

گروم. عوارض بهداشتی. راهکارهای اندازه گیری و کنترل

کروم

عنصر کروم در سال ۱۷۹۸ توسط Vanquelum از سنگ معدن کروکوئیت^۱ ($PbCrO_4$) کشف شد. کروم ششمین عنصر فراوان در پوسته زمین می باشد. این عنصر در طبیعت به ندرت در شکل عنصری خود یافت میشود و تنها سنگ معدن متروئیت^۲ دارای مقدار کمی کروم آزاد به صورت عنصری است.

عنصر کروم به ویژه در شکل شش ظرفیتی خود دارای مخاطرات متعددی برای انسان می باشد. امروزه کروم شش ظرفیتی را مسئول ایجاد سرطان، به ویژه سرطان ریه در انسان می دانند. ترکیبات مختلف کروم در محیط کار مسئول عوارض دیگری از قبیل اثر بر روی DNA^۳، ایجاد حساسیت و سایر عوارض پوستی، عوارض قلبی و عروقی، تحریک دستگاه ریوی و غیره میباشد.

با توجه به این اثرات مضر و شواهد موجود در زمینه افزایش احتمال بروز سرطان ریه در افراد مواجهه یافته با کروم شش ظرفیتی، سازمان بهداشت و ایمنی شغلی ایالات متحده^۴ حد مجاز تماس وزنی این ماده را از ۱ میلی گرم به ۵ میکرو گرم کاهش داده است (OSHA, 2006).

تمام انواع کروم در غلظت های خاص می توانند سمی باشند، اما مشخص شده که در میان حالت های اکسیداسیونی مختلف کروم، ترکیبات شش ظرفیتی آن دارای خطرات و عوارض بیشتر و شدید تری نسبت به کروم سه ظرفیتی بر روی افراد در معرض تماس میباشد. استنشاق غلظت بالایی از کروم شش ظرفیتی می تواند منجر به ایجاد التهاب در ریه، بینی، معده و روده گردد. علاوه بر آن افرادی که نسبت به کروم حساسیت دارند پس از تماس با غلظت بالای آن ممکن است دچار حملات آسمی شدیدی شوند. ترکیبات کروم شش ظرفیتی هنگام جذب از راه دستگاه گوارش، پوست یا ریه دارای اثر تحریک کنندگی بوده و می توانند سوزاننده باشند.

کاربرد کروم را به طور کلی میتوان در سه مقوله اصلی زیر گنجانند:

(۱) صنایع شیمیایی

(۲) صنایع فلزی

(۳) صنایع نسوز^۵

این فلز در مواد و صنایع متعدد دیگری نیز مورد استفاده قرار میگیرد. تعدادی از مهمترین کاربردها و مشاغل درگیر با این عنصر عبارتند از: مصرف در مواد محافظ چوب، صنایع عکاسی، تونر دستگاه های کپی،

¹ -Crocoite

² -Meterorites

³ -Decoys Ribo Nucleic Acid(DNA)

⁴ - Occupational Safety and Health Administration (OSHA)

⁵ -Refractory Industries

صنایع آبکاری ، مواد مهار کننده خوردگی ، تصفیه آب، جوشکاری استیل ، ریخته گری ، صنایع سیمان ، دباغی ،ساخت و تولید انواع رنگ ها و پیگمان ها. همچنین معدنکاران و افراد دخیل در فرایند های استخراج فلزات و صنایع فلزی نیز از گروه افرادی هستند که در خطر تماس با این ماده میباشند. پس به طور کلی آنچه واضح است دامنه وسیع کاربرد و طبعا" تماس با این ماده می باشد به طوری که سازمان NIOSH ۱۰۴ عنوان شغلی را به عنوان مشاغلی که در تماس با کروم شش ظرفیتی می باشند انتشار داده است. این سازمان بیان داشته است که در یک برآورد خوشبینانه در حدود ۳۰۰۰۰ نفر از زنان در این حرفه مشغول به کار میباشند. آمار فوق مربوط به ایالات متحده میباشد و متاسفانه در کشور ما آمار دقیقی از تعداد افراد شاغل در مواجهه با کروم وجود ندارد اما به علت دامنه وسیع کاربرد این فلز در صنایع طبعا" تعداد زیادی از نیروی کار در کشور ما در تماس با این آلاینده میباشند. فولادهای آلیاژی مختلف ممکن است بر حسب نوع کاربرد خود دارای مقادیر متفاوتی از کروم (بین ۶ تا ۳۰ درصد) باشند.

همچنین الکترودهای جوشکاری که جهت جوشکاری این صفحات فلزی به کار میروند اغلب دارای مقادیری از کروم در ساختار خود میباشند که بسته به نوع جوش و نوع فلز پایه مصرفی، نیروی کار را در معرض تراکم قابل ملاحظه ای از آلاینده های گازی و ذره ای به ویژه ذرات هواپرد کروم قرار میدهند. از سویی دیگر فرایند جوشکاری به گونه ای است که جوشکار همواره میتواند پارامترهای عملیاتی جوش را در دامنه نسبتا" وسیعی تنظیم نماید، بنابراین مطالعه وضعیت تولید کروم شش ظرفیتی در وضعیت های مختلف عملیاتی در جوشکاری میتواند راهنمایی باشد تا جوشکار با آگاهی از نحوه اعمال پارامترهایی با کمترین خطر بهداشتی، در معرض عوامل مخاطره آمیز کمتری قرار بگیرد.

عوارض تماس

در مطالعه Donald G. Barceloux بیان شده است که برای اولین بار در اواخر قرن ۱۹ به خاصیت سرطان زایی کروم شش ظرفیتی پی برده شده است. در آن زمان تومور های بینی در کارگران رنگدانه ها در اسکاتلند را در اثر مواجهه با کروم دانستند. گزارش های موارد ابتلا به سرطان در سالهای دهه ۱۹۳۰ در کارگران صنایع کرومات و موارد سرطان ریه در معدنچیان آلمانی باعث شد که سرطان ریه از سال ۱۹۶۱ به عنوان بیماری وابسته به شغل در مشاغل ذکر شده قلمداد گردد (Barceloux, 1999).

در سال ۱۹۸۷ کروم شش ظرفیتی از طرف اکادمی بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) به عنوان ماده سرطان زای انسانی اعلام شد (IARC, 1990). در سال ۲۰۰۲ کنفرانس دولتی بهداشت صنعتی امریکا (ACGIH) نیز در نوشتاری اعلام نمود که کروم شش ظرفیتی می تواند برای انسان سرطان زا باشد.

جوشکارانی که جوشکاری استیل را انجام می‌دهند به مقادیر متفاوتی با فیوم های حاوی کروم شش ظرفیتی در تماس هستند. جوشکارانی که جوش GMAW یا GTAW را انجام می‌دهند نسبت جوشکارانی که جوش MMAW را انجام می‌دهند با مقادیر بسیار پایین تری از کروم در تماس هستند (National Occupational Health and Safety Commission, 1990).

کروم شش ظرفیتی حساس کننده پوستی و ریوی میباشد. تماس با آن میتواند باعث ایجاد عوارض پوستی ، التهاب ملتحمه، سوراخ شدن تیغه بینی و.. گردد (Barceloux, 1999).

در مطالعه ای دیگر نیز به اثر تماس با فیوم های جوشکاری حاوی کروم شش ظرفیتی بر روی سقط خود به خودی در زوج هایی که از روش باروری IVF⁶ استفاده می نمودند اشاره شده است (Hjollund et al., 2005).

مطالعات مختلف نشان داده است که سمیت کروم شش ظرفیتی به مراتب بیشتر از کروم سه ظرفیتی میباشد. علت آن است که کروم سه ظرفیتی نمیتواند وارد ساختار سلول ها شود، اما کروم شش ظرفیتی به علت توانایی در ورود به ساختار سلول به مراتب سمی تر از کروم سه ظرفیتی میباشد و به عنوان یک عامل سرطان زای انسانی طبقه بندی شده است (Cohen et al., 1993).

کروم سه ظرفیتی حتی به مقدار کم به عنوان یک عنصر ضروری⁷ برای ساخت فاکتور تحمل گلوکز⁸ و متابولیسم انسولین برای بدن لازم میباشد (Barceloux, 1999).

کروم شش ظرفیتی محرک قوی ریوی بوده که میتواند تولید پرخونی⁹، اولسراسیون¹⁰، و سایر تغییرات التهابی در غشاء مجاری تنفسی بنماید. ترکیبات کروم شش ظرفیتی حساس کننده ریوی بوده و میتواند در افراد حساس تولید اسپاسم برونشی¹¹ و واکنش های آنافلاکسوئید¹² نماید. ارتباط بین اختلال عملکرد توبولی کلیوی با تماس کارگران با ترکیبات کروم شش ظرفیتی مبهم بوده است. مطالعات سم شناسی در رات سمیت کبدی ترکیبات کروم شش ظرفیتی در دوز های زیر مقادیر حاد را رد کرده است (Barceloux, 1999).

مطالعات اپیدمیولوژیک نرخ بالاتری از مرگ ومیر در اثر سرطان ریه را بین جوشکاران استیل نشان داده است (J M Harrington and f.s.gill, 1998 - Sjogren et al, 1994).

⁶ -In Vitro Fertilization

⁷ - Essential Trace Metal

²-Glucose Tolerance Factor

³-Hyperemia

⁴-ulceration

⁵-Bronchospasm

⁶-Anaphylactoid Reactions

در مطالعات انجام شده بر روی عملکرد سیستم ریوی در جوشکاران ، کاهش قابل ملاحظه ای در ظرفیت حیاتی اجباری جوشکاران استیل در طول شیفت هایشان دیده شده است. به نظر می‌رسد این یافته در اثر خاصیت تحریک‌کنندگی مجاری تنفسی توسط کروم باشد. علاوه بر این وجود کروم در فیوم‌های ناشی از جوشکاری استیل می‌تواند به علت خاصیت تحریک‌کنندگی خود باعث عوارض آسمی شود. مطالعات در شیشه^{۱۳} نشان داده است که فیوم‌های ناشی از جوشکاری استیل می‌توانند اثر ژنوتوکسیک روی سلول‌های پستانداران داشته باشد اما فیوم‌های ناشی از جوشکاری فولاد نرم فاقد این اثر می‌باشد. پروتئین‌های ساختاری به طور طبیعی با DNA پیوند برقرار نمی‌کنند، اما ممکن است در اثر مواجهه با بعضی از مواد شیمیایی مثل فیوم‌های جوشکاری که حاوی کروم و نیکل هستند با DNA پیوند برقرار سازد. این تغییر در ساختار DNA می‌تواند باعث بروز یا پیشرفت سرطان گردد. البته باید توجه داشت که بین میزان مواجهه با کروم شش ظرفیتی و مرگ و میر ناشی از سرطان ریه ارتباطی یافت نشده است (Antonini, 2003).

کروم در جوشکاری

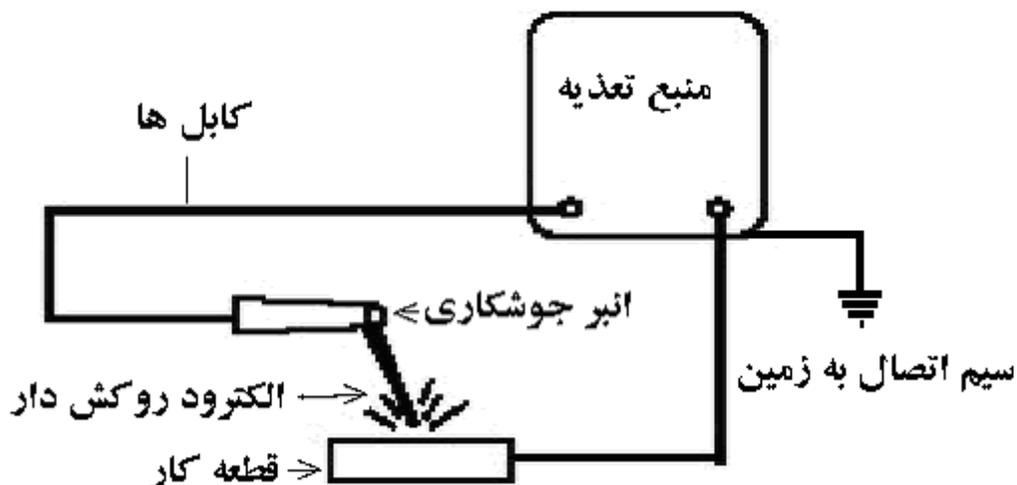
جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار^{۱۴}

امروزه جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار (SMAW) بیشترین مورد مصرف را در میان سایر فرایندهای جوشکاری قوسی دارا می‌باشد. در این فرایند از گرمای قوس برای ذوب کردن فلز پایه و نوک الکتروود روکش دار استفاده می‌شود. در این جوشکاری الکتروود و قطعه کار بخش‌هایی از مدار الکتریکی ایجاد شده توسط ماشین جوش می‌باشند. مدار جوش قوسی با الکتروود روکش دار شامل منبع تغذیه الکتریکی، کابل‌های جوشکاری، انبر الکتروود، اتصال قطعه کار، قطعه کار و الکتروود روکش دار می‌باشد. از دو کابلی که به منبع تغذیه جوشکاری متصل هستند یکی به قطعه کار و دیگری به انبر الکتروود وصل می‌شود با برقراری قوس الکتریکی بین نوک الکتروود و قطعه کار، جوشکاری آغاز می‌گردد. حرارت شدید قوس، نوک الکتروود و آن قسمت از قطعه کار را که در مجاورت قوس قرار دارد ذوب می‌کند. سریعاً پس از تشکیل قوس الکتریکی قطعات کروی شکل کوچکی از فلز گداخته شده روی نوک الکتروود پدید می‌آید و سپس از طریق مسیر قوس به حوضچه گداخته جوشکاری منتقل می‌شود. همزمان با ذوب شدن الکتروود، سیم جوش نیز در محل جوش رسوب می‌کند. قوس نیز که در بالای قطعه کار قرار دارد فلز پایه را ذوب می‌کند. از آنجاییکه قوس الکتریکی یکی از پر انرژی‌ترین منابع گرمایی می‌باشد (حرارتی در حدود ۵۰۰۰ درجه سانتیگراد) لذا ذوب شدن فلز پایه تقریباً به طور آبی و به محض ایجاد قوس صورت می‌گیرد. این فرایند به جریان الکتریکی کافی نیاز دارد تا بتواند الکتروود و فلز پایه را ذوب نماید. در این فراین نوع و سایز الکتروود بر حسب محل جوشکاری، نوع فلز پایه، مهارت جوشکار و... تغییر می‌کند. در جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار بر خلاف جوشکاری نوع GTAW از هیچ نوع گاز محافظی استفاده

¹³ -In Vitro

14 - Shielded Metal Arc Welding(SMAW)

نمیشود. بنابراین جوشکاری نوع SMAW فیوم بیشتری نسبت به نوع GTAW تولید میکند. شکل شماره 1 اجزای مدار جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار را نشان میدهد.



شکل ۱- اجزاء مدار جوشکاری SMAW

الکتروود های روکش دار^{۱۵}

الکتروودها در جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار علاوه بر برقراری قوس و تغذیه سیم جوش در زمان جوشکاری وظایف دیگری را نیز بر عهده دارند. بسته به نوع الکتروود مصرفی روکش الکتروود موظف به برقراری یک یا چند مورد از وظایف زیر میباشد:

۱. فراهم نمودن گازی جهت محافظت از قوس و جلوگیری از ایجاد آلودگی در محیط مذاب اطراف سیم

جوش

۲. فراهم نمودن پاک کننده ها جهت پاک کردن محیط جوشکاری

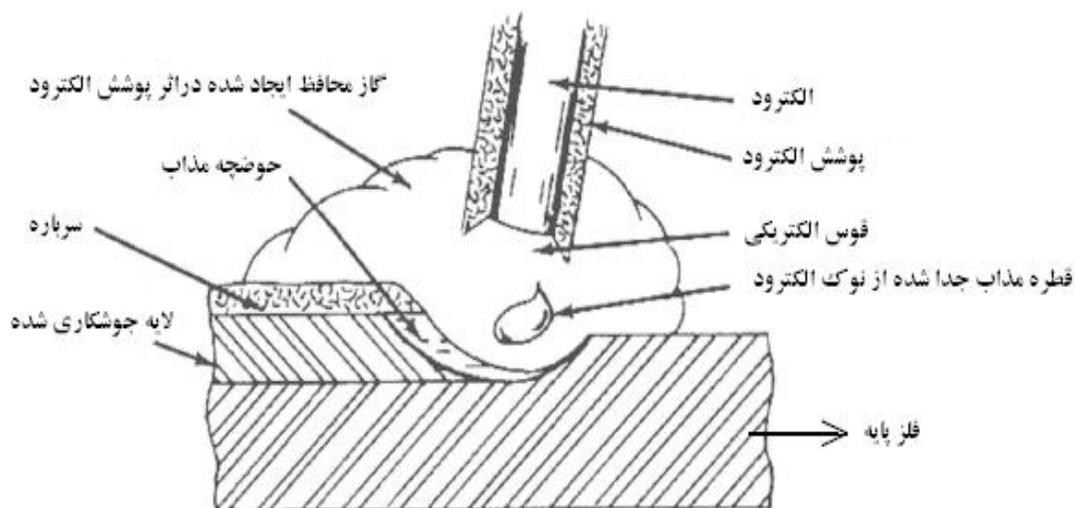
۳. ایجاد پوشش سرباره جهت محافظت از حوضچه جوش مذاب در مقابل هوا و اکسیژن

الکترودهای مصرفی در فرایند جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار دارای یک هسته فلزی جامد هستند. دور این هسته فلزی را پوشش الکتروود فراگرفته است که قطر آن متناسب با قطر الکتروود تغییر میکند.

محافظت از قوس الکتریکی و منطقه جوش در SMAW

حالت معمول محافظت از قوس در جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار در شکل شماره ۲ نشان داده شده است. غالباً در تمام الکتروود های روکش دار حالت محافظت به همین صورت میباشد. اما مقدار سرباره تولیدی در انواع مختلف پوشش الکتروود متفاوت میباشد.

روکش برخی از الکتروود ها توسط حرارت قوس به گاز تبدیل میگردد و تنها مقدار ناچیزی سرباره ایجاد میشود. در انواع دیگر الکتروود ها روکش توسط حرارت قوس به سرباره تبدیل و تنها مقدار کمی گاز محافظ تولید میشود. بین این دو نوع الکتروود گستره وسیعی از انواع دیگر الکتروود ها وجود دارد که هر یک دارای ترکیب مختلفی از پوشش سرباره و گاز میباشند. از آنجا که در نوع و مشخصه های جوشکاری تفاوت های زیادی وجود دارد همواره یکی از این الکتروودها برای آن کاربرد خاص مناسب تر میباشد.



شکل ۲- نحوه محافظت از قوس در جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار

الکترودهای روکش دار مطابق خصوصیات تدوین شده انجمن جوشکاری امریکا^{۱۶} (AWS) طبقه بندی گردیده اند. الکترودها را معمولاً بر مبنای ترکیبات شیمیایی یا خواص مکانیکی فلز جوش طبقه بندی میکنند. الکترودها را میتوان در یک تقسیم بندی ساده به دسته های زیر طبقه بندی نمود.

۱. الکترودهای فولاد کربنی
۲. الکترودهای فولادی زنگ نزن
۳. الکترودهای فولادی کم آلیاژ
۴. الکترودهای نیکل و آلیاژهای نیکل
۵. الکترودهای آلومینیومی و آلیاژهای آنها
۶. الکترودهای مس و آلیاژهای مس
۷. الکترودهای چدن
۸. الکترودهای عملیات سطحی

در اینجا به علت موضوعی تنها به بیان خلاصه ای از مشخصات الکترودهای فولاد زنگ نزن اشاره میکنیم.

الکترودهای فولادی مقاوم در برابر زنگ

الکترودهای روکش دار جهت جوش فولاد های مقاوم در برابر زنگ بر اساس مشخصه های الکترودهای جوشکاری فولاد، کروم و نیکل_ کروم مقاوم در برابر خوردگی، مطابق استاندارد ANSI/AWS A5.4 طبقه بندی میشوند. سیستم طبقه بندی این الکترودها بر اساس ترکیب شیمیایی فلز جوش، موقعیت جوشکاری و جریان برق مصرفی میباشد. سیستم مورد استفاده جهت طبقه بندی این گروه از الکترودها مشابه سیستم مورد استفاده جهت فولاد کربنی و فولاد کم آلیاژ است. به عنوان مثال در کد E 310-15 حرف E نشانگر کلمه الکتروده، سه رقم اول چپ که همیشه وجود دارد به ترکیب شیمیایی آلیاژ اشاره میکند و دو رقم آخر محل جوشکاری و نوع جریان مصرفی را نشان میدهد. در جدول شماره ۱ کدهای استاندارد و مشخصات انواع الکترودهای فولاد زنگ نزن آورده شده است.

جدول ۱- کدهای استاندارد و ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ نزن

نوع ساختار	شماره استاندارد	ترکیب شیمیایی (درصد)
		کروم
		نیکل
		کربن

^{۱۶} - American Welding Society

۰/۱۵ (حداکثر)	۸-۱۰	۱۷-۱۹	۳۰۲	
۰/۰۸ (حداکثر)	۸-۱۲	۱۸-۲۰	۳۰۴	آستنیتی ^{۱۷}
۰/۰۸ (حداکثر)	۱۰-۱۲	۱۹-۲۱	۳۰۸	
۰/۰۸ (حداکثر)	۱۰-۱۴	۱۶-۱۸	۳۱۶	
۰/۱۵ (حداکثر)	۱۱/۵-۱۳/۵	۴۱۰	مارتنزیتی ^{۱۸}
۰/۱۵ (حداکثر)	۱۲-۱۴	۴۱۶	
۰/۱۲ (حداکثر)	۱۴-۱۸	۴۳۰	فریتی ^{۱۹}
۰/۲ (حداکثر)	۲۳-۲۷	۴۴۶	

جوشکاری قوس تنگستنی با گاز محافظ (GTAW)

روش جوشکاری قوس تنگستنی تحت پوشش گاز محافظ فرایند بسیار مفیدی است که امروزه نقش اصلی را در جوشکاری های حساس و دقیق بر روی فولاد های زنگ نزن بازی میکند.

در دهه ۱۹۲۰ تلاش شد تا حوضچه جوش در مقابل اتمسفر محافظت شود تا جوش ایده الی حاصل شود. هر چند ظهور الکتروود های روکش دار و فرایند جوش SMAW مساله را در آن زمان منتفی کرد اما نیاز به کیفیت های بالاتر و ایجاد مشکلات در جوشکاری بعضی از انواع فولاد ها در روش SMAW، منجر به ابداع روش جوشکاری GTAW در دهه ۱۹۳۰ شد. ابداع جوش GTAW نقطه آغازین جوشکاری با پوشش گاز محافظ بود. هر چند این جوشکاری در ابتدا پیشرفت کندی داشت، اما امروزه یکی از اساسی ترین ارکان در جوشکاری های دقیق و جوشکاری فولاد های زنگ نزن میباشد.

در جوش آرگون یا TIG^{۲۰} و در استاندارد انجمن جوشکاری امریکا (GTAW) برای ایجاد قوس از الکتروود تنگستن استفاده می شود. این الکتروود برخلاف الکتروود های مصرفی در فرایند SMAW، حین عملیات جوشکاری مصرف نمی شود.

در جوشکاری GTAW حین جوشکاری گاز خنثی هوا را از ناحیه جوشکاری بیرون رانده و از اکسیده شدن الکتروود جلوگیری می کند. در این جوشکاری الکتروود تنگستن فقط برای ایجاد قوس بکار برده می شود و خود

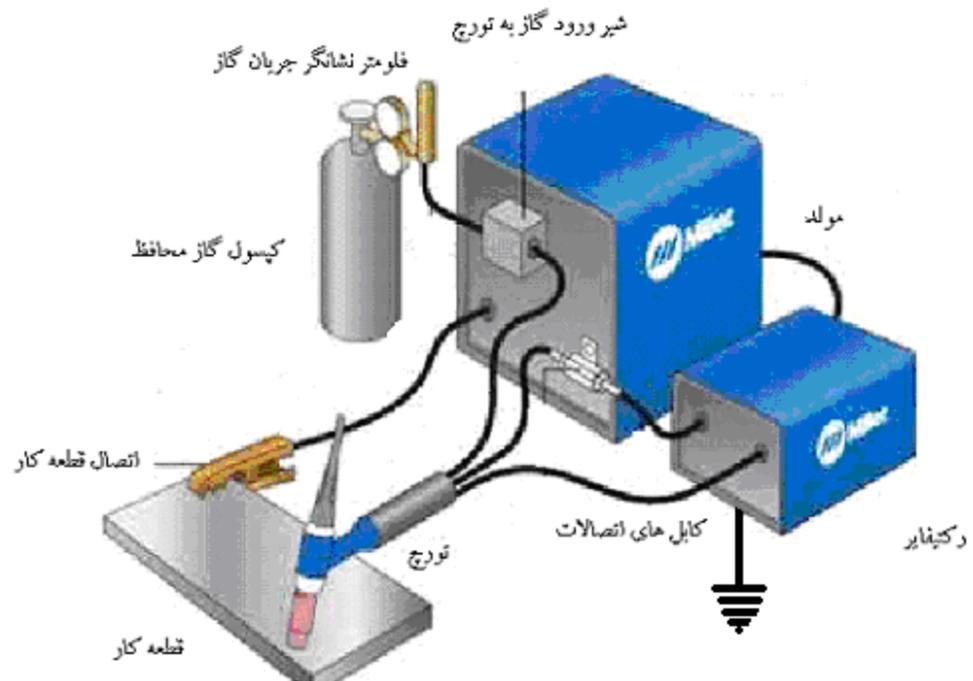
¹⁷ -Austenitic

¹⁸ -Martensitic

¹⁹ -Ferritic

²⁰ -Tungsten Inert Gas (TIG)

الکتروود در جوش مصرف نمی شود در حالیکه در جوش قوس الکتریکی با الکتروود روکش دار ، الکتروود در جوش مصرف می شود. در این نوع جوشکاری از سیم جوش^{۲۱} بعنوان فلز پرکننده استفاده می شود و سیم جوش مصرفی شبیه جوشکاری با شعله اکسی استیلن و یا MIG^{۲۲} و MAG^{۲۳} در جوش تغذیه می شود. در بین صنعتکاران ایرانی این جوش با نام جوش آرگون شناخته می شود. نامهای تجاری هلیآرک^{۲۴} یا هلیلود^{۲۵} نیز درمیان عامه جوشکاران کاربرد دارد. نام جدید این فرایند GTAW و نام آلمانی آن WIG^{۲۶} می باشد.



شکل ۳- مدار جوشکاری آرگون

از فرایند جوشکاری GTAW میتوان در جوشکاری انواع فلزات بهره برد، اما این فرایند به طور تخصصی برای جوشکاری فولاد های زنگ نزن، آلومینیوم و خطوط لوله مورد استفاده قرار میگیرد. عدم وجود سرباره^{۲۷}، خالص بودن فلز جوش و نداشتن جرقه و پاشش از خصوصیات مهم این نوع جوش میباشد. کاربردهای دیگر این جوش به طور خلاصه عبارتند از:

- 21 - Filler Metal
- 22 - Metal Inert Gas
- 23 - Metal Active Gas
- 24 - Heliarc
- 25 - Heliveld
- 26 - Wolfram Inert Gas
- 27 - Slug

۱- جوشکاری تمامی فولاد های زنگ نزن

۲- جوشکاری در لوله ها و مخازن

۳- جوشکاری ورقه های نازک (زیر ۱ میلی متر)

مکانیسم های تولید فیوم و عوامل موثر بر آن:

آنچه از مطالعه متون علمی بدست میآید این است که عمده ترین منبع ایجاد فیوم در فرایندهای مختلف جوشکاری الکتروود مصرفی میباشد و تبخیر از فلز پایه مذاب در منطقه جوشکاری تنها بخش بسیار کوچکی از فیوم ها را تشکیل میدهد. در رابطه با نحوه تشکیل فیوم ها و مکانیسم آن مطالعات متعددی صورت پذیرفته است که به طور مختصر در زیر بیان شده است.

مکانیسم و منابع تولید فیوم

در سال ۱۹۷۸ Kobayashi و همکارانش تولید فیوم در جوشکاری قوس الکتریکی را با استفاده از دوربین فیلمبرداری با سرعت بالا مورد مشاهده و فیلمبرداری قرار دادند. آنها دریافتند که فیوم های جوشکاری عمدتاً در اثر تبخیر مایع مذاب نوک الکتروود ها ایجاد میگردد. بخارات ایجاد شده از ناحیه قوس به درون هوای اطراف تخلیه میگرددند. این بخارات سپس اکسید و کندانسه میگرددند و پس از آن سریعاً به ذرات ریز فیوم مبدل میگرددند. از آنجا که جریان مورد استفاده در جوشکاری بر دمای قطرات مذاب نوک الکتروود مصرفی تاثیر گذار است بنابراین تغییر در جریان میتواند منجر به تغییر در مقدار فیوم های تولیدی گردد.

در مطالعه ای دیگر قطر متوسط آئرو دینامیکی جرمی (MMAD) ذرات فیوم در نمونه های فردی و نمونه های محیطی اندازه گیری شد. برای نمونه های فردی این اندازه برابر با 0.8 میکرومتر و برای نمونه های محیطی برابر با 2.41 میکرومتر بود. در این مطالعه بیان شده است که غالب ذرات فیوم مشاهده شده در زیر میکروسکوپ الکترونی کروی بوده اند. فیوم های کوچک پس از تشکیل شدن به هم می پیوندند و ذرات بزرگتر ثانویه را تشکیل میدهند.

گروهی از محققان فیومهای فرایند جوشکاری SMAW را با استفاده از ایمپینجر در یک محلول آبی نمونه برداری کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت کروم شش ظرفیتی در نمونه هایی که از این راه مورد جمع آوری قرار گرفته است بیش از غلظت بدست آمده در نمونه های جمع آوری شده با فیلتر بوده است. آنها همچنین دریافتند که غلظت کروم شش ظرفیتی پس از ایجاد در ناحیه قوس الکتریکی بعد از ۲۰ ثانیه به حد اکثر مقدار خود میرسد. در این زمینه تئوریهی ارائه شده که بیان می دارد تبخیر فلز مذاب از نوک الکتروود در ابتدا منجر به ایجاد کروم سه ظرفیتی در قوس تشکیل میشود. بعد از آن پس از خارج شدن این ذرات یا بخارات از ناحیه قوس، در اثر اکسیژن فراوان موجود در ناحیه بیرون قوس و سایر فلزات فعال دیگر، کروم سه ظرفیتی اکسید شده و باعث افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی میشود. کروم شش ظرفیتی نمونه برداری شده بر روی

فیلترها بر اثر وجود عوامل احیاء کننده طی یک واکنش گرماگیر به فرم سه ظرفیتی مبدل میشوند. گرمای مورد نیاز این واکنشها از واکنشهای اکسیداسیون ذرات فیوم تامین میشود. کروم شش ظرفیتی جمع آوری شده در محلول آبی موجود در ایمپینجر به علت وجود ترکیبات اکسید کننده از قبیل ازن و همچنین فاکتورهای مساعدی مثل درجه حرارت بالا، مقادیر بالاتری را نسبت به فیلترها نشان میدهند.

Gray و همکارانش یکی از کاملترین تحقیقات را در مورد مکانیسمهای ایجاد فیوم و همچنین ترکیبات موجود در فیومهای جوشکاری انجام داده اند. در این مطالعه بیان شده است که فیومهای تشکیل شده در طی فرایند های جوشکاری از لحاظ ترکیب شیمیایی مربوط به چهار منبع مختلف میباشد.

(۱) الکترو

(۲) بخارات فلزی اطراف الکترو

(۳) فلز پایه

(۴) بخارات فلزی بالای فلز پایه.

آنها در این مطالعه دریافتند که ۲۷ تا ۶۹ درصد فیومها دارای ترکیب مشابه الکترو مصرفی میباشد. ۱۵ تا ۳۵ درصد ترکیبی مشابه بخارات فلزی اطراف الکترو دارند. ۱۵ تا ۳۵ درصد نیز ترکیبی مشابه بخار فلزی بالای فلز پایه داشته اند و تنها ۱ درصد از فیومهای تولیدی ترکیبی مشابه فلز پایه داشته است. در این مطالعه اثر پارامترهای جوشکاری مثل ولتاژ و جریان گزارش نشده است. این تئوری هفت مکانیسم را در مورد نحوه تشکیل فیومها بیان کرده است. این مکانیسمها عبارتند از:

۱. تبخیر از اطراف قطرات مذاب در حال جدا شدن از الکترو مصرفی

۲. تبخیر از نقاط الکترو در اند یا کاتد.

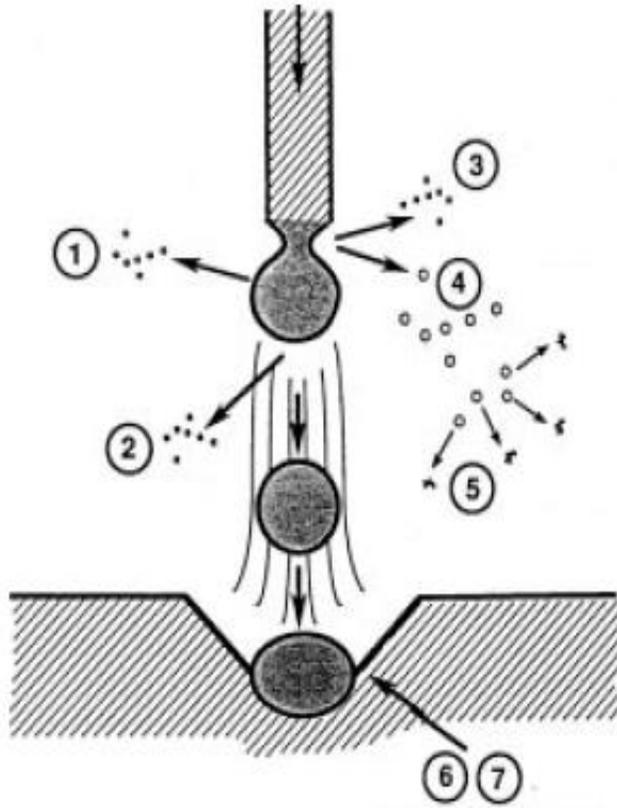
۳. تبخیر فوق العاده سریع از ناحیه نازک شدگی الکترو

۴. قطرات فوق العاده کوچک فلزی که در اثر ذوب شدن الکترو پرتاب میشوند.

۵. قطرات پرتابی ثانویه

۶. تبخیر از حوضچه جوش

۷. تبخیر از بستر ذوب شده



شکل ۶- منابع تولید فیوم در جوشکاری طبق تئوری Gray و همکاران.

عوامل موثر بر تولید فیوم و کروم شش ظرفیتی در آن

فاکتور هایی که بر ترکیب و غلظت فیوم تولیدی در جوشکاری تاثیر میگذارند متعدد میباشند . Peter Houldcroft فاکتور های زیر را در ترکیب و غلظت فیوم تولیدی موثر دانسته اند.

۱. نوع فرایند، نوع و سایز الکتروود ، جریان یا ولتاژ مصرفی
۲. جریان های هوایی موجود از قبیل جریان های طبیعی هوا، جریان های ناشی از تهویه موضعی و...

۳. میزان نزدیکی جوشکار به منطقه قوس و موقعیت سر او نسبت به ستون صعودی فیوم (موثر بر روی میزان تماس)

۴. ترتیب و موقعیت قرار گیری قطعه کار

در مطالعه ای که توسط Karlsen صورت گرفت مشخص شد که درصد عمده ای از کروم موجود در فیوم های متصاعد شده از فرایند جوشکاری قوسی با الکتروود روکش دار (۹۰-۶۰ درصد) از نوع شش ظرفیتی قابل انحلال می باشند

در مطالعه ای دیگر در سال ۱۹۹۶ که توسط Dennis و همکارانش صورت پذیرفت اظهار شد که جرم و ترکیب کروم تولید شده در فیوم ها هر دو متاثر از نوع الکتروود جوشکاری و گاز محافظ مورد استفاده می باشد. در این مطالعه بیان شد که با تغییر در سایر پارامتر های فرایند از قبیل ولتاژ مورد استفاده نیز این غلظت و ترکیب تغییر می یابد. این مطالعه مشخص کرد که در ولتاژ ۱۸ ولت با اضافه کردن ۱ درصد روی به سیم جوشکاری می توان غلظت کروم شش ظرفیت تولیدی در فیوم ها را تا حد زیادی کاهش داد

در مطالعه دیگری توسط همین محقق که در سال ۲۰۰۲ انتشار یافت مشخص شد استفاده از یک گاز محافظ ثانویه هرچند می تواند در کاهش غلظت ازن تولیدی مناسب باشد اما جهت کاهش کروم شش ظرفیتی در فیوم تولیدی نتیجه مثبتی ندارد

آنالیز فیوم های جوشکاری مشخص کرده است که غلظت کروم شش ظرفیتی تابعی از گاز محافظ می باشد در جوشکاری آرگون معمولاً از یک نوع گاز محافظ استفاده میشود. مطالعه ای دیگر نشان داد که هرچند تغییر در میزان و ترکیب گاز بی اثر بر روی ازن تولیدی موثر است اما اثر قابل ملاحظه ای بر روی میزان تراکم کروم شش ظرفیتی تولیدی در فیوم های تولیدی ندارد. در این مطالعه نشان داده شده است که استفاده از انبر با دو نازل خروجی گاز محافظ کروم بیشتری تولید مینماید

در فرایند جوشکاری استیل مهمترین فاکتور در میزان تماس فرد با فیوم و کروم الکتروود جوشکاری می باشد. هر چند در مقاله ای که Dennis و همکارانش در سال ۲۰۰۲ ارائه دادند عواملی از قبیل فلز پایه، الکتروود، سیم پر کننده نیز به عنوان منابع ایجاد فیوم های حاوی کروم ذکر شده است. عواملی از قبیل اندازه قطعه کار، زمان جوشکاری، آمپراژ، نوع و ترکیب گاز محافظ نیز بر میزان انتشار کروم شش ظرفیتی موثرند. مطالعات نشان داده که بخار شدن فلز پایه تنها مسئول تولید ۱۰٪ از کل فیوم های جوشکاری می باشد. همچنین در فرایند

جوشکاری قوس الکتریکی با الکتروود پوشش دار بیشترین درصد فیوم تولیدی به علت الکتروود بوده است در جوشکاری نوع GMAW بخارات فلزی تولید شده در منطقه قوس از قطرات مذاب نوک الکتروود مصرفی، منطقه مذاب روی حوضچه جوش و منطقه پلاسمای بین الکتروود مصرفی و قطعه کار ایجاد میشود. عمده ترین منبع تولید فیوم در جوشکاری الکتروود مصرفی می باشد

Yoon و همکارانش میزان انتشار کروم شش ظرفیتی در فیوم های جوشکاری SMAW را در محدوده 0/46-11/21 میلی گرم بر دقیقه بدست آوردند

Eager و همکارانش در مطالعه ای بیان داشتند که به علت استفاده از گاز محافظ در جوشکاری های بدون سرباره، تراکم کروم شش ظرفیتی در فیوم های حاصله از این نوع جوش ها در حد بسیار کمی (۳٪). درصد وزنی کل فیوم تولیدی (میباشد) فیوم تولید شده در ناحیه حوضچه جوش موجود روی قطعه کار بسیار ناچیز میباشد. علت این پدیده کم بودن دمای سطح حوضچه و جهت برخورد گاز به آن میباشد کروم موجود در فیوم ها به دو فرم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی وجود دارد. کروم سه ظرفیتی موجود در فیوم ها عمدتاً^{۲۸} به شکل Cr_2O_3 میباشد. کروم شش ظرفیتی موجود در فیوم ها نیز غالباً^{۲۸} به صورت اکسید های دوگانه با آهن مثل FeO Cr_2O_3 وجود دارند. در فیوم های حاصل از یک نوع جوشکاری میتوان یک یا هر دو نوع کروم را داشت

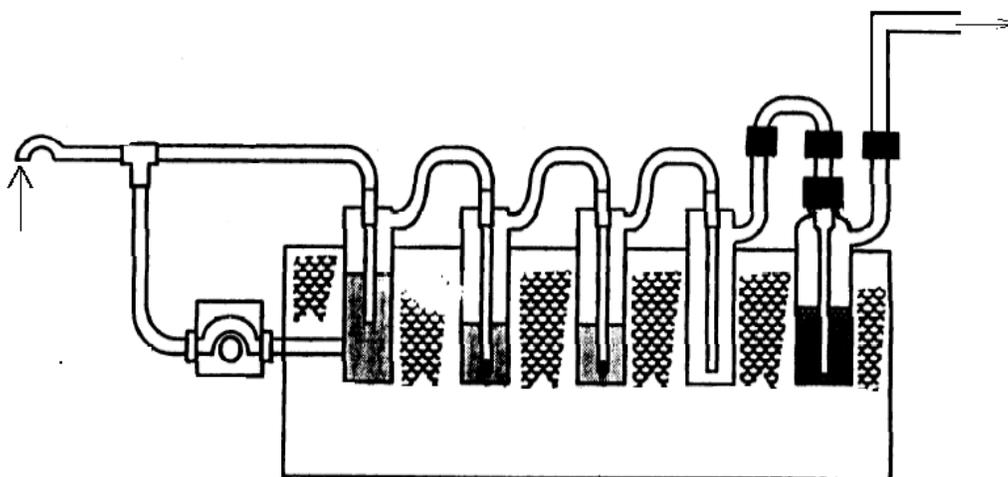
روش های موجود در اندازه گیری کروم شش ظرفیتی

روشهای تجزیه ای تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در هوا در مقایسه با روش های تجزیه ای برای تعیین مقدار کروم کل در هوا از اهمیت بسیار بالاتری برخوردارند. این بدان علت است که ترکیبات کروم شش ظرفیتی نسبت به سایر گونه های دیگر کروم سمیت بالاتر و در نتیجه حد آستانه مجاز بسیار پایین تری دارند در مطالعه ای که توسط Boiano و همکارانش در سال ۲۰۰۰ انجام پذیرفت سه روش مختلف نمونه برداری و تجزیه کروم شش ظرفیتی با هم مقایسه شدند. این تیم روش های OSHA ، NIOSH Method 7605 ، NIOSH Method 7703 و Method ID-215 را که بر مبنای تعیین مقدار در محل نمونه برداری میباشد را با هم مقایسه کردند. اصول نمونه برداری در تمام این روش ها با هم مشابه است. تمام این روش ها از فیلتر های ۳۷ میلی متری PVC و پمپ استفاده میکنند. شیوه استخراج در هر سه این روش ها در کل با هم شباهت دارد و از محلول قلیایی برای استخراج، و DPC برای تشکیل کمپلکس رنگی استفاده مینمایند. اندازه گیری کروم شش ظرفیتی نیز در همگی یکسان بوده و قرائت مقادیر نیز با روش اسپکتروفتومتری میباشد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که غلظت های اندازه گیری شده در نمونه های سایید بای سایید^{۲۸} گرفته شده برای مقایسه این سه روش تفاوت معنی داری را با هم ندارند جهت نمونه برداری و آنالیز کروم شش ظرفیتی در هوا روش های متعدد دیگری نیز ارایه شده است. سازمان EPA^{۲۹} جهت نمونه برداری از مقادیر بسیار اندک این عنصر در هوا استفاده از ایمپینجرهای^{۳۰} سری را پیشنهاد کرده است. شکل شماره ۶ نمونه ای از این ست نمونه برداری را نشان میدهد (EPA.1996)

²⁸ - Side By Side

²⁹ - Environmental Protection Agency (EPA)

³⁰ - Impinger



شکل شماره ۷ : ست نمونه برداری مورد استفاده توسط EPA برای نمونه برداری از کروم شش ظرفیتی

بسته به اهداف مطالعات، سازمان ها و محققان گاه از روش هایی همچون Wipe نیز برای جمع آوری غبار ته نشین شده حاوی کروم و ارزیابی آلودگی کروم هوا سود جستند (Freeman et al., 1997). سازمان NIOSH برای نمونه برداری کروم شش ظرفیتی در هوا روش فیلتراسیون و استفاده از فیلتر PVC را ارائه کرده است. اما سازمان ASTM در روش فیلتراسیون پیشنهادی خود استفاده از فیلتر غشاء نقره ای را پیشنهاد نموده است. آنچه در طی مطالعات مختلف مشخص گردیده این است که استفاده از فیلتر PVC کمتر موجب احیاء شدن و از دست رفتن نمونه های Cr^{+6} در طی نمونه برداری و پس از آن خواهد شد. در زیر به بیان چند نمونه از این روش های به کار رفته جهت نمونه برداری و آنالیز کروم شش ظرفیتی در هوا اشاره شده است.

روش ۷۷۰۳ سازمان NIOSH

روش شماره ۷۳۰۳ سازمان NIOSH روشی پرتابل جهت اندازه گیری غلظت کروم شش ظرفیتی در نمونه های هوای محیط کار میباشد. نمونه های هوا در این روش، سریعاً پس از جمع آوری با بافر آمونیوم سولفات / آمونیوم هیدروکساید و با استفاده از اولتراسونیک^{۳۱} استخراج میشوند. سپس از فاز جامد آنیونیک قوی جهت جداسازی کروم شش ظرفیتی از کروم سه ظرفیتی و سایر عوامل مزاحم دیگر استفاده میشود. در این روش پس از آماده سازی نمونه ها با اضافه کردن DPC و ایجاد کمپلکس رنگی نمونه ها با اسپکتروفوتومتر قرائت میشوند. استفاده از بافر استخراج آمونیومی در این روش قادر نیست تا به خوبی کروم شش ظرفیتی را از روی فیلتر جدا سازد بنابراین به تصحیحاتی نیازمند است.

³¹ -Ultrasonic Extraction

روش Hazelwood و همکاران:

به علت بعضی از نقائص موجود در روش شماره ۷۳۰۳ سازمان NIOSH در مطالعه ای که توسط Hazelwood و همکارانش انجام گرفت از محلول بافر قلیایی قوی سدیم کربنات/سدیم بیکربنات جهت جداسازی کروم شش ظرفیتی از روی فیلترها استفاده نمودند. آنها جهت جداسازی کروم شش ظرفیتی از سایر گونه های کروم موجود، از روش استخراج از فازجامد با تبادل آنیونی شدید استفاده نمودند. میزان جداسازی ترکیبات کروم شش ظرفیتی نمونه در این حالت بسیار رضایت بخش بود. نمونه ها در این مطالعه بر روی فیلترهای PVC و در دبی ۱/۷ لیتر بر دقیقه جمع آوری گردیدند (Hazelwood et al., 2004).

روش Jenkins و همکاران:

در یک مطالعه آزمایشگاهی با استفاده از اطاقک تولید فیوم ساخته شده توسط Gael Ulrich و فیلترهای نوکلئوپور ۳۷ میلی متری با پور سایز 0/2 میکرومتر اقدام به تولید و جمع آوری فیوم های تولید شده در فرایندهای SMAW و GMAW نمودند. فاصله قرار گیری نمونه بردارها از نقطه قوس الکتریکی ۳۰ سانتی متر بود. او در مطالعه خود به بررسی روش های مختلف شناسایی و آنالیز شیمیایی فیوم های حاصله پرداخت. آنها در پایان به این نتیجه رسیدند که استفاده از اسپکترومتری تفرق انرژی^{۳۲} (EDS) روش موثری جهت ارزیابی ترکیب عنصری فیوم های جوشکاری میباشد (JENKINS et al., 2005).

روش Samanta و همکارانش :

در این روش از یک وسیله آزمایشگاهی برای نمونه برداری و تعیین مقدار اتوماتیک وار کروم شش ظرفیتی موجود در ذرات هوا برد ساخت و استفاده شده است. این وسیله از دو فیلتر فایبر گلاس تشکیل شده است که هر کدام مسئول دوره های ۱۵ دقیقه ای نمونه گیری میباشد. هنگامی که اولین فیلتر ۱۵ دقیقه نمونه برداری کرد، از مدار به طور اتوماتیک خارج شده و فیلتر دومی به طور اتوماتیک جانشین میگردد. فیلتر اولی حاوی نمونه در طی ۸/۵ دقیقه شستشو شده و محلول حاصل از آن با عبور از یک ستون تعویض آنیونی تغلیظ میگردد. در ۶/۵ دقیقه باقی مانده تا اتمام دوره نمونه برداری فیلتر دومی، فیلتر فایبرگلاس شسته شده با هوای فیلتره شده خشک میگردد و آماده انجام نمونه برداری در ۱۵ دقیقه بعد میشود. این روند تا زمان دلخواه میتواند ادامه یابد. نمونه های تغلیظ شده سریعاً با بافر ۰/۱ مولار پرکلرات سدیم رقیق شده و پس از افزودن شدن DPC به آن جذب نوری به طور اتوماتیک سنجیده میشود. طبق ادعای سازندگان این دستگاه دارای حد

³² -Energy Dispers Spectrometer (EDS)

تشخیص آن ($S/N=3$) برابر با ۵ نانوگرم کروم شش ظرفیتی در متر مکعب هوا میباشد. فیلتر های فایبر گلاس به کار رفته در این دستگاه قابلیت استفاده در طی ۲۴ تا ۷۲ ساعت (بسته به بار آلاینده) را دارند (Samanta et al., 2001).

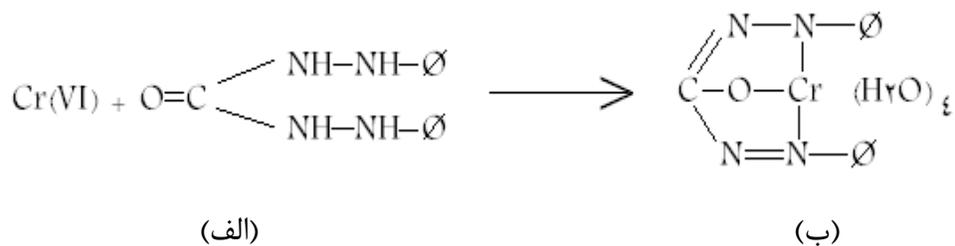
مبانی شیمیایی روش استخراج و شناسایی کروم شش ظرفیتی

در فرایند اندازه گیری کروم در نمونه های محیطی و شغلی تعیین مقدار کروم سه و شش ظرفیتی به علت قوانین موجود و مخاطرات بهداشتی آن از همه مهم تر میباشد. به طور کلی تعیین مقدار ظرفیتهای مختلف کروم در نمونه های محیطی و شغلی را میتوان بسته به نوع ماتریسی که کروم در آن وجود دارد به پنج یا شش مرحله تقسیم بندی کرد:

۱. نمونه برداری
۲. نگهداری
۳. پیش آماده سازی (استخراج، جداسازی ماتریکس، پیش تغلیظ کنی)
۴. جداسازی حالت های اکسیداسیونی مختلف
۵. شناسایی گونه های مختلف اکسیداسیونی
۶. کالیبراسیون

مهمترین مراحل در این فرایند که باید مورد توجه باشد مراحل نمونه برداری، نگهداری، پیش آماده سازی و جدا سازی گونه های اکسیداسیونی میباشد. چون در طی این مراحل احتمال تبدیل ظرفیت های مختلف اکسیداسیونی کروم به یکدیگر بالا میباشد. تغییر در اکسیداسیون گونه های موجود میتواند در هر دو جهت اکسیده شدن و یا کاهش شدن گونه های کرومی به پیش رود. هر چند پدیده اکسیده شدن کروم سه ظرفیتی و تبدیل آن به کروم شش ظرفیتی به ندرت رخ میدهد. بنابر این در فرایند تعیین مقدار گونه های اکسیداسیونی مختلف کروم عمده توجه باید بر روی تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی و جلوگیری از احیاء آن باشد (Cornelis et al., 2005).

روشی که به طور گسترده جهت تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در نمونه های هوای محیط کار مورد استفاده قرار میگیرد در برگیرنده استخراج فیلتر های حاوی نمونه با اسید سولفوریک میباشد. پس از استخراج کروم شش ظرفیتی نمونه برداری شده از روی فیلتر، تعیین مقدار به وسیله تکنیک اسپکتروفوتومتری و قرائت مقادیر جذب کمپلکس بنفش ایجاد شده ($\lambda_{max}=540 \text{ nm}$) در اثر واکنش کروم شش ظرفیتی با دی فنیل کاربازید (DPC) در محیطی با اسیدیته بالا صورت میپذیرد.

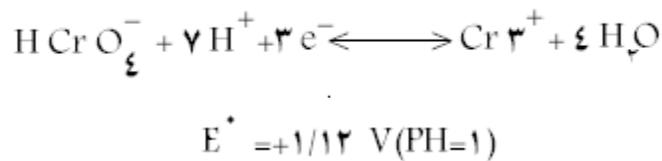


معادله شماره ۱: معادله واکنش کروم شش ظرفیتی با دی فنیل کاربازید(الف) و ایجاد کمپلکس رنگی دی فنیل کاربازون (ب)

نتیجه واکنش دی فنیل کاربازید با کروم شش ظرفیتی تشکیل کمپلکس نمکی فوق العاده رنگی کاربازون از یون کروم $+۲$ میباشد. کمپلکس فوق را میتوان با توان تشخیص فوق العاده بالایی از طریق اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین مقدار نمود.

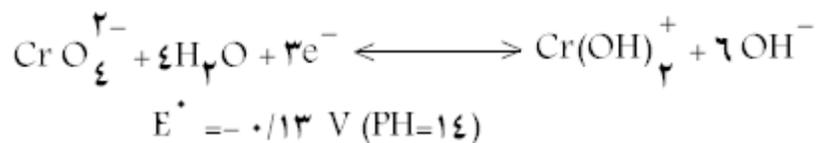
واکنش فوق برای کروم شش ظرفیتی بسیار اختصاصی میباشد، هر چند عناصر دیگری از قبیل مس $+۲$ ، آهن $+۳$ ، جیوه $+۲$ ، مولیبدن $+۶$ و وانادیوم $+۵$ میتوانند با دی فنیل کاربازید وارد واکنش شوند و در تعیین مقدار صحیح کروم شش ظرفیتی تداخل ایجاد نمایند. استخراج اسیدی نمونه ها و تشکیل کمپلکس با دی فنیل کاربازید هنگامی که هیچگونه عامل مزاحمی که بتواند با کروم شش ظرفیتی واکنش نشان داده و عدد اکسایش آن را تغییر دهد و یا در واکنش با دی فنیل کاربازید جهت تشکیل کمپلکس رنگی با کروم شش ظرفیتی رقابت

نمایند. مناسب و مورد قبول میباشد. اما در پاره ای از شرایط نمونه برداری از هوای محیط کار مثلاً" تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در فیوم های جوشکاری، فرایند استخراج اسیدی نمونه ها و واکنش مستقیم با دی فنیل کاربازید مقدور نمیشود. مشکل فوق در اثر PH پایین مورد نیاز جهت واکنش بین کروم شش ظرفیتی و دی فنیل کاربازید نیز وخیم تر میشود. چون کروم شش ظرفیتی تحت شرایط اسیدی راحت تر کاهش میدهد. برای مثال حضور ماگنتیت (Fe_3O_4) در بسیاری از فیوم های جوشکاری بدان معنا است که اگر کروم شش ظرفیتی موجود در این نمونه ها با اسید رقیق استخراج شود، کروم شش ظرفیتی موجود در نمونه قبل از سنجش با دی فنیل کاربازید توسط آهن ۲+ کاملاً" به فرم سه ظرفیتی مبدل خواهد شد. سایر نمونه های هوا که دارای مقادیر قابل ملاحظه ای از گونه های شیمیایی حاوی آهن ۲+ میباشد نیز منجر به ایجاد چنین مشکلی در فرایند تجزیه خواهند شد. ترکیبات کروم شش ظرفیتی به ویژه اشکال نامحلول آن که به صورت ذرات کرومات روی فیلتر نمونه برداری شده اند میتوانند به ترکیبات کروم سه ظرفیتی احیا شوند. واکنش های فوق غالباً" در شرایط اسیدی رخ میدهد علت رخ دادن این واکنش ها در شرایط اسیدی این است که پتانسیل الکترودی استاندارد احیا زوج اکسایش و کاهش $Cr(VI)/Cr(III)$ مثبت میباشد بنابراین در شرایط اسیدی واکنشی مشابه معادله زیر در حین استخراج رخ خواهد داد .



معادله شماره ۲: واکنش برگشت پذیر احیاء کرومات به کروم شش ظرفیتی در محیط اسیدی

در محیط استخراج قلیایی معادله اکسایش و کاهش به میزان قابل ملاحظه ای به سمت چپ تغییر جهت میدهد و به سمت تثبیت کروم شش ظرفیتی پیش خواهد رفت .



معادله شماره ۳: در محیط قلیایی این واکنش به سمت چپ(تثبیت کروم شش ظرفیتی) میرود.

با توجه به مطالب فوق میتوان دریافت که PH نقش بسیار مهمی در ثبات گونه های سه ظرفیتی و شش ظرفیتی کروم در محلول های آبی دارد.

در نتیجه میتوان به این واقعیت مهم دست یافت که عناصر عمده کاهنده در فیوم های جوشکاری از قبیل آهن +۲ در محلول استخراج قلیایی دارای حلالیت پایینی بوده و بنابراین در طی فرایند استخراج قلیایی فیوم های جوشکاری برای تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی، پتانسیل از دست رفتن کروم شش ظرفیتی در نمونه ها در اثر این گونه عناصر مداخله گر به مقدار زیادی کاهش خواهد یافت.

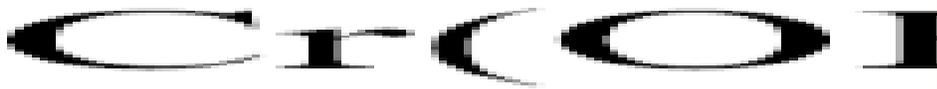
به طور مشابه حلالیت بسیاری از گونه های فلزی دیگر از قبیل آهن +۳ و کروم +۳ در PH بالا، کم خواهد بود. تاثیر PH را روی توزیع حالت های اکسیداسیون کروم (بین سه و شش ظرفیتی) در حضور یون های آهن دو ظرفیتی و یا آهن سه ظرفیتی را میتوان با معادله زیر نشان داد.



معادله شماره ۴: تاثیر PH روی توزیع حالت های اکسیداسیون کروم (سه و شش ظرفیتی) در حضور یون های آهن

از معادله فوق این چنین استنباط میشود که کاهش PH منجر به احیاء کروم شش ظرفیتی خواهد شد. در صورتی که در شرایط استخراج با PH بالا منجر به اکسید شدن کروم سه ظرفیتی در نمونه ها خواهد شد. از مطالب فوق میتوان نتیجه گرفت که PH ایده آل جهت استخراج کروم شش ظرفیتی از نمونه هایی که عوامل مزاحم از قبیل آهن +۲ و ... وجود دارد برابر با ۸ میباشد. خوشبختانه مشخص شده است که افزایش قدرت بازی محلول استخراج تاثیر قابل ملاحظه ای در اکسید شدن کروم سه ظرفیتی به فرم شش ظرفیتی ندارد. علت پدیده فوق این است که در دمایی که استخراج صورت میپذیرد (معمولاً زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد و در روش ۷۶۰۰ در حدود ۶۰ درجه) سرعت واکنش بسیار پایین است. امروزه فرایند استخراج بر مبنای محلول بافر قلیایی اساس روش تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی از ماتریکس های دارای عوامل مداخله گر همانند آهن +۲، مس +۲ و ... در روش سازمان های OSHA، NIOSH میباشد.

همانطور که در بالا ذکر شد استفاده از بافر قلیایی قوی جهت استخراج ترکیبات حاوی کروم شش ظرفیتی از نمونه های هوای جمع آوری شده روی فیلتر منجر به اکسید شدن کروم سه ظرفیتی به فرم شش ظرفیتی (در نمونه های حاوی کروم سه ظرفیتی) خواهد شد. رفتار یون های کروم سه ظرفیتی در محلول قلیایی را میتوان با معادله زیر نشان داد.



معادله شماره ۵: رفتار یون های کروم سه ظرفیتی در محلول قلیایی

کمپلکس هیدروکسو^{۳۳} ناشی از واکنش کروم سه ظرفیتی در حضور محلول استخراج قلیایی به حرارت حساس بوده و در دمای نزدیک به نقطه جوش آب تمایل به تجزیه شدن به صورت زیر را دارد.



معادله شماره ۶: کمپلکس هیدروکسو ناشی از واکنش کروم سه ظرفیتی در دمای نزدیک ۱۰۰ درجه سانتیگراد

علاوه بر واکنش فوق کمپلکس هیدروکسو ممکن است در حضور اکسیژن هوا اکسید شده و منجر به تولید کروم شش ظرفیتی میگردد.



معادله شماره ۷: اکسید شده کمپلکس هیدروکسو در حضور اکسیژن هوا

اولین فرایند (واکنش تجزیه کمپلکس هیدروکسو در حضور حرارت) بسیار مطلوب میباشد و منجر به حذف اثر اکسید شونده کروم سه ظرفیتی در فرایند تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی میشود. روش تجزیه شماره ۷۶۰۰ سازمان NIOSH جهت لحاظ کردن این پدیده، گرم کردن نمونه ها را در حین استخراج توصیه نموده است. دومین فرایند اکسیداسیون کمپلکس هیدروکسو در حضور اکسیژن که در بالا ذکر شد میتواند با افزایش میزان کروم شش ظرفیتی موجود در محلول استخراج موجب خطا در تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در نمونه گردد. سازمان NIOSH در روش ۷۶۰۰ خود برای حل این مشکل پیشنهاد کرده است در حین فرایند استخراج و گرم کردن محلول استخراج بر روی ظرف حاوی محلول، نیتروژن خالص دمیده شود تا اثر اکسیداسیون اکسیژن در نمونه منتفی گردد.

استفاده از محلول قلیایی استخراج در روش شماره ۷۶۰۰ سازمان NIOSH منجر به تعیین مقدار یکباره هر دو نوع کروم شش ظرفیتی محلول و غیر محلول موجود در نمونه فیوم ها میشود. در اثر استخراج قلیایی تمام

انواع کرومات های موجود در نمونه طبق واکنش زیر با یون کربنات وارد واکنش میشوند و از فیلتر استخراج میگردند.



معادله شماره ۸: واکنش رخ داده در استخراج قلیایی کرومات ها

در این واکنش M میتواند هر گونه یون فلزی مانند سرب، پتاسیم، منیزیم و .. باشد.

مداخله گر ها:

در تعیین مقدار ترکیبات کروم شش ظرفیتی در فیوم های جوشکاری عوامل مداخله کننده عدیده ای میتواند وجود داشته باشد. به این علت تلاش های متعددی جهت مشخص سازی تاثیر این عوامل مداخله گر و همچنین حذف اثر آنها صورت پذیرفته است.

آهن و وانادیوم موجود در فیوم های جوشکاری میتواند با DPC وارد واکنش شده و ایجاد محلولی به رنگ زرد مایل به قهوه ای نماید. اما این واکنش به اندازه واکنش کروم با DPC حساسیت ندارد.

جیوه میتواند به آرامی در محلول رنگ بنفش ایجاد نماید. اضافه کردن مقداری کلرید سدیم قبل از افزودن DPC به محلول استخراج میتواند با تولید کلرید جیوه از تشکیل کمپلکس رنگی توسط آن جلوگیری کند.

روش MDSH وانادیوم را تنها عامل مزاحم در تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی فیوم های جوشکاری خوانده است. و با روش استخراجی پیشنهادی خود اثر مداخله زای آن را به حداقل رسانده است.

NIOSH در روش شماره ۷۶۰۰ خود بیان کرده است که وجود $10\mu\text{g}$ گرم از هر کدام از عناصر آهن، نیکل و مس در نمونه منجر به ایجاد جذبی معادل میزان 0/02 میکروگرم کروم شش ظرفیتی در دستگاه اسپکتروفتومتر خواهد شد. بنابراین در این روش جهت به حد اقل رسانیدن مداخله های ناشی از عناصر کاهنده همچون آهن، استفاده از روش استخراج قلیایی جهت تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در فیوم های جوشکاری پیشنهاد شده است.

با این حال ASTM در استاندارد خود جهت تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی در هوای محیط کار، عنوان کرده است که روش تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی با استفاده از DPC در مقابل مقادیر قابل قبولی از مولیبدن، مس و کادمیوم مقاوم می باشد. این سازمان در جدولی اثر مقادیر مختلف از عناصر مزاحم را در تعیین مقدار غلظت کروم شش ظرفیتی نشان داده است. خلاصه ای از این داده ها در جدول شماره ۳ آورده شده است.

جدول شماره ۳: اثر مداخله گرهای مختلف بر روی میزان کروم شش ظرفیتی باز یافت شده
(ASTM, 1993)

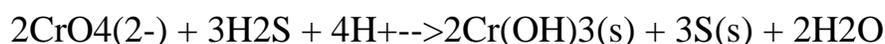
مقدار کروم اندازه گیری شده در حضور مداخله گر (میکروگرم)	مقدار واقعی کروم موجود در نمونه (میکروگرم)	مداخله گر
۹,۹	۱۰,۴	۵ میلی گرم آهن
۰,۱	۰,۰	۵ میلی گرم مولیبدن
۰,۱	۰,۰	۵ میلی گرم مس
۱۹,۴	۱۰,۴	۵ میلی گرم جیوه
۱۰,۳	۱۰,۴	۵ میلی گرم کادمیوم

وجود ترکیباتی از نیترات ها میتواند کمپلکس رنگی ایجاد شده توسط اسید سولفوریک 0/2 نرمال را به خطر بیندازد. برای حذف اثر فوق باید با استفاده از یک محلول بافر، PH محلول را تا ۲ بالا آورد. افزودن بافر فسفاتی قبل از اضافه نمودن معرف باعث کاهش مداخله آهن در تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی خواهد شد. در مواردی که از این محلول بافری جهت حذف اثر آهن استفاده میشود باید مدت ۱۵ دقیقه صبر نمود تا واکنش رنگی معرف با محلول حاوی نمونه کامل گردد.

در مواردی ممکن است پس از اکسیده شدن کروم +۳ به فرم +۶ رنگ متمایزی در محلول ایجاد گردد. استخراج نمونه با ۸ - کوئینولینول^{۳۴} در کلروفورم با PH برابر با ۴ منجر به حذف مقادیر زیادی از آهن، مولیبدن، مس و وانادیوم که مسئول ایجاد این مزاحمت هستند خواهد شد. هنگام استخراج محلول با ۸ - کوئینولینول، قبل از ایجاد کمپلکس رنگی باید PH محلول با استفاده از اسید سولفوریک به ۱ رسانده شود.

سازمان OSHA وجود $Cr^{+۳}$ را مهمترین مداخله گر مثبت و آهن +۲ را مهمترین مداخله گر منفی در تعیین مقدار کروم شش ظرفیتی موجود در نمونه های هوا دانسته است. علاوه بر این وجود اسید در فرایند آبکاری یک مداخله گر منفی میباشد.

مطالعه دیگری بیان کرده است که وجود هیدروژن سولفور در محلول استخراج کروم شش ظرفیتی باعث احیای کروم شش ظرفیتی خواهد شد. معادله این واکنش به صورت زیر میباشد.



معادله شماره ۹: اثر هیدروژن سولفور در محلول استخراج کروم شش ظرفیتی بر روی کروم شش ظرفیتی

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داده است که با کاهش PH سرعت این واکنش افزایش پیدا میکند (Kim C, Zhou Q et al., 2001).

حضور کلرید پتاسیم در محلول استخراج کروم شش ظرفیتی به طور قابل ملاحظه ای باعث افزایش احیاء آن خواهد شد. مشاهده شده که وجود ترکیبات فنولی در نمونه، استخراج کروم شش ظرفیتی را کاهش خواهد داد. (Someda HH, El-Shazly EA, Sheha RR , 2005).

در مطالعه ای دیگر نشان داده شده است که PH و اکسیژن حل شده در محلول آبی استخراج کروم شش ظرفیتی بر روی میزان احیاء کروم شش ظرفیتی توسط آهن دو ظرفیتی موجود در محلول که خاصیت بافری پایینی دارند، تاثیر زیادی دارد. این مطالعه بیان کرده است که PH عمده ترین تاثیر را در احیاء کروم شش ظرفیتی دارد و نقش اکسیژن محلول در این زمینه بسیار کمتر میباشد (Schlautman ,2001).

فصل ٦

اصول اندازه گیری کروم شش ظرفیتی با روش NIOSH ۷۶۰۰

مواد ، وسایل و روش ها

مواد مصرفی:

در این قسمت مواد مورد استفاده و نحوه تهیه محلول های مورد استفاده در مطالعه بیان شده است.

۱- اسید سولفوریک ۶ نرمال

اسید سولفوریک دارای جرم ملکولی ۹۸ میباشد . هرملکول گرم از این اسید معادل ۲ نرمال میباشد بنابراین برای تولید محلول ۶ نرمال اسید سولفوریک لازم است تا محلول ۳ مولار از آن تهیه گردد. اسید سولفوریک مصرفی در این مطالعه از محصولات شرکت Merck بوده و دارای خلوص ۹۶٪ ، دانسیته ۱/۸۴ کیلوگرم بر لیتر میباشد. بنابراین برای تهیه محلول ۶ نرمال از این اسید نیازمند برداشتن ۱۶۶/۴۴ میلی لیتر از اسید سولفوریک غلیظ ۹۶٪ و رقیق سازی آن تا حجم ۱ لیتر میباشیم. قابل ذکر است تمام مراحل تهیه محلول ها و سایر فعالیت های آزمایشگاهی موجود در این پژوهش جهت رعایت نکات ایمنی و بهداشتی در زیر هود و با وسایل استحفاظی مناسب صورت پذیرفت.

$$\begin{array}{l} ۹۸ \text{ گرم (۱ مول } H_2SO_4) \\ X = ۲۹۴ \text{ گرم} \end{array} \quad \begin{array}{l} ۲ \text{ نرمال} \\ ۶ \text{ نرمال} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} ۱۰۰ \\ X = ۳۰۶/۲۵ \text{ گرم} \end{array} \quad \begin{array}{l} ۹۶ \\ ۲۹۴ \end{array}$$

$$\begin{array}{l} ۱ \text{ میلی لیتر} \\ ۱۶۶/۴۴ \text{ میلی لیتر} = X \end{array} \quad \begin{array}{l} ۱/۸۴ \text{ گرم} \\ ۳۰۶/۲۵ \text{ گرم} \end{array}$$

۲- اسید سولفوریک ۰/۵ نرمال

جهت تهیه اسید سولفوریک ۰/۵ نرمال از مواد و روشی مشابه تولید اسید سولفوریک ۶ نرمال، استفاده نمودیم. برای این منظور ۲۴/۹۱ میلی لیتر از اسید غلیظ را درون بالن ژوژه ۱ لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم ۱ لیتر رساندیم.

$$\begin{array}{l} ۹۸ \text{ گرم (۱ مول } H_2SO_4) \\ X = ۲۴/۵ \text{ گرم} \end{array} \quad \begin{array}{l} ۲ \text{ نرمال} \\ ۰/۵ \text{ نرمال} \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} 100 & 96 \\ X = 25/52 \text{ گرم} & 24/5 \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} 1/84 \text{ گرم} & 1 \text{ میلی لیتر} \\ 25/52 \text{ گرم} & 13/87 \text{ میلی لیتر} = x \end{array}$$

۲- محلول ۲٪ سود سوزآور و ۳٪ کربنات سدیم

از محلول فوق در روش استخراج قلیایی بر اساس روش ۷۶۰۰ سازمان NIOSH جهت استخراج کروم شش ظرفیتی از روی فیلترها استفاده می‌گردد. برای تولید محلول استخراج باید ۲٪ وزنی محلول را ماده جامد سود سوزآور (NaOH) و ۳٪ وزنی آن را پودر خشک کربنات سدیم (Na_2CO_3) تشکیل دهد. با فرض اینکه هر دوی مواد مصرفی فوق دارای درصد خلوص ۹۹٪ باشند. بنابراین برای تولید محلول استخراج نیازمند استفاده از ۳۰/۳ گرم کربنات سدیم و ۲۰/۲ گرم سود سوزآور جامد، سپس مخلوط کردن آنها و رساندن حجم محلول درون بالن ژوژه به ۱ لیتر می‌باشیم. محلول حاصل بافر بوده و هر روز تولید می‌گردید.

محاسبات:

برای Na_2CO_3 :

$$\begin{array}{cc} 99 \text{ گرم ماده خالص} & 100 \text{ گرم ماده جامد مصرفی} \\ 30 \text{ گرم ماده خالص} & X = 30/3 \text{ گرم ماده جامد} \end{array}$$

برای NaOH:

$$\begin{array}{cc} 99 \text{ گرم ماده خالص} & 100 \text{ گرم ماده جامد مصرفی} \\ 20 \text{ گرم ماده خالص} & X = 20/2 \text{ گرم ماده جامد} \end{array}$$

۴- محلول استاندارد ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر کروم شش ظرفیتی

برای تهیه این محلول باید مقدار ۱ گرم کروم را در ۱۰۰۰ سی سی آب حل نمود. بدین منظور مقدار ۳/۷۳۵ گرم ماده جامد K_2CrO_4 که دارای ۱ گرم کروم است، در بالن ژوژه یک لیتری ریخته و آن را به حجم یک لیتر برسانید.

از آنجا که هر مول دی کرومات پتاسیم ۲۹۴ گرم وزن دارد. و وزن ملکولی هر مول کروم نیز ۵۲ است، بنابراین هر مول دی کرومات پتاسیم حاوی ۱۰۴ گرم کروم است.

با ترازوی دقیق این مقدار از دی کرومات پتاسیم را برداشته سپس در آب مقطر حل کرده و سپس با آب مقطر به حجم ۱ لیتر میرسانیم.

۵- محلول معرف دی فنیل کاربازید

این محلول به علت نیمه عمر محدود خود به صورت هفتگی ساخته و مورد استفاده قرار میگیرد. برای تهیه محلول فوق مقدار ۵۰۰ میلی گرم از پودر خشک دی فنیل کاربازید را برداشته و درون بالن ژوژه ۲۵۰ میلیلیتری میریزیم. در روش شماره ۷۶۰۰ سازمان NIOSH توصیه شده است که برای ساختن این محلول از حجم مساوی آب و استون استفاده گردد. البته قبل از اضافه نمودن حلال های فوق به پودر خشک دور ظرف حاوی محلول را با فویل آلومینیومی پوشانده تا از رسیدن نور به محلول جلوگیری گردد. پس از آن همان طور که گفته شد ۱۲۵ میلی لیتر آب و ۱۲۵ میلی لیتر استون به ظرف مورد نظر اضافه شده و محلول به خوبی به هم زده میشود. محلول تهیه شده را باید در یخچال و دور از نور نگه داشت. رنگ محلول طبیعی پس از تولید زرد بسیار کم رنگ میباشد. اگر محلول در اثر هر گونه آلودگی یا تغییر ساختاری تغییر رنگ داد قابل استفاده نیست و باید دور ریخته شود.

۶- محلول اسید نیتریک ۵۰:۵۰

طبق توصیه روش مورد استفاده (NIOSH 7600) و سایر روش ها جهت شستشو و تمیز سازی ظروف شیشه ای مورد استفاده در فرایند تجزیه و هولدر های نمونه برداری، باید از اسید سولفوریک ۵۰:۵۰ استفاده نمود. برای تهیه این محلول حجم مساوی از اسید نیتریک را با حجم مساوی از آب مخلوط مینماییم. در هنگام لزوم باید ظروف و وسایل مورد استفاده را مدت چند دقیقه در اسید نیتریک خواباند تا رفع آلودگی شود. در رقیق سازی اسید ها با آب باید رعایت جوانب ایمنی را نمود. برای ایمنی بیشتر ابتدا مقدار کمی آب در ته ظرف مورد نظر میریزیم سپس کمی اسید اضافه کرده و این کار را به تدریج تکرار نموده تا رقیق سازی کامل شود.

۷- آب مقطر

آب مقطر مورد استفاده در طی فرایند استخراج نمونه ها از دستگاه تولید آب مقطر آزمایشگاه گروه بهداشت حرفه ای ساخت شرکت Metrohm تهیه گردید.

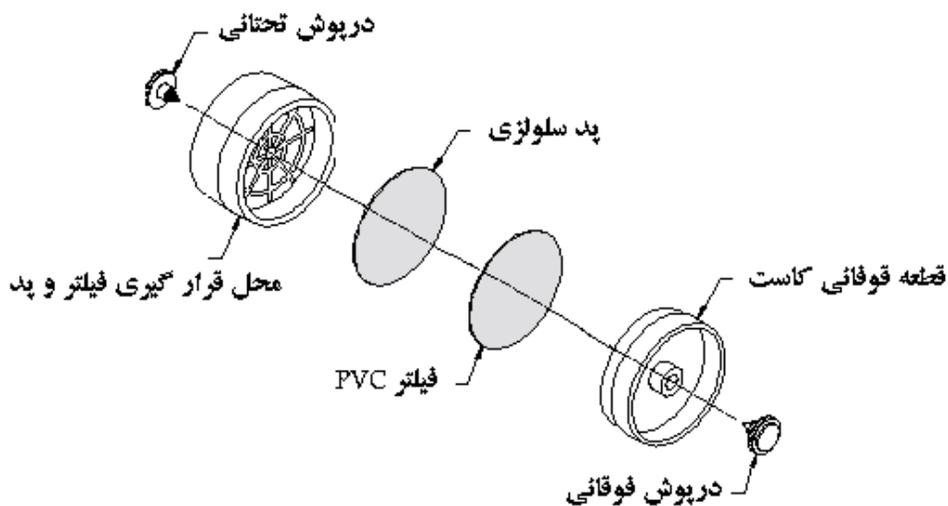
۲- وسایل مورد استفاده

۱- پمپ نمونه برداری :

پمپ های مورد استفاده در این مطالعه همگی از نوع پمپ نمونه برداری فردی باشند
پمپ های مورد استفاده همیشه قبل از شروع کار تحت شارژ قرار
طبق اصول نمونه برداری پمپ های مذکور در قبل و بعد از نمونه برداری مورد کالیبراسیون قرار گیرند و بر روی
دبی ۲ تا ۴ لیتر تنظیم گردند. کالیبراسیون با استفاده از فلومتر حباب صابون و قرار دهی هولدر های روبسته در
مسیر عبور جریان هوا به پمپ صورت گیرد.

۲- کاستهای نمونه برداری

در روش مورد استفاده در اندازه گیری کروم شش ظرفیتی (NIOSH 7600) در مورد نوع هولدر مورد استفاده
جهت نمونه برداری از فیوم های جوشکاری توضیحی داده نشده است تنها استفاده از هولدر پلی استری ذکر
گردیده است. براین اساس نمونه برداری ها با استفاده از کاست های روبسته با قطر داخلی ۳۷ میلی متر، از
جنس پلی استایرن انجام شود. کاست روبسته ۳۷ میلی متری ی در بسیاری از مطالعات انجام شده در زمینه
نمونه برداری از فیوم های جوشکاری و آبکاری ها مورد استفاده واقع شده است. در این کاست هوا از طریق یک
ورودی با قطر داخلی ۴ میلی متر از روی فیلتر عبور میکند. هر چند از این کاست در دبی های مختلف نمونه
برداری میتوان استفاده نمود اما به توصیه سازمان NIOSH دبی ۲ لیتر بر دقیقه برای نمونه برداری با این
کاست تعیین گردید.



شکل شماره ۱- طرح شماتیک هولدر مورد استفاده و نحوه قرار گیری فیلتر

طبق توصیه روش مورد استفاده و همچنین سایر مطالعات صورت گرفته قبل از قرار دادن فیلتر در کاست ها جهت نمونه برداری باید هولدر ها را به خوبی از آلودگی های احتمالی تمیز نمود. روش NIOSH ۷۶۰۰ غوطه ور کردن هولدر ها در اسید نیتریک ۵۰ درصد برای مدت چند دقیقه و سپس شستشو دادن آنها با آب مقطر را توصیه کرده است.

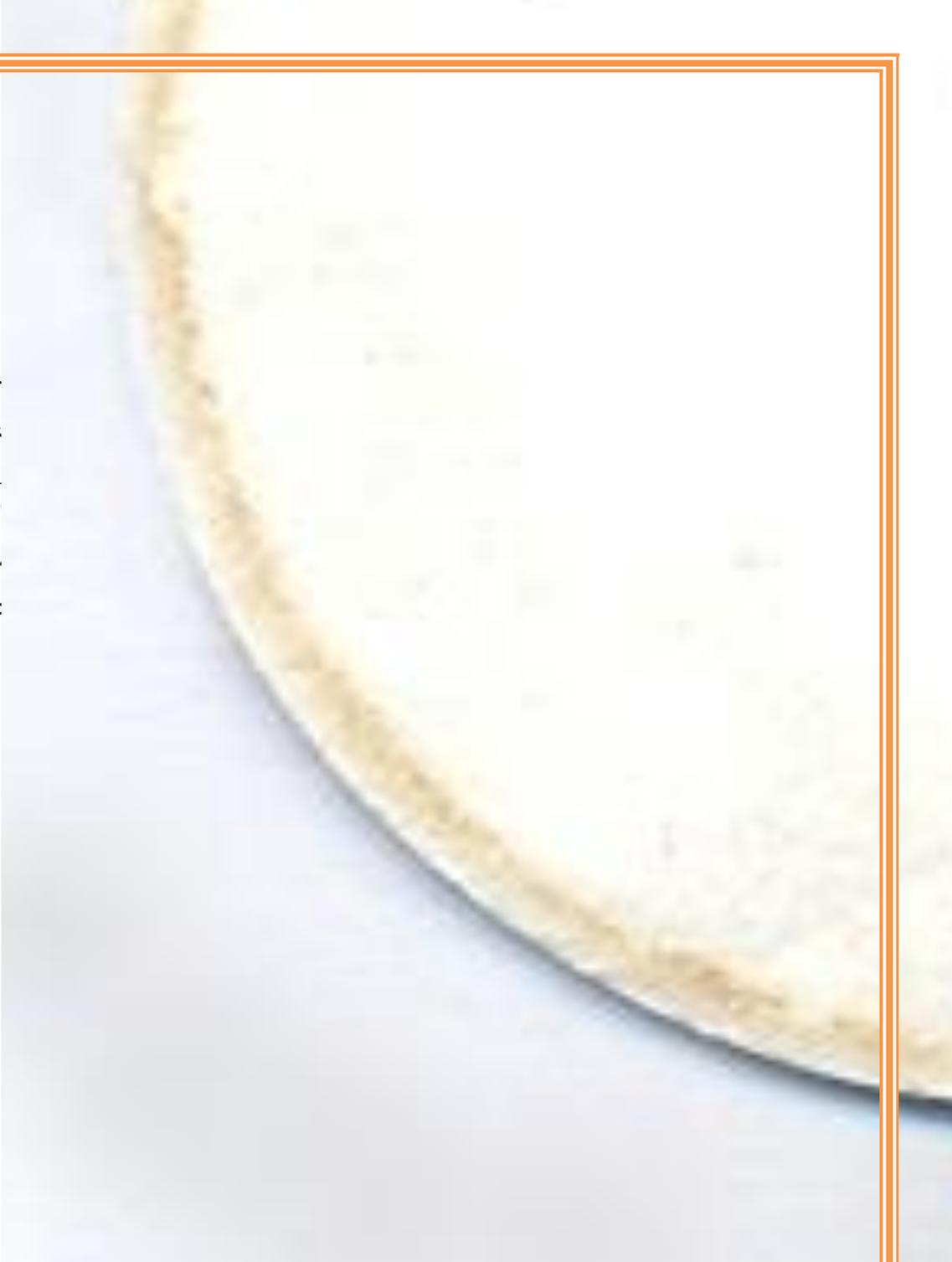
فیلتر های مورد استفاده در این روش باید به همراه پد محافظ به کار روند. بنابراین قبل از قرار دهی فیلتر ها در قسمت تحتانی کاست، ابتدا پد (که از تولیدات شرکت سازنده فیلتر است) در قسمت تحتانی قرار گرفته سپس فیلتر با استفاده از پنس در روی پد قرار گیرد و دهانه فوقانی کاست به طور محکم روی آن جا گیرد. جهت اطمینان از عدم ایجاد نشتی هوا از اطراف درز محل قرار گیری دهانه فوقانی بر روی قطعه تحتانی کاست، این ناحیه با چسب کاغذی به طور محکم پوشانده شود تا احتمال هر گونه نشتی از این منطقه به حداقل خود برسد.

۳-فیلتر مورد استفاده:

مطابق با روش مورد استفاده (NIOSH 7600) از فیلتر PVC با قطر ۳۷ میلی متر و پور سایز ۵ میکرو متر استفاده شود.

از دستگاه اسپکتروفوتومتر

ابتدا نمونه به کوت شیشه
ن به این علت صورت می
NIOSH ۷۶۰۰ سازمان
بیشترین جذب کمپلکس
ز اسکن نمونه ها در ناحیه
نیست.
دستگاه را روی جذب صفر

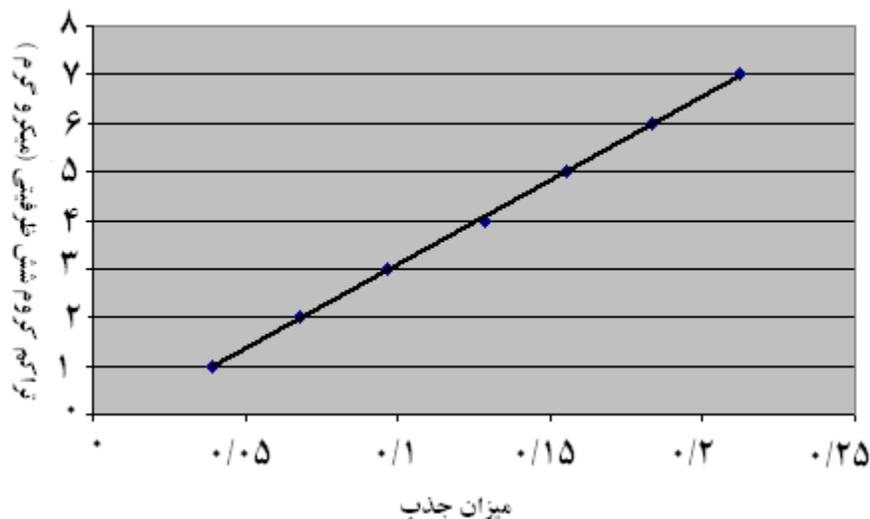




شکل شماره ۳: نشتی از فیلترها بر روی پد در اثر باردهی بیش از حد به فیلتر

۳- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون طبق توصیه روش نمونه برداری مورد استفاده (NIOSH 7600) یک میلی لیتر از محلول ۱۰۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر کروم شش ظرفیتی را برداشته ، در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رساندیم . در این هنگام از محلول ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه شده به ترتیب مقدار ۰ تا ۰/۷ میلی لیتر که معادل با ۱ تا ۷ میکروگرم است برداشته و در بالن های ۲۵ میلی لیتری جداگانه ریختیم. البته طبق توصیه روش مورد استفاده قبل از ریختن محلول استاندارد کروم در بالن ژوژه ها ابتدا حدود ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۰/۵ نرمال در آنها ریخته و سپس محلول استاندارد را اضافه میکنیم. پس از اضافه نمودن محلول استاندارد به هر کدام از بالن ها به هر کدام از آنها ۰/۵ میلی لیتر محلول دی فنیل کاربازید اضافه مینماییم. پس از این مرحله بالن ها را با اسید سولفوریک ۰/۵ نرمال به حجم میرسانیم . محلول های بدست آمده را مطابق با روش قرائت مورد استفاده برای نمونه ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت کرده و جذب های بدست آمده را جهت رسم منحنی کالیبراسیون و معادله آن و همچنین R با برنامه EXCEL محاسبه شد.



$$y = 34.591x - 0.3644$$

$$R^2 = 0.9997$$

شکل شماره 4 - یکی از منحنی های کالیبراسیون رسم شده برای قرائت نمونه های معلوم حاوی کروم شش ظرفیتی توسط اسپکتروفوتومتر

۴- نحوه محاسبه میزان انتشار کروم شش ظرفیتی:

برای محاسبه غلظت کروم شش ظرفیتی از نمونه های گرفته شده در شرایط مختلف عملیاتی ، مقدار جذب های قرائت شده از هر نمونه در معادله رگرسیون مربوط به منحنی کالیبراسیون دستگاه قرار داده شد و غلظت خام بدست آمد. از مقادیر غلظت خام بدست آمده غلظت های بدست آمده از نمونه های شاهد فیلد و آزمایشگاه کم میگردند.



شکل شماره ۲: نمونه ای از فیلتر هایی که در در فاصله نزدیک به قوس جوشکاری قرار گرفته بودند. (به نقاط سیاه ریز روی فیلتر توجه شود)



شکل شماره ۳: نمونه ای از پدهایی که هولدر حاوی آنها در فاصله نزدیک به قوس جوشکاری قرار گرفته بودند. (به ناحیه سیاه وسط فیلتر توجه شود)