



Verfasser: ZVO AK Cr(VI)

Anwendbar für: Passivierungsschichten für Cr(VI)-freie Prozesse auf Zink- bzw. auf Zinklegierungsschichten

Nicht anwendbar für: Cr(VI)-haltige Passivierungsschichten mit $c_{\text{Cr(VI)}} > 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

Analyt: Cr(VI)

Bestimmung von Cr(VI) in Passivierungsschichten nach Auskochen mit VE-Wasser

A Prinzip der Methode

Prinzip: UV/VIS-Spektrometrie

Das Prüfblech oder ein zu untersuchendes Bauteil mit bekannter Oberfläche wird unter den genannten Bedingungen ausgekocht und der Cr(VI)-Gehalt in der Extraktionslösung nach DIN 38405 Teil 24 bestimmt.

Cr(VI) oxidiert 1,5 Diphenylcarbazid zu 1,5 Diphenylcarbazon, welches mit dem entstandenen Cr(III) einen violett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion des Farbstoffes bei 540 nm steht in linearer Beziehung zur Cr(VI)-Konzentration. Die Auswertung kann sowohl über die Kalibrationsfunktion als auch mit einer Vergleichslösung erfolgen.

B Ausführung und Berechnung

1 Reagenzien

Alle Chemikalien sollten p.A.-Qualität besitzen; die Qualität des Wassers ist entscheidend.

VE-Wasser (pH 4-7, Leitfähigkeit: $< 10 \mu\text{S}$) oder Wasser zur Analyse (z.B. Merck, Best.-Nr. 116754)

Reagenz 1: 700 ml ortho-Phosphorsäure (87 %ig, z. B. Riedel de Haën, Bestell-Nr. 30417) mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

Reagenz 2: 1 g 1,5-Diphenylcarbazid (z. B. Merck, Bestell-Nr. 1.03091.0025) in 100 ml Aceton lösen und mit einem Tropfen Eisessig ansäuern. Lagerung: braune Flasche, 4° C, ca. 2 Wochen.

Cr(VI)-Stammlösung ($c_{\text{Cr(VI)}} = 1,00 \text{ g/l}$):

2829 mg Kaliumdichromat ($M = 294,16 \text{ g/mol}$), z.B. Merck Bestell-Nr.: 1.02403.0080) in Wasser lösen und in einem 1000 ml Meßkolben aufnehmen. Lagerung: 4 -20 °C, ca. 4 Wochen.

Cr(VI)-Standardlösung I ($c_{\text{Cr(VI)}} = 0,10 \text{ mg/l}$):

1,00 ml Cr(VI)-Stammlösung in einen 100 ml Meßkolben pipettieren und mit Wasser auffüllen; davon wiederum 1,00 ml in einen 100 ml Messkolben pipettieren und mit Wasser auffüllen (Verdünnung = 1:10000). Lagerung: 4° C, ca. 1 Woche; Empfehlung: jeweils frisch ansetzen.

Cr(VI)-Standardlösung II ($c_{\text{Cr(VI)}} = 0,50 \text{ mg/l}$):

500 µl Cr(VI)-Stammlösung in einen 100 ml Meßkolben pipettieren und mit Wasser auffüllen; davon wiederum 1,00 ml in einen 10 ml Messkolben pipettieren und mit Wasser auffüllen (Verdünnung = 1:2000). Lagerung: 4° C, ca. 1 Woche; Empfehlung: jeweils frisch ansetzen.

2 Geräte

Prüfblech:

5 cm x 5 cm Eisenblech (Dicke < 1 mm) oder Prüfstück mit bekannter Oberfläche; Lagerung nach Fertigung: mindestens 72 h bei Raumtemperatur

UV/VIS Spektrometer; z. B. Lambda 2S (Fa. Perkin Elmer)

Quarzglasküvetten (Schichtdicke 1 cm, 5 cm)

Siedeperlen

Plastikpinzette

Laborwaage ($\pm 0,1 \text{ mg}$)

1000 ml, 100 ml, 50 ml, 10 ml Messkolben

100 ml Meßzylinder

1,00 ml , 500 µl Eppendorf-Pipette

400 ml Bechergläser, niedrige Form, Höhe 10,5 cm, Breite 9 cm (z. B. Merck Best.Nr. 213 Q 1125)

Uhrgläser 10 cm

Anmerkung:

Alle Glasgeräte müssen gründlich gereinigt sein (Empfehlung: mit 5 N HNO₃ auskochen und anschließend mit VE-Wasser spülen).

3 Betriebsparameter UV/VIS-Spektrometer

Methode	Cr(VI)
Wellenlänge	540 nm
Ordmode	single wave

4 Durchführung

4.1 Probenvorbereitung

In einem 400 ml Becherglas werden 130 ml Wasser unter Zugabe von ca. 30 Siedeperlen zum Sieden erhitzt und 10 min sprudelnd gekocht. Das Becherglas wird dabei mit einem Uhrglas abgedeckt.

Ein Prüfblech mit einer Kantenlänge von 5 cm x 5 cm (= 50 cm² Fläche) wird auf die Glasperlen gelegt und 10 min zugedeckt sprudelnd ausgekocht. Das Prüfblech wird mit einer Plastikpinzette entnommen und mit Wasser über dem Becherglas abgespült.

Bei Bedarf wird die Lösung solange eingeeengt, bis das Volumen 20-30 ml beträgt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird diese in einen 50 ml Meßkolben quantitativ überführt und mit jeweils 1 ml von Reagenz 1 und Reagenz 2 versetzt. Anschließend wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, gut geschüttelt und 10 min zur Farbreaktion stehengelassen. Zur Vollständigkeit der Eluation wiederholt man das Prozedere mit den Prüfblechen einmal. Es wird immer eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Bei einem Bauteil mit bekannter Oberfläche sollte das Verhältnis zwischen Oberfläche (cm²) und Volumen Auskochlösung (ml) ungefähr gleich sein. Die Reagenzienmenge für die Farbreaktion muss entsprechend angepasst werden. Die Auswertung erfolgt nach Formel 1 und Formel 2.

4.2 Standardlösungen

Als Vergleichslösungen dienen Cr(VI)-Standards mit einer Konzentration von 0,1 mg/l oder 0,5 mg/l.

4.3 Messung

Die Messung der Extinktion des Standards sollte mit einer Küvette derselben Schichtdicke erfolgen, wie die Messung der Probe. Bei geringen Konzentrationen wird die Verwendung der 5 cm Küvette empfohlen.

Ist die Cr(VI)-Konzentration > 0,5 mg/l, sollte die Standardlösung II als Vergleich verwendet werden. Bei einer Konzentration > 1,0 mg/l Cr(VI) ist die Eluation nicht mehr quantitativ.

Der Nullabgleich erfolgt mit VE-Wasser und den entsprechenden Reagenzien.

Beträgt die Extinktion der 1. Eluation < 0,03, so kann auf die Messung der 2. Eluation verzichtet werden.

5 Auswertung

Die Auswertung erfolgt mit einer Standardlösung als Vergleich

Bestimmung des Gehaltes über die Standardlösung (Formel 1):

$$\frac{\text{Extinktion}_{\text{Probe}}}{\text{Extinktion}_{\text{Vergleich}}} \cdot c_{\text{Cr(VI)Standard}} = \text{Gehalt Cr(VI)} \quad [\text{mg/l}]$$

Allgemeine Berechnungsformel (Formel 2)

$$\frac{\text{Gehalt}_{\text{Chrom(VI)}} [\text{mg/l}]^* \cdot \text{Volumen}_{\text{Extraktion}} [\text{ml}]}{\text{Fläche}_{\text{Prüfling}}} = \text{Gehalt}_{\text{Cr(VI)}} \quad [\mu\text{g/cm}^2]$$

*) aus Formel 1

Anmerkung:

Haben die Prüfstücke eine andere Fläche, so muß nicht nur Formel 2 benutzt werden, sondern auch das Extraktionsvolumen neu berechnet werden.

6 Statistik

Bestimmungsgrenze: 0,02 µg/cm² (Ext.: 0,03)

Arbeitsbereich: 0,02-1 µg/ cm²

7 Bemerkung

Bei der Cr(VI)-Bestimmung kann auch ein Schnelltest verwendet werden. Die Berechnung muss aber entsprechend angepasst werden