

Chrom(VI) im Korrosionsschutz freistehender Stahlobjekte

Überblick – *EMPA-Methode* – Folgerungen für die Praxis

Überblick

Objekte aus Stahl im Freien wie Brücken, Hochspannungsmasten, Druckleitungen und Tankanlagen rosten. Der Schutz davor erfolgt durch das Aufbringen von metallischen oder nicht-metallischen Überzügen. Beschichtungen vor 1985 enthalten in der Regel ökologisch problematische Stoffe wie Schwermetalle (Blei, Zink, Cadmium, Chrom), polychlorierte Biphenyle (PCB), polyaromatisch Kohlenwasserstoffe (PAK) in teer- und bitumenhaltigen Beschichtungen und Chlorkautschuke. Die Zusammensetzung der zu sanierenden Überzüge ist meistens nur mittels Analysen eruierbar. Zur Sanierung des Korrosionsschutzes werden die bestehenden Beschichtungen teilweise oder ganz entfernt. Dabei werden erhebliche Mengen problematischer Stoffe abgetragen, die ohne geeignete Massnahmen die Umwelt belasten.

Im Korrosionsschutz kommen Zink, Cadmium und Blei jeweils nur in einer Oxidationsform vor. Chrom hingegen wurde einerseits als Chrom(III) und andererseits als Chrom(VI) verwendet. Beschichtungen mit sechswertigem Chrom (Chromat Cr_2O_7 , z. B. Blei- und Zinkchromat) sind gelb, solche mit dreiwertigem Chrom (Chromoxid Cr_2O_3) hingegen grün. Chrom(VI) ist gut wasserlöslich, äusserst toxisch, mutagen und möglicherweise auch karzinogen. Es verursacht Irritationen an Augen, Haut und Schleimhäuten und kann zu bleibenden Augenschäden und Lungenkrebs führen. Dreiwertiges Chrom hingegen ist schwer löslich und nicht toxisch.

Bei Chrom muss daher zwischen den beiden Oxidationsformen unterschieden werden. Das Problem der Bestimmungen in Beschichtungen liegt darin, dass einerseits Beschichtungen verständlicherweise nur schwierig aufzuschliessen sind und dass andererseits Chrom gelöst werden muss, ohne den Oxidationszustand zu verändern. Sechswertiges Chrom als starkes Oxidationsmittel ist reaktionsfreudig und wird dabei selbst reduziert, womit es bei der Analyse nicht mehr als sechswertiges Chrom quantifiziert werden kann.

Die in der Schweiz für Objekte im Freien eingesetzte Menge Chrom(VI) beträgt 5'000 bis 10'000 kg (Bericht, 1994). Davon werden durch die Abwitterung rund 100 kg und durch Sanierungen rund 300 Kilogramm Chrom(VI) pro Jahr freigesetzt.

Vom Amt für Umweltschutz des Kantons Glarus und vom Bundesamt für Umwelt finanziell unterstützt wurde an der EMPA wurde eine analytische Methode zur Quantifizierung der beiden Chromspezies in Korrosionsschutzbeschichtungen entwickelt und gemäss ISO-Norm 17025 validiert. Basierend auf den Artikel von Figi et al. (2008) ist die Methode und deren Entwicklung im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

EMPA-Methode

Referenzmaterial für Chrom(VI): Mit einem Chrom(VI)-Pigment (Zinktetraoxichromat 60% in Xylol, Chromat-Massenanteil 17 – 19 %) wurde eine applikationsfähige Farbe mit einem Chrom(VI)-Massenanteil von 0.6 % (0.9 % nach Trocknung) hergestellt und auf Stahlplatten aufgetragen.

Referenzmaterial für Chrom(VI)-frei: Icosit 6630, Sika, Total-Chrom-Massenanteil ca. 0.4 %.

Referenzmaterial für reale Beschichtung: sanierungsbedürftige Beschichtung eines Tankdaches. Die Beschichtungsproben wurden mit einem Stahlspachtel von der Metalloberfläche abgekratzt, im Achatmörser fein vermahlen und gesiebt (Maschenweite 0.5 mm).

Aufschluss und Analyse von Chrom(VI): Die Probe (0.5 g) wird in einer Natronlauge-Natriumkarbonat-Lösung während 60 Minuten bei 90 – 95 °C rührend extrahiert. Anschliessend wird allenfalls vorhandenes Chrom(III) mit Aluminiumsulfat gefällt, da dieses die Bestimmung von Chrom(VI)-Bestimmung stört. Der Gehalt an Chrom(VI) erfolgt photometrisch mittels Diphenylcarbazid.

Aufschluss und Analyse von Chrom(total): Nach oxidativem Druckaufschluss bei maximal 40 bar mit konzentrierter Salpetersäure wird der Totalgehalt von Chrom und gegebenenfalls anderer Schwermetalle mittels Plasmaspektrometrie (ICP-OES) bestimmt.

Berechnung: Da im Korrosionsschutz nur drei- und sechswertiges Chrom verwendet wurde, kann der Chrom(III)-Gehalt als Differenz zwischen totalem Chrom- und Chrom(VI)-Gehalt berechnet werden.

Ergebnisse: Fünf unabhängige Bestimmungen der Chrom(VI)-Referenzprobe ergaben Werte (Cr(VI) g/100 g(%)) von 0.80, 0.73, 0.97, 0.77, 0.88 bei einem Mittelwert von 0.83 und einer Standardabweichung von 0.10. Die gemessenen Werte der Referenzproben entsprechen dem wirklichen Gehalt, die Wiederfindungsrate beträgt 86 bis 99 %. Fünf unabhängige Bestimmungen der Chrom(VI)-Gehalte an den realen Referenzproben ergaben Werte von 1.67, 1.56, 1.64, 1.76, 1.76 mit einem Mittelwert von 1.68 und einer Standardabweichung von 0.09.

Folgerungen für die Praxis

Der Gehalt an Chrom(VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen ist bestimmbar. Bei Korrosionsschutzsanierungen im Freien ist daher in Zukunft zuerst der totale Chromgehalt zu bestimmen. Auf die Bestimmung von Chrom(total) kann verzichtet werden, wenn das Vorhandensein ausgeschlossen werden kann. Wird der Wert von 100 ppm übertroffen, so ist gemäss *Meldformular Korrosionsschutzarbeiten an Objekten im Freien* auch der Chrom(VI)-Gehalt nach der hier zusammengefassten EMPA-Methode zu bestimmen. Überschreitet auch dieser den Wert von 100 ppm, sind die gleichen Schutzmassnahmen wie bei PCB vorzusehen, andernfalls wie bei Zink. Auf die Bestimmung von Chrom(VI) kann verzichtet werden, wenn das Vorhandensein ausgeschlossen werden kann oder wenn alles Chrom als Chrom(VI) angenommen wird und die Schutzmassnahmen entsprechend ausgeführt werden.

Literatur

- Figi R, Nagel O, Tuchschnid M. 2008. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung von toxischem Chrom(VI) in Korrosionsschutzbeschichtungen freistehender Stahlobjekte. Wasser Energie Luft, 100: 2, CH-5401 Baden
- Bericht. 1994. Sanierung korrosionsgeschützter Stahlobjekte im Freien – Umweltbelastungen und Minderungsmaßnahmen. KIGA, Zürich, AfU GR, AfU GL
- Meldeformular Korrosionsschutzarbeiten an Objekten im Freien. Emissionserklärung gemäss Art. 12 Luftreinhalteverordnung