

Krom 6+ Prøvetaking, konservering og analyse



Torgeir Rødsand, Daglig Leder



Safety moment

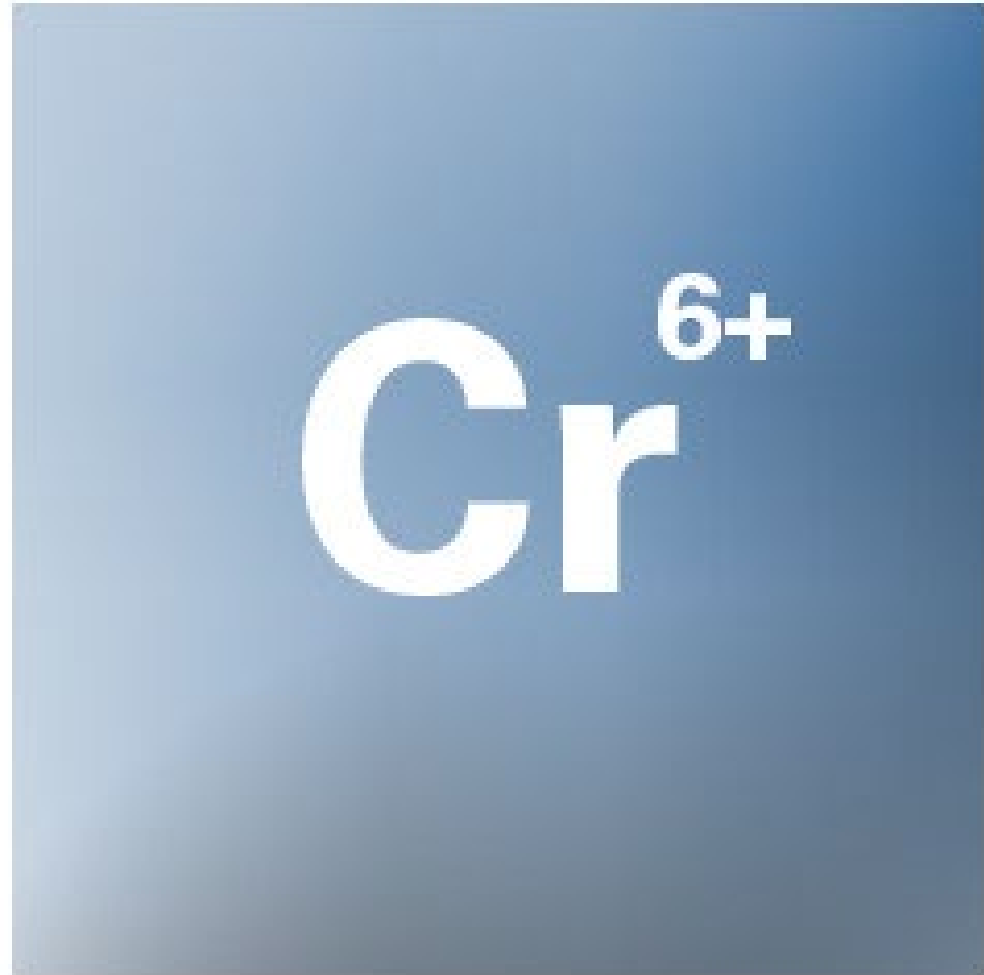
Enkelte analyser krever egne flasker med konserveringskjemikalier (f.eks. syrer eller baser) som, selv om de er i små volum, kan være både giftige og skadelige.

Pass på å sette deg inn i prøvetakingsinstrukser og/eller sikkerhetsdatablader for sikre at riktig sikkerhetsutstyr som hansker og beskyttelsesbriller er tilgjengelig, og at eventuelle ulykkesituasjoner håndteres riktig.



Innhold

- Om Cr6+ - Bruk og egenskaper
- Prøvetaking
- Konservering
- Analyse





Helsefarer ved vannløst Cr⁶⁺ (heksavalent krom)

Akutte effekter (ved tydelig forhøyede nivåer)

- **Mage–tarm-irritasjon:** kvalme, oppkast, magesmerter, diaré.
- Ved svært høye nivåer: **Alvorlig forgiftning** (ikke “normal” drikkevannseksponering)

Langtidseffekter (relevant for drikkevann)

- Nyrepåvirkning.
- Leverpåvirkning.
- Mulig økt kreftrisiko ved langvarig oral eksponering (særlig mage–tarm).

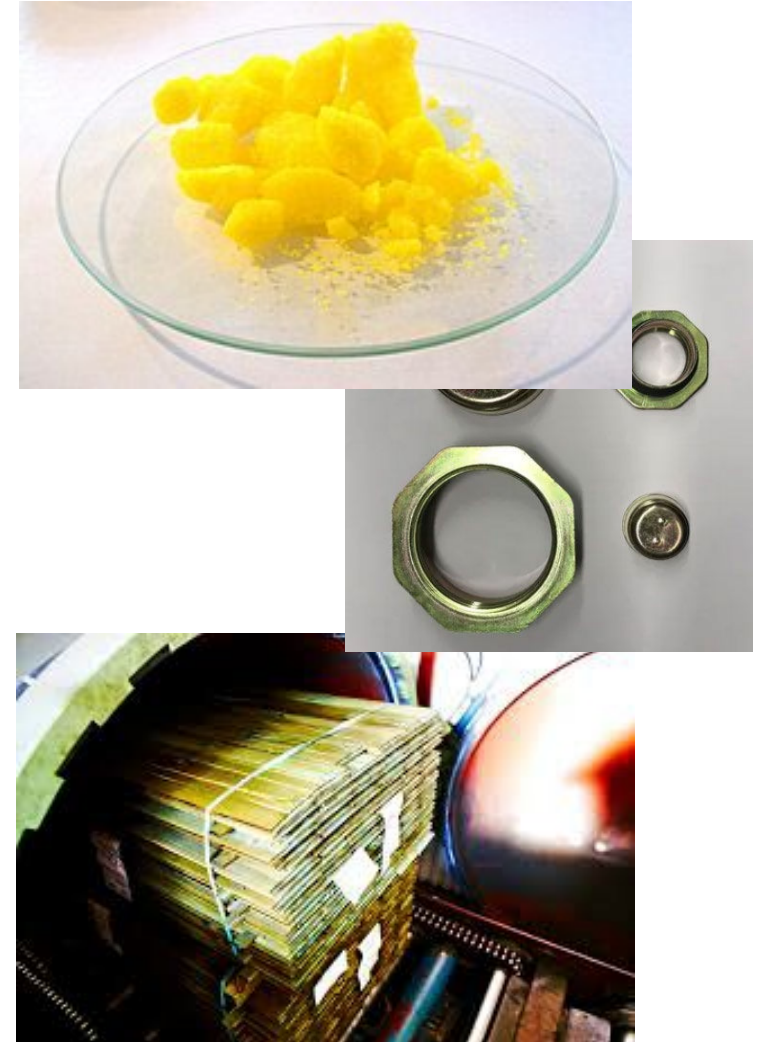
Relevante drikkevannskrav:

- Drikkevann vurderes vanligvis mot grense/krav for **total Cr** grenseverdi på **50 µg/L** (0,05 mg/L).
- Ved industriell påvirkning (f.eks. impregnering, metall/overflatebehandling): viktig å analysere **Cr(VI) spesifikt**, helserisikoen er vesentlig høyere for Cr(VI) enn for Cr(III).

Cr⁶⁺ - Bruk



- Som regel i kromater (CrO_4^{-2}) /dikromater ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) og kromsyre (CrO_3)
- *Korrosjonsbeskyttelse* av aluminium og sink/galvaniserte overflater
- *Hardforkromming/elektroplettering* med kromsyre
- *Maling/primer med korrosjonshemmere* - Pigmenter som Sr-kromat og Zn-kromat i høy-ytelses primer-syst. (forsøkes faset ut).
- *Betong (som urenheter)*.
- *Sveising/termisk arbeid* (dannes under prosess) av rustfritt stål og andre Cr-holdige legeringer. Cr⁶⁺ i sveiserøyk.
- *Laboratorier ifm. analyser* – f.eks. Kaliumdikromat fases ut (f.eks. sier veileder for prøvetaking og analyse av miljøgifter i inn- og utløpsvann fra avløpsrenseanlegg (TA-2378/2008) at man kan tilsette K_2CrO_7 ved stikkprøvetaking av Hg → Ikke bra).
- Avfall/forurensning fra eldre materialer/impregneringsverk
 - CCA-impregnert trevirke (krom-kobber-arsen)
 - Eldre maling/pigmenter og enkelte importerte produkter kan fortsatt inneholde kromatpigmenter.





Grenseverdier i vann

Relevante klassifiseringskrav:

- Ingen verdi for Cr^{6+} kun for Cr-tot (Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota – revidert 30.10.2020)
- Norge følger i praksis EUs vannrammedirektiv, som heller ikke har en egen EQS for Cr^{6+}

Relevante drikkevannskrav:

- Ingen reelle norske drikkevannskrav for Cr^{6+} Vurderes vanligvis mot grense/krav for **total Cr** grenseverdi på **50 $\mu\text{g/L}$** .
- Ved industriell påvirkning (f.eks. impregnering, metall/overflatebehandling): viktig å analysere **Cr^{6+} spesifikt**, helserisikoen er vesentlig høyere for Cr^{6+} enn for Cr^{3+}
- Eneste kjente grenseverdi: California: 10 $\mu\text{g Cr}^{6+}/\text{L}$

Cr⁶⁺ - Forekomst i naturen

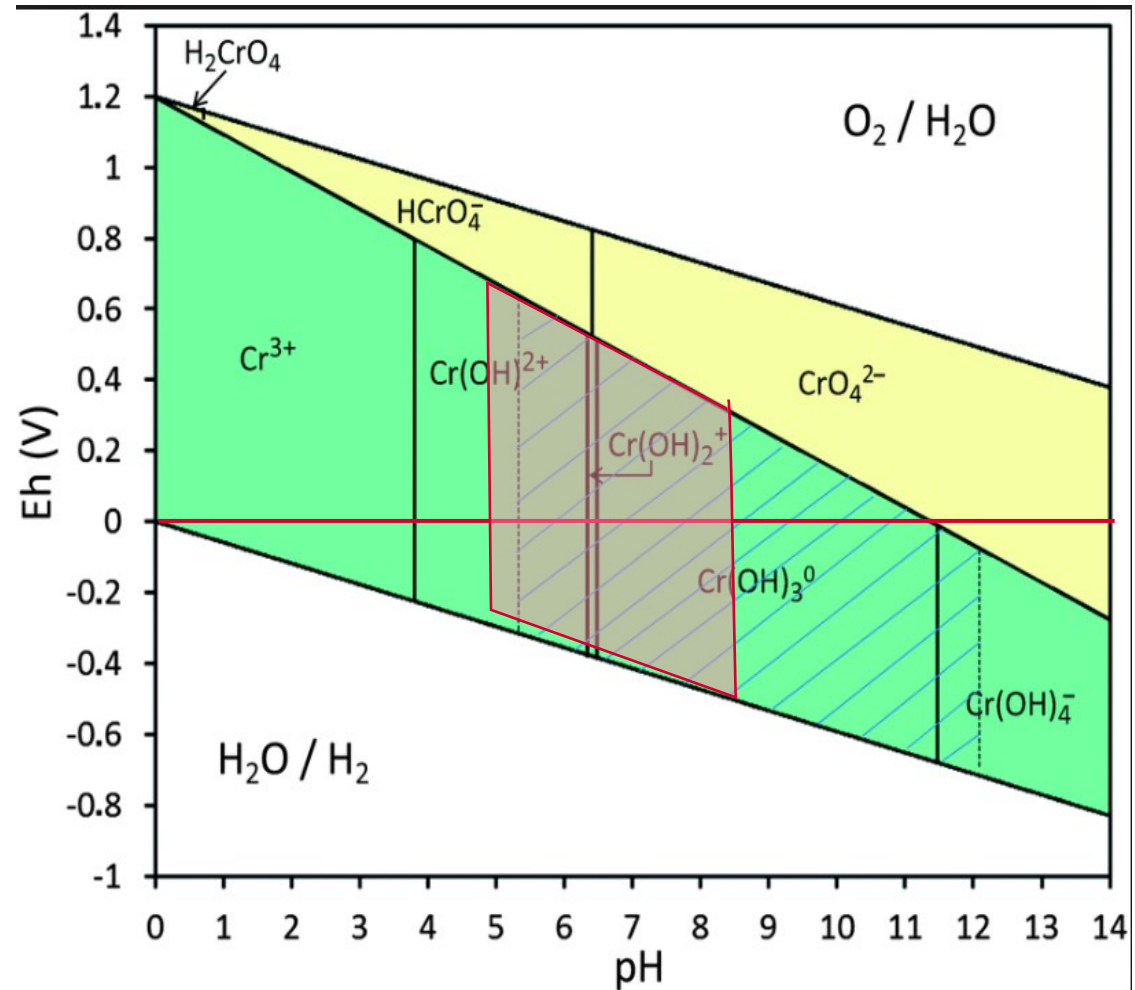
Miljøegenskaper

- Ikke naturlig forekommende i naturen
- I oksiderende miljø (lufttilgang) vil Cr⁶⁺ forekomme som negativt ladete ioner (anioner f.eks. CrO₄⁻²).
- Vannløselig og derfor mobile i vann/jord fordi kromat/dikromat
- I reduserende miljø omdannes det ofte til Cr³⁺, som typisk felles ut/adsorberes og dermed blir mindre mobilt.

Kjemiske/reaktive egenskaper:

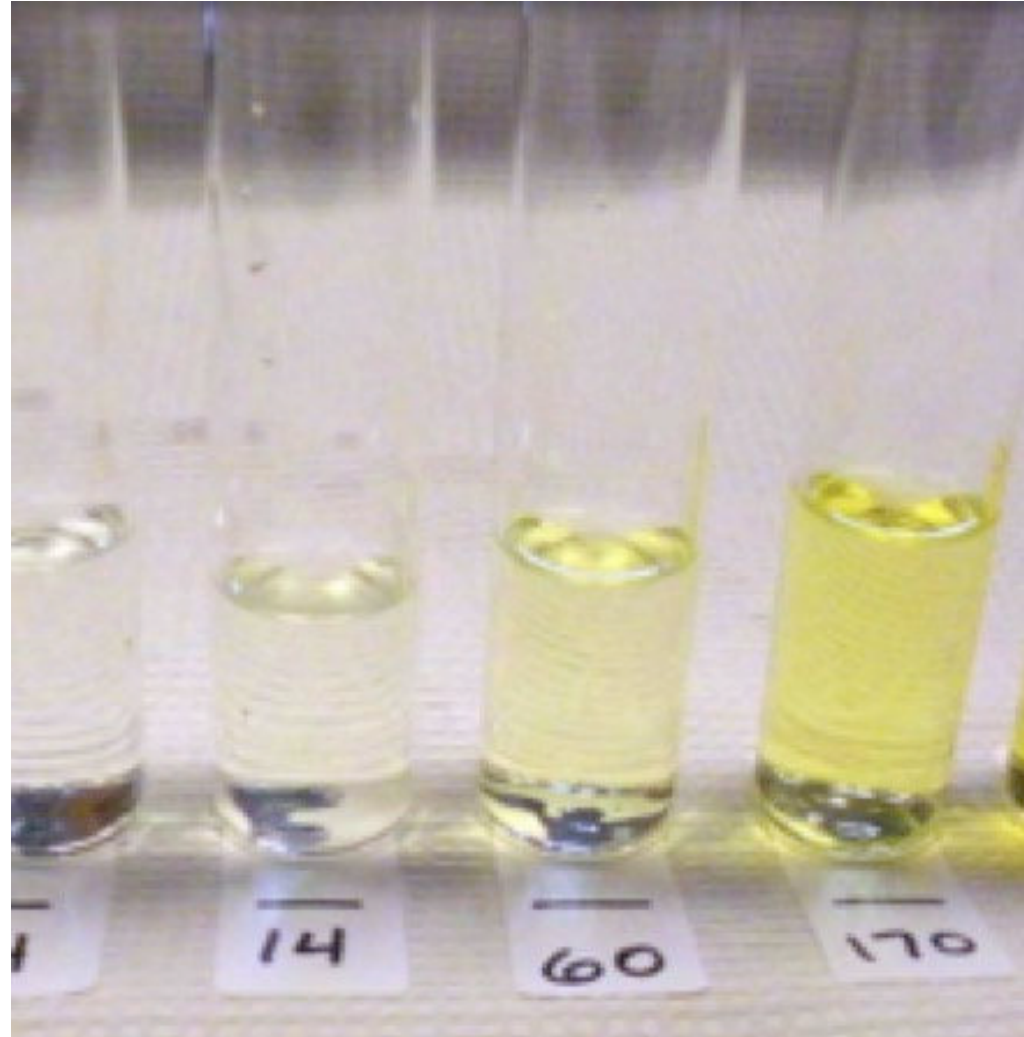
- Sterkt oksiderende (særlig i sur løsning) → Cr⁶⁺ redusert lett til Cr³⁺:
- Reduseres lett av organiske stoffer, Fe²⁺, sulfider m.m. til Cr³⁺ som er mindre løselig og binder seg sterkere til faste materialer.
- Mange Cr⁶⁺ forbindelser er vannløselige (f.eks. natrium-/kaliumkromat/dikromat), noe som påvirker spredning og opptak.

right solutions. right partner.



Cr⁶⁺ reduseres naturlig til Cr³⁺

- Forventet «Cr⁶⁺ halveringstid» i avløpsvann
 - **Råavløp (innløp, ofte mer reduserende):** typisk minutter til timer
 - **Primær/biologisk behandlet/utløp (mer oksidert, mindre reduktanter):** typisk timer til døgn, av og til lengre.
 - Hvor i avløpssystemet det er tatt prøve betyr mye:
 - **Kloakknett/trykksatte ledninger (anoksisk, sulfiddannelse):** minutter–timer.
 - **Luftet basseng/etter klaring:** timer–døgn.
- Drikkevann
 - **Distribuert drikkevann** (klorert/oksidierende, lav TOC): uker til måneder, i noen tilfeller måneder+.
 - **Behandlet, men ikke-desinfisert / mer organisk råvann:** dager til uker hvis TOC er moderat og/eller det finnes reaktive overflater/partikler.



Konservering av vannprøver for Cr⁶⁺

Formål:

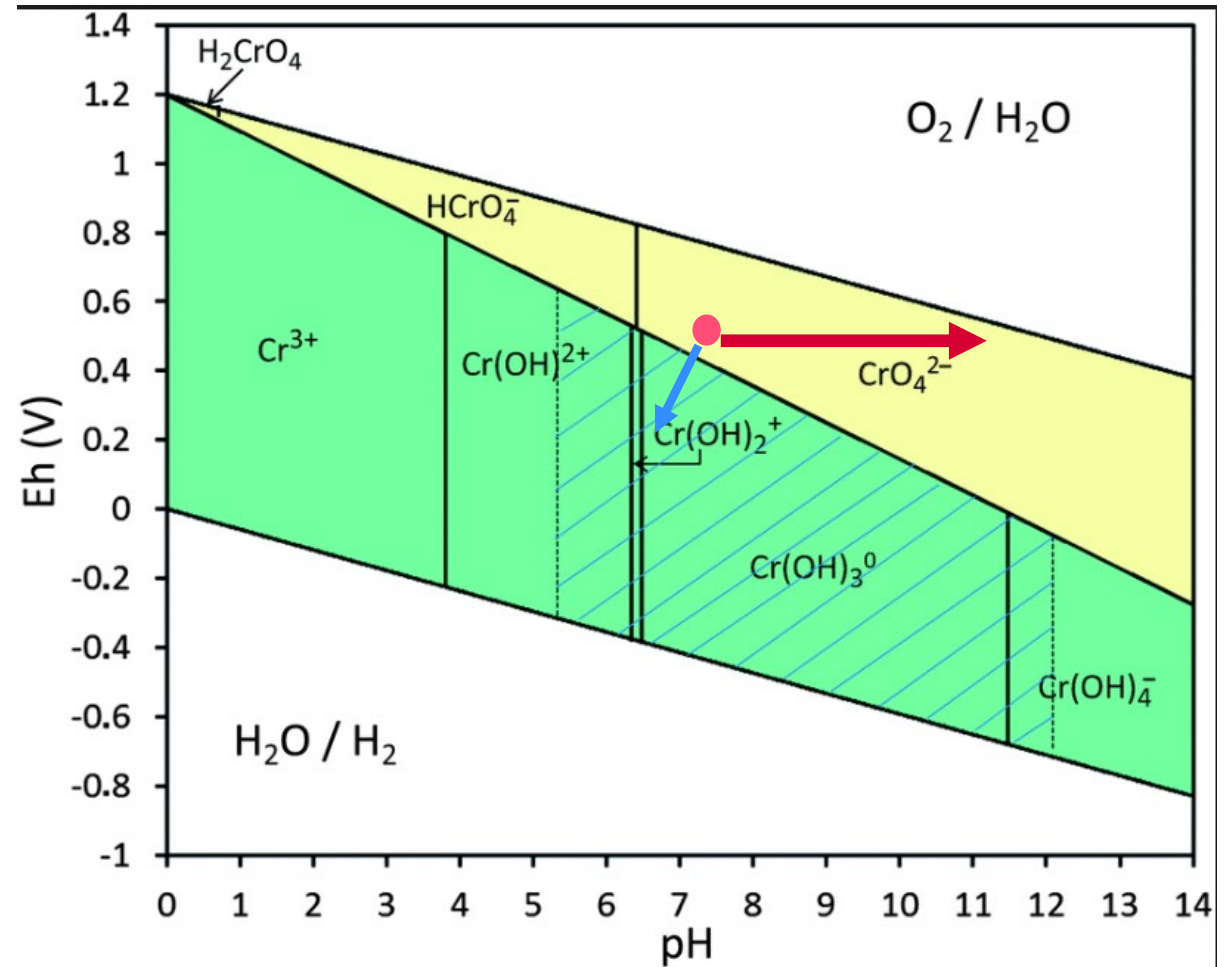
- Unngå at Cr⁶⁺ blir til Cr³⁺



- Reduseres raskt til Cr³⁺ ved nøytrale til sure forhold (pH < 7)

- For å beholde riktig konsentrasjon konserveres med (NH₄)₂SO₄ + NH₄OH som gir **pH > 11.5**

- CrO₄²⁻ stabilt ved oksiderende alkaliske forhold.





Prøvetaking for Cr⁶⁺

Flaske

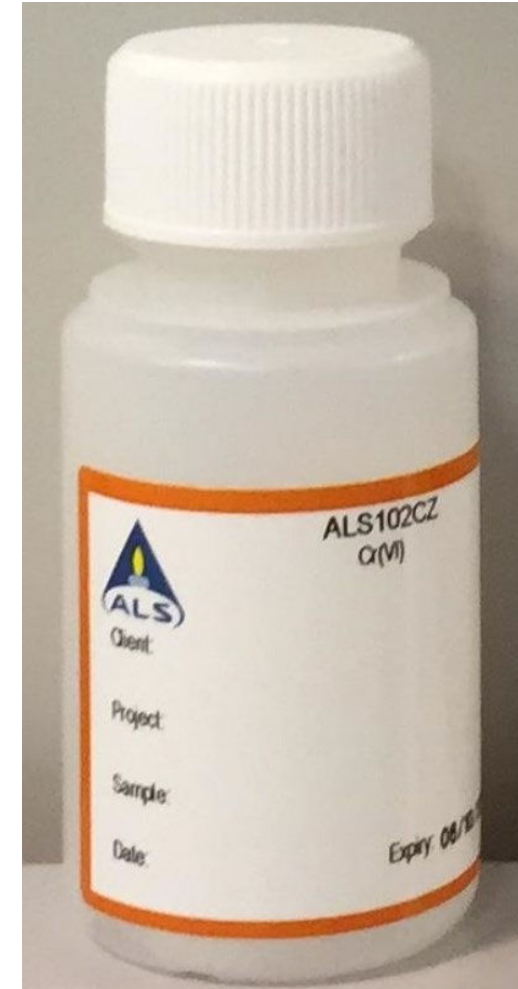
- 60 ml plastflaske
- Tilsatt: (NH₄)₂SO₄ og NH₄OH konservering

Prøvetaking:

- Ikke skylle prøveflasker som er tilsatt konservering
- Fyll forsiktig uten turbulens (unngå innblanding av luft)
- Oppbevares **kaldt og mørkt**

Holdbarhet før analyse:

- Uten konservering: maks 1 dag
- Med konservering: maks. 28 dager





Analyser av Cr⁶⁺

- Cr foreligger i vann enten som Cr³⁺ (normaltilstand som kationer) eller som Cr⁶⁺ (forurensning som anioner)
- Tre måleprinsipper:
 1. Måle Cr⁶⁺ «direkte» ved en fargereaksjon.
 2. Separere (forsinke) kromat anioner med påfølgende fargereaksjon.
 3. Måle Cr-tot, fjerne Cr⁶⁺ anioner med ionebytting, måle Cr-tot på nytt: Cr⁶⁺ = Cr-tot før – Cr-tot etter. → Ofte ganske usikker, kun for screening

- **Kolorimetri med 1,5-difenyلكarbazid (DPC) – “Standardmetoden”**
 - **Prinsipp:** Cr(VI) danner et farget kompleks (magenta) med DPC i surt miljø; måles fotometrisk (UV-Vis, typisk ~540 nm).
 - **Bruksområde:** Rent/lett forurenset vann **uten farge/partikler**, drikkevann, grunnvann, filtrert avløpsvann (klart).
 - **Fordeler:** Enkel, rimelig, mye standardisert (f.eks. NS-EN ISO 18724:2025), god følsomhet.
 - **Begrensninger/interferenser:**
 - Farge/turbiditet /partikler og organisk materiale kan gi feil.
 - Sterke oksidanter/reduktanter (f.eks. hypokloritt) kan endre redokstilstand eller påvirke reaksjonen.
 - Måler Cr(VI) spesifikt, men konservering av prøve er kritisk.



Andre analyser av Cr⁶⁺

- **Ionekromatografi (IC) med UV-Vis etterkolonnereaksjon (ofte DPC)**
 - Prinsipp: Kromatografisk *separasjon* av kromat/dikromat, deretter fargereaksjon og fotometrisk deteksjon.
 - Bruksområde: Mer komplekse matrikser (avløpsvann, industrivann, salt/rik ionestyrke) der ren kolorimetri kan forstyrres.
 - Fordeler: Bedre selektivitet (separerer interferenser), ofte lavere risiko for falske positive.
 - Begrensninger: Mer instrumentering og vedlikehold; krever metodekompetanse.
- **IC koblet til ICP-MS (IC-ICP-MS)**
 - Prinsipp: IC separerer ioner (Cr(VI) som kromat), ICP MS måler krom som element etter separasjon.
 - Bruksområde: Spesiasjonsanalyse i krevende matrikser og ved lave nivåer.
 - Fordeler: Svært følsom og selektiv når separasjonen er god; kan i noen oppsett gi både Cr(III) og Cr(VI) som separate topper.
 - Begrensninger: Kostbar/avansert; okst-tilstand stabilitet og korrekt kalibrering er kritisk.



Typiske rapporteringsgrenser

Metode (prinsipp)	Standard/metodeeksempel	Rapp. Grense ($\mu\text{g/l}$)	Kommentar
Kolorimetri DPC (UV/Vis, ~540 nm)	EPA 7196A, ISO 18412, EN 16192:2011 (varianter)	1–10 $\mu\text{g/L}$	Ofte lavere RL med 10 cm kyvette/flowcelle og ren matrise; høyere i salt/brakk/turbid matrise.
Ionekromatografi (IC) med post-kolonne DPC	EPA 218.6 / 218.7 (varianter)	0.1–1 $\mu\text{g/L}$	God selektivitet for kromat; robust ved komplekse matriser.
IC-ICP-MS (kromatspesiering + ICP-MS deteksjon)	(labspesifikke SOPer; enkelte standarder finnes)	0.01–0.1 $\mu\text{g/L}$	Svært lav RL og høy selektivitet; dyrere/mer krevende.
LC/IC + UV/Vis (uten post-kolonne derivatisering)		0.5–5 $\mu\text{g/L}$	Avhenger av separasjon og matrise; ofte erstattet av post-kolonne DPC eller ICP-MS.
“Total Cr” med ICP-MS/OES (ikke spesifikk for Cr(VI)Cr(VI))	ISO 17294 (ICP-MS), ISO 11885 (ICP-OES)	0.1–5 $\mu\text{g/L}$ (ICP-MS) 1–20 $\mu\text{g/L}$ (ICP-OES)	Måler total krom, før og etter anionebytting

Takk for meg

Spørsmål/kommentarer?

torgeir.rodsand@alsglobal.com