Krom(VI) bestemmelser i faststoff

Torgeir Rødsand, ALS Laboratory Group Norway AS

torgeir.rodsand@alsglobal.com

Right Solutions • Right Partner

www.alsglobal.com

Litt kjemi omkring Krom^{6+}

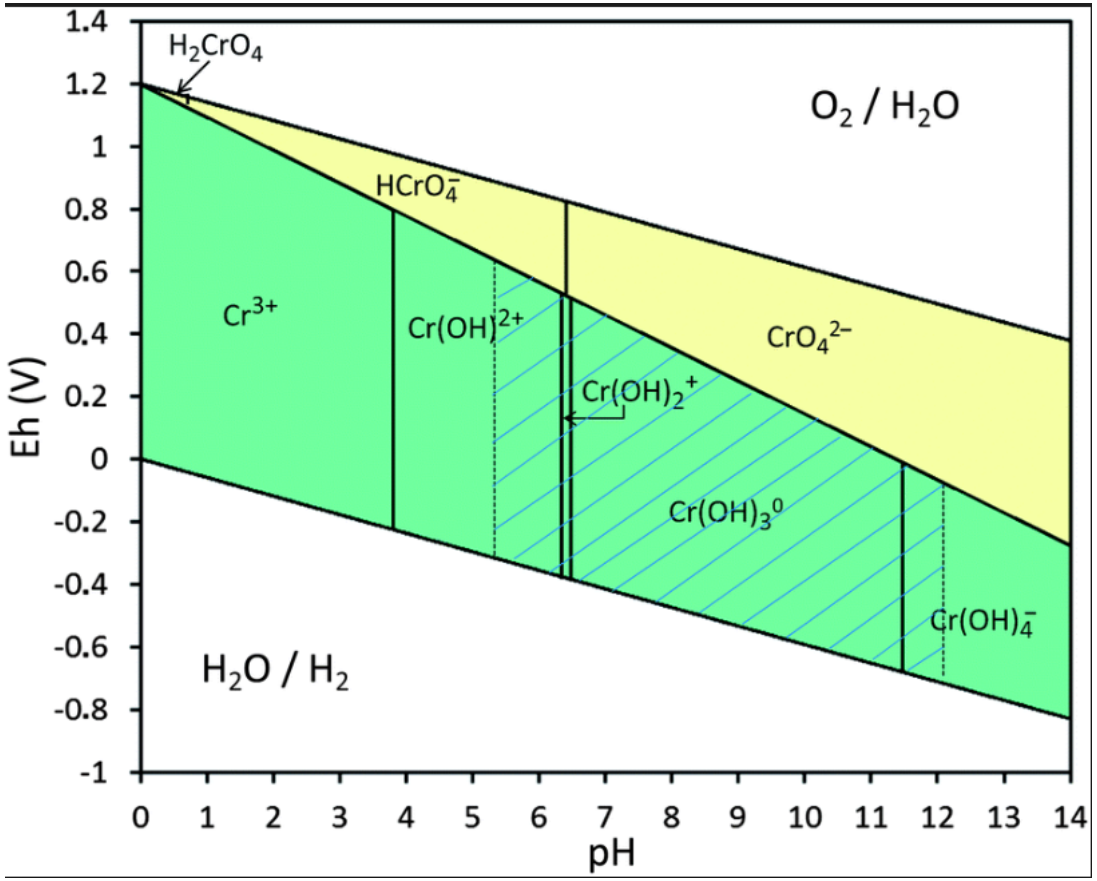
- To hovedvarianter: Cr^{3+} og Cr^{6+}
- Cr^{6+} er et sterkt oksidasjonsmiddel og derfor svært giftig
- Uforurenset jord inneholder normalt kun Cr^{3+} forbindelser. Kun Blykromat (Crocoitt) and Kaliumdikromat (Lopezitt) er naturlig skjeldne mineraler med Cr^{6+}
- Cr^{6+} kommer fra industrielle kilder bl.a. impregnerte materialer, farge- og pigment, garving, galvanisering etc.
- Trykkimpregnering: Her benyttes Cr^{6+} som CrO_4^{2-} som presses inn i treet og fikseres ved at den mobile CrO_4^{2-} reduseres til den lite mobile Cr^{3+} i fikseringsprosessen.

Stoffer som inneholder Cr^{6+}

- **Tekstilfarging:** Ammoniumdikromat, Kaliumkromat, Natriumkromat
- **Pigment i maling, blekk og plastikk:** Blykromat, Sinkkromat, Bariumkromat, Kalsium kromat, Kaliumdikromat, Natriumkromat
- **Korrosjonsinhibitorer**: Kromtrioksyd, Sinkkromat, Bariumkromat, Kalsiumkromat, Natriumkromat, Strontiumkromat;
- **Treimpregnering:** Kromtrioksyd
- **Metallbehandling og forkromming**: Kromtrioksyd, Strontiumkromat
- **Lærgarving:** Ammonium dikromat.
- **Cr6+** kan foreligge som forurensning i Portland sement fra produksjonen.
- **Kan dannets** under håndtering av kromholdige produkter under støpning, sveising og skjæreoperasjoner (for eksempel av rustfritt stål), selv om krom ikke opprinnelig var tilstede i sin seksavalente tilstand.

Litt kjemi omkring Krom^{6+} i vann

- Cr^{6+} foreligger som regel som CrO_4^{2-}
- CrO_4^{2-} stabilt ved oksiderende alkaliske forhold. Vannløselig
- Reduseres raskt til Cr^{3+} ved nøytrale til sure forhold (pH< 7)
- Cr^{3+} er mye mindre giftig og lite mobilt → Utfelling.



Prøvetaking/oppbevaring

- Må ikke prøvetas med utstyr som består av rustfritt stål
- Plast eller glasskontainere eller rilsan.
- Oppbevares kaldt og mørkt.
- Holdbarhet ved 4˚C lagring: 30 dager (iflg. EN 15192:2006).

Analyser av faststoff – kritiske steg

Viktig: Ikke tilføre krom, ikke redusere eller oksidere krom

Forbehandling

Gjøre **Cr^{6+}** til-gjengelig for ekstraksjon

- Uttak
- Knusing
- Maling
- Mortring

→

Ekstraksjon

Alkalisk eks-traksjon for kun å ta ut Cr^{6+}. Cr^{3+} felles ut → ikke tilgjengelig

- Teknikker
  - Tid
  - Risting
  - Ultralyd
  - Temp
  - Trykk

→

Evt. opprensing og fortynning

Fjerne evt. Interferenser

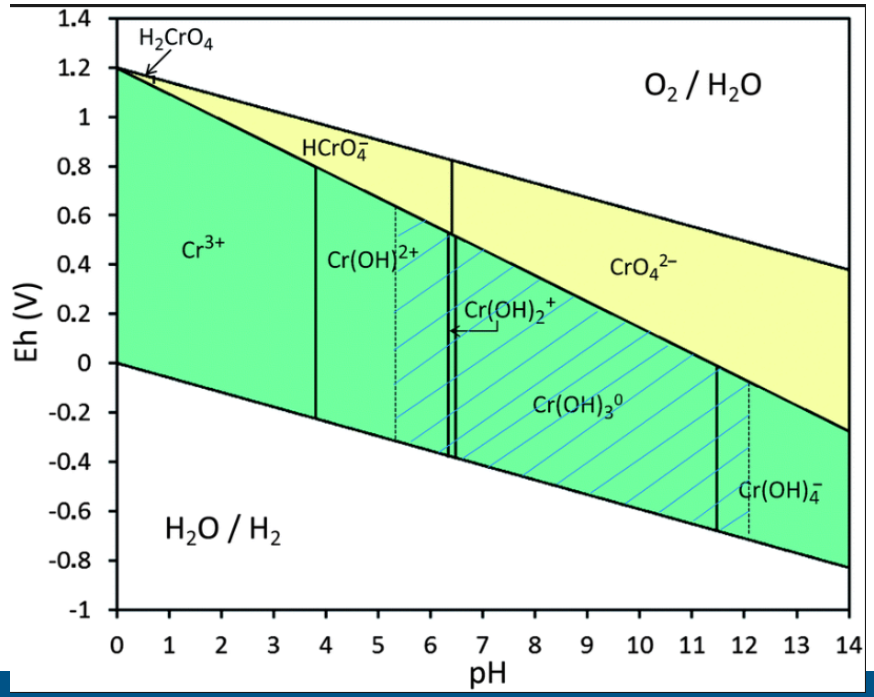
→

Deteksjon

Enten måle direkte på Cr^{6+} eller Cr-tot.

→

Resultat



Metoder vi kjenner til.

Lab	Lab 1	Lab 2	Lab 3
Metoderef.	ISO EN 15192, EPA 3060A	MST REFLAB 2000	ISO 15192:2010 EPA 3060A Dec 1996
Forbehandling:	Knuses , uttak av representativ prøve	Knuses , uttak av representativ prøve	Males/mortres (Våte prøver tørkes på 50 °C først)
Prøvemengde (g)	2.5	5 g	1.25 g
Ekstraksjonsvol (ml)	50 ml	100 ml	25 ml + 0,25
Ekstraksjonsmiddel	Alkalisk løsning med MgCl2	0,1 mol/L KH2PO4 justert til pH 11.4 med 3M KOH etter at prøven er tilsatt.	0.28M Na2CO3 (p.a.) + 0.5M NaOH (p.a.) m pH ≥ 11.5. Buffertilsats 0.5M K2HPO4/KH2PO4. MgCl2
Ekstraksjonsmåte	Risting i vannbad 92.5 °C	Risting i romtemp.	Periodevis omrøring i varme-bad/varmeblokk 90 - 95°C
Ekstraksjonstid	Min. 60 min	17 timer	60 min.
Håndtering etter ekstraksjon	Avkjøling, dekantering, filtrering på 0.45 µm filter rett før injeksjon	Sentrifugering på min 400 rpm i 15 min. deretter filtrering på 0.45 µm filter	Omblanding under avkjøling. Dekantering, filtrering 0,45 µm
Konservering av ekstrakt?	Nei	Salpetersyre til pH < 2	Salpetersyre til pH < 2
Deteksjon	Ionekromatograf med direktemåling av Cr6+	ICP- MS eller AES som gir Cr-total i løsningen	ICP-SFMS som gir Cr-total i løsningen

Kjente standarder – Hva sier de?

	For-behandling	Ekstraksjons-middel	Ekstraksjons-måte	Håndtering etter ekstraksjon	Påvisning
NS EN 15192	Knusing/maling ned til < 250 µm ISO 11464 ISO 15002	0.28M Na2CO3 (p.a.) + 0.5M NaOH (p.a.) m pH ≥ 11.5. Buffertilsats 0.5M K2HPO4/KH2PO4. MgCl2	92.5 ± 2.5 °C i 60 min med kontinuerlig omrøring	Sentrifugeres eller dekanteres. Filtrering 0.45 µm.	Ione-kromatograf. Annex gir flere mulige: ICP, AAS
EPA 3060A	Ikke angitt	0.28M NaCO/ 0.5M NaOH	Rør om i 5 min. Varm 90-95 °C i 60 min	Filtrering 0.45 µm. pH justering til 7.5 ± 0.5	Flere mulige angitt: IC, ICP, Fotometer, HPLC
MST REFLAB 2000	Ikke angitt for betong. Jord: Store stener, gress og bygnings-materialer unngås	0.1 mol/L KH2PO4 justert til pH 11.4 m 3M KOH	Rystes slik at partiklene tydelig kommer opp i væskefase i 17 timer.	Sentrifugering Filtrering 0.45 µm. pH konservering HNO3 til pH<2	Ikke angitt metode. Flere mulige

Erfaringer hittil

- Selv den best beskrevne metoden kan ha tolkninger.
- Mulig med lokale tilnærminger på forbehandling, ekstraksjon og deteksjon
- Hva skal man måle på? Viktig å spesifisere.
  - «Vannløslig» → Biotilgjengelig, spredning
  - «Totalinnhold» → Tilgjengelig i geologisk perspektiv eller ved «spesielle hendelser»