

Forprojekt vedrørende Cr(VI)-måling og – udledning i Danmark

Lars K. Gram, Allan Astrup Jensen

FORCE Technology, Energi & Miljø

1. Indledning

De emissionsmålinger der foretages i Danmark for Cr(VI) foretages entes som totalchrom målinger efter metodeblad MEL-08a eller ved alm. isokinetisk prøvetagning efter MEL-02 og efterfølgende analyse af filteret efter f. eks EPA method 3060: (<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3060a.pdf>) eller ISO/FDIS 16740.

Da chrom(VI) er meget reaktivt (stærk oxidationsmiddel) er der stor sandsynlighed for at opsamlet Cr(VI) omdannes til andre Chrom-forbindelser under prøvetagningen eller under opbevaring og transport af filteret. Cr(VI) bliver først "stabiliseret" når det bliver "kemisk behandlet" i laboratoriet (ekstraktion med base) . Det er naturligvis muligt at stabilisere Cr(VI) kemisk umiddelbart efter prøvetagning, men det kræver håndtering af kemikalier i felten og risiko for kontaminering. Metoden vil alligevel ikke sikre mod den omdannelse der kan ske på filteret, hvorpå der opsamles Cr(VI) løbende samtidig med at der hele tiden passerer gas gennemfilteret. Gassen, fugtigheden, organisk materiale, temperaturen og opsamlede partikler kan fungere som katalysator for omdannelsen. Cr(VI) målinger foretages efter denne metode på svejserøg i arbejdsmiljøet, hvor luften er tør, kold og uden væsentligt indhold af organisk materiale. Disse målinger vurderes i branchen som rimeligt pålidelige i deres fordeling mellem Cr(VI) og Cr(III).

Det er med andre ord relativt sandsynligt at samtlige målinger for Cr(VI) der gennemføres i Danmark er underestimerede (da matricen ved emissionsmålinger ofte er kompliceret (fugtig, varm, og med stort indhold af interfererende stoffer)). Til gengæld er der så også målinger hvor man vælger at overestimere ved at måle totalchrom (og betragter det hele som en worst-case situation). Sidstnævnte metode vil dog (pga. den 10 gange lavere B-værdi) af og til give nogen uafklarede situationer, hvor den målte værdi overstiger emissionsgrænsen for Cr(VI) men ikke for andre Chrom forbindelser.

2. Vurdering af omfanget af Chrom (VI) udledninger i Danmark

I projektet er en række udvalgte amter og kommuner blevet spurgt om omfanget af vilkår vedr. Cr(VI) i deres område. Amter og kommuner er udvalgt efter FORCE Technology's og Eurofins umiddelbare erfaringer for hvor der ligger virksomheder med potentielle Cr(VI) udledninger. Resultatet af undersøgelsen er således formentlig ikke et udtryk for en middelværdi, men at summen snarere repræsenterer omkring halvdelen af Cr(VI) vilkår i landet. Dette er et kvalificeret gæt, da der er mange kommuner der ikke er blevet spurgt og under halvdelen af amterne er blevet spurgt.

Tre akkrediterede laboratorier er blevet spurgt om deres måleomfang i 2002 og 2003 (TI, Eurofins Danmark A/S og FORCE Technology (i vilkårlig rækkefølge)). De 3 laboratorier repræsenterer sandsynligvis omkring 80 – 90 % af de potentielle Chrom (VI) målinger i Danmark (også et kvalificeret gæt).

2.1 Omfang af vilkår for chrom (VI) i Danmark

Myndighed	Antal virksomheder	Antal afkast (i alt)	Bemærkninger
Århus amt	0	0	Alene krav om totalchrom
Fyns amt	3	4	Ikke krav om måling, men krav om anvendelse af dansk stålslagge. Hvis udenlandsk stålslagge kan det medføre krav om måling af Cr(VI)
Nordjyllands amt	5	10	
Vejle amt	0	0	Ingen bemærkning om chrom (VI)
Københavns amt	0	0	Ingen bemærkninger til chrom (VI)
Ålborg kommune	10	10	Svejsning og slibning i rustfrit stål. I dag vil vilkår blive givet i henhold til svejserøgs-vejledningen og LV: slibestøv, rustfrit stål.
Kolding kommune	0	0	
Århus kommune	4	10	Kræves kun målinger hvis det skønnes nødvendigt
Herning kommune	3	6	Galvano virksomheder (en virksomhed lukker formentlig)
Københavns kommune	0	0	
Roskilde kommune	1	3	Kun målinger på forlangende
Odense kommune	0	0	
Glostrup kommune	2	2	
I alt	30	45	+ hvad der måtte være i de ikke adspurgte tilsynsmyndigheder

2.2 Omfang af gennemførte præstationskontroller i Danmark i 2002 og 2003

Laboratorium	2002	2003	Bemærkninger
a	0	0	
b	8	5	Alle målt som totalchrom
c	6	5	Hertil kommer et antal målinger udført som totalchrom
I alt	6	5	+ et ukendt antal målinger udført som totalchrom

2.3 Chrom i luften (afsnit 2.3 er skrevet af Allan Astrup Jensen)

2.3.1 Kemi

Chrom forekommer som frit metal og i forbindelser. De vigtigste forbindelser er det grønne trivalente dichromtrioxid (Cr_2O_3 ; chrom(III)oxid) og de røde-gule-orange hexavalente chromater, dichromater og chrom(VI)oxid (CrO_3). Dichromtrioxid er et inert stof, der er uopløseligt i vand og syrer. Chrom(VI)oxid, natrium- og kaliumchromater og -dichromater samt ammoniumdichromat er opløselige i vand, mens de øvrige metalchromater fx bly- og zinkchromat er tungtopløselige i vand, men opløselige i syrer. Chrom(VI)-forbindelserne er mere reaktive og virker som oxidationsmidler. De virker ætsende på hud og slimhinder og anses for at være kræftfremkaldende. I USA er det vurderet at 35% af den chrom, der udsendes fra antropogene kilder, er i form af chrom(VI).

2.3.2 Anvendelser

Metallisk chrom benyttes i Danmark i legeringer bl.a. rustfrit stål i en årlig mængde af 25.000 tons chrom. Chrom(VI)oxid og opløselige chromater anvendes til overfladebehandling af jern og andre metaller (forchromning, chromatering) i et omfang på omkring 38 tons årligt i Danmark. Opløselige chrom(III)forbindelser benyttes til garvning af læder i Danmark i et omfang på 27 tons chrom per år. De uopløselige chromforbindelser benyttes i pigmenter til malinger og plast i Danmark skønmæssigt i et omfang på op til 100 tons chrom per år.

2.3.3 Kilder til luftforurening

Chrom(III) er et livsnødvendigt sporelement, der især medvirker ved kulhydratstofskiftet. Der findes spor af chrom alle vegne og specielt i vigtige råvarer som kul og cement. Dette betyder, at den vigtigste luftemission af chrom i Danmark er fra kulkraftværker, svarende til 3,5 tons årligt med røggasserne og ca. 140 tons med flyveasken. Chrom vil her hovedsageligt forekomme som dichromtrioxid. I dansk-produceret cement omsættes der årligt 67 tons chrom, hvoraf ca. 5% forekommer som chrom(VI). Der foreligger ikke oplysninger om, hvor meget chrom, der emitteres til luften fra cementovne. Fra forbrænding af husholdningsaffald og andet affald emitteres årligt mellem 0,3 og 1,5 tons chrom til luften, og den danske sekundære metalindustri emitterer 0,1-0,2 tons. Da der i metalaffaldet kan være chromatmalede genstande, må en del chrom i emissionsluften formodes at forekomme som chrom(VI). Chromater benyttes i nogle tilfælde som korrosionshæmmer i kølevandssystemer, hvorfra de kan spredes med aerosoler.

De vigtigste kilder til luftforurening med chrom i udlandet er industrier, der bearbejder chrommalm og fortrinsvis emitterer dichromtrioxid, samt chromatproducerende og -forarbejdende virksomheder, som emitterer chrom(VI). Disse virksomhedstyper findes imidlertid ikke i Danmark. Derimod må der forventes emission af chromholdigt støv ved afslibning af gammel maling fra bilkarosserier og lignende. I forchromningsanstalter og lignende er der målt høje chromkoncentrationer i arbejdsluften med chrom(VI) andel på omkring 50%, så luftemissioner til omgivelserne forekommer formentlig også, men dette er ikke medtaget i massestrømsanalysen.

2.3.4 Forekomst i udeluften

Chrom i luften er associeret til partikler. Chromkoncentrationen i luften i afsides områder angives normalt til 0,005-2,6 ng Cr/m³. Ældre målinger ved Sydpolen angiver koncentrationer mellem 0,0025 og 0,01 ng Cr/m³. Over Atlanterhavet er der målt koncentrationer på 0,007-1.1 ng Cr/m³. I Norge 0,7 ng Cr/m³. Opholdstiden for uspecificeret chrom i luften er <10 dage. Chrom(VI)forbindelser er reaktive og vil i luften reduceres til chrom(III)forbindelser med en halveringstid på 16 timer til 5 dage.

I USA for 20 år siden var chromkoncentrationen i luften i landområder <10 ng Cr/m³, mens den i byområder var 10-30 ng/m³; det højeste niveau målt var 525 ng Cr/m³ – dog 5500 ng Cr/m³ udenfor en chromatfabrik i Texas. Årsmiddelværdien i denne by var 400 ng Cr/m³. I en nyere undersøgelse var luftkoncentrationen i et industriområde 4-130 ng Cr/m³, heraf var 0,2-11 ng Cr/m³ chrom(VI). I et andet industriområde i New Jersey var luftkoncentrationen 37 ng Cr/m³, heraf 9,9 ng Cr/m³ som chrom(VI). Baggrundskoncentrationerne i dette område var gennemsnitlig 4,5 ng Cr/m³ hvoraf 1,2 ng Cr/m³ var Chrom(VI). En anden nyere undersøgelse af luften i et boligområde i Canada rapporterede uspecificerede koncentrationer på 0,1-1,6 ng Cr/m³.

2.3.5 Referencer

1. Hoffmann et al. Massestrømsanalyse af chrom og chromforbindelser. Miljøprojekt 738 2002
2. Toxicological profile for chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2000.
3. IARC Monographs on the Evaluation of carcinogenic Risks to Humans Vol. 49: Chromium, nickel and welding. Lyon, 1990.

3. Kort beskrivelse af nødvendigt udstyr og principper til at følge USEPA 0061 til Cr(VI) prøvetagning

Følgende beskrivelse illustrerer at der er tale om en yderst vanskelig metode, som kræver uddannelse, erfaring og god tid for at kunne gennemføre korrekt. FORCE Technology (prøvetagning og prøveforberedelse) har i samarbejde med Eurofins Danmark A/S (analyse) gennemført en række prøvninger for Cr(VI) efter metoden med pålidelige resultater. Prøvetagningsudstyret var udlånt af et Australsk firma.

3.1 Prøvetagning

Cr(VI) emissioner opsamles isokinetisk gennem vaskeflasker i 0,1 M Kaliumhydroxid. For at forhindre omdannelse af Cr(VI) mellem dysen og impingerne recirkuleres reagenset kontinuerligt til dysen.

Alt måleudstyr der er i kontakt med gassen skal være udformet i teflon, dvs. dyse, sonde, fittings og impingere.

Der benyttes en peristaltisk pumpe til at recirkulere væsken. Slangen i den peristaltiske pumpe kan være af andet materiale end teflon (fx. tygon® tubing).

Der anvendes i alt 5 impingere, hvoraf 4 skal være i teflon, herunder slangeforbindelser mellem impingerne:

1. impinger skal have et væske udtag i bunden og gasindgangen skal være udformet som et T-stykke, hvor væske kan tilføres til gasstrømmen ovenfra. Dette T-stykke burde i henhold til standarden være placeret umiddelbart efter dysen, men i praksis kan den placeres umiddelbart før 1. impinger. 1. impinger fyldes med 140 ml væske.
2. 2., 3 og 4. impinger er uden væskeudtag og 2. og 3. impinger fyldes med ca. 80 ml væske.
3. 4. impinger er tom (dråbefang).
4. 5. impinger kan være i hvilket som helst materiale og fungerer som tørreenhed og fyldes med silicagel.

Impingerne placeres i isbad eller tilsvarende kølemulighed. Det er væsentligt at den recirkulerede væske passerer isbadet, for at forhindre fordampning af væske ved kontakt med den varme gas. Standarden er valideret med teflonudstyr op til 150°C. Andet materiale (fx glas) kan formentlig benyttes men er ikke beskrevet i standarden.

Efter sidste impinger monteres et normalt system til isokinetisk prøveudtag som vi kender det fra en almindelig støvmåling. Det skal dog bemærkes at isokinetisk udtag er meget vigtigt og at afvigelser fra isokinetik ikke kan accepteres (samme acceptkrav som ved støvmåling i metodeblad MEL-02). Det er hensigtsmæssigt at have pitotrør og termoføler monteret sammen med sonde/dyse i kanalen, så der løbende kan reguleres til isokinetik. Automatisk regulering kan anbefales, men er ikke et krav i standarden.

Impinger-systemet af teflon er svært at lave tæt og det er ekstremt vigtigt at gennemføre korrekt læktest inden måling.

Inden testen kan gennemføres skal udstyret rengøres omhyggeligt:

Al udstyr der kommer i kontakt med gas eller væske skal rengøres herunder udstyr til efterbehandling og opsamling af prøve efter test.:

- vaskes i varmt vandhanevand
- Vaskes i varmt sæbevand
- Skylls 3 gange med vandhanevand
- skylles 3 gange med demineraliseret vand
- anbringes 4 timer i 10%(v/v) saltpetersyre
- skylles 3 gange i demineraliseret vand
- udstyret lufttørres og forsegles i poser eller med parafilm.

Nu kan 1 prøve gennemføres efter principperne i MEL-02.

Efter endt prøvetagning gennemføres følgende procedure, som ikke kan springes over:

- pH checkes i 1. impinger. hvis pH er lavere end 8,5 skal prøves kasseres og gentages med en stærkere KOH opløsning (se afsnit om væsker) og evt. kortere prøvetagningstid.
- For at fjerne evt. SO₂ i væskerne som kan omdanne Cr(VI) til Cr(III) gennemføres en gennemblæsning af systemet med N₂. Gennemblæsningen skal være ved 10 l/min og vare mindst 30 minutter.
- Under N₂ skylningen demonteres sonden, køles og tørres af på ydersiden i området omkring dysen. Der sættes en ren prop i dysen
- Følgende punkter bør gennemføres i et rent område med arbejdsbord væk fra kontamineringskilder etc.
 - Der gennemføres en omhyggelig overførsel af væskeprøve til egnede beholdere, herunder vejning af væskemængde og silicagel til evt. vandbestemmelse og skylning (4 gange) af udstyr.
 - Der udtages blindprøver af væsken og en blindprøve af demineraliseret vand. Prøven skal filtreres umiddelbart efter at prøven er opsamlet:
 - Hele prøven filtreres gennem et 0,45µm acetat filter, prøvebeholderen skylles 3 gange med demineraliseret vand som også filtreres på samme måde. Filtreringssystemet renses 3 gange med demineraliseret vand og filtreres ned i prøven. Til sidst renses filtreringssystemet i HNO₃ og vand, og skyllevæsken kasseres.
 - Ønskes totalchrom bestemmelse kan proceduren suppleres med diverse skylninger med HNO₃, som analyseres for totalchrom ved fx. ICP (husk blindprøve).

Nu kan prøve 2 gennemføres.

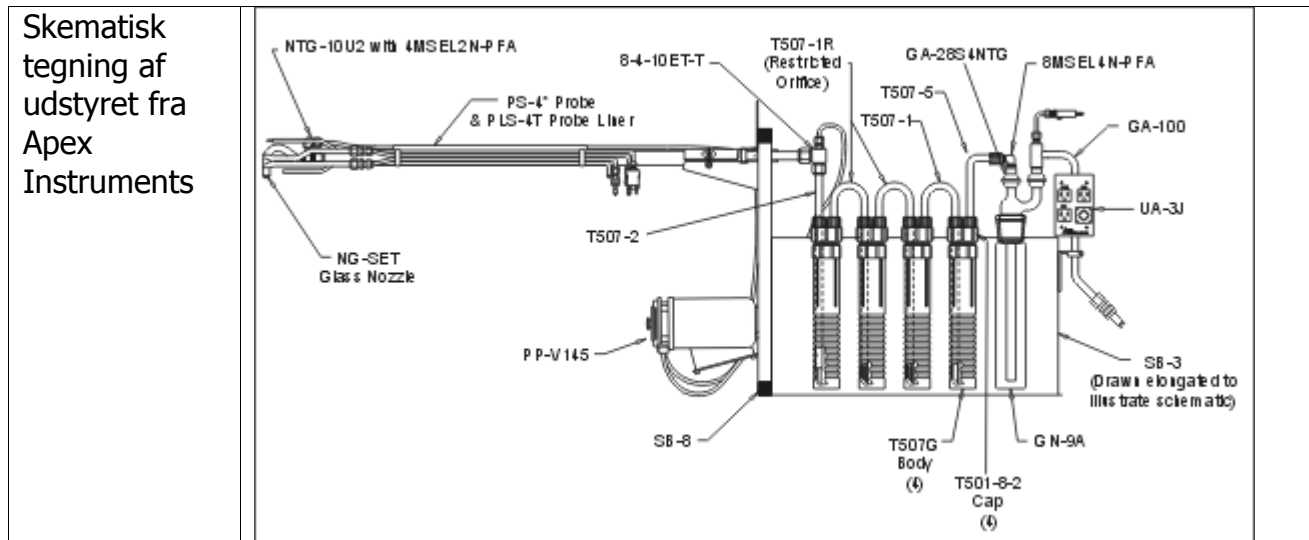
I praksis tager det mindst 1,5 time at gennemføre prøveskift og længere tid hvis totalchrom bestemmelse ønskes.

Kemikalier til prøvetagning og skylleprocedurer i felten:

- Demineraliseret vand, som kontrolleres for Cr(VI) inden igangsætning
- 0,1 M KOH i demineraliseret vand. Kontroller at KOH er uden spor af chrom inden igangsætning
- 0,5 M KOH i demineraliseret vand (til prøvetagning i sure gasser)
- 0,1 M HNO₃ i demineraliseret vand.

Billeder af prøvetagning med amerikansk udstyr som følger USEPA Method 0061 for Cr(VI):

Tekst	Billede
<p>Impinger system</p>	<p>T-stykke med recirkulation af væske fra peristaltisk pumpe</p> <p>Impingere</p> <p>Isbad</p>
<p>Prøvetagning</p>	<p>Sonde med indbygget pitotrør og termoføler</p> <p>Isbad</p> <p>Peristaltisk pumpe til væskecirkulation</p> <p>Slanger til pumpesystem og automatisk isokinetisk udsugning</p>



3.1.1 Alternative materialer til prøvetagning

Da der til drikkevandsanalyser blot anbefales syreskyllet glas til transport og opbevaring af prøver, burde syreskyllet glas (eller borosilicatglas, som de fleste emissionslaboratorier anvender) kunne bruges til prøvetagning. Det vil billiggøre en evt. ombygning af eksisterende udstyr.

3.2 Analyse

Prøverne analyseres for Cr(VI) med en ionchromatograf udstyret med en anionkolvonne, en "post-column reaktor" (til tilsætning af reagens efter kolonne) og en detektor som måler lysabsorbtion i den synlige område ($\lambda/540$ nm). Kolonnen adskiller Cr(VI) som chromat (CrO_4^{2-}) fra andre anioner og tilsætning af et farvereagens som er meget specifik for chromat sikrer yderligere mod interferens fra andre opsamlede stoffer i prøven (udover at metodens detektionsgrænse sænkes væsentlig).

Prøverne analyseres for Cr(VI) med en ionchromatograf eller et HPLC-udstyr udstyret med en anionchromatografikolvonne, en "postcolumn reaktor" og en detektor, som måler lysabsorbtion i den synlige område ($\lambda/380$ og 540 nm).

Kolonnen adskiller Cr(VI) som chromat (CrO_4^{2-}) fra andre anioner og efterfølgende tilsætning ("postcolumn") af et farvereagens som er meget specifik for chromat sikrer yderligere mod interferens fra andre opsamlede stoffer i prøven (udover at metodens detektionsgrænse sænkes væsentlig).

En "postcolumn reaktor" kan i princippet blot være et "T-stykke" i slangen mellem kolonne og detektor i selve kolonneovnen. Her tilsættes reagent med en HPLC-pumpe eller fra en beholder under tryk. Følsomheden kan øges ved anvendelse af "reaction coils" eller evt. andet special "postcolumn" udstyr, som blander og opvarmer.

For at opnå den høje følsomhed der er behov for, skal analysen optimeres m.h.t. injektionsmængde, flow eluent kontra flow reagens, temperatur, reaktionstid osv.

4. Udgifter til udstyr

4.1 Udstyr til prøvetagning

Et komplet amerikansk prøvetagnings udstyr inklusiv pumpeenhed, gasmåler og regulering til isokinetik koster i omegnen af 75.000 DKK

Et komplet sæt der kun omfatter teflondele, peristaltisk pumpe, filtreringsenhed, dyser mv. koster ca. 24.000 DKK

Sidstnævnte vil kunne bygges ind i danske laboratoriers eksisterende udstyr på en uges arbejde af en instrument tekniker svarende til ca. 20.000 DKK:

Det skal nævnes at det er ret krævende at opbygge et sådan udstyr og lære at bruge det. Denne indsats skal stå mål med mængden af potentielle opgaver i Danmark. Hertil kommer udgifter til evt. akkreditering.

4.2 Udstyr til analyse

Der er formentlig kun et laboratorium i Danmark der har udstyr til at gennemføre analysen i henhold til USEPA method 7199 (Eurofins Danmark A/S). Et sådan udstyr koster ca. dkr. 300.000-400.000, men de fleste laboratorier vil kunne supplere eksisterende udstyr med bla. postcolumn reactor for ca. dkr. 5-20.000. Analysen vurderes at kunne køres ind på ca. en uges arbejde hertil kommer 1-2 ugers arbejde hvis der ønskes akkreditering.

5. Konklusion og anbefalinger

Det er muligt at problemerne med at måle Cr(VI) korrekt er medvirkende årsag de relativt få vilkår og gennemførte målinger. Grundlæggende er det problematisk at have en grænseværdi for et (særlig giftigt) stof, som vi ved ikke kan måles korrekt i Danmark og, hvor emissionen sandsynligvis underestimeres når det forsøges.

Der foreligger 3 valgmuligheder:

- 1) at indføre USEPA 0061 som anbefalet metode (med eller uden metodeblad)
- 2) at forlange at der måles totalchrom efter MEL-08a kombineret med en dokumenteret viden om Cr(VI) andelen (som sættes til 100 % hvis viden er begrænset eller udokumenteret)
- 3) At anbefale MEL-02 måling (totalstøv) og efterfølgende analyse for Cr(VI) / Cr(III) vel vidende at Cr(VI) emissionen underestimeres

Ad 1) Omsætningen er så lille at det ikke er givet at nogen danske laboratorier vil investere i udstyret. Skulle det ske må der forventes at prisen på en Cr(VI) måling bliver meget høj. Det er dog Miljøstyrelsen irrelevant om nogen kan og vil måle denne parameter. Hvis metoden anbefales ender den i godkendelser og bliver dermed et krav. Området og behovet vurderes for lille til at kunne forsvare udarbejdelsen af et metodeblad.

Ad 2) Er nok den mest pragmatiske løsning, som dog formentlig vil bringe et antal virksomheder i forlegenhed, da de ikke kan dokumentere en relevant Cr(VI) andel og heller ikke overholde grænseværdien med 100 % i andel. Metoden bør beskrives hvis den anbefales (fx. hvordan vurderes Cr(VI) andelen ?, og hvad er god og relevant dokumentation ?)

Ad 3) Kan ikke anbefales da risikoen for at godkende alt for store Cr(VI) emissioner er til stede. (Er dog status quo for mange virksomheder).

6. Referencer

USEPA Method 0061 (prøvetagning) <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/0061.pdf>

USEPA Method 7199 (analyse)

<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/7199.pdf>