

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

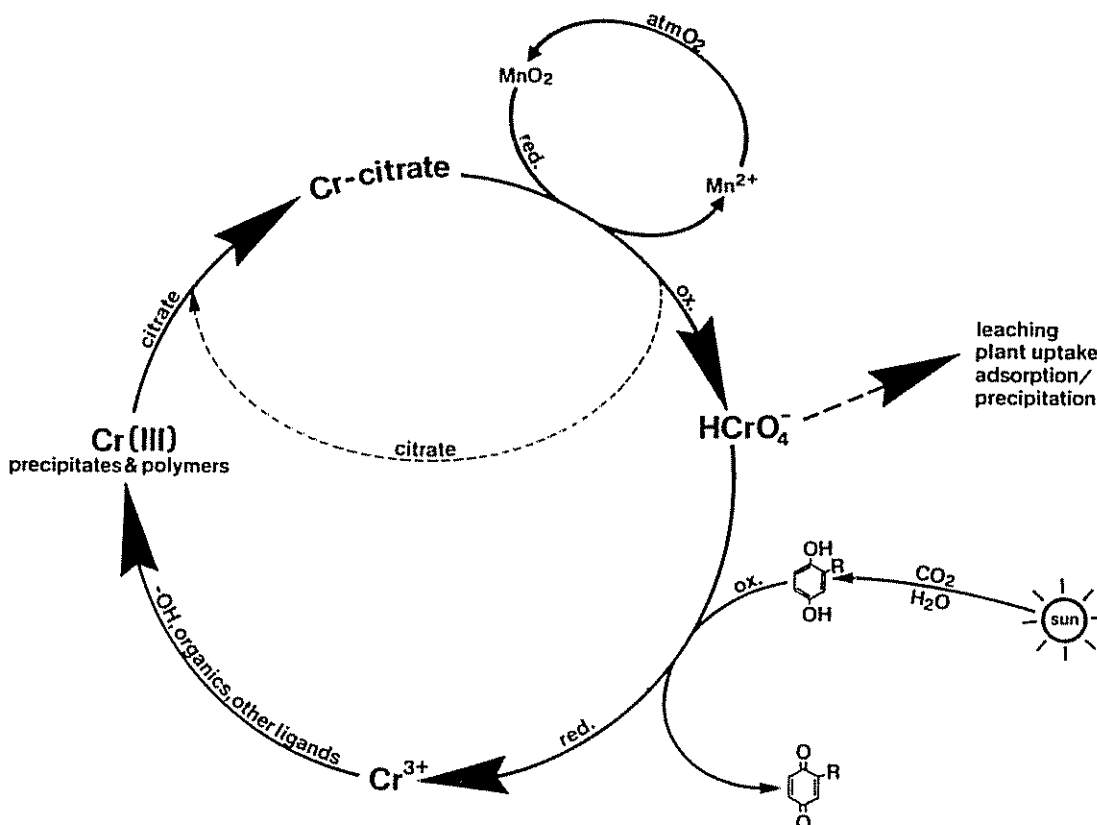
Chromspeciering i relation til jordanalyser

Februar 1997

Sagsbehandler: Lis Rasmussen

VKI sag: nr. 400600

Dato: 23. Februar 1997/LRA



The chromium cycle in soils and water.

1. Indledning

I branchevejledning for forurenede træimpregneringsgrunde samt garverigrunde (Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4 og 5 1992) er der fastlagt jordkvalitetskriterier for chrom (VI) på 20 mg/kg samt for total chrom på 100 mg/kg. Der findes ingen standardmetode eller nogen gennemprøvet metode til bestemmelse af chrom(VI) i jord.

Da chrom(VI) er væsentlig mere mobil i det eksterne miljø end chrom(III), og da ligevægten mellem de to oxidationsformer af chrom let forskydes, må en udvaskningsprocedure kombineret med måling anses for at være den mest korrekte metodik til bestemmelse af chrom(VI) i jord. Det er ønskeligt at udvikle en ekstraktionsprocedure, som giver en god speciering, som er hurtig, simpel, pålidelig og følsom. Det er ønskeligt, at kunne bestemme chrom(VI)-indholdet ved at måle total chrom direkte i ekstraktet.

2. Jord

Jord består af mange komponenter. De faste hovedkomponenter er ler, organisk stof, hydroxy jernoxider, hydroxy aluminiumoxider og hydroxy manganoxider. Indholdet af ler kan variere ganske meget både med hensyn til mængde og type. Lerindholdet kan udgøre 4 - 61 % af jorden. Det organiske stof er hovedsaglig humussyre og fulvussyre. Jernoxider kan udgøre 0,6 - 23 % af jorden. En helt anden væsentlig hovedkomponent af jorden udgøres af vand, som er tilstede i forskellige bindingsformer. Jordens naturlige pH kan variere en del. Hvis jordens pH er højt, så er pH over 8,5.

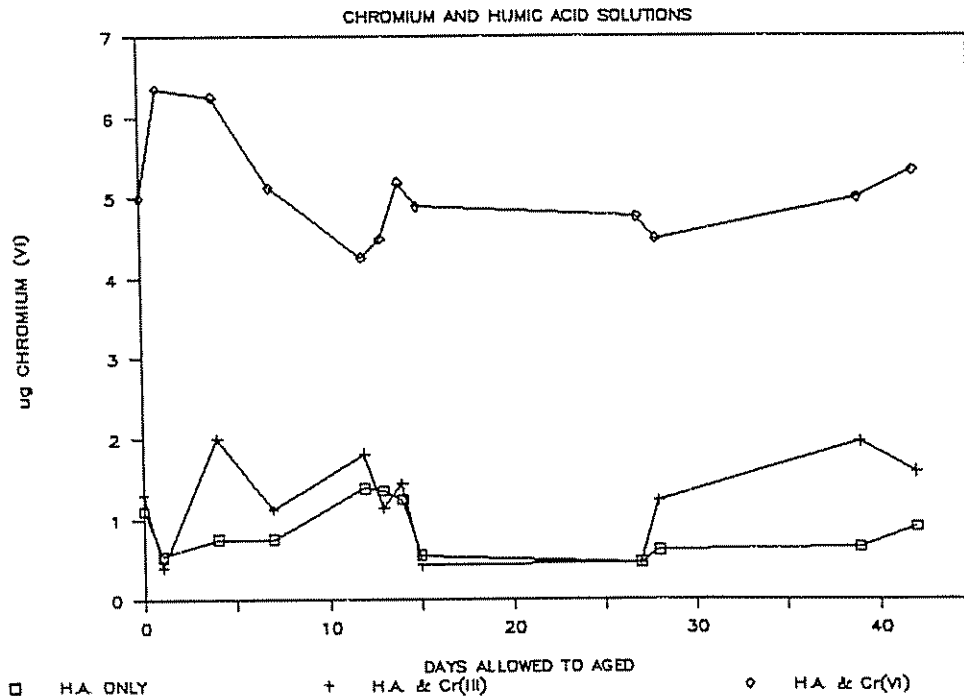
Jordegenskaber dækker hovedsagligt over tekstur, ler, overfladeareal og Fe-oxid-indhold. Sporelementer på kationisk form (f.eks. Cu, Pb, Be, Zn, Cd, Ni, Hg): Jordens kapacitet er bedst korreleret med overfladeareal (mængden af ler). Hvorimod det for sporelementer på anionisk form (Se, V, As, Cr(VI)) gælder: Jordens kapacitet er bedst korreleret med de frie Fe-oxider i jorden. /Adriano/.

Det meste af Cr^{3+} er til stede i mineralet chromit (FeCr_2O_4) eller i andre spinelle strukturer, hvor chrom substituerer for Fe og Al. Cr^{3+} minder meget om Fe^{3+} og Al^{3+} i ionstørrelse og i geokemiske egenskaber. /Kabata-Pendias & Pendias/

Chromit er resistent over for vejrliget og er derfor hovedkilden af det naturligt forekommende Cr i jordmateriale. Under progressive oxidationsforhold kan Cr omdannes til chromationen CrO_4^{2-} , som er ret mobil og som også let sorberes af ler og hydroxider. /Kabata-Pendias & Pendias/.

Chromindholdet i naturlige faste matrixer varierer meget afhængig af jordtypen. Granit, carbonat- og sandet sediment repræsenterer de laveste indhold af chrom, hvorimod lerskifer, suspenderet stof fra floder og muldjord typisk har de højeste indhold. De højeste chromindhold viser tendens til at være associeret med de mest finkornede jorde og sedimenter. /Richard & Bourg/

Stabiliteten over en længere periode af Cr(VI) i vandig opløsning med og uden tilstedeværelse af humussyre er blevet undersøgt, og resultatet er vist i figur 1 /Dommez & Kallenberger/.



Figur 1. Holdbarhedsforsøg for Cr(VI), 5 mg/l, i opløsning med og uden humussyre, 500 mg/l. Analyse er udført ved FAAS med lattergasflamme.

3. Chroms kemi i jorden

3.1 Generelt om chrom

Chrom er i ernæringsammenhænge et essentielt tungmetal for mennesker, men kan give anledning til allergiske reaktioner i højere koncentrationer. Hexavalent chrom er endvidere klassificeret som kræftfremkaldende. Det typiske indtag er mindre end 0,2 mg pr. dag for en voksen person /Alloway/.

Chroms spredning i miljøet skyldes først og fremmest afbrænding af fossile brændstoffer samt industriel anvendelse. Chrom anvendes i rustfrit stål, andre legeringer og pigmenter samt ved galvanisering, garvning og træbeskyttelse.

Videnniveauet for chrom vurderes til at være relativt højt også med hensyn til opførsel i det terrestiske miljø. I tabel 1 er sammenstillet chromkoncentrationsniveauer med relation til jord og grundvand.

Tabel 1: Chromkoncentrationer i det terrestiske miljø
/Kjeldsen & Christensen/.

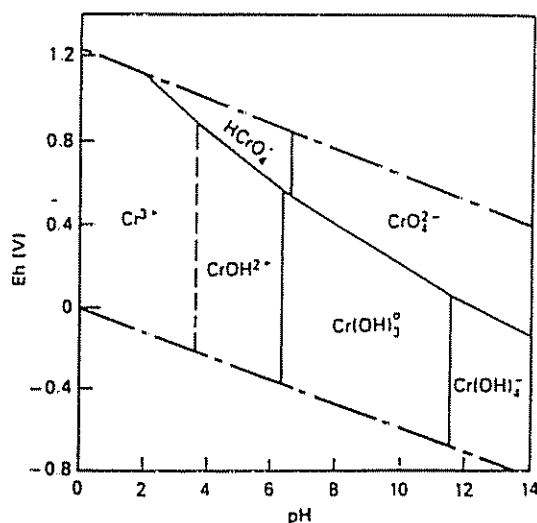
Fase, prøve	Cr-niveau	Typisk Cr-værdi
Fast fase	mg/kg Cr	mg/kg Cr
Uforurenet jord og sediment	1- 100	15
Spildevandsslam	25-1300	100
Cr-forurenet jord	25-3400	300
Væskefase	µg/l Cr	µg/l Cr
Grundvand	0,1- 5	0,4
Jordvæske	0,1- 10	0,5
Slagge/affaldsperkolat	1 -1500	10

Af tabellen ses, at der er store koncentrationsforskelle for chrom afhængig det undersøgte prøvemateriale og dets oprindelse.

Chrom optræder i flere kemiske former (specier) i det terrestiske miljø, hvor det indgår i redox-, udfældnings-, sorptions- og komplekseringsprocesser.

3.2 Redox og pH

Chrom findes i flere oxidationstrin, men de mest stabile og almindeligt forekommende oxidationstrin er III og VI. De kemiske specier Cr(III) og Cr(VI) har meget forskellige kemiske egenskaber, og dermed også forskellig opførsel i jord. Cr(VI) optræder i det terrestiske miljø som oxyanionen chromat og er derfor mere mobil end Cr(III). Desuden er Cr(VI) anset for at være den mest toksiske form af chrom. I figur 2 er der optegnet et Eh-pH stabilitetsdiagram for en vandig opløsning af chrom.



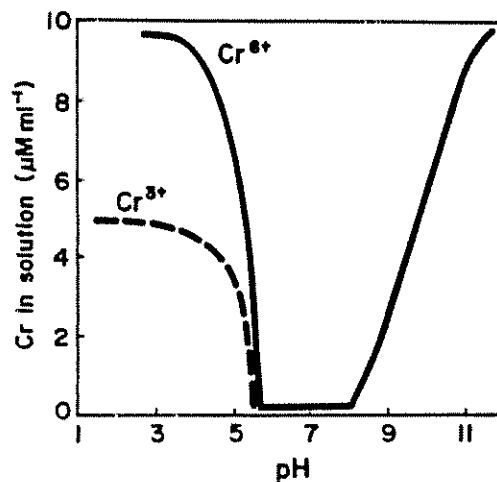
Figur 2: Stabilitetsdiagram (Eh-pH) for chrom i vandig opløsning /Rai et al./.

Af stabilitetsdiagrammet ses, at Cr(VI) er et kraftigt oxidationsmiddel, og kun forekommer under stærkt oxiderende forhold. I pH-området fra 4 og opefter, forekommer Cr(VI) primært som HCrO_4^- indtil pH 6 og som CrO_4^{2-} ved pH over 6.

I vandfasen hydrolyseres Cr(VI), og ved koncentration under 500 mg/l er Cr(VI) til stede som oxyanionerne HCrO_4^- (lavt pH) og CrO_4^{2-} (højt pH). Ved koncentrationer over 500 mg/l er ionen $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dominerende i sure omgivelser. $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ er den dominerende Cr(III) specie i naturligt grundvand med pH 6-8. Afhængigt af pH vil der være flere eller færre hydroxy-grupper på Cr(III). /Nriagu et Nieboer/

Cr(III) anses for at være den mest stabile form af chrom og optræder som hydrolyseret (komplekseret med OH^- ioner) ved pH værdier over 4. Oxidation af Cr(III) til Cr(VI) foreløber kun svagt under tilstedeværelse af opløst ilt, men er til gengæld effektiv med MnO_2 som oxidationsmiddel. Reducerende forhold med Fe(II) og organisk stof som reduktionsmidler favoriserer reduktionen af Cr(VI) til Cr(III) /Richard & Bourgh/. Ligeledes kan sulfid i jorden reducere Cr(VI) til Cr(III).

I figur 3 ses opløseligheden af Cr(III) og Cr(VI) som funktion af pH. /Kabata-Pendias & Pendias/.



Figur 3 Opløselighed af trivalent og hexavalent chrom som funktion af pH. /Kabata-Pendias & Pendias/.

Phosphat konkurrerer med Cr(VI) om de samme adsorptionssteder/pladser. Sorption af Cr(VI) af visse jorder ser ud til at være af en specifik type. Chromater er fastbundet sammenlignet med anioner som chlorider, nitrat eller sulfat, men chromat kan desorberes ved reaktion mellem jorden og andre specifikke adsorberende anioner som f.eks. phosphat. 0,01 M KH_2PO_4 -opløsning var tilstrækkelig til at ekstrahere Cr(VI) fra jorden, og H_2PO_4^- -ioner erstatter HCrO_4^- -ioner. Komponenter af organisk stof, især fulvussyre, kompleksdanner med Cr(III). $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ekstraktant er formodentlig i stand til at opløse op til 80% af det organiske stof. Na-citrat, citrasyre, DTPA, fulvussyre og vandopløseligt organisk stof kan holde det meste af Cr(III) i opløsning over pH 5,5. /Adriano/.

Chrom (VI) reducerende bakterier er vidt udbredt, og chrom (VI) reduktion kan foregå både under aerobe og anaerobe forhold. En høj bakteriecelletæthed er nødvendig, og processen inhiberes af chrom (VI), oxygen, tungmetaller og phenolforbindelser /Wang & Shen, Losi et al./. Under optimale omstændigheder reducerede agerjorden 96 pct. af det tilsatte chrom(VI) under aerobe forhold, hvor også indholdet af organisk stof og bioaktivitet er vigtige faktorer. 9 ud af 20 chromat resistent isolerede jordbakteriekulturer kunne aktivt reducere chrom(VI) i væskemedia. Reduktionshastigheden øges lidt ved pH < 6. /Losi et al./.

3.3 Udfældning

Opløselighedsproduktet for Cr(OH)₃ ved 25 °C og ionstyrke 0,1 M er for ligevægten Cr(OH)₃ ⇌ Cr³⁺ + 3OH⁻ : log K_{so} = -29,8.

I terrestriske miljøer er det specielt Cr(III) fældning som Cr(OH)₃ der har betydning som begrænsende faktor for chroms opløselighed.

Cr(VI) optræder som nævnt som anion og fælder derfor med kationer. I følge /Rai et al./ vil Cr(VI) findes i opløsning under de fleste miljømæssige forhold med udfældning af BaCrO₄ som den eneste undtagelse. BaCrO₄ har et opløselighedsprodukt på 10^{-9.67} ved 25 °C og ionstyrke 0 /Smith & Martell/.

3.4 Sorption

Sorption af Cr(VI) som chromat er afhængig af pH, typen af lerminerale i jorden og koncentrationen af konkurrerende anioner. Chromat sorberer til hydroxylgrupper på jern- og aluminiumoxider i jorden, og sorberer derfor i stigende grad til jorden ved faldende pH, fordi hydroxylgrupperne protoneres. /Puls et al./ bestemte meget lave Cr-K_d-værdier (fordelingskonstant mellem vand/jordfaser) i niveauet 1-8 l/kg i 2 jorde samt 2 akvifer-materialer med de laveste værdier for akvifer-materialerne.

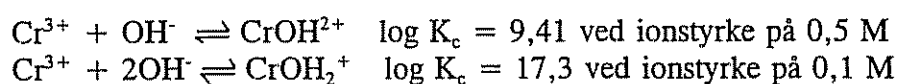
Andre anioner kan konkurrere med chromat om sorptionssites. Undersøgelser viser, at andre anionere som specielt fosfat, men også sulfat, carbonat, nitrat og chlorid totalt kunne inhibere sorptionen af chromat i jord /Richard & Bourgh/.

3.5 Kompleksering

Cr(VI) forekommer som chromat og danner derfor ikke komplekser.

Cr(III) danner villigt komplekser med både uorganiske og organiske ligander. En vurdering af betydningen af OH⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ og CO₃²⁻ i miljøet viste, at kun OH⁻ havde væsentlig betydning som ligand for Cr(III). /Rai et al./ Cr(III) danner komplekser med mange organiske ligander såvel som med fluorid, ammonium, cyanid, thiocyanat, oxalat og sulfat. Cr(III) har en meget lille opløselighed dog kan komplekser af Cr(III) forekomme i meget højere koncentrationer end i en ikke-kompleks form. /Nriagu et Nieboer/

Stabilitetskonstanter for Cr(III)-hydroxylkomplekser ved 20 °C er følgende for ligevægtene /Smith & Martell/:



Model-beregninger med MINTEQ på Cr(III)'s speciering i jordvæske, perkolatforurennet grundvand og slaggeperkolat viser, at Cr(III) findes næsten udelukkende som chromhydroxylkomplekser i alle 3 miljøer. /Kjeldsen & Christensen/.

Cr(III) og fulvater kan danne negativt ladede komplekser (Milacic et al).

3.6 Mobilitet

Mobiliteten af chrom i det terrestiske miljø er eksemplificeret i tabel 2, hvor betydningen af komplekserings-, redox-, sorptions- og udfældningsprocesser er vurderet for chrom i 3 miljøer.

Tabel 2: Betydningen af de involverede processer for chrom i forskellige miljøer /Kjeldsen & Christensen/.

Proces	Grundvand	Jord	Affaldsperkolat
Kompleksring	+ (Cr(III)-hydroxy)	+ (Cr(III)-hydroxy) - Cr(VI)	+ (Cr(III) org., hydroxy)
Redoxprocesser	-	+	-
Sorption	+	+	+
Udfældning	+ (Cr(III)-hydroxid)	? +(Cr(III)-hydroxid)	+ (Cr(III)-hydroxid)

En omfattende feltundersøgelse af chrom's opførsel i jord og grundvand under chromforurenede virksomheder viste /Puls et al./, at reduktion af Cr(VI) til Cr(III) og efterfølgende udfældning som (Fe, Cr)(OH)₃ i den umættede zone lige under terræn var den primære tilbageholdelsesmekanisme. Mobiliteten af chrom er således stærkt afhængig af redoxforholdene. Under oxiderede forhold (specielt med MnO₂ til stede) optræder chrom som mobilt Cr(VI), og under reducerede forhold udfælder Cr(III) som Cr(OH)₃. I forhold til overjord beskriver /Losi et al./ et udvasningsforsøg udført i urtepotter med jord (pH 7-8) tilført organisk gødning. Vand tilsat chromat blev tilsat jorden, og både total chrom og Cr(VI) blev målt i drænvandet fra urtepotterne. Målingerne dokumenterede en meget begrænset tilbageholdelse af Cr(VI), og næsten alt chrom i drænvandet fandtes som Cr(VI). Undersøgelsen viste, at Cr(VI) blev reduceret i væsentlig omfang til Cr(III), men at dette blev tilbageholdt som dels sorberet Cr(III) og dels udfældet Cr(OH)₃. Således observeredes ofte (f.eks. Kent et al., 1991) vandring af chrom som Cr(VI) i akviferer under oxiderende forhold. Det organiske stof fra gødningen var kun i meget begrænset omfang i stand til at kompleksere Cr(III).

I affaldsperkolat er det sandsynligt, at såfremt Cr(VI) er tilstede vil det reduceres af organisk stof til Cr(III) som igen vil fælde som hydroxid. Dog skal medtages den forøgede opløselighed som følge af kompleksring med OH⁻ og organisk stof. En laboratorieundersøgelse viste, at opløst fulvus kunne kompleksere Cr(III) og forhindre udfældning af Cr(OH)₃ op til pH-værdier omkring 7,5.

Cr bevæger sig i jorden som opløste metal-organiske komplekser, dvs. komplekset eller i hexavalent form. Cr(VI) i jorden bevæger sig længere ned i basiske jorde end i sure jorde, hvilket betyder mindre sorption af Cr(VI) ved højere pH. Der forekommer ingen yderligere sorption af Cr(VI) over pH 8,5. /Adriano/. I sure jorde (pH 4,2 - 6,6) er chrom moderat mobil. I neutral til basiske jorde (pH 6,7 - 7,8) er chrom relativ mobil.

4. Udvasningsforsøg fra litteraturen

4.1 Standardmetoder

Der er hos Dansk Standard's informationsafdeling lavet en søgning på internationale standarder herunder ISO, tyske, engelske, franske og andre med forståeligt sprog for chrom speciering, hexavalent chrom, hexavalent Cr, chrom (VI), Cr (VI) og opløseligt chrom uden specificering af matrix. Følgende standarder er fundet:

Der eksisterer en dansk standard (DS 1020) og en australsk standard (AS 2350.15-1995), som begge omhandler bestemmelse af vandopløseligt chrom i cement. Proceduren er kortfattet følgende: 25 g cement tilsættes 25 ml vand, og der omrøres kraftigt på magnetomrører eller på rysteapparat i 15 ± 1 minut. Opslemningen filtreres gennem en filtertragt med porøsitet på 4. Måling foretages spektrofotometrisk efter kompleksering af chromat med s-diphenylcarbazon i måleområdet 0,2 - 15 mg/kg Cr⁶⁺. Tilstedeværelse af sulfider vil resultere i for lave målte værdier for vandopløseligt chromat.

Der eksisterer en international standard (ISO 3856/5) til bestemmelse af opløselig hexavalent chrom i pigment i flydende maling og i malingspulver. Der ekstraheres med saltsyre i følge ISO 6713, og måling foretages spektrofotometrisk efter kompleksering af hexavalent chrom med s-diphenylcarbazon i måleområdet 0,05 - 5 pct. (m/m).

Der findes en ASTM-metode om bestemmelse af Cr (VI) i luft.

Der er hos OECD's publikations service lavet en forespørgsel, som resulterede i, at der ikke findes OECD standarder vedrørende chromat, hexavalent chrom, chrom(VI) eller chromspeciering i jord.

4.1.1 Udvasningsmetoder anvendt i BCR-projekt til filtre med svejserøg

I forbindelse med certificering af filtre med svejserøg i et BCR-projekt er følgende udvasningsmetode, den mest brugte:

Udvasning med 10 ml buffer bestående af: 2 % NaOH og 3 % Na₂CO₃, ved rystning i ultralydsbad i
30 min. ved 50 °C eller
30 min. ved 70 °C eller
40 min. ved 70 °C eller
70 min. ved 70 °C eller

Der er også anvendt følgende procedurer:

- Udvasning med 8 ml 0,25 M H₂SO₄ i 10 min under rystning. Temperaturen er ikke oplyst.

- Udvaskning med 10 ml 0,2 M HNO₃ i 10 min med manuel rystning, og herefter 3 gange 20 min. rustning i ultralydsbad. Temperaturen er ikke oplyst.
- Udvaskning med 10 ml NaHCO₃ buffer (pH 6,4) i 30 min. ved 80 °C. I ultralydsbad i 5 min. og opvarmning til 80 °C for 30 min.
- Udvaskning med 10 ml natriumacetat buffer (pH 4), rystet i 1 min., hvilet i 10 min. og rystet igen i 30 min.
- Udvaskning med vand og 100 µl H₂SO₄ (0,3 %) i 2 timer med manuel rystning. Temperaturen er ikke oplyst.
- Udvaskning med 2,5 ml buffer bestående af: 2 % NaOH og 3 % Na₂CO₃ i 2 timer med rystning af og til. Temperaturen er ikke oplyst.
- Udvaskning med 5 ml buffer bestående af: 2 % NaOH og 3 % Na₂CO₃ ved opvarmning til nær kogepunktet i 45 min. med rystning af og til.

4.2 Udvaskningsmedier

I de følgende afsnit er der ved gennemgang af litteraturen set på, hvilke ekstraktionsmidler, som tidligere har været undersøgt i forbindelse med ekstraktion af Cr(VI) fra jord.

4.2.1 Vand

Der anvendes vand, og ekstraktionen foregår ved rystning i 2 timer af 5 g lufttørret jord opslemmet i 50 ml vand. Dernæst filtreres prøven (Whatman no. 42 filterpapir), og ekstraktet passerer langsomt gennem en Supelclean LC-Si kolonne ved en flowhastighed på 2 ml/min for at fjerne organiske urenheder fra prøven. Som afslutning fortyndes prøven eventuelt og filtreres gennem 0,22 µm Millipore GS filter førend måling ved ionchromatografi. /Mehra & Frankenberger/.

4.2.2 Phosphat

2 gram våd jord rystes i 2 timer med 20 ml 15 mM KH₂PO₄, der centrifugeres i 20 min. ved 10.000 omdrejninger/min., dekanteres og filtreres gennem 0,1 µm membranfilter. Denne procedure skulle effektivt ekstrahere vandopløseligt chromit og chromit sorberet til forskellige oxider og lerpartikler. Analyserne er udført ved ETAAS. /Milacic et al./.

Tilsvarende procedurer har været anvendt af /Kozuh et al./.

0,1 M KH₂PO₄ ryster med jordprøven i 15 minutter. Forud for ekstraktionen er prøverne spiket med Cr(VI) ved rystning i 24 timer. Ved ekstraktionen genfindes dog kun 50-70 % af den spikede mængde Cr(VI). /Bartlett & Kimble/.

4.2.3 Sulfat

Se også afsnit 4.2.8.

4.2.4 Carbonat

Der er udført forsøg med ekstraktion med 0,1 M KCl - KHCO₃ på Cr(VI)-spikede jordprøver (se også afsnit 4.2.8). /Bartlett & Kimble/

4.2.5 Nitrat

/Chen et al./ fandt, at nitrat ikke kunne desorbere Cr(VI) fra de specifikke adsorptionssites i jord, som de ligeledes anså for at være den basale bindingsform til jord.

4.2.6 Chlorid

/Chen et al./ fandt, at chlorid ikke kunne desorbere Cr(VI) fra de specifikke adsorptions-sites i jord, som de ligeledes anså for at være den basale bindingsform til jord.

4.2.7 Syrer og baser

Der er udført en undersøgelse på flyveaske med ekstraktion med 0,10 M base. 0,2 gram prøve og 25 ml 0,10 M base gives ultralyd i 15 minutter, derefter magnetomrøring i 1 1/2 - 2 timer, filtrering gennem 0,45 μm membranfilter og måling ved ionchromatografi. I basisk opløsning er Cr(VI) stabil men chrom(III) er ustabil, så der er set på genfindning af Cr(VI) efter spikning med en stor koncentration af Cr(III). Resultaterne ses i tabel 3. Ammonium viste sig at inhibere oxidationen af Cr(III) til Cr(VI) i vandig basisk opløsning ved kompleksdannelse med Cr(III), hvilket med fordel kan udnyttes i analysen. /Karwas/.

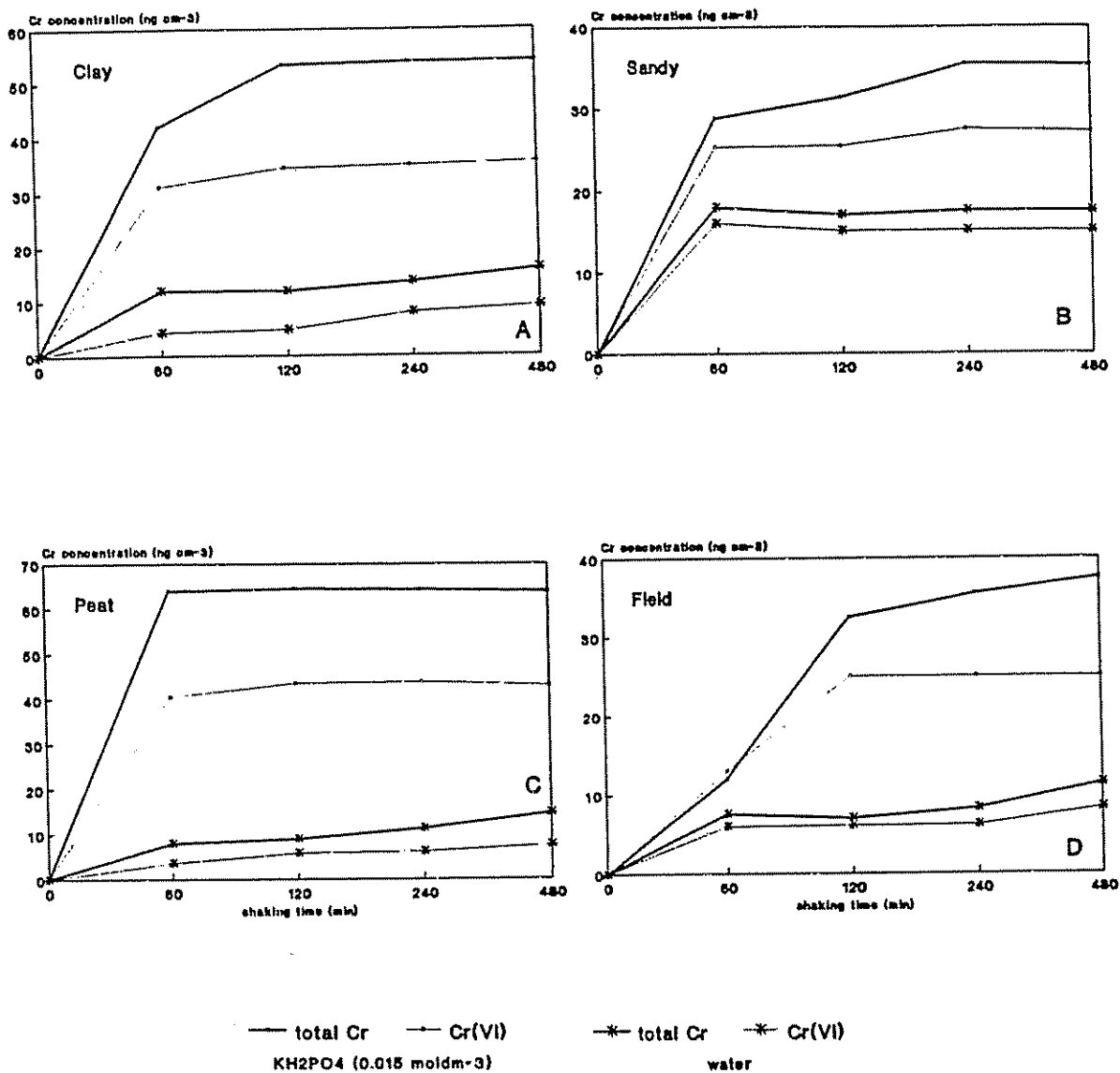
Tabel 3 Bestemmelse af chrom(VI) i flyveaske efter ekstraktion med 4 forskellige baser, samt genfindning for flyveasken efter tilsætning af 25 $\mu\text{g/g}$ Cr(VI) og 25000 $\mu\text{g/g}$ Cr(III). /Karwas/

Ekstraktionsopløsning	Cr(VI) i flyveaske $\mu\text{g/g}$	Spike med Cr(VI) Cr(VI) genfinding	Spike med Cr(VI) og Cr(III) Cr(VI) genfinding
0,10 M NaOH, pH 11,5	5,8	74 %	66 %
0,10 M NH_4OH , pH 11,5	3,9	84 %	75 %
0,10 M NaOH/ Na_2CO_3 , pH 9,0	8,7	83 %	69 %
0,10 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$, pH 9,0	6,9	91 %	93 %

I en anden undersøgelse er ekstraktionsmidlerne natriumhydroxid, ammoniumhydroxid og ammoniumacetat undersøgt. Det blev konkluderet, at følgende procedure var den bedste med hensyn til at få en minimal mængde Cr(III) opløst og en maximal genfindning af Cr(VI). 1 gram jord og 10 ml 0,01 M NaOH (pH 12) rystes i 17 timer (200 r.p.m., flasker er fixeret horisontalt) ved stuetemperatur. Dernæst tilsættes 1 ml 1M NH_4NO_3 , der rystes i kort tid, centrifugeres i 15 minutter (3000 r.p.m.) og filtreres. Måling er foretaget ved ETAAS, og chromindholdet i ekstraktet er ikke undersøgt for specier. Der er undersøgt 43 forskellige jordprøver, og 58 % af prøver havde indhold på mindre end 0,2 mg/kg, og det højest fundne indhold var under 2 mg/kg. /Furtmann & Seifert/.

4.2.8 Sammenlignende undersøgelser

Udvaskningseffektiviteten af vand og 15 mM KH_2PO_4 er blevet sammenlignet af /Kozuh/. I figur 4 er vist resultaterne for ekstraktion med 15 mM KH_2PO_4 og med vand, begge med L/S-forholdet 10. Der er både målt total chrom samt chrom(VI) i ekstrakterne. Chrom er målt ved ETAAS, idet chrom(VI) først er separeret ved brug af en chelating resin Chelex-100. Det viser sig, at chrom ekstraheres mere effektivt med fosphat end med vand for samtlige 4 undersøgte jordtyper.



Figur 4 Indflydelsen af rystetiden på koncentrationen af total chrom og chrom(VI) efter ekstraktion med vand og fosfat. /Kozuh et al/.

/Chen et al./ har undersøgt forskellige opløsningers effekt på undertrykkelse af Cr(VI)'s adsorption til jord. Anioners effektivitet blev fundet til følgende sekvens: HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- > MoO_4^{2-} > WO_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^- , NO_3^- .

Der er sammenlignet resultater efter enkeltrinsekstraktion på 3 forskellige jorde. I alle tilfælde var 5 mM NaH_2PO_4 mere effektiv til at desorbere/ekstrahere Cr(VI) end 5 mM natriumdodecylsulphat, som var mere effektiv end 7 mM NaCl. Ekstraktionerne er udført i 24 timer ved 25 °C. /Puls et al/.

Ekstraktioner er udført i 15 minutter med væske/faststofforholdet (L/S) = 5 og noget Cr(VI)-spiket jord er anvendt. Ekstraktionseffektiviteten er sammenlignet i nedenstående tabel 5. /Bartlett & Kimble/.

Cr(VI) added	Soil pH	NH ₄ OAc pH 4.8	1M HCl	0.12M Na ₄ P ₂ O ₇	1M KCl	0.1M NaF	0.1M KH ₂ PO ₄	0.1M KCl-KHCO ₃
1.0	4.4	0.27	0.46	0.49	0.06	0.46	0.48	0.40
1.0	5.8	0.27	0.43	0.44	0.05	0.46	0.49	0.42
1.0	7.2	0.34	0.48	0.51	0.25	0.49	0.60	0.51
1.0	7.4	0.36	0.46	0.55	0.37	0.53	0.60	0.54
1.0	7.5	0.37	0.47	0.62	0.41	0.58	0.63	0.54
10.0	4.3	3.17	4.42	4.71	1.37	4.28	5.09	3.89
10.0	6.0	3.84	4.95	4.90	1.45	4.47	5.39	4.33
10.0	7.4	4.81	5.48	6.06	3.22	6.15	6.92	5.38
10.0	7.5	4.66	5.24	6.01	3.64	6.35	7.02	5.38
10.0	7.6	4.19	5.19	6.15	3.88	6.44	6.68	5.38

Figur 5 Hexavalent Cr er målt med s-diphenyl carbazid i ekstrakter fra Cecil B2, som er behandlet med stigende mængde CaCO₃ ved 2 forskellige koncentrationsniveauer af Cr(VI).

Også /Chen et al/ har lavet en sammenlignende undersøgelse på spikede jordprøver, og resultaterne fremgår af nedenstående tabel 6.

Extractant	Amount of Cr(VI) adsorbed (µg / g)		
	14.52	42.46	76.28
H ₂ O	1.2	2.45	5.63
1M NH ₄ Cl	14.53	20.56	24.38
1M NH ₄ Ac	30.48	44.28	54.37
0.5M K ₂ SO ₄	65.27	74.36	75.25
0.5 M NH ₄ F	88.67	90.18	91.83
0.5 M Na ₂ CO ₃	95.23	96.94	96.32
0.1 M KH ₂ PO ₄	84.56	85.82	88.21
0.5 M KH ₂ PO ₄	85.94	84.67	89.36

Tabel 6 Den procentvise mængde sorberet Cr(VI), som er desorberet med forskellige ekstraktionsmidler.

4.2.9 Konklusion vedrørende udvaskningsmedier

Ud fra litteraturen vil det være oplagt at undlade vand, nitrat, sulfat og chlorid, da disse ekstraktionsmidler giver de dårligste ekstraktionsudbytter. Hvis der skal anvendes CO₃²⁻, SO₄²⁻ og NO₃⁻ skal der kontrolleres for Cr(III) i ekstrakter, da de alle 3 danner komplekser med Cr(III), se afsnit 3.5, og der er derfor en risiko for at medekstrahere noget Cr(III).

NaF og NH₄F giver fornuftige ekstraktionsudbytter, men de bør udelades af arbejdsmiljøhensyn. Disse fluorider er giftige og har knogle- og øjenskader som langtidsvirkning.

Ud fra litteraturen må det vurderes, at nogle gode kandidater til ekstraktion af Cr(VI) fra jord er: KH₂PO₄, Na₄P₂O₇, Na₂CO₃ samt blandingerne: (NH₄)₂SO₄/NH₄OH, NaOH/NH₄NO₃, NaOH/Na₂CO₃ og KCl/KHCO₃.

4.3 Udvasningsmetodikker herunder L/S-forhold og udvasningstid

Det kunne være hensigtsmæssigt, at måle jordens pH og redoxpotentiale i felten ved prøvetagningen.

4.3.1 Udvasningsteknik

I litteraturen har udvasningen været udført med flere teknikker.

Klassisk rystning har været undersøgt af /Kozuh et al./ og været sammenlignet med ultralyd agitation. Resultaterne af forsøg med forskellige rystetider med klassisk rystning er vist i figur 4 i afsnit 4.2.8. Det viser sig, at for alle 4 undersøgte jordtyper er der opnået ligevægt mellem jord og væskefase efter 2 timers rystning med 15 mM KH_2PO_4 . Ved ekstraktion med vand kræves omkring 8 timers rystning.

Klassisk rystning i 2 timer og ultralydsbehandling i 5 minutter ved ekstraktion af 2 g jord med 20 ml 15 mM KH_2PO_4 er sammenlignet. Resultaterne er vist i tabel 7.

Forud for ekstraktionen justeres jordprøvernes pH til pH 7,0. /Puls et al/.

Tabel 7. Sammenligning mellem klassisk rystning i 2 timer og ultralydsbehandling i 5 minutter. Der er ekstraheret med 15 mM KH_2PO_4 , L/S-forholdet 10 og efterfølgende filtrering gennem 0,05 μm membranfilter.

Jordprøve	Rysteteknik	Total opløs. chrom ng/cm ³	Chrom(VI) ng/cm ³
Leret jord	Klassisk	163	72
	Ultralyd	89	52
Sandet jord	Klassisk	95	46
	Ultralyd	53	31
Tørvejord	Klassisk	40	30
	Ultralyd	31	22
Agerjord	Klassisk	39	33
	Ultralyd	36	32

Der er ikke fundet litteratur omhandlende søjleudvasning eller pH-statisk udvasning. En pH-statisk udvasning i pH-området 9-11 kunne formodentlig være relevant. Derimod er der flere forhold, som taler imod en søjleudvasning. Prøvematerialet skal være finkornet og ensartet, hvilket kræver nogen håndtering. Desuden foregår en sådan søjleudvasning over adskillige dage eller uger afhængig af dimensioneringen af opstillingen samt af det valgte L/S-forhold. Der er en stor risiko for, at ligevægten mellem chromspecierne forskydes under udvasningsforsøget, og samtidig anvendes der relativt små L/S-forhold til disse forsøg.

4.3.2 L/S-forhold

De fleste forsøg har været lavet som et-trins batchforsøg. Der har været anvendt følgende L/S-forhold (liquid/solid):

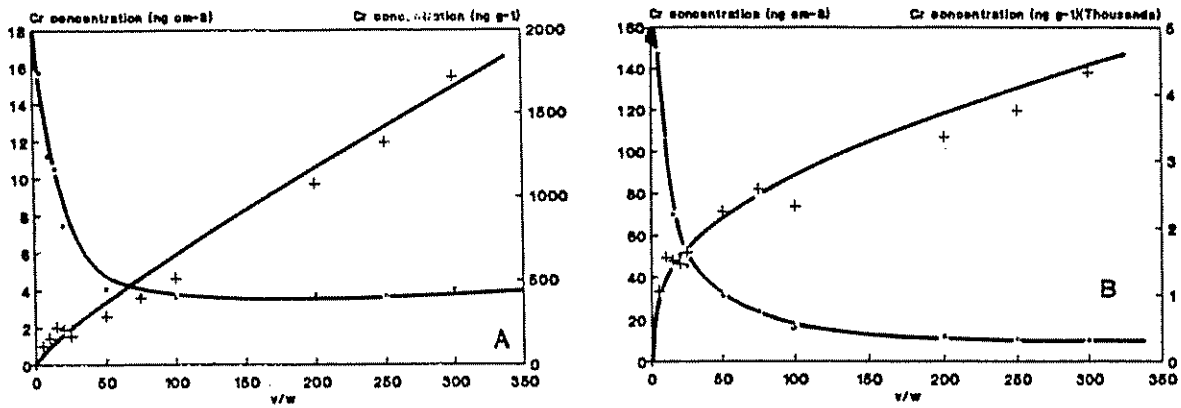
L/S = 10, hvor der er anvendt følgende prøvemængder: 2 g, 2,5 g, 5 g,

/Milacic et al., Mehra & Frankenberger, Kozuh et al., James/

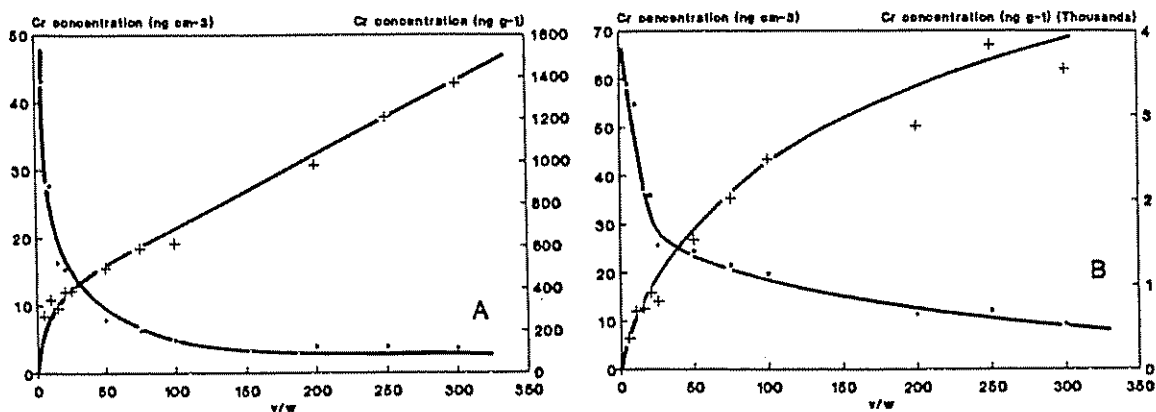
L/S = 5, hvor der er anvendt følgende prøvemængder: 4 g /Puls et al, Bartlett & Kimble/.

Der er lavet forsøg med stigende L/S forhold med henholdsvis vand og 15 mM KH_2PO_4 for de samme fire prøver. Resultaterne er vist i figur 5 /Kozuh et al./ . For alle fire prøver er koncentrationen af total vandopløselig chrom i ekstrakterne konstant ved L/S-forhold større end 75. Når følgende tages i betragtning; jordens inhomogenitet, store volumener er uhåndterlige og giver lavere målekoncentrationer foreslår forfatterne et L/S-forhold på 10 (2 gram jord og 20 ml ekstraktionsmiddel) til analytisk brug /Kozuh et al./.

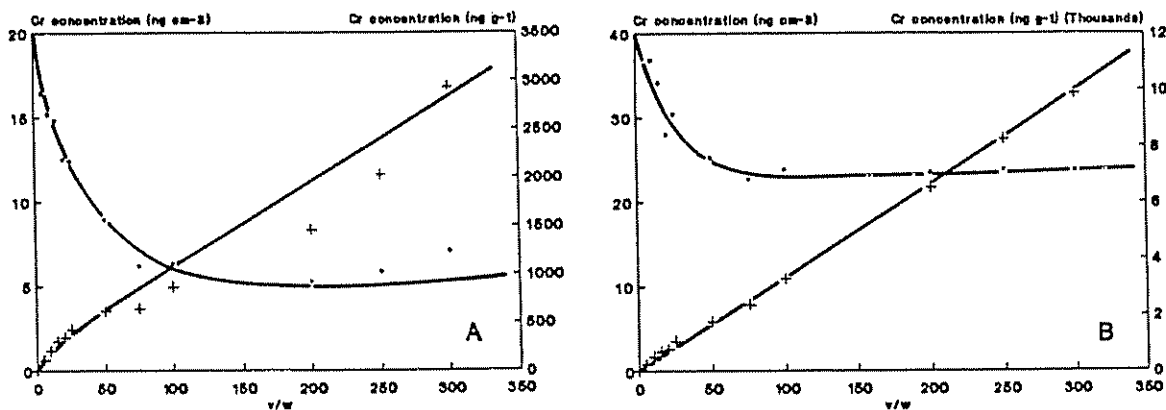
Set lidt praktisk på hvad L/S forholdet maksimalt kan være, kan følgende betragtninger overvejes. Kravværdien for chrom(VI) i jord er 20 mg/kg Cr(VI). For at minimere indflydelsen fra jordens inhomogenitet på analysens resultat, ønskes der analyseret på en så stor prøvemængde som praktisk muligt. Den analytiske detektionsgrænse i ekstraktet er næppe meget mindre end 1 $\mu\text{g/l}$ for de fleste laboratorier. Ved anvendelse af 50 gram jord og et L/S forhold på 100, bliver ekstraktvolumenet på 5,0 liter. Detektionsgrænsekravet på 2 mg/kg i jorden bliver omregnet til ekstraktet på 20 $\mu\text{g/l}$, som er væsentlig højere end den praktisk opnåelige analysedetektionsgrænse. Når ekstraktionsmængden gøres mindre, så vil Cr(VI)-koncentrationen i ekstraktet stige under forudsætning af, at al Cr(VI) ekstraheres ud af jordprøven. Der er altså ingen analytiske begrænsninger i valg af L/S forhold, men valget er snarere begrænset af praktisk forhold. Alternativt kan der udføres sekventiel udvaskning, hvorved der for hver prøve fås flere ekstrakter. Dette vil dog øge analyseprisen.



The influence of v/w ratio in clay soil on concentration of: (A)—total water-soluble chromium; (B)—total KH₂ PO₄-soluble chromium (1.00 g of moist soil).



The influence of v/w ratio in sandy soil on concentration of: (A)—total water-soluble chromium; (B)—total KH₂ PO₄-soluble chromium (1.00 g of moist soil)



The influence of v/w ratio in field soil on concentration of: (A)—total water-soluble chromium; (B)—total KH₂ PO₄-soluble chromium (1.00 g of moist soil).

Figur 5 Indflydelsen af L/S-forholdet på koncentrationen af (A) total vandopløselig chrom og (B) total KH₂PO₄-opløselig chrom. Der er anvendt 1,00 g våd jord. Den faldende exponentialkurve er chromkoncentrationen i ekstraktet og den stigende lineære kurve er chromindholdet i jorden. /Kozuh et al/.

4.3.3 Separation

Efter ekstraktion anvender flere kilder centrifugering forud for en filtrering. F.eks. anvender /Milacic et al., Kozuh et al./ centrifugering i 20 min. ved 10.000 rpm, dekantering og filtrering gennem 0,1 μm membranfilter. /Puls et al/ centrifugerer i 60 min. ved 2800 x g, hvorefter der filtreres gennem 0,2 μm Nuclepore filter.

Det viste sig ved undersøgelse af 4 jordtyper, at filtrering gennem 0,1 μm er tilstrækkelig efter ekstraktion med 15 mM KH_2PO_4 , og filtrering gennem 0,05 μm membranfilter efter ekstraktion med vand er krævet. Brug af større porestørrelse f.eks. 0,2 μm membranfilter giver forhøjede resultater, hvilket tyder på, at partikler og kolloider ikke fjernes effektivt nok fra ekstraktet. /Kozuh et al./

Der er observeret at meget små partikler, < 0,45 μm , kan bære chrom. For at undgå dette anbefales filtrering < 0,1 μm af jordekstrakter (Milacic et al).

4.3.4 Konklusion vedrørende udvaskningsmetodik

Udrynningen kan foregå med en klassisk rystning, men det fremgår ikke ud fra litteraturen om der udbytteforskelle ved brug af forskellige metoder. Men hvis ~~den~~ ultralydsekstraktion skal være en mulighed, kræver det et udviklingsarbejde for at optimere ekstraktionstiden.

Der bør vælges et L/S-forhold på 10 eller 50. Under metodeudviklingen skal det undersøges om et ekstraktionstrin er tilstrækkeligt, eller der behøves to trin. Af hensyn til prøveinhomogenitet skal der vælges en relativ stor jordprøve; f.eks. 5 gram, 10 gram eller 50 gram prøve.

Der er flere kilder, som har undersøgt hvilken filtrering, som er nødvendig. Da kilderne er enige, foreslås det, at ekstraktet skal filtreres gennem 0,1 μm membranfilter uden yderligere undersøgelser. I forbindelse med det praktiske arbejde skal det vurderes, om en centrifugering forud for filtrering vil forenkle separationen.

4.4 Prøveforbehandling

Der er anvendt lufttørring og sigtning til < 2 mm hos /Mehra & Frankenberger, Puls et al/.

Andre kilder anbefaler, at prøver opbevares køligt (4 °C) for at minimere kemisk reaktivitet, minimal prøvehåndtering og umiddelbar analyse foreslås som den bedste fremgangsmåde for at bevare prøvens integritet. /Dionex, Kozuh et al./

Følgende kilder anvender jorden i foreliggende stand uden tørring og sigtning: /Milacic et al., Kozuh et al./.

4.4.1 Konklusion vedrørende prøveforbehandling

Det anbefales at følge hovedparten af litteraturkilderne, nemlig en kølig og kortvarig opbevaring samt en minimal prøvehåndtering.

4.5 Tidsforløbet i analysen

Prøvernes holdbarhed er formodentlig begrænset. En stor del af Cr(VI) tilsat til en jordprøve vil enten blive udvasket eller reduceret i jorden inden for nogle dage efter Cr(VI) er tilsat, se også nedenstående figur 6. /Barlett & James/. Stabiliteten af nogle få naturligt forurenede jordprøver bør undersøges.

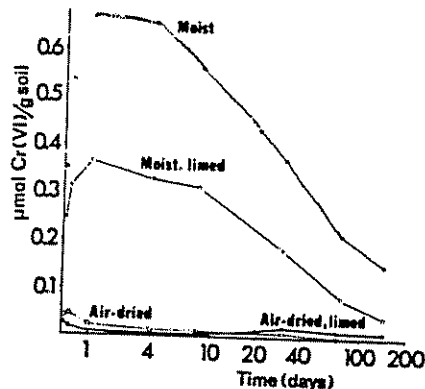


Fig. 2—Change with time (log scale) in Cr(VI) extracted by KH_2PO_4 from Raynham silt loam samples incubated at field capacity moisture and 25°C with $10 \mu\text{mol/g CrCl}_3$.

Figur 6 Den tidsmæssige ændring af Cr(VI) i ekstrakter af en jordprøve. /Bartlett & James/.

Ekstraktionstiden skal være lang nok til at der indstilles en ligevægt mellem jord og væske. Samtidig må der så vidt muligt ikke under ekstraktionen ske en forskydning af Cr(VI) til Cr(III). Det vil af praktiske laboratoriegrunde være mest hensigtsmæssigt med en ekstraktionstid på enten 2-4 eller 16-24 timer. Disse tider er også overensstemmende med praksis ved udvaskning af fast affald.

4.6 Spikning af prøver

Ved tilsætning af chrom(VI) til fersk recipientvand observeredes en vis omdannelse til chrom(III) straks efter tilsætningen. Omdannelseshastigheden er afhængig af niveauet af suspenderet organisk materiale i vandet. Ved spikning med 0,4-2 mg/l Cr(VI) blev der efter 5 dage genfundet 0-88 pct. af det tilsatte Cr(VI), og de laveste genfindinger blev fundet ved de laveste spikninger. I figur 7 er der grafisk vist henfaldet i chrom(VI) indhold i 5 prøver spiket fersk recipientvand som funktion af dage efter spikningen. (Syty et al). De samme prøver blev også spiket med chrom(III), og summen af de to chrom specier blev genfundet i alle forsøg.

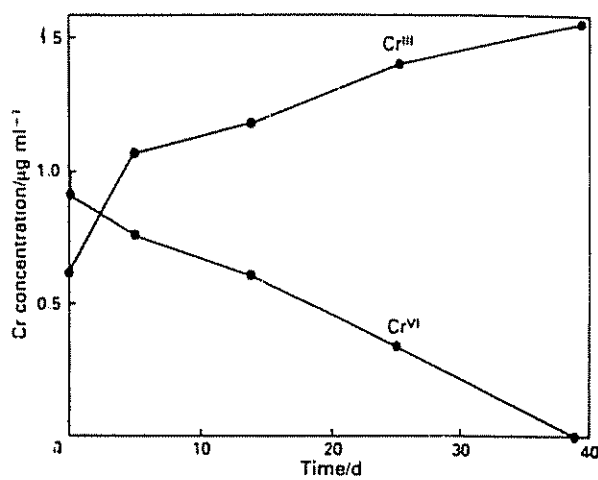
Dommez & Kallenberger har lavet udvaskningsforsøg i kolonner (diameter 7" og længde 38") indeholdende ca. 17 kg jord. Der blev udvasket med 8 gange 20 liter demineraliseret vand. I starten af forsøget blev der kunstig påtrykt Cr(VI) til jorden, ved at komme 20 l 10 ppb opløsning igennem jorden. Ved analyse på det efterfølgende opsamlede perkolat med to måleteknikker (AAS og spektrofotometri med D.P.C.) viste det sig, at en stor del af det påtrykte Cr(VI) (69-84 pct.) var blevet omdannet til Cr(III) med efterfølgende fældning eller reaktion i kolonnen.

Der har været lavet et forsøg på at fremstille et jordreferencemateriale spiket med BaCrO_4

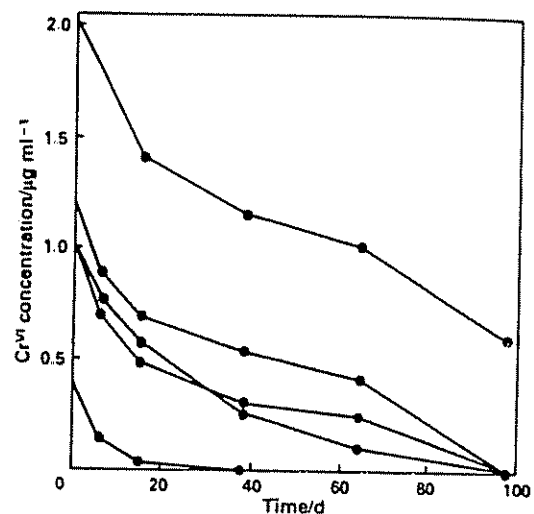
og Cr_2O_3 til en koncentration på 200 mg/kg. Ved månedlige kontrolanalyser blev der hver måned fundet signifikant lavere indhold af chrom(VI) og efter 6 måneder var chrom(VI)-koncentrationen halveret. /Solano et al./

Ved spikning af to jordtyper hver på 20 gram med 20 ml af en 100 mg/l chrom(VI)-opløsning blev der efter 24 timer genfundet 71 % og 89 % af det tilsatte chrom(VI) for neutral tilsatte opløsninger men kun 10 % og 33 % efter tilsætning af sur chrom(VI)-opløsning (pH 3). /Prokisch et al./

Ovenstående eksempler viser, at det spikning med Cr(VI) af en jord ikke kan genfindes ved ekstraktionsforsøg. Det er således næppe muligt at fremstille et referencemateriale med kendt indhold.



Reduction of Cr(VI) to Cr(III) in pond water spiked with both



Decay of Cr(VI) concentration in 5 spiked samples of pond

Figur 7: Henfaldet i Cr(VI) koncentrationen i fem spikede prøver af fersk recipientvand. Den angivne tid på x-aksen er dage efter spikning (Syty et al).

5. Konklusion

Ud fra baggrundsviden om chromspeciernes opførsel i jord, samt på baggrund af tidligere publicerede undersøgelser er de mulige ekstraktions- og håndteringsmetoder fastlagt.

Ud fra litteraturen må det vurderes, at nogle gode kandidater til ekstraktion af Cr(VI) fra jord er: KH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2CO_3 samt blandingerne: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$, $\text{NaOH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ og KCl/KHCO_3 .

Udrystningen kan foregå med en ikke nærmere fastlagt klassisk rystning, men muligvis kan ultralydsekstraktionen også anvendes, men det kræver lidt udviklingsarbejde for at optimere ekstraktionstiden. pH-statisk udvaskning er en teoretisk oplagt men uafprøvet udvaskningsteknik til ekstraktion af Cr(VI) fra jord.

Der bør vælges et L/S-forhold i området 10 til 50. Under metodeudviklingen skal det undersøges om et ekstraktionstrin er tilstrækkeligt, eller der behøves to trin. Af hensyn til prøveinhomogenitet skal der vælges en relativ stor jordprøve; f.eks. 5 gram, 10 gram eller 50 gram prøve. Ekstraktionstiden bør være et sted imellem 2 og 24 timer.

Da kilderne er enige, foreslås det, at ekstraktet skal filtreres gennem 0,1 μm membranfilter uden yderligere undersøgelser. I forbindelse med det praktiske arbejde skal det vurderes, om en centrifugering forud for filtrering vil forenkle separationen.

Det anbefales at følge hovedparten af litteraturkilderne, som anbefaler en kølig og kortvarig opbevaring samt en minimal prøvehåndtering. Dog skal det undersøges, om prøverne skal pH-justeres forud for ekstraktionen.

Prøvernes holdbarhed er formodentlig kort, så der er det vigtigt, at der udføres en grundig stabilitetstest på naturligt forurenede jordprøver.

Under den endelige metodeudvikling skal det kontrolleres om udvaskningen er specieret, idet det er ønskeligt, at den endelige måling foregår med de danske laboratoriers eksisterende målemetoder.

6. Litteratur

Alloway, B.J.(ED) (1990): Heavy metals in soils. 1st ed. Blackie and Son Ltd, Glasgow and London

Bartlett, R. & James, B. (1979): Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. J. Environ. Qual., Vol. 8 no. 1, 31-35.

Chen, Y.-X. et al (1991): Chemical behavior of chromium ion soils: III. Mechanism of Cr(VI) adsorption by soils. Pedosphere, vol. 1, no. 4, 325-332.

Dommez, L.A.H. & Kallenberger, W.E. (1989): Soil leachate: Determination of hexavalent chromium. JALCA vol. 84, 110-121.

Ede, K.F. (1993): The stability of in situ chemically reduced and stabilized soils contaminated with hexavalent chromium as affected by pH, co-solvents and freeze-thaw/wet-dry cycles. UMI Dissertation Services.

Furtmann, K. & Seifert, D. (1990): On the routine determination of chromium (VI) in soils. Fresenius J Anal Chem vol. 338, 73-74.

Giesy, J.P. & Alberts, J.J. (1982): Trace metal speciation: The interaction of metals with organic constituents of surface waters. In workshop proceedings: The effects of trace elements on aquatic ecosystems (proceedings), march 23-24, Rasleigh, NC. pp. 1-31.

Helweg, A. (1988): Kemiske stoffer i landjordsmiljøer. Teknisk Forlag A/S.

- James, B.R. (1994): Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue. *J. Environ. Qual.* vol. 23, 227-233.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (1984): Trace elements in soils and plants. 193-195.
- Karwas, C.P. (1995): Ammonia complexation in the analysis of hexavalent chromium in fly ash. *J. Environ. Sci. Health* vol A30(6), 1223-1235.
- Kjeldsen, P. & Christensen, T.H. (ed.) (1996): Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Fortryk til rapport. Miljøstyrelsen, 474-478.
- Kozuh, N. et al. (1994): Optimization of extraction procedure for determination of total water-soluble chromium and chromium(VI) in various soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* vol. no. 56, 207-217.
- Lauritsen, H.J.: *Jordbunden*. Gyldendal.
- Losi, M.E. et al. (1994): Environmental chemistry of chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 139, 91-121.
- Losi, M.E. et al (1994): Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry* vol. 13 no. 11, 1727-1735.
- Mehra, M.C. & Frankenberger Jr., W.T. (1989): Single-column ion-chromatographic determination of chromium (VI) in aqueous soil and sludge extracts. *Talanta* vol. 36 no. 9, 889-892.
- Milacic, R. et al (1992): Critical evaluation of three analytical techniques for the determination of chromium (VI) in soil extracts. *Analyst* vol. 117, 125-130.
- Ottobong, E. (1989): Chemistry of Cr in some Swedish soils. 1. Chromium speciation in soil extracts:
- Nriagu, J.O. & Nieboer, E. (ed.): Chromium in the natural and human environments. Vol.20 in the Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology.
- Ottobong, E. (1990): Chemistry of Cr in some Swedish soils. 6. Native P transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate. *Soil Sci. Plant Anal.* vol. 21 no 9&10, 687-703.
- Petersen, L (1990): Grundtræk af jordbundslæren. 3.rev. udgave. DSR forlag Landbohøjskolen.
- Prokisch, J. et al (1994): Interfacing ion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the determination of chromium(III) and chromium(VI). *Journal of Chromatography A* vol. 683, 253-260.
- Puls, R.W. et al. (1994): Transport and transformation of hexavalent chromium through

- soils and into ground water. *Journal of Soil Contamination* vol. 3, 203-224.
- Rai, D. et al. (1989): Environmental chemistry of chromium. *Sci.Total Environ.* vol. 86, 15-23.
- Richard, F.C. and Bourgh, A.C.M. (1991): Aqueous geochemistry of chromium. A review. *Wat.Res.* vol. 25, 807-816.
- Segall, R.R. & DeWees, W.G. (1992): Emissions of metals, chromium and nickel species, and organics from municipal wastewater sludge incinerators. Volume II: Site 5 emission test report - hexavalent chromium method evaluation. EPA/600/R-92/003b.
- Selim, H.M. et al (1989): Modelling the transport of chromium (VI) in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* vol. 53, 996-1003.
- Smith, R.M. and Martell, A.E. (1981): Critical stability Constants. Vol. 4: Inorganic complexes. Plenum Press, New York, USA.
- Solona, G. et al (1994): An attempt to prepare and characterize a soil reference material for Cr(VI) and Cr(III). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* vol. 179 no. 1, 173-176.
- Syty, A. et al (1988): Determination of added chromium (III) and chromium (VI) in natural water by ion-pairing high-performance liquid chromatography with detection by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* vol. 3, 193-197.
- Tandon, R.K. et al (1984): Effects of pH on chromium(VI) species in solution. *Talanta* vol. 31 no. 3, 227-228.
- Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4 (1992): Branchevejledning for forurenede træimpregneringsgrunde.
- Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5 (1992): Branchevejledning for forurenede garverigrunde.
- Vitale, R.J. et al (1994): Hexavalent chromium extraction from soils: Evaluation of an alkaline digestion method. *J. Environ. Qual.* vol. 23, 1249-1256.
- Vos, G. (1984): Determination of hexavalent chromium in river water, sea water and wastewater. *Fresenius Z Anal Chem* vol. 320, 556-561.