



VKI
Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tel.: +45 45 16 92 00
Fax: +45 45 16 92 92
E-mail: anf@vki.dk
Web: www.vki.dk

Tilknyttet Akademiet for
de tekniske Videnskaber

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Chromudvaskning fra jord

Udvikling af analysemetode

April 1999

Projektmedarbejder(e):

**Annette Behrens, Lis Rasmussen, Ingelise Albrektsen,
Michael Axelsen, Kirsten Jebjerg Andersen**

VKI sag: 11303-940

Dato: 28. april 1999

INDHOLDSFORTEGNELSE

1. INDLEDNING.	1
2. FORSØGSBESKRIVELSE	1
2.1 Fremgangsmåde	1
2.2 Udstyr	2
2.3 Reagenser	2
2.4 Anvendt jord	2
3. EKSTRAKTIONSMIDDEL	3
4. SEPARATIONSTEKNIK	6
5. OPTIMERINGSFORSØG	7
6. ROBUSTHEDSTESTS	8
6.1 Rysteteknik	8
6.2 pH	9
6.3 L/S-forhold	10
6.4 Tid	11
7. KONKLUSION	11
8. REFERENCER	12
BILAG 1 FREMSTILLING AF EKSTRAKTIONSMIDLER	13
BILAG 2 RESULTATER FRA INDLEDENDE UNDERSØGELSE AF EKSTRAKTIONSMIDDEL	14
APPENDIX A METODEFORSLAG	1

1. INDLEDNING.

I "Branchevejledning for forurenede træimprægneringsgrunde samt garverigrunde" (Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 4 og 5, 1992) er fastlagt et jordkvalitetskriterium for Cr(VI) på 20 mg/kg, men der har ikke eksisteret en standardmetode til bestemmelse af Cr(VI) i jord. Derfor er der iværksat en undersøgelse for tilvejebringelse af en metode. Da det ikke med de eksisterende teknikker er skønnet muligt at finde en brugbar rutinemetode for specifik bestemmelse af Cr(VI) i jord, er der undervejs i undersøgelsen indgået en række kompromiser. Formålet med undersøgelsen er derfor at tilvejebringe en ekstraktionsmetode til bestemmelse af udvaskeligt chrom, således at hovedsageligt Cr(VI) ekstraheres og kun et minimum Cr(III) medekstraheres.

Den følgende rapport indeholder en gennemgang af de undersøgte ekstraktionsmidler, optimeringsforsøg og robusthedstests, samt en beskrivelse af metoden.

Mængden af chrom, der ekstraheres med anvendelse af ekstraktionsmetoden som beskrevet, benævnes i rapporten ekstraherbart chrom (Ex. chrom).

2. FORSØGSBESKRIVELSE

2.1 Fremgangsmåde

Følgende princip er overordnet anvendt gennem forsøgsrækken:

En mængde jord, der svarer til 10,00 eller 20,00 gram tørstof, afvejes og overføres kvantitativt til en 500 mL polyethylenflaske, hvorefter der tilsættes 200 mL ekstraktionsmiddel og foretages en eventuel indstilling til ønsket pH.

Flaske med jordprøve og ekstraktionsmiddel anbringes i rysteapparat og rystes i en specificeret tid. Rysteapparatet indstilles således, at jorden tydeligt oprystes i væskefasen.

Efter ekstraktionstidens udløb udtages en delmængde af suspensionen. Denne centrifugeres således, at supernatanten er klar efter centrifugering. Supernatanten filtreres direkte over i polyethylen prøveopbevaringsflaske og konserveres med koncentreret salpetersyre (suprapur) til $\text{pH} < 2$. Indholdet af ekstraheret chrom i væsken bestemmes derefter med AAS.

Der er desuden udført forsøg med direkte afpippetering af supernatanten.

I kapitel 3 Ekstraktionsmiddel er indholdet af Cr(VI) i ekstraktet analyseret for at bestemme ekstraktionseffektiviteten for henholdsvis Cr(VI) og Cr(III). Cr(VI) er analyseret på en delprøve udtaget inden konservering. Til delprøven er tilsat natriumacetat-buffer, rensat APDC (ammonium-1-pyrolidindithiocarboxylat) og MIBK (methylisobutylketon). Efter separation er MIBK-fasen anvendt til måling af indhold af chrom ved AAS.

I det efterfølgende er angivet, hvilke specielle forhold der gør sig gældende for det konkrete forsøg.

2.2 Udstyr

Ud over almindeligt laboratorieudstyr er der anvendt centrifuge til separation af jord og ekstraktionsvæske.

Ved udrystningen er anvendt vertikalt rystebord med to amplituder med mindre andet er nævnt.

Bestemmelsen af chrom er foretaget med atomabsorptionsspektrometri med grafit-ovnsteknik (ETAAS), idet der er anvendt baggrundskorrektion og standardadditionsteknik.

2.3 Reagenser

Effektiviteten af følgende ekstraktionsmidler er undersøgt:

A	0,1 M KH_2PO_4
B	0,12 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
C	0,5 M K_2CO_3
D	0,1 M KH_2PO_4 og 0,1 M K_2HPO_4
E	0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ og 0,1 M NH_4OH
F	0,01 M KOH og 0,1 M NH_4NO_3
G	0,1 M KOH og 0,1 M K_2CO_3
H	0,1 M KCl og 0,1 M KHCO_3

De undersøgte ekstraktionsmidler er valgt på baggrund af et litteraturstudie tidligere udført på VKI¹, og der henvises til denne for yderligere information.

Derudover er 3 M KOH, 25 % NH_3 og/eller 33 % NH_3 anvendt ved indstilling til basisk ekstraktion samt 1 M HCl ved indstilling til sur ekstraktion.

Fremstillingen af ekstraktionsmidler og øvrige reagenser fremgår af Bilag 1.

2.4 Anvendt jord

Der er under metodeudviklingen anvendt 5 forskellige jordtyper, 3 med kendt chromforurening og 2 uden kendt chromforurening.

Jord A: Jorden er hentet hos Hovedstadens Jordrens, Amager. Det er mosejord, hvor der i 30'erne er foretaget deponering af affald fra et garveri i Roskilde. Der er ved tidligere undersøgelser fundet et (syreudvaskeligt) chromindhold i jorden på 200-3000 mg/kg.

Jord B: Jorden, der stammer fra en forchromningsanstalt i Vejle, er sendt fra Bioteknisk Jordrens i Esbjerg. Der er ved tidligere undersøgelser fundet et (syreudvaskeligt) chromindhold i jorden på 150-900 mg/kg.

Jord C: Jorden stammer fra en privat grund i Roskilde, hvor der er sket opfyldning med gaveriaffald tilbage i 1935. Jorden blev opgravet i et område, hvor tidligere undersøgelser har vist et (syreudvaskeligt) chromindhold på op til 14 g/kg og et indhold på 1600 mg chrom (VI)/kg (bestemt som en basisk opslemning med NaCO_3 og NaOH)².

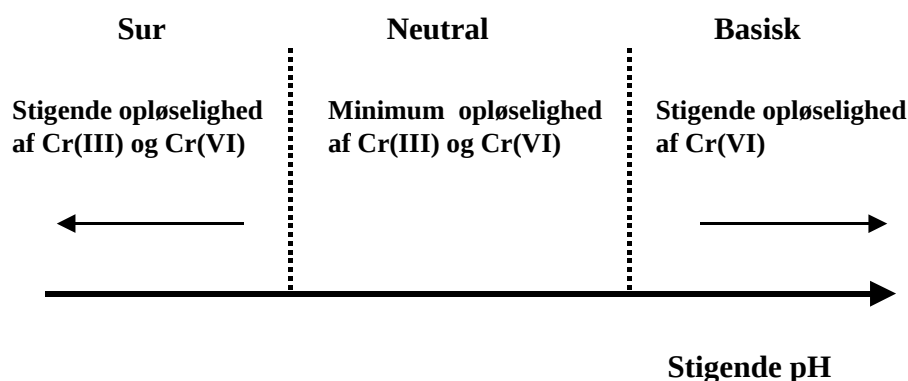
Jord D: Tysk sandjord, ingen kendt forurening. Chromindhold ca. 17 mg/kg (syreudvaskeligt)

Jord E: Midtjysk morænejord, ingen kendt forurening. Chromindhold ca. 14 mg/kg (syreudvaskeligt)

Jord A, B og C blev sigtet ($A < 9,5$ mm, $B < 5$ mm og $C < 4$) for at fjerne store sten, byggeaffald, rester af huder m.m og gøre prøverne mere homogene. Jord B er desuden tørret inden sigtningen, idet prøven var for våd til direkte sigtning og homogenisering. Prøvehåndteringen er derudover holdt på et minimum, og prøverne er under hele undersøgelsen blevet opbevaret på køl (5°C).

3. EKSTRAKTIONSMIDDEL

Opløseligheden/adsorptionen af Cr(VI) og Cr(III) er stærkt afhængig af pH^1 . Derfor er effektiviteten af de valgte ekstraktionsmidler undersøgt ved forskellige pH-justeringer (ingen, sur og basisk justering) samt to ekstraktionstider (kort og lang). Resultaterne af disse undersøgelser er vist i Bilag 2. Disse indledende forsøg underbygger, at der for udbyttet af ekstraherbart chrom gælder, at $\text{sur} > \text{basisk} > \text{neutral}$ ekstraktion, hvilket er i overensstemmelse med teorien. Opløseligheden af Cr(III) og Cr(VI) stiger med faldende pH, hvorimod det kun er opløseligheden af Cr(VI), der stiger med stigende pH, se Figur 1. Ved $\text{pH} \geq 5.5$ er Cr(III) næsten fuldstændig udfældet³. Samtidig falder adsorptionen af Cr(VI) til ler med stigende pH, mens adsorptionen af Cr(III) stiger³. Derfor vælges en ekstraktionsmetode ved højt pH.



Figur 1. Opløseligheden af Cr(III) og Cr(VI) som funktion af pH^1 .

Ekstraktionerne giver et højere udbytte af ekstraherbart chrom (Ex. chrom) end Cr(VI), idet alle ekstrakter efter endt udrystning indeholder såvel Cr(VI) som Cr(III). Ekstraherbart chrom består således af summen af ekstraheret Cr(III) og Cr(VI), men der kan være sket omsætninger ved redoxprocesser under udrystningen og efterbehandlingen.

For at fastlægge, hvilket ekstraktionsmiddel der giver det største forhold mellem ekstraheret Cr(VI) og Cr(III), var det derfor nødvendigt med yderligere undersøgelser. Der er derfor udført forsøg med tre jordtyper, ved tre pH-værdier med de tre mest effektive ekstraktionsmidler i de indledende forsøg:

B	0,12 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
C	0,5 M K_2CO_3
D	0,1 M KH_2PO_4 og 0,1 M K_2HPO_4

Nedenstående tabeller viser de opnåede resultater ved disse undersøgelser.
Forsøgsbetingelserne fremgår af teksten til tabellen.

Ekstr.middel	Jord	pH	Cr(VI) mg/L	Cr(VI) mg/L	Ex. chrom mg/L	Ex. chrom mg/L
B	A	11,0	0,24	0,19	2,5	2,6
C	A	10,5	0,20	0,24	3,4	3,2
D	A	11,5	0,21	0,15	1,8	1,6
B	B	10,5	7,4	7,7	25	23
C	B	11,5	7,2	7,4	8,8	9,0
D	B	11,0	6,4	6,5	10	8,9
B	C	11,5	2,1	2,2	10	11
C	C	11,0	2,4	2,6	1,2 ?	1,2 ?
D	C	10,5	2,2	3,4	4,5	3,2

Tabel 1. Udbyttet af ekstraheret chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) blev undersøgt ved 3 forskellige pH-værdier: 10,5; 11,0; 11,5. Forsøget blev udført som et partielt 3^k -faktorforsøg med dobbeltbestemmelse ($2 \times 1/9 \times 3^3$ -forsøg). Der blev anvendt et L/S-forhold på 20, pH-justering med KOH, udrystning i 17 timer og direkte afpipettering fra supernatanten efter centrifugeringen.

Ekstr.middel	Jord	Cr(VI) mg/L	Ex. chrom mg/L
B	A	0,32	2,13
C	A	0,68	0,91
D	A	0,36	0,69
B*	B	8,5	24
B	B	8,7	17
C	B	7,7	8,0
D	B	7,2	7,2
B	C	4,3	8,5
C	C	2,6	2,9
D	C	2,8	3,3

B*: denne prøve blev ikke filtreret.

Tabel 2. Udbyttet af ekstraheret chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) blev undersøgt ved et L/S-forhold på 20, pH-justering med KOH til pH 11,5 Og udrystning i 17 timer efterfulgt af centrifugering samt filtrering af supernatanten.

Statistiske tests udført på de opnåede resultater viser, at de 3 forskellige ekstraktionsmidler og pH-værdier ikke giver signifikant forskel på udbyttet af Cr(VI), men på udbyttet af den totale mængde ekstraherbart chrom.

Det fremgår af Tabel 1 og Tabel 2, at der ingen signifikant forskel er på udbyttet af Ex. chrom når C og D sammenlignes. C gav anledning til kraftig dannelse af kuldioxid ved konserveringen af prøven. Dette gav også problemer ved MIBK-udrystningen, idet

prøverne "kogte" over. Ved analyse af den ekstraherede mængde chrom med lavt opløsende ICPMS vil overskydende carbonat medføre et bidrag til interferens, med mindre den fjernes før analyse. Det blev derfor besluttet at se bort fra dette ekstraktionsmiddel i det videre arbejde.

Sammenlignes ekstraktionsmiddel B og D, ses et større udbytte ekstraheret chrom, når B anvendes. Om det større udbytte skyldes en større mængde ekstraheret Cr(VI) eller om P_2O_7 -ionen medfører en større tilgængelighed til Cr(III) i jorden, kan ikke fastlægges ud fra de udførte forsøg. Det blev derfor besluttet at inkludere to jordtyper (jord D: sandet og Jord E: leret), henholdsvis jord D og jord E, hentet fra steder, hvor der ingen kendt forurening var. Resultaterne ses af Tabel 3.

Ekstr.middel	Jord	Cr(VI) mg/kg		Ex. chrom mg/kg	
B	A	5	5	33	37
D	A	6	4	11	15
B	B	170	150	330	300
D	B	140	120	140	150
B	C	85	48	170	120
D	C	56	32	65	46
B	D		0,06		2,8
D	D		0,1		0,9
B	E		<0,05		0,2
D	E		0,08		0,1

Tabel 3. Udbyttet af total ekstraheret chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) blev undersøgt ved et L/S-forhold på 20, pH-justering med KOH til pH 11,5 og udrystning i 17 timer efterfulgt af centrifugering samt filtrering af supernatanten.

Følgende ses af Tabel 3:

- Ekstraktionsmiddel B giver et 2 – 3 gange større udbytte af ekstraheret chrom end D, for såvel forurenede som uforurenede jorde.
- Mængden af Cr(VI) i de uforurenede jorde er tæt på detektionsgrænsen af den anvendte metode. For de forurenede jorde, er indholdet af Cr(VI) på samme niveau for begge ekstraktionsmidler
- Jord A er en sur mosejord med en ca. 65 år gammel chrom-forurening, og en eventuel Cr(VI)-forurening forventes i høj grad at være enten udvasket eller reduceret til Cr(III). Ekstraktionsmiddel B ekstraherer 3 gange så meget chrom som ekstraktionsmiddel D fra denne jord.

Ovenstående resultater tyder samlet på, at $Na_4P_2O_7$ medfører en større tilgængelighed til Cr(III) i jorden. Dette underbygges af, at Cr(VI) forventes at være let at ekstrahere fra jorden, og at en række spikningsforsøg ikke viste nogle tegn på, at den tilsatte mængde Cr(VI) blev omsat til Cr(III). Cr(VI) og Cr(III) blev tilsat ekstraktionsmidlet, hvorefter indholdet blev bestemt med og uden udrystning med jord. Resultatet ses af Tabel 4. Det fremgår af resultaterne, at den spikede Cr(VI) genfindes både med og uden tilstedeværelsen af jord, hvorimod Cr(III) fælder ud under den basiske udrystning med jord A. Dette udelukker dog ikke, at andre processer sker med det chrom, der er bundet/adsorberet

til jorden, f.eks. viser de tidligere resultater netop, at der stadig er Cr(III) til stede i ekstraktionsvæsken efter endt udrystning.

Uden udrystning med jord				Udrystning med jord A			
Cr(VI) tilsat (µg/L)	Cr(III) tilsat (µg/L)	Cr genfundet (µg/L)	Cr(VI) genfundet (µg/L)	Cr(VI) tilsat (mg/L)	Cr(III) tilsat (mg/L)	Cr genfundet (mg/L)	Cr(VI) genfundet (mg/L)
20	0	19	19	0	0	0,24	0,04
20	10	32	20	10	0	10	9,1
0	20	18	<0,5	0	10	0,45	0,05

Tabel 4. Spikning af Cr(VI) og Cr(III) til KH_2PO_4 . Der er analyseret for chrom og chrom(VI) direkte på ekstraktionsmidlet, og efter 17 timers udrystning med jord A.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ var vanskelig at arbejde med, idet dette middel gav en meget uklar væske med nogle jordtyper, der efter henstand delte sig i to faser, bestående af ca. 1 cm klar ovenstående væske og en "gele-agtig" nedre fase.

På baggrund af ovenstående er KH_2PO_4 valgt som ekstraktionsmiddel. Om HPO_4^{2-} eller H_2PO_4^- vælges er underordnet, idet pH inden ekstraktion indstilles til en fast værdi, således at indholdet af den desorberende H_2PO_4^- -ion¹ vil være den samme under ekstraktionen. KH_2PO_4 er her valgt på grund af laveste blindværdi for de undersøgte reagenser.

Af Tabel 5 fremgår det, at der ikke opnås et større ekstraktionsudbytte ved at øge koncentrationen af KH_2PO_4 .

Ex. chrom (mg/L)	
0,1 M KH_2PO_4	0,4 M KH_2PO_4
11,8	11,5
11,6	10,3
12,0	10,3

Tabel 5. Ekstraheret chrom (Ex. chrom) bestemt i ekstrakt efter 17 timers udrystning med henholdsvis 0,1 og 0,4 M KH_2PO_4 , pH er justeret til 11 med 3 M KOH.

4. SEPARATIONSTEKNIK

I de indledende forsøg blev ekstraktet efter centrifugering filtreret gennem et 0.1 µm membranfilter, (dækfilter 0.45 µm). Da filtreringen er tidskrævende, blev det undersøgt om filtreringen er nødvendig for at opnå god reproducerbarhed. Den tidligere procedure blev sammenlignet med direkte afpipettering fra supernatanten efter centrifugeringen samt med en hurtig filtrering gennem papir-filter. Resultatet fremgår af Tabel 6. En gennemført Bartlett's test viser, at der ikke er varianshomogenitet. Filtrering gennem 0.1 µm membranfilter gør ikke metoden mere reproducerbar. En gennemført ikke parametrisk test (Kruskal-Wallis) viser, at der er signifikant forskel på middelværdierne for jord A, men ikke for jord

B. Denne forskel kan skyldes kolloider med et indhold af chrom medbestemmes. For at opnå en standardiseret metode, blev det derfor bestemt, at der i den endelige metode skal anvendes filtrering.

Jord	Papir-filter Ex. chrom (mg/L)	Centrifugering Ex. chrom (mg/L)	Centrifug+0.1 µm membran filt. Ex. chrom (mg/L)
A 1	0,92	0,72	0,59
A 2	0,63	0,75	0,59
A 3	0,65	0,82	0,56
A 4	0,61	0,76	0,60
B 1	12	13	12
B 2	12	12	8,7
B 3	12	12	12
B 4	12	13	12

Tabel 6. Chrom bestemt i ekstrakt efter ca. 20 timers udrystning, L/S 10 med KH_2PO_4 , pH er justeret til 11 KOH.

5. OPTIMERINGSFORSØG

For at undersøge indflydelsen af L/S-forhold, pH, type af base og udrystningsmetode under hensyntagen til eventuelle vekselvirkninger mellem disse, blev der opstillet et fuldstændigt 2^4 -faktorforsøg. Niveauerne fremgår af Tabel 7.

Faktor	Lav	Høj
pH	9	11
Teknik	Rystebord	Magnet
Base	KOH	NH_3
L/S	10	20

Tabel 7. Variationen på to niveauer for de fire faktorer, som indgår i optimeringsforsøget.

Det estimerede middeludbytte og 95 % konfidensinterval for de 16 ekstraktioner fremgår af Tabel 8. Det største udbytte fås med pH 11, NH_3 og L/S 20. Magnet kontra rystebord giver ikke signifikant forskel i udbyttet, når resten af faktorerne er på højt niveau. Brugen af magnet medførte i flere tilfælde, at prøverne blev uklare, og at der kom hvidt svæv. L/S-forholdet i det videre arbejde fastsættes til 20, der anvendes rystebord og der vælges som udgangspunkt pH 11.

pH	Teknik	Base	L/S	Ex. chrom (mg/L)	95 % konfidensint.	
9	Rystebord	KOH	10	9.3	8.5	10.2
9	Rystebord	KOH	20	9.5	8.7	10.3
9	Magnet	KOH	10	10.3	9.5	11.1
9	Rystebord	NH ₃	10	10.5	9.7	11.4
9	Magnet	KOH	20	11.0	10.2	11.8
11	Magnet	KOH	10	11.8	11.0	12.6
9	Magnet	NH ₃	10	12.1	11.3	12.9
11	Rystebord	KOH	10	12.1	11.3	12.9
9	Rystebord	NH ₃	20	12.2	11.3	13.0
11	Rystebord	KOH	20	13.0	12.2	13.8
11	Magnet	KOH	20	13.2	12.3	14.0
9	Magnet	NH ₃	20	14.8	14.0	15.6
11	Rystebord	NH ₃	10	15.2	14.4	16.0
11	Magnet	NH ₃	10	15.4	14.6	16.3
11	Rystebord	NH ₃	20	17.5	16.7	18.3
11	Magnet	NH ₃	20	18.8	18.0	19.6

Tabel 8. Estimeret middeludbytte af ekstraherbart chrom (Ex. chrom) og 95 % konfidensinterval (omvendt Yates-metode) for 2⁴-faktorforsøg udført på jord B. Indholdet af chrom i ekstraktet er korigeret for forskelle i L/S-forhold for at lette sammenligning.

6. ROBUSTHEDSTESTS

6.1 Rysteteknik

Da alle laboratorier ikke kan opnå samme udrystningsforhold, er det vigtigt at metoden er robust over for ændringer i udrystningsteknikken. Det er derfor blevet undersøgt, hvor stor indflydelse ændringer i udrystningsmetode har på ekstraktionsudbyttet af chrom fra to jorde (jord A og jord B). Resultatet, der fremgår af Tabel 9, viser, at det er nødvendigt, at der sker en kraftig oprystning af jorden. Således giver det langsomme rystebord lavere resultater for jord A. Ultralydsbadet giver efter 15 minutter et signifikant lavere udbytte end de andre metoder. Det er muligt, at en længere behandling vil give resultater svarende til udrystningerne, men da der kun kan være få flasker i badet af gangen, vil denne metode hurtig blive meget mandskabs/tidskrævende. Magnet giver - som tidligere vist - resultater, der svarer til rysteborde, men som nævnt i afsnit 5 kan denne metode give uklare opløsninger, med slid på magneter, plus der let kan opstå problemer med at magneten ikke giver jævn omrøring/"hopper" på jorden. Der er ikke signifikant forskel på de øvrige udrystningsprincipper, og metoden må derfor anses at være robust overfor ændringer i udrystningsmetoden, når bare jorden tydeligt oprystes i væskefasen.

Jord A		
Rystemetode	Ex. chrom (mg/L)	
Rystebord langsom, horisontal	1.29	1.01
Rystebord hurtig, horisontal	2.14	2.18
Tumbler	2.09	2.49
Magnet	1.99	2.20
Ultralydsbad 15 min	1.23	1.10
Vertikal rystning	2.08	2.56

Jord B		
Rystemetode	Ex. chrom (mg/L)	
Rystebord langsom, horisontal	12.4	16.3
Rystebord hurtig, horisontal	14.7	15.6
Tumbler	13.4	14.5
Magnet	14.4	15.5
Ultralydsbad 15 min	11.6	12.0
Vertikal rystning	15.1	14.6

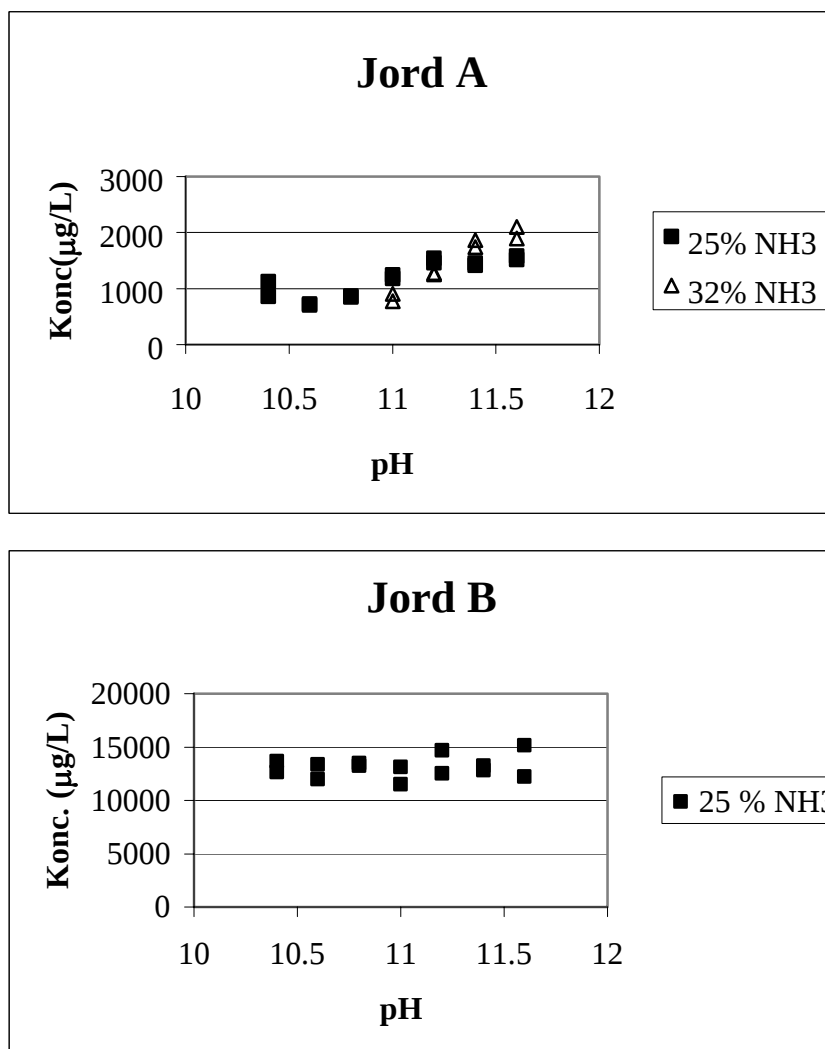
Tabel 9. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) bestemt i ekstrakt efter at forskellige rystemetoder er anvendt på jord A og B. Der er justeret til pH 11.

6.2 pH

I afsnit 5 blev det fastlagt, at tilsætning af NH_3 gav et højere udbytte af Ex. chrom. Indflydelsen af pH blev for jord A og B undersøgt ved tilsætning af 12 mL 25 % NH_3 til jordopløsningerne inden pH-justering med 3 M KOH i intervallet 10,4 til 11,6. Resultatet fremgår af Figur 2, hvor det ses, at for jord B har ændringer i pH lille betydning, hvorimod jord A når et plateau fra pH 11,2 til pH 11,6. Da faktorforsøget har vist, at NH_3 giver højere udbytte end KOH, og det ikke er muligt at justere til $\text{pH} > 11$ med 25 % NH_3 , blev der for Jord A ligeledes udført en række forsøg, hvor 32 % NH_3 blev benyttet til pH-justering (Δ i øverste del af Figur 2). Som det ses, stiger udbyttet med stigende pH til et større niveau end 12 mL 25 % NH_3 , men brug af 32 % NH_3 er mere følsom for ændringer i pH ved det valgte pH-niveau (et plateau nås ikke inden for det undersøgte område).

Det forventes, at langt hovedparten af chrom er tilstede som Cr(III) i jord A, se afsnit 3. Det er for denne jord, der sker en stigning i udbyttet med stigende tilsætning i mængden af NH_3 , og det kan ikke afvises, at den stigende mængde ekstraherbart chrom skyldes større ekstraktion af Cr(III). Samtidig vurderes generne ved at arbejde med 25 og 32 % NH_3 i laboratoriet at være meget større end gevinsten i et eventuelt øget udbytte i ekstraktionen af Cr(VI) (15-30 %), både set fra et arbejdsmiljømæssigt hensyn, men også ud fra en øget risiko for at kontaminere omgivelser, hvor der bliver udført NH_3 -bestemmelser.

Det blev derfor fastlagt, at der i den endelige metode skal anvendes pH-justering til pH 11,4 med 3 M KOH. Der kan være en risiko for, at der ved meget høje pH-værdier kan dannes $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, som medekstraheres, men om dette sker afhænger naturligvis af, hvorledes $\text{Cr}(\text{III})$ forefindes i jorden samt af redoxforholdene.



Figur 2. Chrom bestemt i ekstrakt ved forskellige pH ved udrystning for jord A og B.

6.3 L/S-forhold

Ved indstillingen af pH med KOH vil L/S-forholdet variere lidt mellem forskellige jordtyper. Indflydelsen af dette er undersøgt ved at variere den tilsatte mængde KH_2PO_4 fra 190 mL til 240 mL, se Tabel 10. Der blev indstillet til pH 11,4. L/S forholdet varierede mellem ca. 20 og 26 for jord A og mellem ca. 21 og 27 for jord B. Der blev ikke fundet signifikant forskel på mængden af ekstraherbart chrom, hvilket betyder, at metoden er robust overfor små ændringer i L/S forhold.

Jord A			Jord B		
mL KH ₂ PO ₄	Ex chrom (mg/kg TS))		mL KH ₂ PO ₄	Ex. chrom (mg/kg TS)	
190	15	16	190	142	159
200	15	19	200	159	159
220	15	14	220	156	158
240	13	14	240	145	154

Tabel 10. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) bestemt ved varierende L/S-forhold. Der blev justeret til pH 11,4.

6.4 Tid

Det er fastlagt i afsnit 3, at udrystningstiden, som forventet, har indflydelse på mængden af ekstraherbart chrom. Indtil nu har der været anvendt en rystetid på 17 timer for at kunne tilpasse den store mængde udrystninger pr. forsøg med laboratoriets normale arbejdsgang. Af Tabel 11 ses, at der ikke er signifikant forskel på en udrystning på 17, 19, 20 og på 21 timer for jord A og jord B. Metoden er således robust overfor små ændringer i udrystningstid.

Jord A			Jord B		
Timer	Ex. chrom (mg/kg TS)		Timer	Ex. chrom (mg/kg TS)	
17	15	16	17	142	159
19	16	16	19	152	155
20	23	24	20	165	158
20	20	18	20	153	149
21	15	17	21	144	162

Tabel 11. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) bestemt ved varierende udrystningstid. Der blev tilsat 200 ml KH₂PO₄ og justeret til pH 11,4.

7. KONKLUSION

Det er fastlagt at ekstraktionsvæsken efter endt udrystning består af Cr(VI) og Cr(III) samt eventuelle omsætninger ved redoxprocessor. 0,1 M KH₂PO₄ er valgt som ekstraktionsmiddel under de forudsætninger, at Cr(VI) er forholdsvis let at ekstrahere fra jorden, at dette ekstraktionsmiddel giver et højt udbytte af ekstraherbart chrom og et forhold mellem Cr(VI) og Cr(III), der er tæt på 1, samt at midlet er relativt let at arbejde med laboratoriet.

En sammenligning af tre separationsteknikker (centrifugering efterfulgt af filtrering gennem et 0.1 µm membranfilter, direkte afpipettering fra supernatanten efter

centrifugeringen samt hurtig filtrering gennem papir-filter) viser, at det ikke er nødvendigt at filtrere prøven for at opnå god reproducerbarhed. Direkte afpippetering fra supernanten gav for nogle jordtyper et signifikant højere udbytte af ekstraherbart chrom, hvilket sandsynligvis skyldes, at kolloider med et indhold af chrom medbestemmes. For at sikre en standardiseret metode, vælges derfor at foretage filtrering før analyse gennem 0,45 µm membranfilter.

Optimeringsforsøg viser, at tilstedeværelsen af NH₃ øger effektiviteten af ekstraktionen, at L/S-forhold og pH har indflydelse på udbyttet, samt at rystebord og magnet giver samme udbytte, når de førnævnte faktorer er på højt niveau.

Robusthedstests har vist, at metoden er robust overfor små ændringer i tid, L/S-forhold, samt i udrystningsmetoden, når bare jorden er tydeligt oprystet i væskefasen. Derimod kan pH have stor indflydelse på ekstraktionsudbyttet afhængig af jordtypen. Mængden af NH₃ ser også ud til at have betydning, og det kan ikke afvises, at det skyldes en større ekstraktion af Cr(III). I den endelige metode anvendes pH-justering til pH 11,4 med 3 M KOH.

Metoden var robust overfor ændringer i tid inden for samme ekstraktion.

Den færdige metodebeskrivelse er vedlagt i Appendix A

8. REFERENCER

¹ Rasmussen, L., Chromspeciering i relation til jordanalyser, 1997

² Roskilde Amt, Forureningsundersøgelse og skitseprojekt for forureningsoprensning Sct. Clara vej 54, Roskilde, udført af HOH Water Technology, 1998.

³ Kabata-Pendias, A. og Pendias, H., Trace Elements in Soils and Plants, p. 193-195.

BILAG 1 FREMSTILLING AF EKSTRAKTIONSMIDLER

Fremstilling af de undersøgte ekstraktionsmidler fremgår af nedenstående tabel:

Ekstraktionsmiddel			
Komponent 1	g/L	Komponent 2	g/L
0,1 M KH_2PO_4	13,61		
0,12 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	53,53		
0,5 M K_2CO_3	69,11		
0,1 M KH_2PO_4	13,61	0,1 M K_2HPO_4	17,42
0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	13,21	0,1 M NH_4OH	(opløsning)
0,01 M KOH	0,561	0,1 M NH_4NO_3	8,01
0,1 M KOH	5,61	0,1 M K_2CO_3	13,82
0,1 M KCl	7,46	0,1 M KHCO_3	10,01

3 M KOH: 168 g KOH afvejes og opløses i 1000 mL Milli-Q vand.

BILAG 2 RESULTATER FRA INDLEDENDE UNDERSØGELSE AF EKSTRAKTIONSMIDDEL

	Ekstraktionsmiddel	pH	Chrom (µg/L) efter 2 timer	
			Ex. chrom	Cr(VI)
	Milliporevand	8,1	3	1
A	0,1 M KH ₂ PO ₄	5,5	50	<1
B	0,12 M Na ₄ P ₂ O ₇	10,2	370	13
C	0,5 M K ₂ CO ₃	11,4	150	71
D	0,1 M KH ₂ PO ₄ og 0,1 M K ₂ HPO ₄	7,1	39	<1
E	0,1 M(NH ₄) ₂ SO ₄ og 0,1 M NH ₄ OH	8,6	9	1
F	0,01 M KOH og 0,1 M NH ₄ NO ₃	8,3	4	1
G	0,1 M KOH og 0,1 M K ₂ CO ₃	12,8	130	20
H	0,1 M KCl og 0,1 M KHCO ₃	8,2	12	4

Tabel 12. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) bestemt i ekstrakt fra jord A uden pH-justering efter 2 timers udrystning ved L/S 10. Den i tabellen angivne pH er pH-værdien efter endt ekstraktion.

	Ekstraktionsmiddel	pH	Chrom (µg/L) Efter 2 timer	
			Ex. chrom	Cr(VI)
A	0,1 M KH ₂ PO ₄	1,6	1740	<1
D	0,1 M KH ₂ PO ₄ og 0,1 M K ₂ HPO ₄	4,9	1150	1
E	0,1 M(NH ₄) ₂ SO ₄ og 0,1 M NH ₄ OH	1,7	2250	-
H	0,1 M KCl og 0,1 M KHCO ₃	2,3	640	49

Tabel 13. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) bestemt i ekstrakt fra jord A med justering til sur pH efter 2 timers udrystning ved L/S 10. Den i tabellen angivne pH er pH-værdien efter endt ekstraktion.

	Ekstraktionsmiddel	pH	Chrom (µg/L)			
			Efter 2 timer		Efter 17 timer	
			Ex. chrom	Cr(VI)	Ex. chrom	Cr(VI)
A	0,1 M KH ₂ PO ₄	10,9	122	13	754	87
		11,0				
B	0,12 M Na ₄ P ₂ O ₇	10,6	536	28	1452	125
		10,6				
C	0,5 M K ₂ CO ₃	11,4	150	71	1075	640
D	0,1 M KH ₂ PO ₄ og 0,1 M K ₂ HPO ₄	11,2	220	35	903	160
		11,4				
E	0,1 M(NH ₄) ₂ SO ₄ og 0,1 M NH ₄ OH	10,4	13	7	100	61
		10,4				
H	0,1 M KCl og 0,1 M KHCO ₃	10,2	94	10	38	9

Tabel 14. Ekstraherbart chrom (Ex. chrom) og Cr(VI) bestemt i ekstrakt fra jord A med justering til basisk pH efter henholdsvis 2 og 17 timers udrystning ved L/S 10. Den i tabellen angivne pH er efter endt ekstraktion.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 1 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

APPENDIX A METODEFORSLAG

1. Omfang og anvendelsesområde

Denne metode beskriver ekstraktion af chrom fra jordprøver med KH_2PO_4 under basiske forhold. Det ekstraherede chrom anvendes som et mål for indholdet af Cr(VI) i jorden.

Metoden indeholder ikke en beskrivelse af målingen af chrom, idet der henvises til laboratoriets normale procedure.

1.1 Detektionsgrænse

Den anvendte analyseteknik skal kunne overholde en analysedetektionsgrænse på 2 mg chrom/kg TS jord.

1.2 Interferenser

Der skal på det enkelte laboratorium i forbindelse med metodeindkøringen undersøges, om ekstraktionsmidlet eller medekstraherede stoffer giver interferens ved måling.

2. Princip

Chrom ekstraheres fra jordprøven med en vandig opløsning af KH_2PO_4 ved pH 11,4. En præcis styring af pH er vigtig, da opløseligheden af Cr(VI) er stærkt pH-afhængigt. Ved pH 11,4 forventes Cr(III) at være bundet/udfældet, således at det hovedsageligt er Cr(VI), der ekstraheres.

3. Reagenser

Der skal benyttes kemikalier af analysekvalitet med mindre andet er specificeret. Vandet skal være Milli-Q eller tilsvarende kvalitet

3.1 Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4

3.2 Kaliumdihydrogenphosphat, 0,1 mol/L KH_2PO_4

13,609 gram KH_2PO_4 (3.2) afvejes, opløses i 1000 mL vand. Opløsningen fremstilles frisk hver dag.

3.3 Koncentreret salpetersyre, suprapur eller tilsvarende kvalitet

3.4 Kaliumhydroxid, 3 M

168 g KOH afvejes og opløses i 1000 mL Milli-Q vand

4. Udstyr

Der skal anvendes almindeligt laboratorieudstyr samt

4.1 Rysteapparat

4.2 Centrifuge og tilhørende centrifugeglas

4.3 Filtreringsudstyr, metalfrit

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 2 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

4.4 0,45 µm membranfilter

4.4 Udstyr til bestemmelse af chrom

5. Prøvetagning

Jordprøver udtages i glas- eller plastflasker og opbevares på køl indtil analyse. Ekstraktionen af chrom fra jorden skal udføres indenfor en uge efter prøvetagningen.

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøvemængde

En repræsentativ og homogen delprøve af jorden udtages, idet sten, grene, byggematerialer og andre fremmedlegemer undgås. Denne delprøve benyttes til den videre analyse.

Der overføres 10,00 g afvejede tør prøve eller tilsvarende mængde våd prøve til en 500 ml polyethylenflaske og tilsættes 200,0 ml ekstraktionsopløsning (3.2). Jorden oprystes forsigtigt op i væsken og pH justeres til 11,4 med kaliumhydroxid (3.4).

6.2 Ekstraktion

Alle flasker med jordprøver og ekstraktionsmiddel anbringes i rysteapparatet (4.1), og ryster i 17 timer. Rysteapparatets indstilles således, at jorden tydeligt oprystes i væskefasen.

6.3 Separation

Efter ekstraktionstidens udløb udtages en delmængde af suspension, denne centrifugeres. Centrifugeringstid og centrifugeringshastighed er afhængig af den brugte centrifuge og vælges således, at supernatanten er klar efter centrifugering. Som udgangspunkt kan der anvendes 4.000 r.p.m. i 15 minutter.

Den klare supernatant filtreres gennem 0,45 µm membranfilter og opsamles direkte i en polyethylen prøveopbevaringsflaske, og konserveres med salpetersyre (3.4) til pH < 2.

6.4 Analyse

Det syrekonserverede ekstrakt analyseres for indhold af chrom. Målemetoden skal have en analysedetektionsgrænse på 100 µg/L eller bedre.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium	Metode: Side 3 af 3
Udvaskeligt chrom i jord. Bestemt som chrom ekstraheret under basiske forhold	Første udkast, 18. marts 1999 Udfærdiget af: Lis Rasmussen og Annette Behrens

7. Resultater

7.1 Beregning af resultater

Resultatet beregnes på følgende måde:

$$X = \frac{a \cdot b \cdot c}{d \cdot 1000}$$

hvor

X= jordprøvens ekstraherbare chromindhold i mg/kg TS

a= den målte chromkoncentration i µg/L i ekstraktet

b= den anvendte fortyndingsfaktor ved måling af chrom i ekstraktet

c= det samlede ekstraktionsvolumen i mL

d= den afvejede mængde jord i g

Analyseresultatet angives i mg/kg tørstof med to betydende cifre, når den anvendte målemetode tillader dette. Analyseresultater mindre end analysedetektningsgrænsen angives som < denne værdi omregnet til mg/kg TS.

7.2 Præcision

Præcisionen for metoden, opnået henholdsvis indenfor og mellem laboratorier, vil blive fastlagt ved en metodeundersøgelse.

8. Prøvningsrapport

Prøvningsrapporten skal indeholde følgende oplysninger:

- henvisning til denne metodebeskrivelse;
- nøjagtig identifikation af prøven;
- specifikationer om laboratorieprøvens opbevaring før analyse;
- angivelse af laboratoriets totale variation for metoden
- resultaterne og den anvendte enhed;
- enhver afvigelse fra proceduren, som er specificeret i denne metodebeskrivelse, og enhver anden omstændighed, der kan have indflydelse på resultatet.