

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von toxischem Chrom (VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte

Autor(en): **Figi, Renato / Nagel, Oliver / Tuchs Schmid, Martin**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Wasser Energie Luft = Eau énergie air = Acqua energia aria**

Band (Jahr): **100 (2008)**

Heft 2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-939698>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von toxischem Chrom(VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte

Renato Figi, Oliver Nagel, Martin Tuchschnid

Zusammenfassung

Bei der Erneuerung oder Sanierung von Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte wie Stahltragwerke der Elektrizitätsübertragung, Brücken, Stehtankanlagen, Druckrohrleitungen, Stauwehre, usw. oder durch natürliche Abwitterung derselben werden unter anderem beträchtliche Mengen an human- und ökotoxikologisch problematischen Schwermetallen wie Blei und Chrom freigesetzt. Der Nachweis und die Quantifizierung der Schwermetallanteile erfolgten in der Vergangenheit mehrheitlich unabhängig ihrer Spezies, beispielsweise durch mobile Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF). In der vorliegenden Arbeit wird über eine neue analytische Methode zur Quantifizierung und Unterscheidung der toxischen Spezies Chrom(VI) von der wenig giftigen Spezies Chrom(III) berichtet. Gilt es doch anhand von gesicherten und transparenten analytischer Daten eine Kontamination von Mensch und Umwelt durch Chrom(VI) im Rahmen von Sanierungsarbeiten zu vermeiden. Das Wissen über das Vorhandensein und die Menge der toxischen Spezies Chrom(VI) ist entscheidend bezüglich der zu treffenden Personen- und Umwelt-Schutzmassnahmen. Das vom BAfU 2006 geforderte Schutzziel für das Treffen von bestmöglichen Schutzmassnahmen, wenn der Gehalt von 0,1 g/100 g (%) Chrom(VI) überschritten wird, kann nun realistisch und wirkungsvoll angegangen werden.

1. Einleitung

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Korrosionsschutzwirkung wurden an freistehenden Stahlobjekten über Jahrzehnte hinweg Grundierungsanstriche mit schwermetall-

haltigen Korrosionsschutzpigmenten wie Leinöbleimennige oder zinkchromathaltige Ein- oder Zweikomponentenharze appliziert. Unter anderen bei Erneuerungs- und Sanierungsarbeiten an solchen Korrosi-

onsschutzbeschichtungen («Altanstriche») werden grosse Mengen an human- und ökotoxikologisch problematischen Stoffen, insbesondere Schwermetalle und deren Verbindungen, aber auch organische Stoffe wie polychlorierte Biphenyle (PCBs) freigesetzt. Auf der anorganischen Seite betrifft dies hauptsächlich metallisches Zink (Zinkstaub), Bleioxid (Bleimennige) sowie die Spezies Chrom(VI)-oxid (Zink- oder Bleisilikochromat) und Chrom(III)-oxid. Der vorliegende Artikel befasst sich mit der Entwicklung einer robusten Analysenmethode zur Speziesanalytik von Chrom(VI) und Chrom(III) in Korrosionsschutzbeschichtungen. Die bis heute in der vorliegenden Matrix noch nicht quantifizierbare, giftige, krebserzeugende und mutagen wirkende Spezies Chrom(VI), auch Chromat genannt, wurde erstmals neben anderen Schwermetallen quantitativ bestimmt. Die bedeutende Problematik bei der Methodenentwicklung ist die Tatsache, dass sich die Spezies Chrom(VI) während der Analysenprozedur zu der wenig giftigen Spezies Chrom(III) reduzieren kann und sich so der eigentlichen Quantifizierung entzieht.



Bild 1. Treibstoff-Stehtank, zonenweise komplette Degradation der Korrosionsschutzbeschichtung.



Bild 2. Wasserdruckleitung: verbreitet deutliche Degradation der Korrosionsschutzbeschichtung.

Zudem kommt hinzu, dass sich Chrom(VI) nur schwer aus der festen Beschichtung chemisch unverändert herauslösen lässt. Eine weitere Erschwernis war die Herstellung und Applikation von geeigneten Referenzfarbstoffen und deren authentischen Applikation auf Metallträger.

Das Projekt wurde vom Amt für Um-



Bild 3. Einhausung von Seilbahnmasten.

weltschutz des Kantons Glarus sowie dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) finanziell unterstützt. Die Herstellung und Beschaffung des notwendigen Probenmaterials erfolgte mit freundlicher Unterstützung der Firmen Aarolac AG (Oberentfelden) und Sika Schweiz AG (Zürich).

2. Die Problematik von chromathaltigen (CrVI) Korrosionsschutzanstrichstoffen

Die Situation in der Schweiz präsentiert sich so, dass freistehende korrosionsschutzgeschützte Stahlobjekte mit einer Oberfläche von ca. 20–50 km² vorhanden sind.

Für den Korrosionsschutz an Stahlobjekten im Freien wurden ab 1970 bis Mitte der 1980er-Jahre unter anderem Bleisilikochromat ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}/\text{SiO}_2$) und Zinkchromat (ZnCrO_4) eingesetzt. Die Farbenhersteller rechnen damit, dass in der Schweiz bis ca. 10 Tonnen Chrom(VI)-Pigment angewendet wurde. Bei Sanierungen werden derzeit pro Jahr schätzungsweise bis zu 300 Kilogramm Chrom(VI) freigesetzt. Chrom(VI)-haltige Verbindungen

wirken im sauren Medium stark oxidierend und wirken als ausgesprochene Bodenatmungsgifte. Die Inhalation von Chrom(VI)-haltigen Stäuben verursacht bei Menschen und Tieren Karzinome. Der LD-50-Wert für Chromat (tödliche Dosis) liegt bei 80 mg/kg Körpergewicht. Beim Eintrag von Chrom(VI) in Gewässer sind folgende LD-50-Werte für Wasserorganismen relevant:

LD 50, 24h Wasserorganismen (mg/L Cr(VI)):

Daphnien:	0,01–0,26
Algen:	0,032–6,4
Fische:	170–400?

Einige Chrom(VI)-Verbindungen wirken zudem klar mutagen. Mit der neu entwickelten Methode kann das in der Vollzugshilfe «Stand der Technik, Umweltschutzmassnahmen bei der Instandhaltung des Korrosionsschutzes von Stahltragwerken der Elektrizitätsübertragung BAFU 2006» geforderte Schutzziel in Bezug auf Chrom(VI) (Bestmögliche Schutzmassnahmen sind erforderlich, wenn die Chrom(VI)-Konzentration in der Beschichtung über 0,1% liegt) auch tatsächlich überprüft und eingehalten werden.

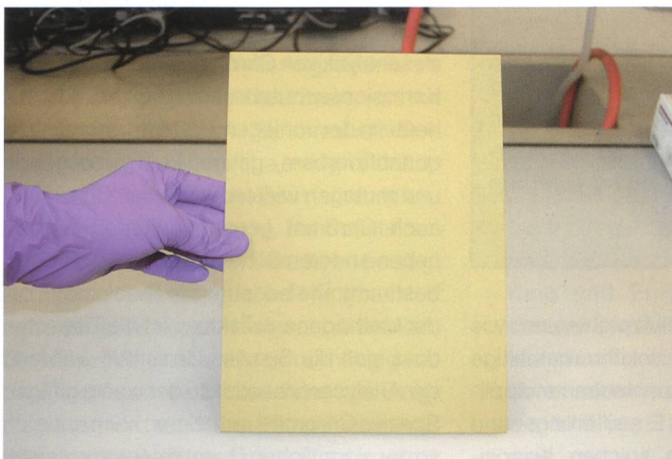


Bild 4. Zinkchromat-Referenzbeschichtung auf Stahlplatte mit 0,9% Chrom(VI).

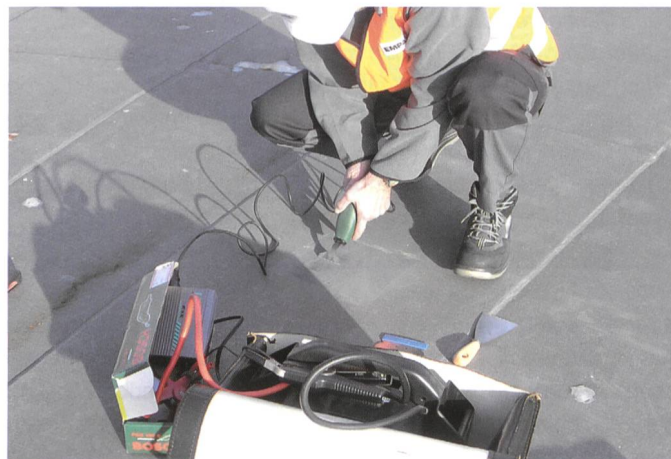


Bild 6. Probenahme durch mechanisches Entfernen des Korrosionsschutzanstrichs an einem Stehtank.



Bild 5. Voruntersuchung vor Ort mit mobilem Röntgenfluoreszenzspektrometer.



Bild 7. Selektives Lösen von Chrom(VI) in heisser alkalischer Lösung.

3. Die neue Methode

Um die Methodenentwicklung und Validierung nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten durchführen zu können, bedurfte es der Herstellung und Beschaffung geeigneter Probenmaterialien. Die Auswahl erfolgte wie folgt: Beschaffung eines Chrom(VI)-Pigmentes (Zink-tetraoxichromat 60% in Xylol) mit einem Chromat-Massenanteil (CrO₃) von 17–19%. Daraus wurde eine applikationsfähige Farbe hergestellt, welche ungefähr der früheren Rezeptur von Chrom(VI)-haltigen Grundierungen entspricht. Der Chrom(VI)-Massenanteil beträgt 0,6%. Um realitätsnahe Bedingungen zu simulieren, wurde die Farbe auf Stahlplatten appliziert. Der Chrom(VI)-Massenanteil beträgt nach der Trocknung 0,9%. Weiter wurde eine Chrom(III)-haltige Deckfarbe (Icosit 6630, Sika) mit einem Total-Chrom-Massenanteil von ca. 0,4% in gleicher Weise auf Stahlplatten appliziert. Diese Probe dient bezüglich Chrom-VI als

Nullprobe. Für die Beschaffung einer realen Chrom(VI)- und Chrom(III)-haltigen Probe eines bestehenden, korrosionsgeschützten Objektes wurde der Beschichtungsaufbau vom Dach eines sanierungsbedürftigen Treibstoff-Stehtanks ausgewählt.

Das zur Methodenentwicklung verwendete Material wurde jeweils mit einem Stahlspachtel vorsichtig, unter Einhaltung der entsprechenden Sicherheitsmassnahmen für den Personenschutz und Umweltschutz, von der Metalloberfläche abgekratzt, im Achatmörser fein vermahlen und auf eine Korngrösse von <0,5 mm abgeseibt. Die Methode wurde im Anschluss an die Entwicklungsarbeiten nach Vorgaben der ISO-Norm 17025 validiert.

Chrom(VI) in alten Farbanstrichen ist schwer löslich. Meist ist dieses mit Chrom(III), Blei und Zink gemeinsam anzutreffen. Das Chrom(VI)-Farbpigment ist in den anderen Farbinhaltsstoffen wie Füllstoff, Bindemittel usw. chemisch eingebun-

den. Die selektive Extraktion des Chrom(VI) als Ion ist anspruchsvoll, da sich dieses im Extraktionsmedium z.B. zu Chrom(III) reduzieren kann und sich somit der Quantifizierung entzieht. Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich in erster Linie mit der spezifischen alkalischen Heiss-Extraktion von Chrom(VI) aus alten Farbanstrichen. In zweiter Linie wurde die Bestimmung von totalem Chrom nach oxidativem Druckaufschluss mit konzentrierter Salpetersäure angegangen. Die Quantifizierung von Chrom(III) erfolgt in der Annahme, dass sich keine weiteren Chrom-Spezies im Farbstoff befinden, als Differenzberechnung von totalem Chrom und Chrom(VI).

Die selektive Extraktion von Chrom(VI) erfolgt mit 0,5 Gramm Probenmaterial. Das Material wird in einer speziell zusammengesetzten alkalischen wässrigen Mischung, bestehend aus Natronlauge und Natriumkarbonat während 60 Minuten bei 90–95 °C rührend extrahiert. Allenfalls vorhandenes Chrom(III) stört die Chrom(VI)-Bestimmung und muss im Anschluss an die Extraktion mit Aluminiumsulfat gefällt werden. Die Quantifizierung von Chrom(VI)

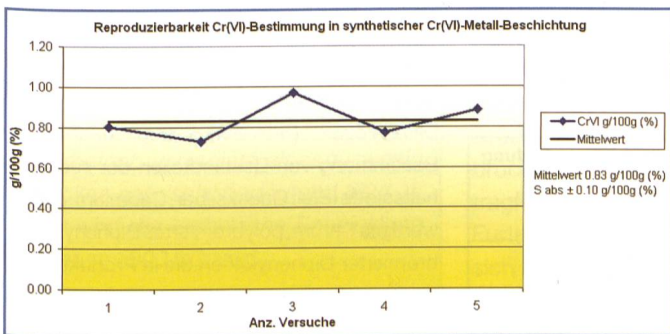


Bild 8. Reproduzierbarkeit synthetische Cr(VI)-Beschichtung auf Stahloberfläche.

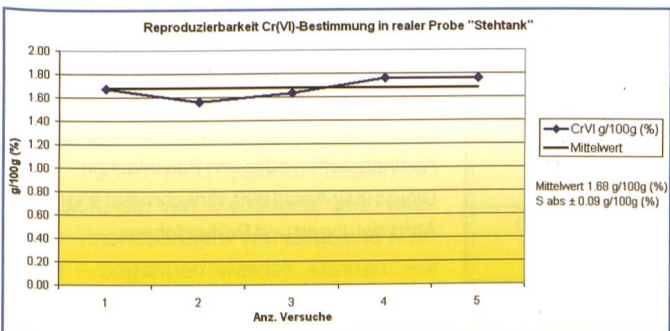


Bild 9. Reproduzierbarkeit Cr(VI)-Bestimmung an realer Probe «Stehntank».

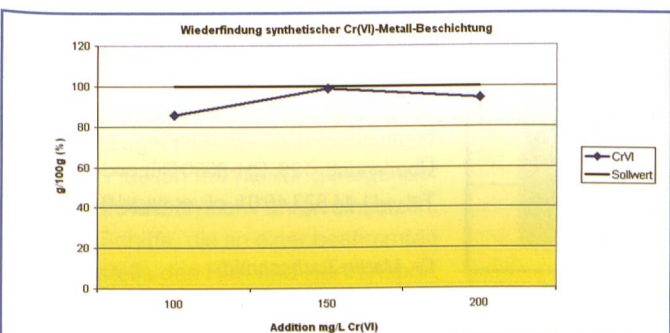


Bild 10. Wiederfindungsraten Cr(VI) am Beispiel der synthetischen Cr(VI)-Beschichtung auf Stahloberfläche.

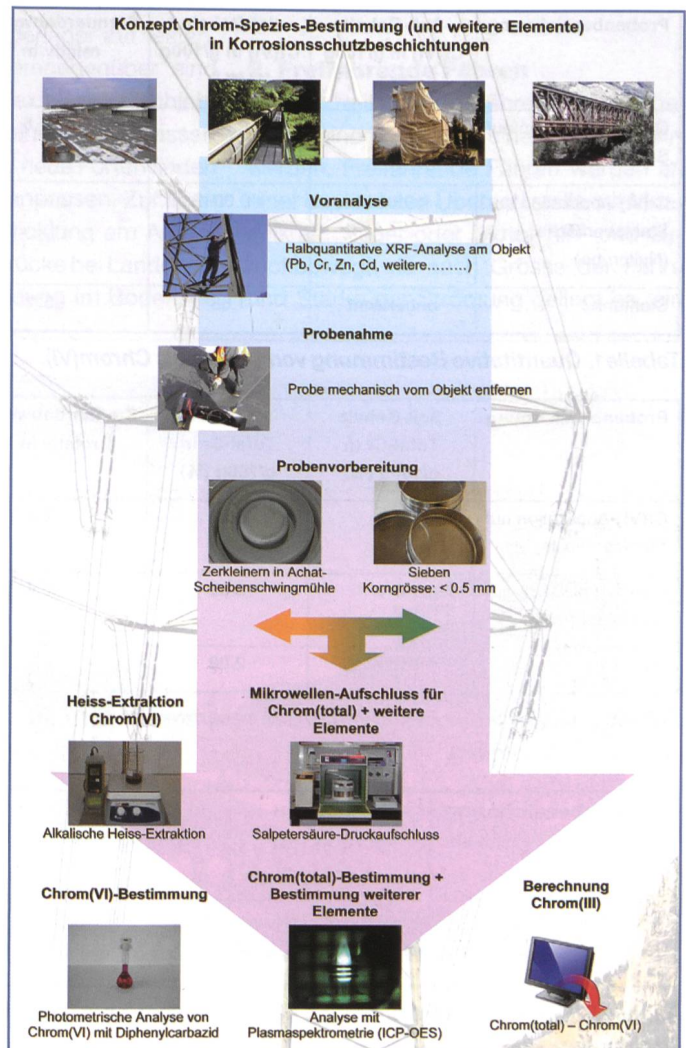


Bild 11. Analysenkonzept für die Chrom-Spezies-Analytik.

erfolgt in der Folge klassisch photometrisch mittels Diphenylcarbazid. Die Intensität des so gebildeten rosaroten Farbkomplexes ist der Quantität des vorhandenen Chrom(VI)-Ion proportional.

Die Quantifizierung von totalem Chrom und weiterer Elemente mittels Plasmaspektrometrie (ICP-OES) erfolgt nach einem vorangegangenen Druckaufschluss (bis 40 bar), mit konzentrierter Salpetersäure.

Die Bestimmung von Chrom(III) erfolgt arithmetisch mittels einer Berechnung aus der Differenzbildung von totalem Chrom und Chrom(VI).

Als Qualitätssicherung dienen zertifizierte Standardreferenzmaterialien.

4. Resultate

Reproduzierbarkeit der Cr(VI)-Bestimmung an einer synthetischen Cr(VI)-Beschichtung auf einer Stahloberfläche (siehe Bild 8)

Die Reproduzierbarkeit aus fünf unabhängigen Bestimmungen ist mit einer relativen Standardabweichung von 11,5% im Hinblick auf eine mässige Inhomogenität des Materials als gut zu bezeichnen.

tät des Materials als gut zu bezeichnen.

Reproduzierbarkeit Cr(VI)-Bestimmung an realer Probe «Stehntank» (siehe Bild 9). Es kann eine sehr gute Reproduzierbarkeit mit einer relativen Standardabweichung von 5,1% beobachtet werden. Wiederfindungsraten Cr(VI) am Beispiel der synthetischen Cr(VI)-Beschichtung auf Stahloberfläche (siehe Bild 10). Die Wiederfindungsraten wurden im Bereich der zu erwartenden Cr(VI)-Konzentration in der realen Probe erhoben. Diese sind mit 86–99% in Abhängigkeit der addierten Massenkonzentration als gut zu bezeichnen.

Auffallend ist die gute Übereinstimmung der beiden Methoden klassische Chromanalytik und zerstörungsfreie Chromanalytik mittels einem mobilem Röntgenfluoreszenzspektrometer in Bezug auf den Gesamtchrom-Gehalt.

5. Schlussfolgerungen

Es konnte eine sichere und robuste Analysetechnik für die Quantifizierung der Chromspezies Chrom(VI) und Chrom(III) in Korrosionsschutzbeschichtungen entwickelt werden. Die Erkenntnis daraus definiert die Schutzmassnahmen für den Personen- und Umweltschutz bei Sanierungsarbeiten in eine vernünftige Richtung. Nicht jede Sanierung muss zwingend mit teuren Einhausungs-Massnahmen begleitet werden. Die Quantität und Qualität (Spezies) der beteiligten Elemente sind somit wichtige Entscheidungshilfen für die Auswahl der Schutzmassnahmen und die Erfüllung der behördlichen Auflagen.

Künftige Sanierungsarbeiten an Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte sollten im Vorfeld der Abklärungen analytisch begleitet werden, um allenfalls vorhandene Gefahrensituationen seitens der Schwermetallbelastungen klar erkennen zu können.

Literatur
Bericht Sanierung korrosionsgeschützter Stahl-objekte im Freien. Umweltbelastung und Minderungs-massnahmen. August 1994.
Amt für Umweltschutz des Kantons Glarus
Amt für Umweltschutz des Kantons Graubünden
Kantonales Amt für Industrie Gewerbe und Arbeit (KIKA) Zürich.

Literatur

DIN EN 62321: Entwurf Juli 2006, Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether) die in Produkten der Elektrotechnik einer Beschränkung unterworfen sind.

ASTM Method 3060A, Revision 1 December 1996, Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium.

DIN ISO 3856: Teil 5 Februar 1986, Lacke und Anstrichstoffe, Bestimmung des löslichen Metallgehaltes, Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes des Pigmentanteils von flüssigen Lacken, Anstrichstoffen oder von Pulverlacken

DIN 55902: April 1999, Zinkchromat-Pigmente, Anforderungen und Prüfverfahren

Anschrift der Verfasser
Renato Figi
Empa Abt. Analytische Chemie
Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf
Tel. +41 44 823 43 31, renato.figi@empa.ch

Oliver Nagel
Empa Abt. Analytische Chemie
Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf
Tel. +41 44 823 46 01, oliver.nagel@empa.ch

Anschrift der Verfasser

Renato Figi

Empa Abt. Analytische Chemie

Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf

Tel. +41 44 823 43 31, renato.figi@empa.ch

Oliver Nagel

Empa Abt. Analytische Chemie

Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf

Tel. +41 44 823 46 01, oliver.nagel@empa.ch

Dr. *Martin Tuchschnid*

Empa Abt. Korrosion und Werkstoffintegrität

Überlandstr. 129, CH-8600 Dübendorf

Tel. +41 44 823 47 71

martin.tuchschnid@empa.ch

Probenbezeichnung	Soll-Gehalt Cr(VI) in g/100g (%)	Ist-Gehalt Cr(VI) in g/100g (%)	Standardabweichung relativ in % ±	Wiederfindung in %
Cr(VI)-Applikation auf Stahloberfläche	0.9	0.83	11.5	86-99
Cr(III)-Applikation auf Stahloberfläche (Nullprobe)	< 0.0012	< 0.0012	---	---
Stehntank	unbekannt	1.68	5.1	104-115%

Tabelle 1. Quantitative Bestimmung von Chrom als Chrom(VI).

Probenbezeichnung	Soll-Gehalt Total-Cr in g/100g (%)	Ist-Gehalt Total-Cr in g/100g (%)	Standardabweichung relativ in % ±	Wiederfindung in %
Cr(VI)-Applikation auf Stahloberfläche	0.9	0.92	2.2	95-100
Cr(III)-Applikation auf Stahloberfläche	0-1	0.32	9.4	82-95
Tank Rümlang	unbekannt	2.08	4.3	97-106%

Tabelle 2. Quantitative Bestimmung des gesamten Chrom mittels Druckaufschluss und ICP-Bestimmung.

Probenbezeichnung	Total-Cr in g/100g (%)	Cr(VI) in g/100g (%)	Cr(III) in g/100g (%)
Stehntank	2.08 ± 0.06 *2.16 ± 0.06	1.68 ± 0.09	0.40 ± 0.15

Tabelle 3. Quantitative Bestimmung des Chromspezies in einer realen Probe eines Stehtankes.

± = absolute Standardabweichung aus fünf unabhängigen Messungen

* = Wert mit mobilem Röntgenfluoreszenzspektrometer