані методи інформаційного пошуку та аналізу даних літератури, зокрема нормативних документів із визначення хрому у ґрунті та воді, проведено комплекс досліджень з використанням рентгенофлуоресцентного аналізу та спектрофотометрії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема роботи затверджена на засіданні кафедри хімії (протокол № 2 від 21.09.2021).

Оґрунтованість та ступінь достовірності результатів досліджень та висновків роботи підтверджується використанням сучасних літературних джерел та достатнім об'ємом експериментальних даних, отриманих з використанням комплексу сучасних методів досліджень.

Особистий внесок здобувача: написання та оформлення тексту рукопису, лабораторні дослідження зразків, аналіз та обговорення результатів досліджень, формулювання висновків.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Повний обсяг роботи складає 60 сторінок та 20 джерел використаної літератури.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методологічні підходи та аналітичні проблеми визначення хрому в різних формах в зразках навколишнього середовища.

Електронна конфігурація $\text{Cr}[\text{Ar}]3d\ 4s^1$ допускає ступені окиснення від 2 до 6, серед яких найбільш стабільними є нуль-валентний Cr (Cr), тривалентний (Cr(III)) і шестивалентний (Cr(VI)). Cr має чотири стабільні ізотопи: ^{50}Cr , Cr, ^{53}Cr і ^{54}Cr , з природним вмістом 4,35%, 83,8%, 9,50% і 2,37% відповідно [2]. Сполуки Cr(VI) є канцерогенними, мутагенними та індукторами шкірного дерматиту. Як негативно заряджена речовина, оксианіонхромат ($(\text{CrO}_4)_2$) може проникати в клітини через систему транспортування сульфат/фосфат-аніонів. У клітинах відбувається швидке поетапне відновлення до Cr(III) клітинними відновниками через утворення проміжних сполук п'ятивалентного (Cr(V)) і чотирьохвалентного (Cr(IV)). Останній проміжний вид може пошкодити ДНК, що може порушити процес транскрипції, викликаючи генотоксичність і злоякісні зміни клітини. Зазвичай комплекси Cr(III) не можуть проходити через клітинні мембрани, але вони мають здатність накопичуватися навколо клітин, викликаючи морфологічні зміни клітинної поверхні, що порушує клітинні функції та пошкоджує клітинні мембрани. Через низьку біодоступність вони набагато менш токсичні, ніж Cr(VI) [4,5]. Вважалося, що Cr(III) необхідний для людини, оскільки бере участь у нормальному вуглеводному та ліпідному обміні [6]. Передбачається, що потреба в Cr зростає при підвищеній непереносимості глюкози та діабеті. Численні дослідження продемонстрували, що додатковий Cr (головним чином у вигляді Cr(III) піколінату) у концентраціях від 600 до 1000 мкг/день, які були набагато вищими, ніж адекватне дієтичне споживання (35 або 25 мкг/день для чоловіків і жінки, відповідно) мали значний сприятливий вплив на глікемічний контроль у хворих на цукровий діабет 2 типу та на зниження загального холестерину

[6,7]. Хімічний склад Cr залежить від його рН, гідролізу, окисно-відновних реакцій, комплексоутворення або адсорбції [1,8,9]. У водних розчинах без присутності комплексоутворювачів, крім H_2O або OH , при рН нижче 4 Cr(III) існує як гекса-аква-комплекс $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. При вищому рН (рН від 4 до 6,2). в результаті гідролізу $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ і $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$; утворюються комплекси. У нейтральному діапазоні рН до рН 12 переважає важкорозчинний осад $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. У сильно лужних розчинах (рН вище 11,5) осад повторно розчиняється, що призводить до утворення комплексу тетрагідроксо $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Форми Cr(VI) у водних розчинах складаються з сильної кислоти H_2CrO_4 (рН нижче 1). Шестивалентний хром — сильний окислювач, більш стійкий у лужних розчинах, ніж у кислотних. У кислих розчинах Cr(VI) швидко відновлюється органічними речовинами, іонами Fe^{2+} . Мікроорганізми також можуть відновлювати шестивалентний хром. Лужні умови не сприяють відновленню Cr(VI). Тим не менш, у присутності сильних відновників відновлення можливе також при сильно лужних рН [10]. Завдяки високому окисно-відновному потенціалу пари Cr(VI)/Cr(III), оксиди Mn(IV) є єдиними природними окислювачами, здатними окислювати Cr(III) до Cr(VI) [1,8,9]. Крім того, Cr(III) може окислюватися розчиненим киснем, але тільки в сильно лужних розчинах [8]. Cr(VI) також може утворюватися з металевого Cr або Cr(III) киснем повітря при високих температурах, характерних для процесів зварювання та плазмового різання [11]. У кислому середовищі розчинний Cr(III) легко адсорбується на поверхні негативно заряджених оксидів Mn(II). Органічні ліганди з низькою молекулярною масою (НММ) збільшують розчинність Cr(III). Розчинні види Cr(III) утворюють різноманітні комплекси з НММ кислотами (наприклад, лимонною, щавлевою, яблучною, янтарною та малеїною) та високомолекулярними (ВММ) органічними кислотами (фульвовою та гуміною) [12]. У кислому та нейтральному діапазонах рН сполуки Cr(VI) у ґрунтовому розчині легко адсорбуються на поверхні глинисті мінерали, тоді як у лужних умовах розчинні породи Cr(VI) є

високорухливими. Переважаючи окислювальні або відновні умови визначають присутність частинок Cr(III) або Cr(VI) у навколишньому середовищі [1,8,9]. Поглинання Cr рослинами пов'язане з його розчинним вмістом і видоутворенням у ґрунтах. Cr не виконує жодної суттєвої метаболічної функції в рослинах. Накопичується переважно в коренях рослин з обмеженою транслокацією в пагони [13]. Катионні сполуки Cr(III) не проходять через клітинні мембрани. Навпаки, Cr(VI) є високодоступним для рослин, де він швидко відновлюється органічними речовинами [13,14]. Аніонні види Cr(III), негативно заряджені хромоксалатні комплекси можуть поглинатися рослинами. Концентрація хрому в рослинах загалом низька, коливається в основному від 0,02 до 0,2 мг/кг (суха маса) [14]. Загальна популяція людей піддається впливу хрому переважно через їжу та вживання харчових добавок хрому (III) [3]. За відсутності належного захисту працівники можуть піддаватися професійному впливу Cr(VI) через вдихання (наприклад, зварювання, виробництво нержавіючої сталі, полірування, шліфування) та шкірний контакт (наприклад, покриття, виробництво пігменту) [19]. При надходженні Cr(VI) у кров в потоці він накопичується в еритроцитах (еритроцитах), де швидко відновлюється до Cr(III) клітинним глутатіоном [2,5]. Вміст загального Cr в еритроцитах було запропоновано як біомаркер впливу Cr(VI) [19,20].

Для оцінки токсичності Cr у навколишньому середовищі та живих організмах вирішальне значення має видоутворення [8,21,22]. Для забезпечення безпеки споживчої продукції необхідні надійні аналітичні методи визначення форм Cr [23,24]. Аналіз виділення хрому необхідний для забезпечення умов для безпечної утилізації багатого на хром відходів [25] та стежити за ефективністю рекультивації забруднених хромом ділянок [26,27]. Це має важливе значення для оцінки професійного впливу Cr(VI) і заходів, вжитих для мінімізації його небезпеки для здоров'я працівників, які піддаються професійному впливу [28]. Крім того, спеціальний аналіз

необхідний для оцінки відповідності численним законодавчим обмеженням щодо вмісту Cr(VI) у питній та поверхневій воді [29,30], цементі [31], іграшках [32], шкірі [33], корозії, захисні покриття [34] та професійний вплив Cr(VI) [35]. Щоб підвищити селективність і досягти високої чутливості визначення Cr(VI), були розроблені та оптимізовані численні аналітичні процедури, засновані на нехроматографічних [36-39] і хроматографічних аналітичних методах [8,12,22,38,40]. В останні роки були докладені зусилля для забезпечення якості аналітичних даних і усунення потенційних перешкод, які можуть призвести до завищення або заниження аналітичних результатів.

Отже, різниця у властивостях Cr(III) і Cr(VI) є причиною того, чому важливо розрізняти два ступені окислення під час аналізу зразків навколишнього середовища або процесу. Різні галузі промисловості закликають екологічні регулятори зосередити свою увагу та зусилля на контролі Cr(VI), а не відносно нешкідливого Cr(III). Цей момент важливий, але незалежно від того, один чи обидва види хрому потрібно визначати в зразку, аналітичний метод повинен мати можливість розрізняти обидва.

Визначити різні ступені окислення металу в зразку не завжди легко. Навіть після розробки аналітичного методу залишається відкритим питання, чи змінила процедура підготовки зразка відносну концентрацію форм елементів.

Ці проблеми разом створюють складну аналітичну ситуацію. На сьогоднішній день дослідження процедур відбору та підготовки проб для визначення складу хрому є областю значної діяльності. Існуючі процедури підготовки проб (екстракція, консервація, фільтрація) проходять критичний перегляд. Вони виявилися неточними, неповними і можуть змінювати відносні концентрації ступеня окиснення.

Аналітичні методи визначення вмісту хрому в зразках навколишнього середовища, прийняті як національні стандарти в різних країнах світу, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

Аналітичні методи визначення вмісту хрому в навколишньому середовищі

Об'єкт Дослідження	Пробо підготовка	Аналітич ний метод	Межа виявлення	Відновлення %	Літерату ра
Повітря (Cr)	Тверді частинки повітря зібрані на фільтрі вирізають і опромінюють X- променями	XRF	0.017пг/м	—	Wiersema та інші 1984
Повітря (Cr)	Частинки, зібрані на фільтрі, розчиняють у нітратні к-ті, висушують і знову розбавляють в підкисленій H ₂ O	ICP-AES	0.05-0.2нг/м	—	Барі 1985
Повітря (Cr)	Відбирають частинки на ефірно целюлозний фільтр та проварюють сумішшю концентрованих кислот	ICP-AES	1мкг/г	87-102 0.5-10	Ло і Арії 1988
Повітря (Cr)	Відібрані частинки на ефірно целюлозному фільтрі промивають хлоридною / нітратною кислотою	Атомна адсорбція	0.06пг/ Зразок	98	NIOSH 1994 с
Повітря (Cr)	Досліджуваний зразок розчиняють в кислоті	ICP-AES	1пг/зразок	98	NIOSH 1994d
Повітря (Cr)	80 м ³ повітря відібрати за допомогою полістирольного фільтра	NAA	0.25нг/м ³	—	Schroed atel. 1987
Повітря (Cr(VI))	Відбирають зразок на целюлозний фільтр, просочений карбонатом натрію, і екстрагують бікарбонатом натрію з подальшим розділенням і дериватизацією розчином дифенілкарбазиду	Іона хроматографія з пост колонковою дериватиз. і ультрафіолетова/видима спектроскопія	0.1нг/м ³ для 20м ³	89-99	CARB 1990
Повітря (Cr(VI))	Відбирають зразок на целюлозний фільтр, просочений карбонатом натрію, і екстрагують бікарбонатом натрію з подальшим розділенням і дериватизацією розчином дифенілкарбазиду.	Іона хроматографія з пост колонковою дериватиз. і ультрафіолетова/вид	0.1нг/м ³ для 20м ³	87-101	Sheehan et al. 1992

		има спектроск опія			
Повітря (Cr(VI))	Відібраний зразок на ПВХ-фільтрі, з майбутньою екстракцією, розділенням і дериватизацією розчином дифенілкарбазидом.	Іона хроматогр афія з пост колонково ю дереватиз. і ультрафіо летова/вид има спектроск опія	0.25мг/м ³	94.8	NIOSH 2003
Професійнепо вітря (Cr(VI))	Відомий об'єм повітря пропускається через фільтр для збору частинок шестивалентного хрому а потім розчиняється: після розлуки. дериватизація розчином дифенілкарбазиду	Іона хроматогр афія з пост колонково ю дереватиз. і ультрафіо летова/вид има спектроск опія	0.1- 100 мг/м ³	96	ASTM 2008
Професійнепо вітря (Cr(VI))	Відомий об'єм повітря пропускається через фільтр для збору частинок шестивалентного хрому а потім розчиняється: після розлуки. дериватизація розчином дифенілкарбазиду	Іона хроматогр афія з пост колонково ю дереватиз. і ультрафіо летова/вид има спектроск опія	0.1- 100 мг/м ³	96	IOS 2005
Професійнепо вітря (дим після зварювання металу)	Тверді частинки Затримані на фільтрі розчиняли гарячою H ₂ SO ₄ і Cr(III) був окислений до Cr (VI) додаванням Na ₂ O ₂ ; Ag та інші метали, які утворюють нерозчинні гідроксиди видаляли центрифугуванням; центрифугований розчин підкислювали хлоридною кислотою і Cr (VI) відновлюється до хрому(III) за допомогою SO ₂ ; рішення було в	HPLC-UV	10пг	—	CARB 1990

	комплексі з β -ізопроїлтрополоном CHCl_3				
Професійнепо вітря (Cr(VI))	Екстракт з 0.05M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —0.05M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —1M NH_3	FIA-UV/VIS	0.11ng	>90	Шихан та ін 1992
Одночасне визначення хрому(III) тетхрому(VI) у водній витяжці з парів металів	Розчин зразка при pH 5 реагує з динатрієвою сіл етилендіамінтетраоцтової кислоти при 50 °C протягом 1 години	HPLC	0.2 нг	95-105	NIOSH 2003a
Сніг	Розталий сніг фільтрувався через фільтр Nucleopore; фільтрат підкислюють з HNO_3 ; і сушать за допомогою сублімаційної сушарки; залишок розчинений у HNO_3 ; це концентрований розчин, поміщений у пластикові пробірки; як пластикова трубка, так і фільтр Nucleopore, опромінений протонами	PIXE	2мг/л	—	ASTM 2008
Питна вода (Cr(VI))	Зразок вводять безпосередньо в іонний хроматограф і Cr(VI) відокремлюють від іншої матриці компонентів за допомогою аніонообмінної колонки з наступною дериватизацієюдифенілкар базидом	Іона хроматогра фія з пост колонково ю дереватиз. і ультрафіо летова/вид има спектроско пія	0.0044-0.015 мг/л	87.3-103	IOS 2005
Питна вода, поверхневі води і побутові і промислові стоки (розчинений Cr(VI))	Комплекс хрому(VI) у воді з APDC при pH 2,4 та екстрагують MIBK	AAS	2.3мг/л	—	EPA 1983
Питна вода, підземні та стічні води (Cr(VI))	Буферний розчин вводять в іонний хроматограф. Похідне з дифенілкарбазидом	Іона хроматогра фія з пост колонково ю дереватиз. і	0.3мг/л	100	EPA 1996

		ультрафіолетова/видима спектроскопія			
Стічні води та промислові стоки лише для (Cr(VI))	буферений зразок змішують з AlCl ₃ і осад відокремлюють центрифугування або фільтрування	DPPA в лужному середовищі	30мг/л	90	Harthdorf and Janser
Стічні води 1986 (Cr(VI))	Дериватизація о-нітрофенілфлуороном	UV/VIS спектрометрія на карбазиді 582нм	Нижче ніж дефенілкарбазид	—	QiandZhu 1986
H ₂ O (Cr)	У воду додають нітрат кальцію і перетворюють на хрому(III) підкисленою H ₂ O ₂	GFAAS or ICP/AES	1мг/л 7мг/л	97-101	APA
H ₂ O (Cr(III) і Cr(VI))	Твердофазна екстракція використання аніонообмінних смол для Cr(VI) адсорбційні та хелатні смоли для адсорбції Cr(III).	ICP-MS	0.009мг/л (Cr(VI)) 0.03мг/л (Cr(III))	86-113	Guerrero 2012
Морська вода (Cr)	Дериватизація трифторацетил ацетонатом і твердофазна мікроекстракція	ICP-MS	9.1-20пг/л	—	Yanh 2004
Промислові відходи, ґрунти, шлаки. відкладення і інші тверді відходи (Cr)	Перетворити азотною кислотою/ H ₂ O ₂	ICP/AES	4.7мг/л	101	EPA 1996
Нафтові відходи, масла, мастила, віск, сира нафта (розчинний (Cr))	Розчинити в ксилолі або метилізобутилкетоні	GFAAS or AES	0.05мг/л	107	EPA 1986
Підземні води, побутові та промислові відходи (Cr(VI))	Cr(VI) є співосаджені зі свинцем сульфат, відновлений і знову розчинений в азотній кислоті	GFAAS or AES	0.05мг/л 2.3 мг/л	93-96	EPA 1986 c
Ґрунтові води - екстракт EP, побутові та	Хелатування піролідіндітіокарбаматом амонію та екстракція метилом ізобутилкетон	AAS	—	96	EPA 1983

промислові відходи (Cr(VI))					
Вода, стічні води та ЕР екстракти (Cr(VI))	Прямий	DPPA	10мг/л	93	EPA 1986 e
Ґрунт, осад і шлаки (Cr(VI))	Екстракція кислотним зброджуванням з використанням гарячої HNO ₃	GFAAS	—	—	Oygarđ 2004
Осад (Cr))	I Зразки розщеплюють HNO ₃ і HF і сушать	XRF	—	—	Adecola
Осад	Кислотне розщеплення з використанням 0,5N HCl з подальшим фільтруванням	AAS	—	94.88	Aeeam-perumal 2006

AAS — атомно-абсорбційна спектрофотометрія;

AlCl₃ — алюміній хлорид;

APDC — піролідиндитіокарбамат амонію;

CHCl₃ — хлороформ;

DPPA — диференційно-імпульсний полярографічний аналіз;

EAAS — електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія;

ЕР — процедура екстракції (для тестування на токсичність);

FIA/UV/VIS — інжекційний аналіз потоку — ультрафіолетова/видима спектроскопія;

GFAAS — атомно-абсорбційна спектрометрія графітової печі;

H₂SO₄ — сульфатна кислота;

HCl — хлоридна кислота;

HF — плавикова кислота;

HNO₃ — азотна кислота;

ICP-AES — атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою;

NAA аналіз нейтронної активації;

MIBK — метилізобутилкетон;

Na₂O₂ — перекис натрію;

NaOH — гідроксид натрію;

Na_2CO_3 — карбонат натрію;

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат амонію;

NH_3 — аміак;

PIXE — протонно-індукована рентгенівська емісійна спектроскопія;

SO_2 — діоксид сірки;

UV — ультрафіолет;

XRF — рентгенофлуоресцентний аналіз.

1.1.1. Спектрофотометрія.

Зазвичай використовуються нехроматографічні аналітичні методи для визначення форм Cr. Нехроматографічні методи широко застосовуються у видоутворенні Cr. Серед них широко використовуються спектрофотометрія, методи селективної екстракції та сорбції, електрохімічні методи.

Спектрофотометрія заснована на швидкій реакції хром(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом у кислому розчині. У цій реакції відбувається одночасне окислення реагенту до дифенілкарбазону та відновлення Cr(VI) до Cr(III). Новоутворений Cr(III) реагує з дифенілкарбазоном, утворюючи забарвлений у пурпуровий колір комплекс Cr(III)-дифенілкарбазон, який контролюють при 540 нм через 15 хвилин після реакції. Якщо 1,5-дифенілкарбазид додати безпосередньо до розчину Cr(III), забарвлення розвивається надзвичайно повільно. Це дозволяє точно визначити Cr(VI) у присутності Cr(III). Основними перевагами спектрофотометрії є її швидкість, простота і низька вартість експлуатації. Основним недоліком техніки є її схильність до серйозних перешкод, спричинених кольоровими речовинами, такими як гумінові кислоти та інші кольорові складові матриці зразка. Кольорові комплекси з 1,5-дифенілкарбазидом можуть утворюватися також з Fe(III), Cu(II), Ni(II), Hg(II), Mo(VI) і V(V), коли ці катіони присутні в зразках. Аналізуються в підвищених концентраціях. Усі зазначені вище перешкоди можуть призвести до завищення Cr(VI)концентрації, і її слід уникати шляхом

видалення заважаючих іонів металів за допомогою іонної хроматографії або забарвлених частинок за допомогою селективних адсорбційних смол, обидва наносяться перед додаванням 1,5-дифенілкарбазиду. Слід також бути обережним, щоб уникнути недооцінки вмісту шестивалентного Cr, який може бути наслідком часткового відновлення Cr(VI) відновниками, присутніми у зразку при низькому рН, необхідному для реакції Cr(VI) з 1,5 дифенілкарбазид [9]. Типові межі виявлення (LOD) для спектрофотометричного визначення Cr(VI) становлять близько 10 нг/мл.

Останніми роками спектрофотометрія застосовувалася для визначення Cr(VI) у цементі [41], воді [42] і стічних водах [43], у руслових відкладеннях, забруднених стічними водами шкіряних заводів [44], а також у дослідженнях умов, що може призвести до виділення Cr(VI) зі шкіри [45]. З метою моніторингу вмісту Cr(VI) у поверхневих і стічних водах включили 1,5-дифенілкарбазидну систему в мікромасштабну рідинну систему виявлення, що скоротило час аналізу та зменшило споживання реагентів і утворення відходів реагентів. Для валідації методу автори застосували порівняльні вимірювання Cr за допомогою ICP-MS, припускаючи, що ICP-MS дозволяє визначити Cr(VI). Такий підхід до валідації методу був неадекватним, оскільки без попереднього розділення Cr(VI) ICP-MS дозволяє визначати лише загальний Cr. Хома та ін. [47] досліджували вплив шкіряної промисловості на забруднення навколишнього середовища Cr і Cr(VI). З цією метою визначали загальний Cr методом полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії (FAAS), а Cr(VI) – спектрофотометричним методом 1,5-дифенілкарбазиду у стічних водах, сільськогосподарському ґрунті та овочах. Для зразків ґрунту та рослин перед визначенням Cr(VI) застосовували гарячу лужну екстракцію (приблизно 100°C) з використанням 0,1 М Na₂CO₃. Cr(VI) кількісно визначали як у ґрунті, так і в рослинних зразках у концентраціях до 2 мг/кг і 0,05 мг/кг відповідно [47]. Однак автори не врахували, що під час гарячої лужної екстракції Cr(III) міг частково окислюватися до Cr(VI), що могло призвести до завищення

визначених ними концентрацій Cr(VI). Зокрема, Cr(VI) не можна очікувати в овочевих зразках через присутність відновлюючих речовин [13,14]. Кількісне визначення шестивалентного Cr було запропоновано також за допомогою прямої УФ-видимої (УФ-Вид) спектрофотометрії на основі жовтого забарвлення хромат-іона, що контролюється при 350 нм у зразках, що містять від 0,5 до 25 мг/л Cr(VI). Автори стверджували, що метод є високоточним, і рекомендували його використовувати для кількісного визначення Cr(VI) у водних пробах при концентраціях понад 1 мг/л [48]. Надійність запропонованої процедури сумнівна, оскільки вимірювання інтенсивності забарвлення хромат-іонів взагалі не є вибіркоvim, оскільки більшість водних зразків навколишнього середовища містять кольорові сполуки, які можуть сприяти серйозним позитивним перешкодам. [49] Розроблено метод, заснований на реакції Cr(VI) з 2,2'-азино-біс(3-етилбензотіазолін-6-сульфонатом) (ABTS). У сильних кислотних умовах ABTS вибірково реагує з Cr(VI). Утворюючи стабільний кольоровий радикал ABTS, який можна виміряти при 415, 649 або 732 нм. Можливість вибору трьох різних довжин хвиль для кількісного визначення Cr(VI) дозволила уникнути можливої інтерференції кольорових частинок. Виявлено, що іони Co(II) не заважають визначенню Cr(VI). Слабким місцем методу є Fe(III), Mn(VII) і ClO₂, які заважають ABTS. Метод дозволив кількісно визначати Cr(VI) у навколишньому середовищі та стічних водах в діапазоні концентрацій від 0,003 мг/л до забруднені ґрунти та відкладення, цемент і шкіряні вироби та стоки від виробництва шкіри. Огляд літературних даних щодо утворення хрому за допомогою спектрофотометрії та показників ефективності наведено в таблиці.1

1.1.2. Методи екстракції та сорбції.

Методи екстракції та сорбції базуються на використанні різних селективних екстрагентів і сорбційних матеріалів для виділення Cr(III) або

Cr(VI) із розчину, що також забезпечує попереднє концентрування цікавих видів. Виявлення Cr зазвичай застосовують методами спектроскопії, тоді як вміст частинок Cr, які не екстрагуються або не адсорбуються, визначають як різницю із загальною концентрацією Cr в досліджуваному зразку. Як правило, це багатоетапні процедури, однією з яких є розділення видів Cr. Розділення часто базується на заряді, що робить його в матрицях складних зразків досить неспецифічним. Зокрема, негативно заряджені комплекси Cr(III), які зазвичай присутні в екологічних і біологічних зразках, можуть бути екстраговані одночасно з негативно зарядженим Cr(VI), що призводить до завищення концентрації Cr(VI). Основною перевагою використання цих процедур є попереднє концентрування цікавих видів, що дозволяє досягти низьких меж кількісного визначення аж до рівнів концентрації нижче нг/мл, навіть якщо Cr визначається за допомогою FAAS або електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії (ETAAS).

Метод вилучення

Було розроблено метод виділення хрому у зразках колодязної та водопровідної води, яка включала однокропельну мікроекстракцію прямої суспензії з детектуванням ETAAS. Для селективного комплексоутворення Cr(III) до зразка додавали 8-гідроксихінолін (8-HQ) (буферизований до pH 6). Потім утворений гідрофобний комплекс Cr(III)-8-HQ екстрагували в 1-деканол, а Cr(VI) залишався у водному розчині. Загальну концентрацію Cr отримували після відновлення Cr(VI) до Cr(III) гідроксиламін гідрохлоридом і концентрацію Cr(VI), розраховану шляхом віднімання Cr(III) із загальної концентрації Cr [50]. Мікроекстракція рідини з використанням піролідиндитіокарбамату амонію (APDC) при pH 2 до комплексу Cr(VI) і того самого реагенту при pH 7 для утворення комплексу Cr(III) плюс Cr(VI) у поєднанні з високою роздільною здатністю. Джерело континууму FAAS також було повідомлено для специфікації Cr у зразках мінеральної, водопровідної та морської води [51]. Запропонована мікроекстракція емульгування за

допомогою ультразвуку з виявленням ETAAS для виділення Cr у мінеральних, водопровідних і природних водах. Як екстрагент використовували трибутилфосфат (ТФФ). Селективне розділення та попереднє концентрування форм Cr(VI) було отримано в середовищі HCl. Загальний вміст Cr визначали після окиснення Cr(III) до Cr(VI) KMnO₄, а концентрацію Cr(III) розраховували як різницю між загальним Cr та Cr(VI). [53] Швидкий та простий метод про рідкофазної екстракції для визначення Cr(VI) у водному розчині ґрунту та в лужних екстрактах промислово забруднених ґрунтів. Метод заснований на утворенні іонної пари Cr(VI) з метилтріоктиламоній хлоридом, його екстракції в ксилол і визначенні розділених форм Cr за допомогою FAAS або ETAAS. Для кількісного вилучення Cr(VI) із ґрунтів використовували 0,1 М NaOH (кімнатна температура, механічне струшування, 2 год). Порівняльний аналіз із застосуванням методу EPA 3060A [54] із застосуванням гарячої лужної екстракції (0,5 М NaOH + 0,28 М Na₂CO₃ + 60 мг MgCl₂, 90°C) не виявив статистично значущої різниці між кількістю Cr, вилученого з ґрунту двома методами. Аналіз сертифікованого еталонного матеріалу (CRM) CRM 041 (хром VI у ґрунті) виявив хорошу відповідність із сертифікованим значенням. Тим не менш, слабким місцем процедур, заснованих на утворенні іонної пари з Cr(VI), є те, що негативно заряджені комплекси Cr(III) присутні в ґрунтовому розчині (наприклад, Cr(III)-оксалат, Cr(III) фульват і Cr(III)) також може утворюватися іонні пари з реагентом.[55] Призвести до завищення концентрації Cr(VI) у проаналізованих зразках ґрунту. Виготовлено також твердофазний екстракційний матеріал для селективного розділення іонів Cr(III), що містить 1,5-дифенілкарбазон у складі полімерної матриці, що дозволяє здійснювати селективне розділення іонів Cr(III) в динамічних умовах. Cr(III) кількісно зберігався при pH 9. Cr(VI), який частково утримувався смолою, елюювався водою, тоді як кількісне елюювання Cr(III) було отримано 0,2 М розчином етилендіамінтетраоцтової кислотою (EDTA). Вміст Cr(III) визначали методом FAAS, а концентрацію

Cr(VI) розраховували за різницею загального вмісту Cr та Cr(III) у зразку. Метод був застосований для виділення хрому в пробах міських стічних вод [56]. Садегі та Могаддам [57] розробили метод дисперсійної мікроекстракції рідина-рідина з детектуванням FAAS, використовуючи імідазолієві іонні рідини, функціональні з 8-HQ та APDC для послідовної селективної екстракції та попереднього концентрування видів Cr(III) та Cr(VI), відповідно. Ті ж автори використовували іонні рідини на основі 1-алкіл-3-метилімідазолію в поєднанні з саліцилатними або тіосаліцилатними аніонами як іонні рідини для конкретного завдання, щоб утворити стабільні іонні рідини/водні двофазні системи для екстракції видів Cr(III), які були визначені FAAS [58]. Загальну концентрацію Cr отримували після відновлення Cr(VI) до Cr(III) аскорбіновою кислотою, тоді як вміст Cr(VI) розраховували шляхом віднімання Cr(III) із загальної концентрації Cr. Ці методи були застосовані для визначення Cr у зразках води та сечі [57,58]. Shirkhanloo та його співробітники розробили різні рідинно-рідинні дисперсійні процедури мікроекстракції з детектуванням ETAAS для специфікації Cr у біологічних рідинах людини [59-61]. Для екстракції аніонів Cr(VI) використовували суміш іонних рідин (1-(3-амінопропіл)-3-метилімідазолію гексафторфосфату та 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборату). Ацетон і тритон X-100 були додані як диспергатор і емульгатор для підвищення ефективності екстракції. Загальний Cr отримували окисненням Cr(III) до Cr(VI) пероксидом водню (H_2O_2), а концентрацію Cr(III) розраховували за різницею загального вмісту Cr і Cr(VI).

Сорбційні методи

Різноманітні матеріали з сорбційними властивостями були використані для аналізу структурних характеристик Cr. З розвитком нанотехнологій різні наноматеріали, що забезпечують селективну сорбцію або селективне елюювання частинок Cr(III) або Cr(VI) із водних розчинів, також були введені в аналіз утворення хрому. Devillers та ін. [68] розробили пасивний пробовідбірник для збору лабільних форм Cr(III) та Cr(VI) з води на гелі, що

зв'язує цирконій. Cr(VI) кількісно та селективно елюювали NaOH. На наступному етапі затриманий Cr(III) був вивільнений із зв'язувального гелю за допомогою розщеплення за допомогою мікрохвиль. Виділені види Cr були визначені за допомогою ETAAS. Метод дозволив кількісно визначити лабільний Cr(III) та Cr(VI) у насичених природних водах. Також повідомлялося про швидкий і чутливий метод залежного від рН послідовного розділення Cr(VI) і Cr(III) з використанням дисперсійної магнітної твердофазної екстракції (SPE) перед визначенням за допомогою FAAS. Магнітний сорбент оксиду графену отримано функціоналізацією оксиду графену магнетитом, модифікованим триетилентетраміном. Цей метод застосовувався для визначення вмісту Cr у стічних водах шкіряних заводів, стічних водах гальванічного виробництва та річковій воді з домішками [69]. Наноматеріали, які володіють великою площею поверхні та специфічними сорбційними властивостями, часто застосовували як адсорбенти в аналізі видоутворення. Загальний огляд нано-матеріалів для видоутворення Cr нещодавно надали Arain та ін. [39], тоді як Herrero-Latorre та його співробітники [70] оглянули використання графену та вуглецевих нанотрубок як SPE сорбентів для специфікації Cr. Chang та ін. [71] синтезували вуглецеві точки з жовтою флуоресценцією з сахарози шляхом карбонізації фосфорною кислотою як дегідратуючим агентом. Синтезовані вуглецеві точки використовувалися як флуоресцентні зонди для виявлення Cr(III) при 560 нм у водопровідній воді, доданий 2000-8300 нг/мл Cr(III). Встановлено, що LOD становить 1300 нг/мл Cr(III). Автори заявили, що розроблений аналіз може бути вдосконалений до датчика, який може постійно виявляти Cr(III). Зважаючи на низьку чутливість запропонованого методу, навряд чи можна повірити, що систему можна використовувати для моніторингу Cr(III) у навколишньому середовищі чи стічних водах. Для підвищення чутливості. різні процедури екстракції/попереднього концентрування були поєднані з наноосновними сорбційними матеріалами [72-74]. Магнітні наночастинки,

модифіковані хітозаном, були синтезовані та використані для адсорбції Cr(III) при pH 9 і загального Cr при pH 6. У поєднанні з SPE, що уможливило 100-кратне попереднє концентрування, і виявлення видів Cr за індуктивно пов'язаною плазмою оптичного випромінювання.

Спектрометрії (ICP-OES), метод був застосований для специфікації Cr у пробах навколишньої води [72]. Процедура, заснована на ультразвуковому магнітному SPE з використанням нанокompозиту, виготовленого з наночастинок магнетиту, оксиду марганцю та оксиду алюмінію, функціоналізованих [3-(2-аміноетиламіно) пропіл] триметоксисиланом у поєднанні з ICP-OES детектуванням, також була запропонована для попереднього концентрування та видоутворення Cr у річкових водах [73]. Оксид алюмінію, нанесений на нанокompозит оксиду графену в дисперсійному мікро-SPE, було запропоновано для адсорбції та попереднього концентрування Cr (III) і As (V) у зразках води з домішками. Виділені форми Cr(III) визначали методом рентгенівської флуоресцентної спектрометрії. Загальний вміст Cr(III) визначали після відновлення Cr(VI) до Cr(III) за допомогою H₂SO₄ та етанолу. Концентрацію Cr(VI) розраховували шляхом віднімання Cr(III) із загального вмісту Cr [74]. Сорбенти на наанооснові застосовували також для аналізу біологічних і харчових проб [75-77]. Luz та ін. [75] запропонували метод моніторингу вивільнення частинок Cr з ортодонттичних брекетів у синтетичну слину. Метод заснований на селективній сорбції Cr(VI) на наночастинках кремнезему, органофункціоналізованих (3-амінопропіл)триетоксисиланом, з подальшою детекцією ETAAS. Концентрація коливалась від 14 до 20 нг/мл, тоді як приблизно 40% загального Cr, що виділяється з проаналізованих ортодонттичних брекетів, було заявлено як Cr(VI). Перш ніж зробити висновок про те, що використання ортодонттичних брекетів може становити небезпеку для здоров'я, слід також застосувати альтернативні високоселективні процедури визначення видів для

Можна зробити висновок, що процедури екстракції або сорбції загалом недостатньо селективні, щоб їх можна було надійно застосовувати для виділення Cr у складних матрицях зразків. Щоб уникнути отримання хибнопозитивних результатів для концентрацій Cr(VI), обов'язковим є дослідження поведінки частинок Cr(III), характерних для досліджуваної матриці зразка. Ці дослідження слід проводити за тією самою аналітичною процедурою, яка використовується для визначення Cr(VI). На жаль, у цитованій вище літературі не було проведено досліджень, які б підтверджували надійність аналітичних даних для видоутворення Cr у харчових та біологічних зразках за допомогою методів екстракції та сорбції. Також бракує даних про процедурні бланки, які слід враховувати та звести до мінімуму шляхом використання реактивів найвищої чистоти.

1.1.3. Електрохімічні методи

Серед нехроматографічних методів електрохімічні методи також є корисним інструментом для виділення Cr [37]. Для контролю вмісту Cr(VI) у водних розчинах у поєднанні з амперометричним або вольтаметричним визначенням Cr(VI) були розроблені різні електроди (вуглецевий з трафаретним друком, активоване скловугілля, ультратраксографіт) [78-80]. Електрохімічні методи в поєднанні з нано-матеріалами призвели до розробки недорогих аналізів для швидкого аналізу видоутворення Cr у зразках води навколишнього середовища. Fang та ін. [81] розробили високочутливий сенсор, заснований на фотоелектрохімічному визначенні Cr(VI) за допомогою графітового наноструктурованого гібрида нітриду вуглецю з іноподібним імпринтом/форматним аніоном. Окремим кроком Cr(III) окислювали до Cr(VI), і загальну концентрацію Cr визначали як Cr(VI), тоді як вміст Cr(III) розраховували як різницю між загальною концентрацією Cr і Cr(VI). Чутливість і селективність електрохімічних методів визначення Cr(VI) загалом підвищилась завдяки використанню наночастинок золота. Бреслін та ін. [82] наносили наночастинки золота на бічні стінки функціоналізованих

багатошарових вуглецевих нанотрубок, утворюючи однорідний і однорідний датчик у поєднанні з циклічною вольтамперометрією. Також повідомлялося про вольтаметричне визначення слідових кількостей Cr(VI) з використанням скловугільного електроду, модифікованого наночастинками золота [83]. Було розроблено новий електрохімічний датчик для визначення вмісту Cr(VI) у річкових водах шляхом модифікації скловугільного електрода, із застосуванням простого методу краплинного лиття наночастинок графена/золота та циклічної вольтамперометрії для кількісного визначення Cr(VI) [84]. Для визначення Cr(VI) у пробах річкової води також було підготовлено чутливий сенсор із модифікованими електродами з наночастинок золота та нанокompозиту графену в поєднанні з амперометричним детектуванням [85].

Загалом, електрохімічні методи можна використовувати як датчики для вибіркового та чутливого визначення слідових кількостей Cr(VI) у пробах навколишньої води.

1.1.4. Хроматографічні методи та використання збагачених стабільних ізотопів Cr(III) і Cr(VI) у виді Cr

Серед різних методів аналізу утворення хрому перенесення ВЕРХ на ІСП-МС є найпотужнішим і, завдяки високій чутливості ІСП-МС, найчутливішим аналітичним інструментом для утворення хрому в різних матрицях зразків, аж до рівнів концентрації пікограм. Кілька підходів до обробки зразків, хроматографічного розділення та виявлення видів Cr були описані Jia та ін. [86] Синтезували функціоналізований N,N-біс(2-аміноетил)етан-1,2-діамін полі(хлорметилстирол-ко-стирол) адсорбент для попереднього концентрування в режимі ТФЕ частинок Cr у стічних водах, які визначали методом ВЕРХ- ІСП-МС. У цьому підході Cr(III) у зразку спочатку утворювався в комплекс з EDTA. Утворений комплекс [Cr(III)-EDTA] і Cr(VI) затримували короткою аніонообмінною хроматографічною колонкою, а потім

елюювали розчином гідроксиду тетрабутиламонію (ТБАН). Завдяки високим коефіцієнтам збагачення (більше 100) низькі межі виявлення на пг/мл. Були отримані рівні концентрації, що дозволяє аналізувати навколишнє середовище та стічні води. Повідомлялося також про процедуру визначення вмісту хрому у змішаній водопровідній воді та зразках сечі [87]. Спочатку Cr(III) і Cr(VI) хелатували за допомогою APDC при pH 5,5 (50°C) і екстрагували на міні-колонці, заповненій N-метилімідазолій гексафторфосфатом, функціональним іонним рідинним діоксидом кремнію як гідрофобним сорбентом. Потім адсорбовані форми Cr елюювали метанолом, а розділення комплексів Cr(III) та Cr(VI) APDC проводили на колонці RP, заповненій нерухомою фазою, що містить октадецилсилільні групи (ODS). Як елюент використовували суміш метанол-ацетонітрил-вода. Розділені види були виявлені спектрометрією UV-Vis при 254 нм. Процедура була недостатньо чутливою для проведення аналізу специфікації Cr у реальних зразках (LOD близько 15 нг/мл). Слабкими сторонами цієї процедури також була здатність компонентів із матриці зразка впливати на ефективність хелатоутворення Cr(III) та Cr(VI) за допомогою APDC, тоді як УФ-детектування також може бути неселективним для виявлення розділених видів Cr у складних матрицях зразків.

Процедуру RP-HPLC-ICP-MS для утворення хрому в лужних ґрунтових екстрактах з використанням 0,1 М Na₂CO₃ (pH 9,5, кімнатна температура) [89]. Було проаналізовано ґрунти, зібрані на забрудненій території зі старого шкіряного заводу. Види Cr у ґрунтових екстрактах розділяли на колонці RP-C8 з використанням розчину EDTA та ТБАН як рухомої фази. Було проаналізовано ґрунти, зібрані на забрудненій території зі старого шкіряного заводу. Види Cr у ґрунтових екстрактах розділяли на колонці RP-C8 з використанням розчину EDTA та ТБАН як рухомої фази. Виділені види Cr були виявлені на спектрометрі ICP-MS/MS. При pH 9,5 лужного екстракту Cr(III) переважно випадав у вигляді Cr(OH)₃. Аналіз видоутворення показав, що в лужних екстрактах Cr присутній переважно у шестивалентній формі. Тим

не менш, у деяких екстрактах органічних ґрунтів виявлено також Cr(III). На основі систематичних досліджень було показано, що Cr(III) утворюється на стадії екстракції шляхом відновлення Cr(VI) органічною речовиною та Fe(II), присутніми в зразку ґрунту. Таким чином, автори запропонували розроблену процедуру RP-HPLC-ICP-MS для утворення іонних пар використовувати лише для аналізу специфікації Cr у мінеральних ґрунтах. Mamatha та ін. [90] повідомили про аналітичну методологію утворення хрому в ґрунтах і озерних відкладах. Види Cr екстрагували в побутовій мікрохвильовій печі, використовуючи розчин 0,1 М EDTA, 1% тетрабутиламоній броміду (TBAB) і кілька крапель HF, і розділяли на аніонообмінній (сульфатній формі Dowex-1) смолі. Cr(VI), Cr(III) і загальний Cr в екстракті визначали методом ICP-OAES. Авторами запропоновано метод рутинного моніторингу вмісту Cr(VI) в осадових відкладеннях або пробах ґрунту.

Процедури для одночасного аналізу хромату, молібдату, вольфрамату та ванадату в лужних екстрактах зварювального диму [11] та для одночасного визначення хромату, арсенату, молібдату та ванадату в зразках лужних фільтратів [10] методом LC-ICP-MS, також повідомлялося про використання сильної аніонообмінної швидкої білкової рідинної хроматографії (FPLC) на колонці, що містить четвертинні амонієві групи. Завдяки використанню системи високого введення матриці (HMI), яка зменшила транспорт аерозолі зразка, прямий аналіз розділених видів оксианіонів став можливим у присутності високого вмісту NaCl, який використовувався як елюент у хроматографії. Гелій використовувався як газ зіткнення в режимі зіткнення високої енергії (HECM), щоб ефективно зменшити багатоатомні перешкоди від хлору та вуглецю на m/z 52. Метод, про який повідомили Drinčić et al. [10] дозволив також одночасний аналіз видоутворення хромату, арсенату, молібдату та ванадату в присутності значно вищих концентрацій. У таких умовах виявлення елюйованих видів ванадію (V) було можливим при низькій кількості (0,25%) ізотопу ^{50}V , який також є масою ізотопу ^{50}Cr (частка 4,345%),

завдяки вибіркового розділенню між формами V і Cr. Європейське агентство з безпеки харчових продуктів (EFSA) оприлюднило науковий висновок щодо ризиків для здоров'я населення, пов'язаних із наявністю Cr у продуктах харчування та питній воді [91]. Грунтуючись на наявних знаннях, експертна група вважає, що Cr у харчових продуктах існує як Cr(III) і, як такий, не становить ризику для здоров'я населення. Можливим джерелом Cr(VI) у раціоні людини може бути споживання забрудненої питної води. Незважаючи на це, в науковій літературі були опубліковані дані щодо вмісту Cr(VI) у різних харчових продуктах, які базувалися на неправильно застосованій аналітичній методології. Такими підходами були використання процедур невибіркової екстракції, повне усунення аналізу видоутворення Cr [66,67], використання процедур екстракції, які можуть призвести до взаємоперетворень видів [47], або такі, що ґрунтуються на неправильно застосованих процедурах видоутворення, а не враховуючи специфічні властивості харчових матриць [64,76,77]. Дані, надані в цих статтях, швидше за все, сильно переоцінюють концентрації Cr(VI) в проаналізованих зразках, отже, даючи неправильні висновки щодо існування Cr(VI) у харчових продуктах. Занепокоєння щодо збільшення кількості статей, у яких повідомляється про концентрацію Cr(VI) у харчових продуктах, було піднято Сканчаром і Мілачичем у 2014 році в критичному огляді аналізу видоутворення Cr [8] і в 2017 році в листі до редактора Харчова хімія [17]. У 2018 році Séby і Vacchina [24] також критично оцінили процедури видоутворення Cr у харчових матрицях. У своїх критичних оглядах [8,17,24] автори підкреслили важливість використання адекватних аналітичних процедур для специфікації Cr у харчових продуктах з метою отримання надійних аналітичних даних.

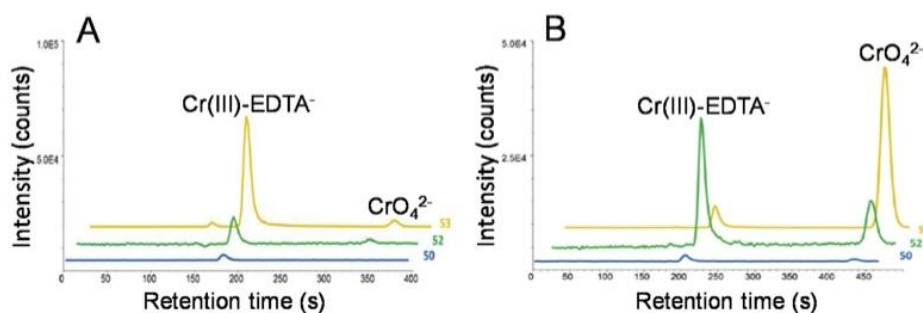


Рис. 1. LC-ICP-MS хроматограма реального зразка ґрунту з SETI (CR-8), екстрагованого 50 мМ ЕДТА, використовуючи сфокусовані мікрохвилі (А): 5 хв при 90°C і 5 хв при 110°C, і (В): 5 хв при 80°C. Взято з посилання [98] з дозволу Springer.

Аналізувати на всіх етапах виробництва. Використання збагачених ізотопних індикаторів також застосовувалося для визначення вмісту Cr у пробах навколишнього середовища. Медлер та ін. [95] розробили аналітичний метод кількісного визначення Cr(VI) при низьких рівнях концентрації нг/л у водах навколишнього середовища за допомогою аналізу специфічного ізотопного розведення (SID). Для цього в зразок подвійно вносили ізотоп, збагачений $^{50}\text{Cr(III)}$ та $^{53}\text{Cr(VI)}$. Види Cr були розділені на аніонообмінній хроматографічній колонці та виявлені тандемною мас-спектрометрією (MS/MS). Концентрації Cr(VI) визначали на основі співвідношення площ піків $^{53}\text{CrO}_3/2\text{CrO}_3$ після фрагментації відповідного прекурсора HCrO_4 . Крім того, відстежували співвідношення площі піків $^{50}\text{CrO}_3/2\text{CrO}_3$, щоб визначити можливі взаємоперетворення видів. Підхід SIDMS дозволив компенсувати потенційні втрати Cr(VI) під час транспортування, зберігання та аналізу, а також ефекти придушення матриці при іонізації електророзпиленням і детектуванні MS. Повідомлялося про різні стратегії кількісного визначення видів Cr у ґрунтах за допомогою SIDMS [96,98-101]. Волле та ін. [96] кількісно визначили Cr(VI), розчинний Cr(III) і нерозчинний Cr у ґрунтах. Було застосовано два методи екстрагування: гаряча лужна екстракція з

використанням 0,5 М NaOH + 0,28 М Na₂CO₃ + 60 мг MgCl₂ (EPA метод 3060A [54]) для екстракції Cr(VI) і гаряча лужна екстракція 0,05 М розчином EDTA для екстракції розчинного Cr(III) разом із Cr(VI). Перед екстракцією зразки ґрунту двічі вносили ізотопними розчинами ⁵³Cr(VI) та ⁵⁰Cr(III). Екстраговані види Cr були розділені на аніонообмінній колонці та виявлені ICP-MS. Для кількісного визначення було застосовано математичні співвідношення в SIDMS з одночасною корекцією для їх індукованих методом перетворень, використовуючи рівняння, описані в EPA method 6800 [97]. Залишки після процедур екстракції розкладали за допомогою мікрохвильового розщеплення для визначення нерозчинного Cr. Кілька CRMS і зразок ґрунту були проаналізовані з використанням запропонованих аналітичних підходів. Фракція нерозчинного Cr становила 64-107% загального Cr в проаналізованих зразках. Достовірність запропонованих стратегій було доведено шляхом порівняння суми масових часток Cr(VI), розчинного Cr(III) і нерозчинного Cr із загальним вмістом Cr. Гвідотті та ін. [98] і Caporale et al. [99] вивчали наявність Cr(VI) у забруднених ґрунтах Північної [98] та Південної Італії [99]. Як екстракційний розчин використовували 50 мМ EDTA (pH 10). Для оптимізації процедури екстракції [98] та для кількісного визначення Cr(VI) за допомогою SIDMS, збагачені розчини ⁵³Cr(VI) [98] або ⁵⁰Cr(VI) [99] додавали до екстракту лужного ґрунту та вмісту суб-спрямований на сфокусовану мікрохвильову екстракцію. Експериментальні дані показали, що в умовах екстракції, попередньо розроблених для тієї ж групи (5 хв при 90 °C і 5 хв при 110 °C), доданий ⁵³Cr(VI) повністю відновився. Тому були обрані більш м'які умови екстракції (5 хв при 80°C), які значно мінімізували відновлення ⁵³Cr(VI) і дозволили кількісно визначити Cr(VI) у зразках вітрил за допомогою SIDMS. Види Cr розділяли на аніонообмінній колонці, застосовуючи ізократичне елюювання 5м EDTA (pH 10), і виявляли ICP-MS. Хроматограма справжнього зразка золю, доданого ⁵³Cr(VI), застосовуючи дві різні екстракції

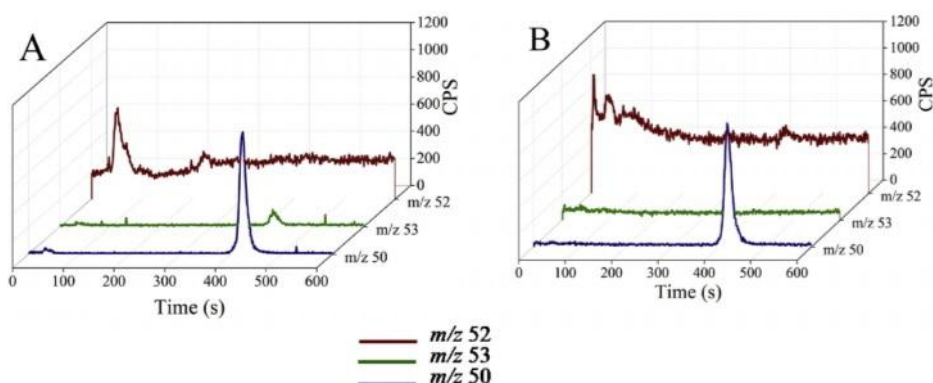


Рис. 2. Хроматограми видів Cr з екстрактів осаду, розведених у 10 разів (Mojstrana), з подвійним додаванням $^{50}\text{Cr(VI)}$ і Cr(III) , отримані за допомогою процедури HPLC-ICP-MS. Cr реєстрували при m/z 50, 52 і 53. Використовували екстракційні розчини 2% NaOH+3% Na_2CO_3 , (A), 2% NaOH + 3% Na_2CO_3 , +0,4 моль л MgCl_2 (B). Кінцеві концентрації піків Cr у розбавлених екстрактах становили 10 нг мл Cr(VI) і 10 нг мл¹ Cr(III) . Взято з посилань [101] з дозволу Elsevier.

Поліатомні перешкоди у визначеннях ICP-MS були усунені за допомогою використання газу He в комірці зіткнення [98]. Медлер та ін. [100] застосовували різні аналітичні методи визначення Cr(VI) у ґрунтах і осадах. Було використано дві процедури екстракції: метод EPA 3060A [54] (0,5 М NaOH + 0,28 М Na_2CO_3 , pH 12, 90°C, 60 хв) і фокусована мікрохвильова екстракція (50 мМ розчин ЕДТА, pH 10, 5 хв при 90°C). Cr(VI) в екстракті визначали спектрофотометрією 1,5 дифенілкарбазиду. Крім того, аніонообмінну хроматографію використовували для розділення частинок Cr, тоді як для кількісного визначення Cr(VI) застосовували тандемну мас-спектрометрію з електророзпиленням (ESI/MS/MS) з використанням багатоточкової калібрувальної кривої та SID-MS/MS. Для кількісного визначення Cr(VI) за допомогою SIDMS у зразки перед процедурою екстракції додавали ізотоп, збагачений $^{50}\text{Cr(III)}$ і $^{53}\text{Cr(VI)}$. Була отримана чудова

кореляція між даними для Cr(VI), отриманими за допомогою спектрофотометричних та аніонообмінних методів HPLC-MS/MS. У ґрунтах з підвищеною кількістю відновників (Fe(II), сульфідів або органічної речовини) спектрофотометрія дала статистично нижчі результати для Cr(VI) через кислі умови, необхідні для утворення комплексу Cr(III)-дифенілкарбазон, що індукує часткове відновлення Cr(VI). Drinčić та ін. [101] розробили чутливу та надійну аналітичну процедуру для визначення Cr(VI) у річкових відкладах на основі гарячої лужної екстракції (2% NaOH + 3% Na₂CO₃ + 0,4 М MgCl₂) та SIDMS. Для хроматографічного розділення частинок Cr використовували сильну аніонообмінну колонку, що містить четвертинні амінні групи. Щоб контролювати взаємоперетворення видів під час аналітичної процедури, аліквоти екстракту осаду двічі доповнювали збагаченими стабільними ізотопами ⁵⁰Cr(VI) і ⁵³Cr(III) і проводили лужну екстракцію без додавання та з додаванням MgCl₂ (рис. 4). Було продемонстровано, що доданий ⁵⁰Cr(VI) не відновлюється під час процедури екстракції, тоді як приблизно 20% доданого ⁵³Cr(III) окислюється до Cr(VI) під час гарячої лужної екстракції. Крім того, було продемонстровано, що додавання MgCl₂ запобігає Cr(III). Останні експерименти підтвердили, що за оптимізованою процедурою екстракції не відбулося взаємоперетворення видів під час етапу екстракції. LOD аналітичної процедури для визначення Cr(VI) у відкладах (1,25 мкг/кг) був приблизно в 10 разів нижчий, ніж раніше повідомляли інші дослідники. Були проаналізовані відкладення з промислово відкритих ділянок річки Сава (виробництво нержавіючої сталі та металургійна промисловість). Результати показали, що в 12 з 15 проаналізованих відкладень Cr(VI) вміст був нижчим за LOD, тоді як у 3 пробах осаду концентрація Cr(VI) не перевищувала 5 мкг/кг Cr(VI), що становить <0,007% від загального вмісту Cr. Ці дані вказують на те, що Cr(VI) у відкладення річки Сава не становлять значного екологічного тягаря.

У порівнянні з іншими нехроматографічними методами, LODS для визначення Cr(VI) за допомогою ВЕРХ-ІСП-МС коливається до низького рівня концентрації пг/мл. Вони загалом подібні до процедур сорбції/попереднього концентрування, приблизно на порядок нижчі, ніж отримані різними процедурами екстракції, і приблизно на два порядки нижчі, ніж спектрофотометрія та більшість електрохімічних методів. При належному використанні основними перевагами процедур ВЕРХ-ІСП-МС є їх селективність, стійкість, надійність, можливість відстеження взаємоперетворень видів під час процедури специфікації за допомогою збагачених стабільних ізотопних розчинів Cr і точного кількісного визначення Cr(VI) за методикою SIDMS.

Достовірність даних про видоутворення Cr у складних матрицях зразків також може бути перевірена за допомогою додаткових аналітичних методів. З цією метою Cuello et al. [102] виконали утворення хрому у зразках тютюну за допомогою ВЕРХ-ІСП-МС та методів рентгенівської абсорбційної структурної спектроскопії на основі синхротронів (XANES). Для мінімізації взаємоперетворення видів у ВЕРХ-ІСП-МС розчинник тетрапропіламмоній бромід (ТРАBr)/EDTA, доведений до рН 8, використовувався як для розділення видів, так і для водної екстракції в м'яких умовах. Результати показали, що основні види Cr, знайдені або в різаному тютюні, або в конденсаті диму, відповідають Cr(III). Дані кількісного виділення також показали, що приблизно 12% Cr в тютюні пов'язано з фракцією кремнезему, 10% є водорозчинним (75% з яких пов'язано з видами з молекулярною масою >3 кДа). А ще 10% ймовірно пов'язані з нерозчинними у воді білками. Було виявлено, що лише 1% загального Cr переходить з тютюнового листа в дим. Результати експериментів зі збільшенням видів, або на конденсатах диму перед екстракцією видів, або на водних фільтратах конденсатів диму, показали, що перетворення Cr(VI) на Cr(III) відбулося через кислу та відновну природу конденсатів диму, таким чином заперечуючи можливість існування Cr(VI) в

тютюновому димі. Незважаючи на те, що за допомогою методу HPLC-ICP-MS у водних фільтратах із конденсатів диму виявити види Cr не вдалося, вимірювання XANES визначили Cr(III) як основні види Cr, присутні в конденсаті сигаретного диму, без виявлення Cr(VI). Наведені дані узгоджуються із загальними знаннями про поведінку Cr у рослинних матеріалах і в кислотних/відновних умовах.

1.1.5. Висновки

В останні роки видоутворення Cr привернуло увагу багатьох дослідників. Серед аналітичних підходів, доступних для визначення форм Cr, найчастіше використовувалися нехроматографічні методи, включаючи спектрофотометрію, процедури екстракції-сорбції та електрохімічні методи. Загалом ці методи досить чутливі та підходять для визначення Cr(VI) у навколишньому середовищі та стічних водах. Однак через обмежену селективність їх слід використовувати обережно. Той факт, що специфічна поведінка Cr у складних матрицях, таких як біологічні зразки (людська кров, сироватка та сеча) та харчові продукти рослинного та тваринного походження, не враховувався, призвів до численних повідомлень у науковій літературі, де вміст Cr(VI) був переоцінений. Основна причина подання неправильних результатів щодо присутності Cr(VI) полягала в основному в характеристиках Cr(III), здатних утворювати негативно заряджені комплекси з органічними лігандами, які поведуться так само, як негативно заряджений хромат. Ці негативно заряджені сполуки Cr(III) були визначені як Cr(VI), що призвело до неправильної інтерпретації аналітичних даних і помилкових висновків. Хроматографічні методи, пов'язані з ІСП-МС, демонструють набагато більшу селективність і загалом дозволяють відокремити комплекси Cr(VI) від Cr(III). Крім того, вони принаймні в 10-100 разів чутливіші, ніж нехроматографічні методи. При правильному застосуванні процедур ВЕРХ-ІСП-МС експериментальні дані показали, що Cr(VI) не може існувати ні в харчових

продуктах, ні в біологічних зразках людського походження. Ці висновки були додатково підтверджені використанням ізотопно збагачених індикаторів Cr(III) та Cr(VI).

Підсумовуючи, основний висновок цього критичного огляду полягає в тому, що специфічний хімічний склад Cr слід враховувати для кожної матриці зразка перед тим, як буде обрана відповідна процедура визначення видів, яка повинна забезпечити точні та надійні результати щодо виділення Cr. На даний момент найпотужнішим і надійнішим аналітичним інструментом для виділення Cr є процедури на основі ВЕРХ-ІСП-МС. У цих процедурах, щоб отримати надійні дані аналізу видоутворення, важливо враховувати параметри, які можуть впливати на розділення частин Cr за допомогою ВЕРХ, і забезпечити ефективне усунення перешкод у виявленні розділених форм Cr за допомогою ІСП-МС. Можливість використання ізотопно збагачених розчинів Cr для відстеження трансформації видів під час підготовки зразка та кількісного визначення видів Cr за допомогою IDMS робить ВЕРХ у поєднанні з ІСП-МС ще більш привабливим і значно сприяє достовірності аналітичних даних.

1.2. Аналітичні методи визначення загального хрому у ґрунтах.

Кларк хрому в земній корі становить 80-300 мг/кг [8], валовий вміст в українських ґрунтах – в діапазоні 20-180 мг/кг ґрунту, на територіях поблизу підприємств хімічної промисловості – до 300 мг/кг [9]. Гранично допустима концентрації (ГДК) валових запасів хрому (загальна концентрація) в ґрунтах нормативними документами не регламентується, що не дозволяє оцінити його небезпеку порівняно з іншими елементами, для яких прийнято значення ГДК валового вмісту[3]. Тому, в зв'язку з гармонізацією українського екологічного законодавства й практики з європейською, доцільно звернутися до їх досвіду: для ґрунтів Данії еквівалентне ГДК значення становить 50 мг/кг, Швейцарії –

75, Німеччини, Нідерландів та Польщі – 100 мг/кг; у США гранична концентрація хрому в ґрунтах складає 240 мг/кг. Ці нормативи використовуються для встановлення загальних правил забезпечення відповідного використання та дотримання нормативів ГДК шкідливих речовин під час обстеження та оцінки якості ґрунтів за обраними методами їх визначення та контролю (таблиця 1).

Загальна концентрація (валовий вміст) важких металів є одним із найосновніших показників хімічного складу ґрунтів, і вихідним для визначення ступеня забруднення ґрунтів, як для порівняння з фоновими рівнями вмісту елементів, так і ГДК, а також для визначення частки будь-яких форм сполук металів[4]

Таблиця 1.

Нормативи

гранично допустимих концентрацій небезпечних речовин у ґрунтах, а також перелік таких речовин (постанова Кабінету Міністрів України від 15 грудня 2021 р. № 1325)

Речовина	Нормативи гранично допустимої концентрації, мг/кг ґрунту з урахуванням фону (кларка)		
	валовий вміст	рухома форма	водна витяжка
Речовина	Нормативи гранично допустимої концентрації, мг/кг ґрунту з урахуванням фону (кларка)		
	валовий вміст	рухома форма	водна витяжка
Ацетальдегід	10		
Ba	200		
Бенз(а)пірен	0,02		
C ₆ H ₆	0,3		
B	30		
V	150		
W		10	
Гексахлорциклопексан (сума ізомерів)		0,1	
Дихлордифенілтрихлоретан і його метаболіти		0,1	
Cd	3	0,7	
Co		5	
Ксилоли	0,3		
Mn	1500	140	
Миш'як	2		
Cu		3	
Mo		10	
Нафта	1000		
Нафтопродукти	1000* 500**		
Ni		4	
Нітрати (за NO ₃)	130		
Pu		0,1***	
Hg	2,1		
Pb	32	6	
Селен	0,6		
Сірководень (за H ₂ S)	0,4		
Стирол	0,1		
Sr		3***	
Сульфати (за SO ₄)	160		
Сурма	4,5		
C ₇ H ₈	0,3		
C ₈ H ₈ O	4		
CH ₂ O	7		
P (за P ₂ O ₅)	200		
F		2,8	10
KCl	560		
Cr		6	
Cr(VI)	0,05		
Cs	15***		
Zn		23	

Методи визначення вмісту важких металів у ґрунтах ділять на фізичні та хімічні (рис. 1).

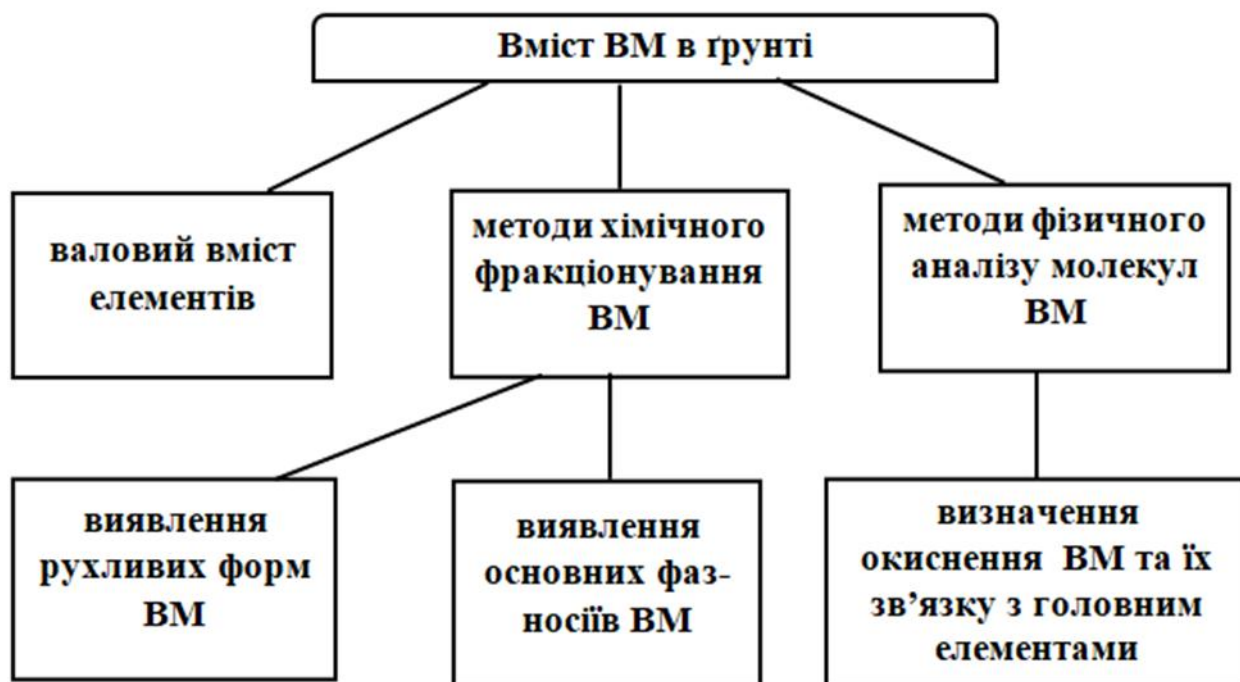


Рис. 3. Підходи до вивчення важких металів у ґрунтах.

За допомогою сучасних фізичних методів (рентгенофлуоресцентний аналіз, нейтронно-активаційний метод) зразки ґрунту не потребують попереднього розкладу. Натомість, атомно-абсорбційна спектроскопія (AAS) і мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) вимагають такої підготовки зразків. Великі об'єми робіт з оцінки забруднення ґрунтів, а також розробка нових фізичних методів спричинило те, що використання класичних «мокрих» хімічних методів визначення загальної концентрації важких металів не задовільняє спеціалістів: причиною є низька продуктивність, висока вартість і значні аналітичні похибки методів через втрату елементів під час аналізу або виникнення матричного ефекту (сумарний вплив усіх компонентів проби на покази приладів).

1.3. Вибір методу визначення хрому у воді.

Колориметричний метод корисний для визначення шестивалентного хрому в природній або очищеній воді в діапазоні від 100 до 1000 мкг/л. Цей

діапазон можна розширити шляхом відповідного розведення або концентрації зразка.

Метод іонної хроматографії з фотометричним детектуванням підходить для визначення розчинів шестивалентного хрому в питній воді, підземних водах і промислових стічних водах.

Електротермічний атомно-абсорбційний спектрометричний метод підходить для визначення низьких рівнів загального хрому (< 50 мкг/л) у воді та стічних водах.

Полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія та методи індуктивно зв'язаної плазми придатні для вимірювання концентрацій до рівня міліграма на літр.

В Україні в якості національного стандарту для вимірювання концентрації хрому у воді використовується методика, заснована на міжнародному стандарті ISO 18412:2005 Якість води – Визначення вмісту хрому(VI) – Фотометричний метод для слабо забрудненої води. Екстракційно-фотоколориметричним методом визначає масову концентрацію загального Cr, Cr(VI), Cr(III) у поверхневих, підземних і зворотних водах. Методика використовується в аналітичних підрозділах територіальних органів, організацій та установ Міністерства охорони навколишнього природного середовища та природних ресурсів України для контролю за станом навколишнього природного середовища.

Діапазон вимірювання масової концентрації загального Cr, Cr(VI), Cr(III) у водах від $0,010$ мг/дм³ до $0,200$ мг/дм³ включно при вимірюванні без попереднього розведення або концентрування вихідної проби. При вимірюванні з розведенням верхня межа діапазону вимірювань масових концентрацій загального Cr, Cr(VI), Cr(III) становить $2,0$ мг/дм³. При вимірюванні екстракційною концентрацією нижня межа діапазону вимірювання масових концентрацій загального Cr, Cr(VI), Cr(III) становить $0,001$ мг/дм³.

Метод може бути використаний для слабозабруднених ґрунтових і поверхневих вод за відсутності відновників.

1.3.1. Загальні підходи до обробки проб води для визначення хрому.

Зберіть проби в коричневі скляні пляшки з пластиковими кришками. Очистіть пляшки з HNO_3 1:1 водою та добре промийте деіонізованою водою перед використанням.

Оскільки Cr(VI) є окислювачем, необхідно бути обережним під час відбору та підготовки зразка. Процедури збирання та зберігання часто передбачають зміну рН зразка, що може призвести до змін у відносних концентраціях ступенів окислення.

Охолодження зразків, мінімальна обробка зразків і негайний аналіз пропонуються як найкращий протокол для збереження цілісності зразка. Після збору зразка зберігайте його при 4°C , щоб мінімізувати хімічну реактивність. Аналіз води повинен бути проведений протягом 24 годин.

Аналізуйте питну воду, дощову воду та розчини екстракту часток повітря безпосередньо без підготовки зразка (за винятком можливого розведення). Перед аналізом відфільтруйте зразки ґрунтових і стічних вод через фільтри 0,45 мкм.

Якщо потрібно визначити лише вміст розчиненого металу, фільтруйте зразок через мембрану 0,45 мкм під час збору та після фільтрації підкисліть фільтрат концентрованою азотною кислотою (HNO_3) до $\text{pH} < 2$.

Якщо необхідно визначити загальний вміст хрому, нефільтрований зразок під час збору необхідно підкислити концентрованою азотною кислотою HNO_3 до $\text{pH} < 2$.

Якщо потрібний лише розчинений шестивалентний хром, доведіть рН фільтрату до 8 або вище за допомогою 1N розчину гідроксиду натрію та охолодіть.

Якщо необхідно визначити загальний шестивалентний хром, рН нефільтрованого зразка слід довести до 8 або вище за допомогою 1 н. Гідроксиду натрію та охолодити зразок води.

Важливо розуміти важливість необхідності попередньої обробки зразка (рис. 1).

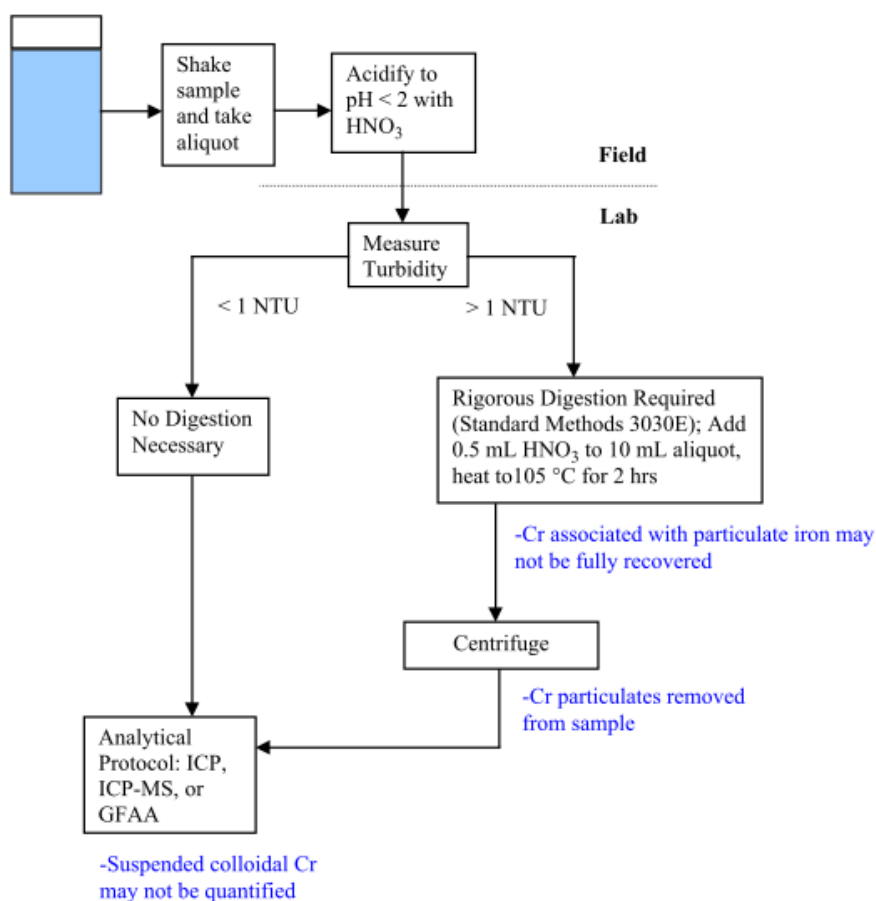


Рис. 4. Протокол відбору проб ЕРА для загального вмісту хрому та джерела можливих помилок.

1.3.2. Загальна характеристика фотометричного методу визначення хрому у воді з дифенілкарбазидом.

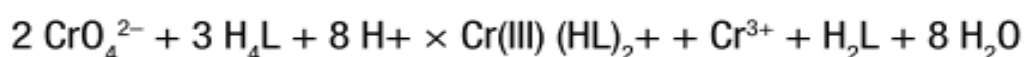
Принцип методу.

Ця методика дозволяє визначати тільки шестивалентний хром (Cr^{6+}). Тому перед визначенням загального вмісту хрому необхідно весь хром

перевести в шестивалентний стан окисненням, зокрема персульфатом амонію або перманганатом калію. Процес окислення може не забезпечити повне перетворення всіх видів хрому в Cr^{6+} .

Для визначення загального вмісту хрому розчиніть пробу кислотою та дотримуйтеся відповідного методу інструментального аналізу. Шестивалентний хром визначають колориметрично за реакцією з дифенілкарбазидом у кислому розчині, утворюється червоно-фіолетовий комплекс невідомого складу. Реакція дуже чутлива, молярний коефіцієнт поглинання на основі хрому становить близько $40\,000\text{ л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 540 нм.

Cr(VI) реагує з кольоровим реагентом дифенілкарбогідразидом (DPC) за такою реакцією:



Де H_4L – дифенілкарбазид,

H_2L – дифенілкарбазон.

Реакція складається з одночасного окислення дифенілкарбазиду до дифенілкарбазону, відновлення Cr(VI) до Cr(III) і хелатування Cr(III) дифенілкарбазоном. Справжня структура хелату невідома, але вона визначається за оптичною густиною у видимій частині за допомогою фотометричного детектора при 540–550 нм, забарвлена в червоно-фіолетовий колір ($\lambda_{\text{max}} = 546\text{ нм}$, $\epsilon = 4,17,104$).

Перешкоди методу.

Реакція з дифенілкарбазидом майже специфічна для хрому. Солі шестивалентного молібдену та ртуті реагуватимуть із забарвленням реагенту, інтенсивності значно нижчі, ніж для хрому при вказаному рН. Допустимі концентрації до 200 мг/л Мо або Hg. Ванадій сильно заважає, але концентрація, яка в 10 разів перевищує концентрацію хрому, не викличе проблем. Потенційні перешкоди з боку перманганату як окислювача усуваються попереднім відновленням азидом, Mn(II) окислюється і випадає в осад у вигляді MnO_2 . Залізо в концентраціях понад 1 мг/л може спричинити жовте

забарвлення, але забарвлення іонів заліза (Fe^{3+}) не є сильним, і зазвичай не виникає труднощів, якщо абсорбція вимірюється фотометрично на відповідній довжині хвилі. Якщо визначенню масової концентрації Cr(VI) заважає Fe(III) , то для усунення його впливу до проби води додають фосфорну кислоту, а при розведенні – розчин фториду натрію.

Заважаючи кількості молібдену, ванадію, заліза та міді можна видалити екстракцією міді цих металів у хлороформі (CHCl_3). Існує процедура цієї екстракції, але не використовуйте її без потреби, оскільки залишковий купферон і CHCl_3 у водному розчині ускладнюють подальше окислення. Тому запобігайте екстракції додатковою обробкою кислотою для розкладання цих сполук.

У водах з нейтральним і лужним рН роздільне визначення Cr(VI) і Cr(III) може бути ускладнене тим, що при підкисленні таких вод Cr(VI) відновлюється відновниками, що містяться в таких водах (сульфітами, органічні речовини тощо). Іноді виникають проблеми, пов'язані з окисненням Cr(III) за наявності значних кількостей C^{1-} , Br^- , тому можна визначити лише загальний вміст хрому.

РОЗДІЛ 2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2. Визначення вмісту хрому в пробах ґрунту і води.

2.1. Аналіз ґрунту.

2.1.1. Відбір проб ґрунту для дослідження.

Зразки відбирали відповідно до вимог нормативного документа зі стандартизації, який прийнято як національний стандарт «Охорона навколишнього середовища. Якість ґрунтів. Методи відбору та підготовки ґрунтів до хімічного, бактеріологічного, гельмінтологічного аналізу».

2.1.2. Підготовка проб до аналізу

1. Ґрунт в лабораторії розсипають на папір і великі грудки розтирають ступкою. Після їх шліфування видаляють коріння рослин, комах, каміння, гіпсовий щебінь, вапняк тощо. Ґрунт просівають через сито з діаметром отворів 1 мм. Відібрані нарости аналізують окремо, готуючи їх до аналізу так само, як і зразок ґрунту.

1.1 Для визначення валового вмісту мінеральних компонентів із проби відсіву відбирають репрезентативну пробу масою не більше 20 г і розтирають її в ступці з агату, яшми або плавленого корунду до порошкоподібного стану (рис 000).



Рис. 5. Підготовка підготовка проб ґрунту до аналізу.

2.1.3. Проведення рентгенофлуоресцентного аналізу.

Аналіз ґрунту на вміст загального хрому у зразках відібраних біля шкірзаводу проводили в центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія нанотехнологій матеріалознавства, енергетики та медицини». Аналіз проводили на рентгенофлуоресцентному аналізаторі EXPERT 3L. Дослідження ґрунту проводили поблизу шкіряного підприємства на відстані 100 м.



Рис.6.Фотографія EXPERT 3L

2.2. Аналіз води.

2.2.1. Пробопідготовка при визначенні хрому у діапазоні концентрацій від 0,01 до 0,20 мг/дм³ включно.

Дослід потрібно проводити як найшвидше протягом 2 годин після пробовідбору. Відібрані проби води фільтрують за допомогою фільтру “біла стрічка”. Для аналізу потрібно як мінімум 2000 см³ води.

2.2.2. Визначення хрому (VI).

Аналіз води проводимо на спектрофотометрі Ulab 102UV.



Рис. 6. Спектрофотометр Ulab 102UV.

В мірну колбу на 100 мл циліндром наливають 30 мл профільтрованої проби. Додають 1 мл H_2SO_4 (1:1), 0,3 мл H_3PO_4 , дистильованою водою доводять до об'єму близько – 90 мл. Та додають 2 мл 1 %-вого розчину дифенілкарбазид ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$), після цього дистильованою водою доводять до мітки і ретельно перемішують. Розчин залишають на 10 хв після чого вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі при довжині хвилі $\lambda = 540$ нм в кюветах з $l=1$ чи 5 см відносно проби води, обробленої аналогічно, але без $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$. Вміст Cr (VI) у пробі знаходять за калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіку. У мірні колби на 100 мл вливають 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 50,0 мл стандартного розчину Cr №2 з $T=0,002$

мг/мл, що відповідає концентрації хрому у воді 0; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0 мг/дм³, після чого проводять операції згідно 3.1 (визначення Cr (VI)).

2.2.3. Визначення загального вмісту хрому.

До 100 мл профільтрованої проби води, доливають 0,3 мл 1 моль/дм³ розчину сульфатної кислоти, 5-10 мл 0,2 %-го розчину амоній персульфату, 0,2 мл розчину 1 %-го аргентум нітрату і кип'ятять протягом 20-25 хв. Розчин випарюють приблизно до половини даного об'єму, переливають у мірну колбу на 100 мл і продовжують аналіз аналогічно пункту 3.1.

2.2.4. Пробопідготовка при визначенні хрому у діапазоні концентрацій понад 0,2 до 2,0 мг/дм³ включно.

Аліквоту профільтрованої проби відбирають об'ємом 20 мл у мірну колбу об'ємом 200 мл і дистильованою водою доводять до мітки. Далі пробопідготовку виконують за 3.1 і 3.2.

2.2.5. Розрахунки

Вміст хрому (VI) та загальний вміст хрому у воді в мг/дм³ розраховують за формулами:

$$X (Cr(VI)) = \frac{C_{Cr}^A \cdot 100}{V} \quad X (\sum Cr)_i = \frac{C_{Cr}^B \cdot 100}{V}$$

де C_{Cr}^A – концентрація хрому, знайдена за градувальним графіком, мг/дм³ (2.1),

C_{Cr}^B – концентрація хрому в пробі знайдена за градувальним графіком, мг/дм³ (2.2);

V – об'єм проби води, взятої для аналізу, см³;

100 – об'єм, до якого була розбавлена проба, см³.

РОЗДІЛ 3.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Аналіз ґрунту.

3.1.1.Результати аналізу ґрунту на вміст загального хрому.

Ступінь забруднення довкілля хімічними елементами, і передусім важкими металами, визначається відносно фонового вмісту або гранично допустимої концентрації (ГДК) у ньому.

Якщо ступінь забруднення ґрунтів перевищує ГДК тоді відбуваються не тільки процеси зміни та перебудови співвідношення мікроорганізмів, яке дуже сильно відрізняється від незабрудненого, але й зміна деяких фізико-хімічних властивостей ґрунту. Поки важкі метали міцно зв'язані зі складовими частинами ґрунту і важкодоступні, їх негативний вплив на ґрунт і довкілля буде незначним. Проте, якщо ґрунтові умови сприяють переходу важких металів у ґрунтовий розчин, з'являється пряма загроза забруднення ґрунтів, виникає можливість їх проникнення в рослини, а також в організми людей і тварин, які споживають ці рослини.

Загроза забруднення ґрунтів залежить від форм хімічних сполук у ґрунті, наявності елементів, що протидіють впливу важких металів і речовин, які утворюють з ними комплексні сполуки, адсорбції і десорбції, кількості доступних форм цих металів у ґрунті та ґрунтово-кліматичних умов. З цих даних ми розуміємо, що негативний вплив важких металів дуже сильно залежить розчинності (Bilyk et al., 2009). Якщо забруднення середнього ступеня, тоді вміст важких металів впливає тільки на ґрунтову біоту. У ґрунті починаються процеси перерозподілу різних груп мікроорганізмів та їх адаптація до умов забруднення (Sheiki-na & Mysliuk, 2008).

Дослідження ґрунту на вміст загального хрому здійснювали методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

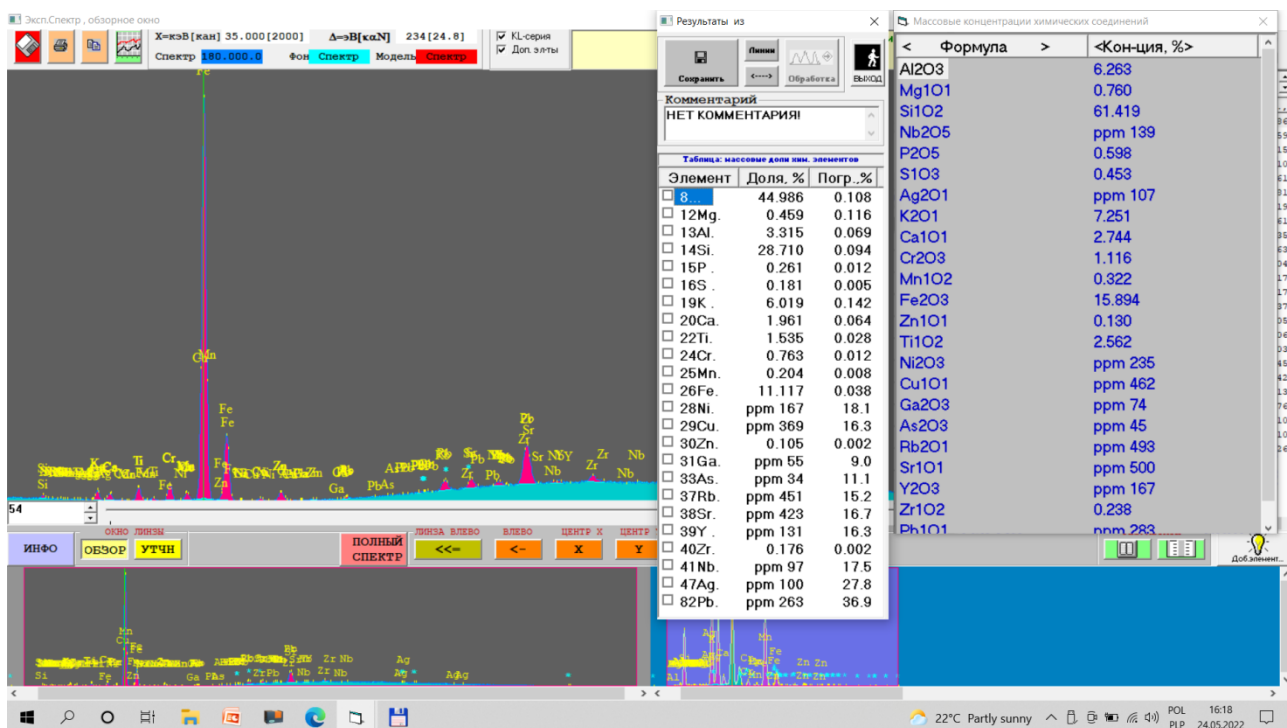


Рис. 7. Спектр зразка ґрунту без додавання стандарту.

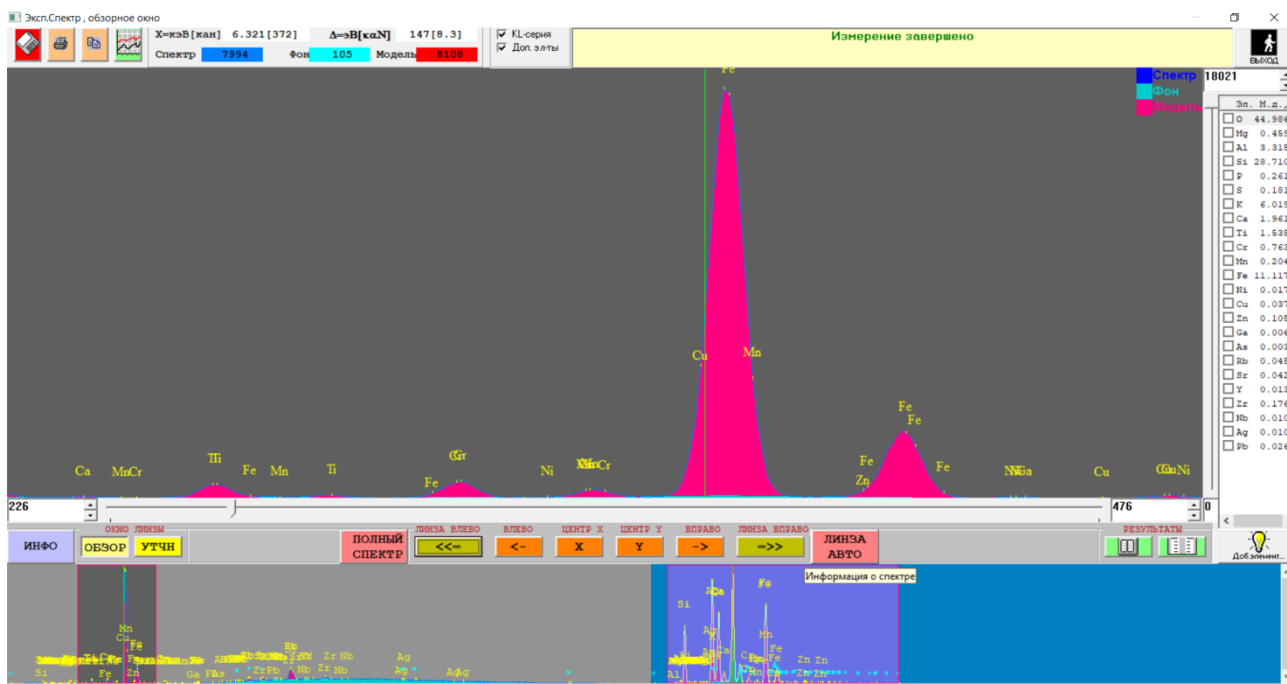


Рис. 8. Спектр зразка ґрунту з додаванням як стандарту металічної міді.

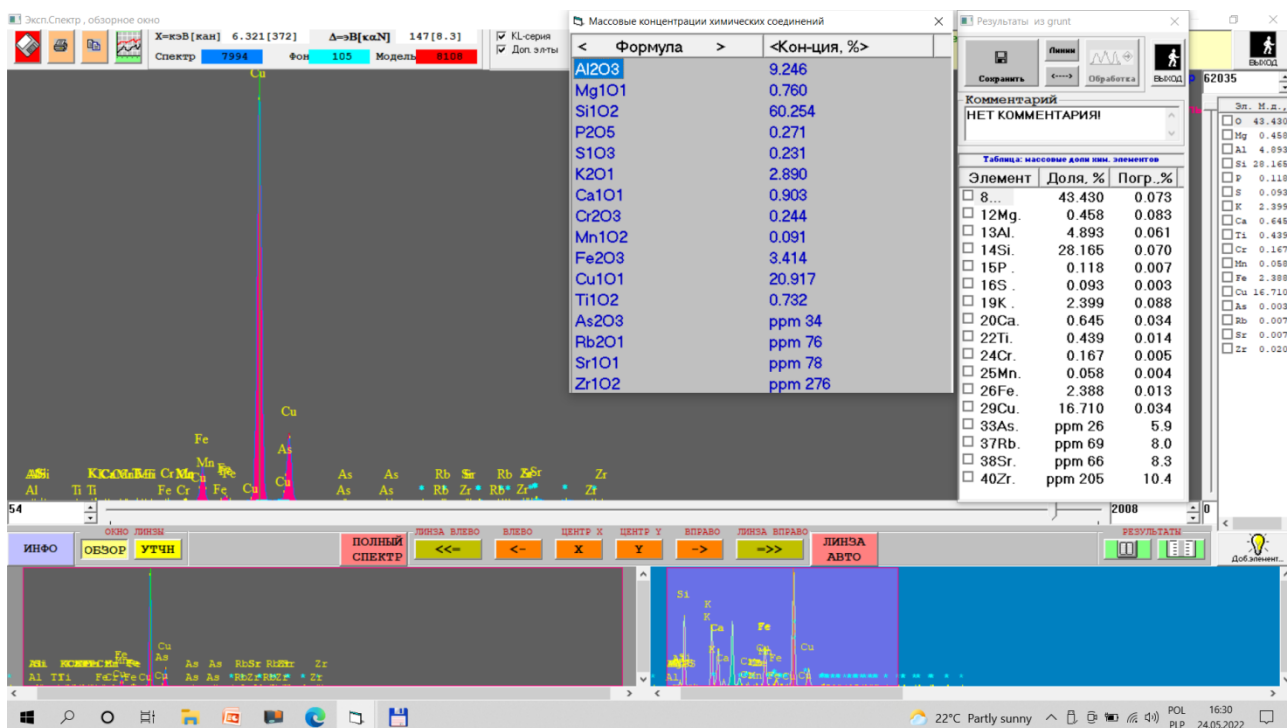


Рис. 9. Спектр зразка ґрунту з додаванням як стандарту металічної міді.

За результатами рентгенофлуоресцентних визначень встановлено вміст хрому у зразках ґрунту становить **2261 мг/кг**.

3.1.2. Оцінювання небезпечності забруднення ґрунтів хромом.

Оскільки основною метою цієї роботи визначення вмісту важкого металу хрому у ґрунтах, для наступних розрахунків використовували лише значення його концентрації.

Оцінювання небезпечності забруднення ґрунтів хімічними елементами проводили за показником коефіцієнта концентрації хімічних елементів (K_c), інтенсивністю забруднення P_j , а також за шкалою оцінки екологічної безпеки, градацію якої розроблено на підставі вивчення стану здоров'я населення, що мешкає на територіях з різними рівнями забрудненості ґрунтів (табл. 1).

№ з/п	Назва металу	Фоновий вміст хімічних елементів у ґрунті, мг/кг
1	Cu	200
2	Zn	250
3	Sr	1000
4	Zr	2150
5	Rb	420
6	Cr	300
7	Sn	420
8	Ti	19290
9	Fe	72700

Коефіцієнт концентрації хімічних елементів у ґрунтах, який характеризується співвідношенням вмісту хімічного елемента у ґрунтовому покриві до його фонового значення, розраховано за такою формулою:

$$K_c = C_i / \Phi_i$$

де: C_i – вміст хімічного елемента в конкретному об'єкті, мг/кг;

Φ_i – фоновий вміст хімічного елемента у ґрунті, мг/кг (табл. 2).

Результати розрахунків: 7,5.

№ з/п	Категорія інтенсивності забруднення ґрунтів	Інтенсивність забруднення ґрунту, P_j	Зміна показників здоров'я населення
1	Допустима	Менше 15	Найнижчий рівень захворюваності, мінімальна частота функціональних відхилень
2	Безпечна	16–30	Збільшення загальної захворюваності населення
3	Небезпечна	31–50	Збільшення загальної захворюваності, хронічні захворювання, порушення функціонального стану серцево-судинної системи
4	Дуже небезпечна	Більше 50	Збільшення загальної захворюваності дітей, порушення репродуктивної функції жінок

Інтенсивність забруднення ґрунтів розраховано згідно з формулою (2), з урахуванням показника коефіцієнта концентрації хімічних елементів, помножений на коефіцієнт класу небезпечності кожного елемента:

$$P_j = \sum(K_c \times M_i), \quad (2)$$

де: K_c – коефіцієнт концентрації мікроелемента; M_i – значення індексу безпеки (табл. 3).

Клас	Мікроелементи	Значення індексу безпеки M_i
I	Pb, Cd, Hg, F, Zn, As, Se, бенз(а)пірен	4,1 і більше
II	Cu, Co, Cr, Ni, Mo, Sb, B, Mn	2,6–4
III	V, Ba, Mn, Sr, Al	0,1–2,5

P_j для хрому становить 30.

Згідно з нашими розрахунками встановлено, що згідно зі значенням інтенсивності забруднення $P_j=30$ за шкалою оцінки екологічної небезпеки забруднення ландшафтів є помірно небезпечним.

3.2. Аналіз води.

У природних водах тривалентний хром існує у вигляді Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ і $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$, шестивалентна форма хрому існує у вигляді CrO_4^{2-} і у вигляді $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Некомплексним тривалентним видом є іон хрому Cr^{3+} , і хоча він розчинний у кислих розчинах, він зазвичай випадає в осад у вигляді гідроксиду в лужних розчинах. Cr^{3+} утворює міцні комплекси з амінами і адсорбується глинистими мінералами.

Шестивалентний вид у воді існує в основному у вигляді хромової кислоти (H_2CrO_4) та її солей – гідрохроматів (HCrO_4^-) і хроматів (CrO_4^{2-}) залежно від рН. Переважними формами залежно від рН є H_2CrO_4 при рН менше ~ 1 , HCrO_4^- при рН від 1 до 6 і CrO_4^{2-} при рН вище ~ 6 (рис. 1). Іон дихромату ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) є димером HCrO_4^- без молекули води, який утворюється, коли концентрація хрому перевищує приблизно 1 г/л.

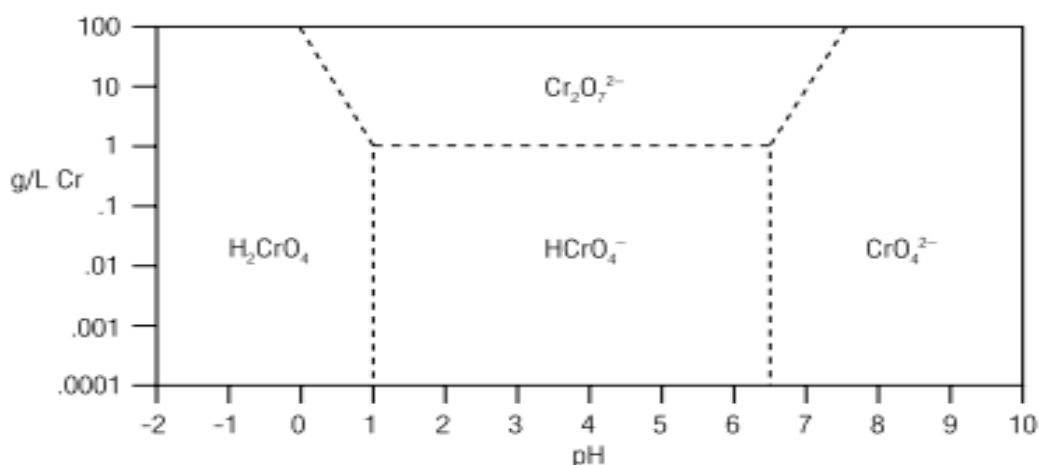


Рис. 10. Відносний розподіл частинок Cr(VI) у воді як функція рН і концентрації Cr(VI).

Cr(VI) є сильним окиснювачем і тому шкідливий для біологічних систем. Цей факт є основою його регуляції в навколишньому середовищі. Як правило, окиснювальна здатність Cr(VI) є функцією рН. Коли рН стає нижчим, Cr(VI), швидше за все, щось окиснює. Рекомендації щодо хрому для природної води пов'язані з жорсткістю або лужністю води (тобто, чим м'якша вода, тим нижчий допустимий рівень хрому).

ГДК хромату у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування в Україні становить 0,05 мг/л, тривалентного хрому – 0,5 мг/л. У зв'язку з цим необхідні високочутливі і, в той же час, точні і швидкі методи визначення різних форм хрому.

Аналіз зразків річної води на вміст Cr здійснювали спектрофотометричним методом.

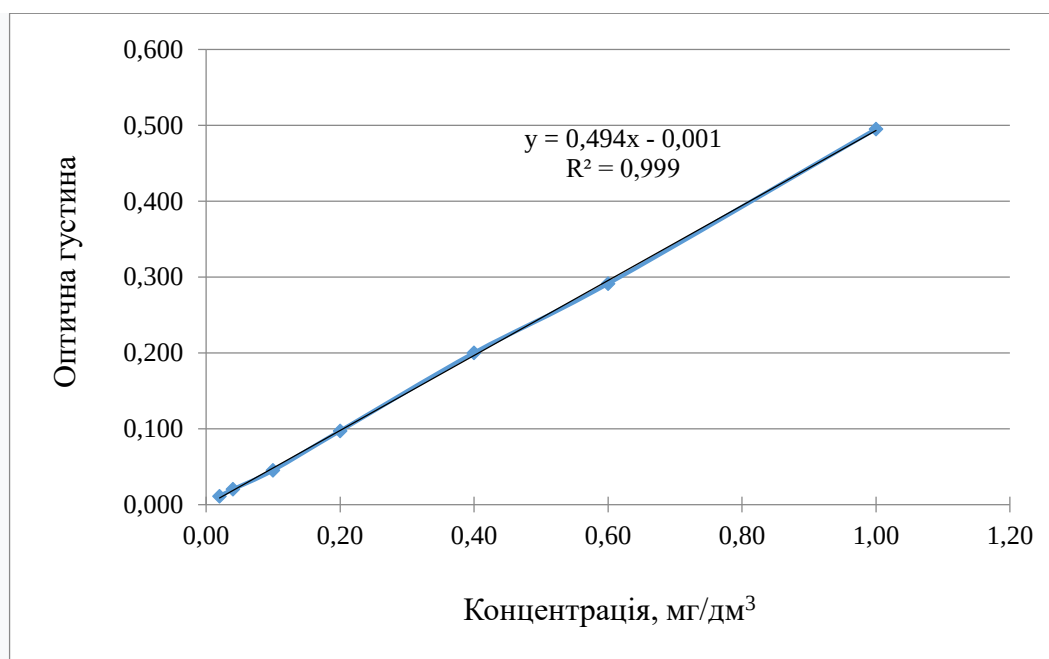


Рис. 11. Калібрувальний графік для визначення загального і шестивалентного хрому у воді

За результатами спектрофотометричних визначень встановлено вміст загального хрому Cr, Cr(VI) і Cr(III) у відібраних зразках річкової води: **0,4600 мг/дм³**, **0,0016 мг/м³** і **0,4584 мг/м³**.

Ці значення знаходяться на межі гранично допустимих концентрацій хрому у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування в Україні – цей показник для Cr(III) становить 0,5 мг/м³. Результати показують дуже незначне забруднення Cr(VI) у річках; більшість вод стікала вниз за течією або осідала в осадах, що є цікавим для подальших досліджень. Крім того, на щастя, зразки навколишнього середовища, як правило, є лужними, і оскільки потенціал відновлення Cr(VI) зменшується зі збільшенням рН, Cr(VI) є менш реакційноздатним при цих високих рН. Проте, Міжнародне агентство з дослідження раку класифікувало Cr(VI) як канцероген для людини (IARC, 1990). Міжнародно визнаний прийнятний ризик раку становить одну частину на мільйон (10⁻⁶) [IARC, 1990. Chromium, Nickel and Welding, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 49. IARC, Lyon]. Щоб відповідати прийнятному ризику, концентрація Cr(VI) у річкових водах не повинна перевищувати 0,0007734 мг/л. Однак рівень забруднення Cr(VI) у досліджуваній річковій воді у 2 рази більший за прийнятну концентрацію.

ВИСНОВКИ

1. На основі проведеного огляду літературних джерел визначено, що різниця у властивостях сполук Cr(III) і Cr(VI) є важливою причиною для розділення і окремого визначення цих форм під час аналізу об'єктів навколишнього середовища. Все частіше лунають заклики до екологічних регуляторів зосередити свою увагу та зусилля на контролі Cr(VI), а не відносно нешкідливого Cr(III). Серед аналітичних підходів, доступних для визначення форм Cr, найчастіше використовуються спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектрометрія. Загалом ці методи досить чутливі та підходять для визначення Cr(VI) у навколишньому середовищі та стічних водах. Однак через обмежену селективність їх слід використовувати обережно. На даний момент найпотужнішим і найнадійнішим аналітичним інструментом для розділення і визначення форм Cr є методи на основі ВЕРХ-ІЗП-МС (гібридний метод високоефективної рідинної хроматографії і мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою).

2. Визначено надзвичайно важливу роль рентгенофлуоресцентного аналізу в аналітичних дослідженнях ґрунтів на вміст загального вмісту важких металів, зокрема хрому. За кількістю елементів, що визначаються (від Mg до U, одночасно до 30 елементів), діапазоном вимірювання (10^{-4} – 100%), трудомісткістю і тривалістю кожного визначення (від 10 с) РФА переважає багато аналітичних методів.

3. Аналізуючи отримані рентгенофлуоресцентним аналізом дані вмісту загального хрому у досліджуваному ґрунті – 2261 мг/кг, можна зазначити, що згідно з оцінковою шкалою інтенсивності забруднення території біля підприємства з обробки шкіри у м. Болехів Івано-Франківської області “Світ шкіри” перебувають у помірно небезпечній зоні, перевищення концентрації цього важкого металу створює екотоксичну зону забруднення ґрунту та призводить до його деградації.

4. За результатами спектрофотометричних визначень встановлено вміст загального хрому Cr, Cr(VI) і Cr(III) у відібраних зразках річкової води 0,4600 мг/дм³, 0,0016 мг/м³ і 0,4584 мг/м³ відповідно. Ці значення знаходяться на межі гранично допустимих концентрацій хрому у воді об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового водокористування в Україні – цей показник для Cr(III) становить 0,5 мг/ м³. Результати показують дуже незначне забруднення Cr(VI) у річках; більшість забруднювача стікала вниз за течією або осідала в донних осадах, що є цікавим для подальших досліджень. Однак, рівень забруднення Cr(VI) у досліджуваній річковій воді у 2 рази більший за концентрацію для прийнятного ризику раку згідно рішень Міжнародного агентства з дослідження раку – концентрація Cr(VI) у річкових водах не повинна перевищувати 0,0007734 мг/л.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. К.М. Беліков, О.І. Юрченко. Рентгенофлуоресцентний аналіз. Навчальний посібник. – Харків: в-во Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, 2012. – 52 с.
2. Bilyk, T. I., Shtyka, O. S., Padalka, A. O., & Tsurkan, K. O. Ekotoksyllohichna otsinka zabrudnennia na svynets gruntu ta roslynnosti bilia avtotozapravnykh stantsii. Naukoiemni tekhnolohii. 2009. 3. P. 1–3.
3. Kirti Shekhawat, Sreemoyee Chatterjee, Bhumika Joshi. Chromium Toxicity and its Health Hazards. International Journal of Advanced Research. 2015. Volume 3, Issue 7. P. 167-172.
4. Алексєєнко В. О., Лавєров М. П., Алексєєнко О. В. Про кларки хімічних елементів в ґрунтах населених пунктів // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Гірничо-геологічна. — 2011. — № 15 (192). — С. 17-21.
5. Wedepohl K.H. Chemical-Composition and Fractionation of the Continental-Crust /Wedepohl, K. H. //Geol. Run. – 1991. – Vol. 80 (2). – P. 207–223.
6. Жовинский Э. Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э. Я. Жовинский, И. В. Кураева. — К. : Наукова думка, 2002. — 213 с .
7. Katz SA, Salem H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. J Appl Toxicol 1993;13(3):217–24.
8. AWWA, APHA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. Washington, DC; American Public Health Association; 1998.
9. EPA. Method 3060A: alkaline digestion for hexavalent chromium. SW-846: test methods for evaluating solid waste; physical/chemical methods. Washington, DC; US EPA; 2000.
10. EPA. Method 1669: sampling ambient water for determination of metals at EPA water quality criteria levels. Washington, DC: US EPA; 1996.

11. EPA. Method 1639: determination of trace elements in ambient waters by stabilized temperature graphite furnace atomic absorption. Washington, DC: US EPA; 1996.
12. Dzombak DA, Morel FMM. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. New York: Wiley; 1990.
13. Edwards M, Benjamin MM. Regeneration and re-use of iron hydroxide absorbents in treatment of metal-bearing wastes. J WPCF 1989;61(4):481–90.
14. Bailey RP, Benjamin MM. Sorption onto and recovery of Cr(VI) using iron-oxide coated sand. Water Sci Technol 1992;26(5–6):1239–44.
15. Davis C, Chen H, Edwards M. Modeling silica sorption to iron hydroxide. Environ Sci Technol 2002;36(4):582–7.
16. Rushing J, McNeill L, Edwards M. Some effects of aqueous silica on the corrosion of iron. Water Res 2003;37:1080–90.
17. Zhang XH, Koropchak JA. Thermospray methods for rapid, sensitive, and nonchromatographic speciation of chromium oxidation states. Anal Chem 1999;71:3046–53.
18. Eaton A, Ramirez L, Haghani A. The erin brockovich factor – analysis of total and hexavalent chromium in drinking waters. Nashville, TN: WQTC; 2001.
19. Davis M. Personal communication – Metropolitan water district of Southern California, 2000.
20. IARC, 1990. Chromium, Nickel and Welding, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 49. IARC, Lyon.