

Cr(III) → Cr(VI) átalakulásának vizsgálata gyakorlati minták hőkezelése során

Conversion of Cr(III) Content of Samples to Cr(VI) During Ashing

Conversia Cr(III) → Cr(VI) a probelor analitice în urma tratamentului termic

SÓGOR Csilla¹, BÉNI Áron², KOVÁCS Róbert², POSTA József²

¹Babes-Bolyai Tudományegyetem, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, sogor@chem.ubbcluj.ro

²Debreceni Egyetem, Természettudományi és Technológiai Kar

ABSTRACT

We have studied, how the different forms of chromium depend on the temperature of the ashing and how large the conversion of Cr(III) to Cr(VI) at different temperature is.

The basic materials of construction materials, cement and brick do not contain Cr(VI), but their Cr(III) salt content can be oxidised into Cr(VI). A digestion procedure was developed for determining total chromium content in bricks. Wet digestion and microwave assisted digestion procedures were tested. The brick samples can only be quantitatively dissolved under extremely aggressive conditions, by microwave assisted digestion.

2 mL cc. HNO₃, 2 mL cc. HF and 1 mL cc. H₂SO₄ was added to 0.2000 g pulverized brick; complete dissolving was reached by using 250-400-600 watt microwave power for 5-5-10 minutes.

The toxic Cr(VI) contents of high temperature baked brick samples was examined after water extraction. It was found that the total chromium content of construction materials (tile, brick, cement, furnace slag) is an average of 50 µg/g, 1-2% of which is Cr(VI). In conclusion, there is no risk of contamination with Cr(VI), in case of rains or floods, no significant amount of Cr(VI) is dissolved from brick, tile and construction materials.

There is no literary data available for us about the formation of the toxic chromium compounds during toasting bread. That's why we considered so important to examine it.

ÖSSZEFOGLALÓ

Korábbi közleményeinkben tanulmányoztuk, hogy az izzítás hőmérsékletétől hogyan függ a különböző krómformák aránya.

Az építőanyagok, cement, téglá, alapanyagaiban nincsenek Cr(VI) vegyületek, de a bennük nyomokban jelen levő Cr(III)-sók kiegészítőkor Cr(VI)-tá oxidálódhatnak. Módszert dolgoztunk ki téglaminták teljes feltárására, az összkrómtartalom meghatározása érdekében. A téglát csak nagyon agresszív körülmények között lehet maradék nélkül feloldani. A mintákat nyílt és zárt rendszerben (platinatégely, illetve mikrohullámú roncsoló) egyaránt megpróbáltuk feltárni. A bemért téglapor teljes mennyiségét csak egy módon, zárt rendszerben, nyomás alatt sikerült oldatba vinni. 0,2000 g lisztfinomságúra őrölt téglaporhoz 2 mL tömény salétromsavat, 2 mL tömény hidrogén-fluoridot és 1 mL tömény kénsavat adva, 5-5-10 perces időtartamig 250-400-600 watt mikrohullámú teljesítményt alkalmazva elérhető volt a teljes oldódás.

Vizsgáltuk nagy hőmérsékleten kiegészített különböző téglaminták vízzel kioldható toxikus Cr(VI)-tartalmát. A vizsgált építőipari mintákban (cserép, téglá, cement, kohósalak) az összkrómtartalom átlagosan 50 µg/g, aminek a Cr(VI) 1-2%-át teszi ki. Ebből az a következtetés vonható le, hogy nem kell attól tartanunk, hogy esőzések, illetve belvíz hatására veszélyes mennyiségű Cr(VI) oldódna ki téglá, cserép, stb... építőipari alapanyagaiból, és dúsulna fel a talajban.

Irodalmi adat nem áll rendelkezésünkre, hogy a kenyér pirításánál keletkezhet-e toxikus krómvegyület, ezért tartottuk fontosnak ennek a vizsgálatát is.

Kulcsszavak: toxikus Cr(VI), Cr(III) oxidáció, téglaminták feltárása, krómspeciációs vizsgálatok, kenyér krómtartalma

1. BEVEZETÉS

A króm +2, +3, +4, +5, +6 vegyértékállapotú formái közül a természetben csak a Cr(III) és Cr(VI) vegyületek stabilak [1]. E két forma környezetre, biológiai rendszerekre gyakorolt élettani hatása teljesen ellentétes. A Cr(III) az állati és emberi szervezet számára létfontosságú [2], a Cr(VI) viszont kis mennyiségben is kifejezetten mérgező, rákkeltő [3].

A környezetben található króm természetes forrásból és emberi tevékenységből származik. Az utóbbit a fém-, a festégyártó-, a bőr- és a vegyipar, a galvánüzemek, valamint az égető-berendezések, a cementgyárak és a szennyvíztisztító telepek bocsátják ki. Természetes források közé a vulkánkitörések, kőzetmállások és az erdőtüzek tartoznak.

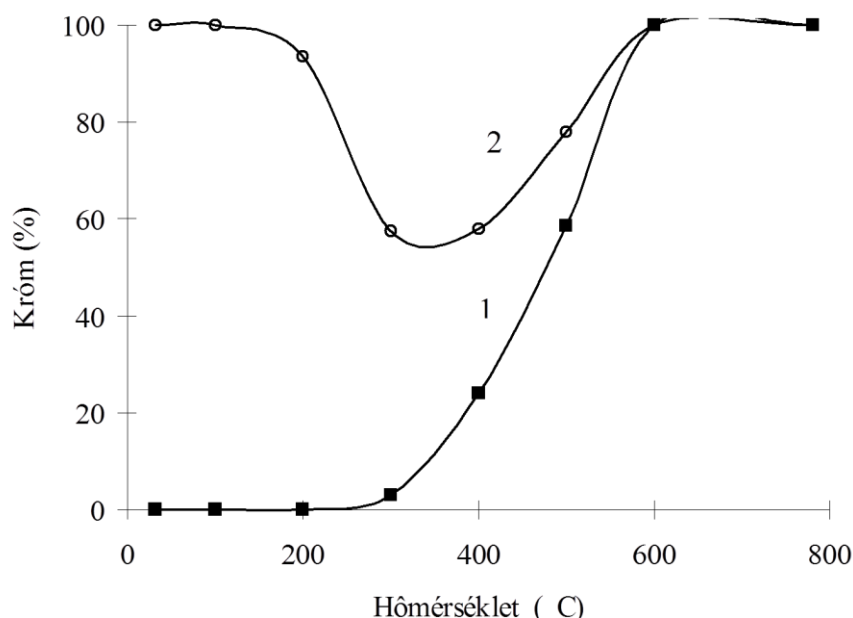
Igen fontos annak a vizsgálata, hogy különböző emberi tevékenységek során mikor és hogyan keletkezik Cr(VI), mivel csak ezen információk birtokában lehet megakadályozni, hogy a mérgező Cr(VI) a környezetbe, illetve az emberi szervezetbe jusson. Már régebben tanulmányozott folyamat a természetes vizekben (folyókban, tavakban) jelenlevő szerves anyagok hatására a toxikus Cr(VI) spontán átalakulása, detoxifikálódása Cr(III)-má. Tengerek vizében ugyanakkor megfigyelhető volt ezzel ellentétes folyamat is.[4] Nevezetesen a tengeri üledékek mangán-oxidjai hatására lejátszódhat a Cr(III) Cr(VI)-tá alakulása is. Utóbbi átalakulási folyamatok azonban elsősorban emberi tevékenység következményei.

Az irodalomban ismeretes, hogy nagy hőmérsékleten, atmoszferikus nyomáson és oxidatív körülmények között a Cr(III) (különböző oxidációs állapotokon keresztül) Cr(VI)-tá alakulhat [5].

Korábbi kísérleteink során tanulmányoztuk a Cr(III) → Cr(VI) átalakulását természetes mintákban. Azt tapasztaltuk, hogy ezen minták összes krómtartalma 800°C fokon Cr(VI)-tá alakul. A Cr(VI) forró desztillált vízzel kioldható a hamvasztási maradékból.[6]

Az 1. ábrán a cigaretta hamvasztásakor végbemenő Cr(III)→Cr(VI) átalakulást követhetjük nyomon. Az ábrán 100 %-nak a cigarettához előzőleg hozzáadott króm mennyiségét tekintettük.

A 2. jelzésű görbe jól mutatja, hogy a mintához adott Cr(III) egy része 200-600 °C-on vízben és tömény salétromsavban sem oldódó krómvegyületekké, valószínűleg dikróm-trioxiddá (Cr₂O₃) alakul. Az 1. jelzésű görbe (forró desztillált vízzel kioldható krómforma görbéje) jelzi, hogy kb. 270 °C-on megkezdődik a Cr(VI)-képződés, majd 800 °C-on a minta összes krómtartalma 100 %-ban Cr(VI)-tá alakul. A szorpciós dúsítással [7] és lángatomabszorpciós (FAAS) meghatározással ugyanis a 800 °C-on keletkező hamuból a cigarettamin-tához előzetesen hozzáadott króm teljes mennyiségét visszakaptuk.



1. ábra

Cigaretta különböző hőmérsékleten történő hamvasztásakor kapott

maradékok desztillált vizes Cr(VI) - (1) és tömény salétromsavval extrahálható krómtartalma (2)

(A cigarettához előzetesen 100 µL, 1 mg/mL Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség felel meg a 100 % krómnak.)

Ezért igen fontos gyakorlati feladat minden olyan levegő kizárása nélkül folyó hőfolyamat követése, ahol a krómot tartalmazó anyag égetése, több 100 °C-on folyó hevítése (cserép, téglá égetése, kenyérsütés, kenyérpírítás) zajlik.

2. ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A mintaoldatok elkészítéséhez nagy tisztaságú ioncserélt vizet használtunk, melyet Millipore Milli-Q RG készülékkel állítottunk elő. A minták feltárásához nagy tisztaságú Spektrum 3D vegyszereket használtunk. A mérőműszer kalibrációjához szükséges oldatok elkészítéséhez 1000 µg/L króm(III)-nitrát, illetve káliumbikromát (Merck) standard oldatokat alkalmaztunk.

A termoderivatográfias vizsgálatokhoz Merck gyártmányú szilárd krómvegyületeket használtunk.

A mikrohullámú feltárásokat MILESTONE-MLS-1200 Mega MDR készülékkel végeztük a műszerkönyvben megadott recept szerint. A minták száraz hamvasztását egy 1000°C-ig elektromosan fűthető Electhermax kemencében végeztük.

A grafitkemencés atomabszorpciós mérések Zeeman háttérkorrekciós Perkin Elmer AAnalyst 600-as típusú készülékkel, a FAAS mérések Varian SpectrAA-10 típusú készülékkel történtek.

A termoderivatográfias vizsgálatokat Paulik-Paulik-Erdey rendszerű MOM gyártmányú derivatográfákkal végeztük.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Cr(III) átalakulásának vizsgálata építőanyagok hőkezelése során

Az építkezéshez használt téglá gyártásához elsősorban nagy mennyiségben előforduló jó minőségű agyagra van szükség. A kibányászott agyagot általában egy évig ún. depókban pihentetik, ahol az alapanyag homogenizálódik. A gyártási folyamatba bekerülő agyaghoz – a szükséges porózusság elérése céljából – adalékanyagot kevernek, amely majd a kiégetéskor távozik a téglából. A szigorú környezetvédelmi technológiai előírásoknak megfelelően ez csak tiszta anyagok, elsősorban fűrészpor alkalmazását jelenti, mert a téglá kiégetésekor ebből nem keletkeznek környezetet károsító égéstermékek. A kellőképpen finomra őrölt, homogén és nedvesített agyagot azután formára préselik és vágják. A felesleges nedvességet szárítással vonják ki belőle, mintegy 48 órával később kerül a kemencébe, ahol kiégetik [8].

Mivel a téglákat nagy hőmérsékleten égetik, felmerül az a kérdés, hogy a téglá eredeti krómtartalma milyen mértékben alakul át toxikus Cr(VI)-tá. Ehhez először a téglaminták összes krómtartalmát kellett meghatározunk.

3.1.1 Teljes krómtartalom meghatározása

Az általunk vizsgált téglamintákat két szempont szerint csoportosítottuk: lelőhelyük szerint, illetve felhasználtságuk alapján:

- 4 különböző lelőhelyről származtak (elsősorban Tiszántúli téglagyárakból)
- új (1 évnél nem régebben gyártott), ill. bontott (5-10 éve már használt téglá)

A téglát csak nagyon agresszív körülmények között lehet maradék nélkül feloldani. Számos komponens nehezen oldható. Szilikát váza legkönnyebben hidrogén-fluoriddal bontható szét. A nyomnyi mennyiségben jelen levő titán és ritkaföldfém-oxidok rendkívül ellenállóak. Egyetlen reagens önmagában történő alkalmazása nem vezet eredményre, ezért általában a rendszert alkotó sok komponens eltérő igényeihez igazított feltárást célszerű használni.

A mintákat először porítottuk, majd achátmozsárban kellő finomságúra őröltük. Ezután a mintákat nyílt és zárt rendszerben (platinatégely, illetve teflon-bomba) egyaránt megpróbáltuk feltárni. Az 1. táblázatban foglaltuk össze a téglaminták feltárására alkalmazott módszereket.

A bemért téglapor teljes mennyiségét csak egy módon, zárt rendszerben, nyomás alatt sikerült oldatba vinni. 0,2000 g lisztfinomságúra őrölt téglaporhoz 2 mL tömény salétromsavat, 2 mL tömény hidrogénfluoridot és 1 mL tömény kénsavat adva, 5-5-10 perces időtartamig 250-400-600 watt mikrohullámú teljesítményt alkalmazva elérhető volt a teljes oldódás. Az előbbi savelegy más arányainál és más savak alkalmazásával a téglamintáknak mindig volt szilárd maradéka.

Későbbiekben más építőipari alapanyagokra is (cement, tetőfedő-cserepek, kohósalak) kiterjedt vizsgálatunk. E minták feltárását is a fentebb ismertetett módon végeztük, változtatva a savarányokon, hogy teljes legyen a feloldás. A mérési eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat. Téglaminták feltárása nyílt és zárt rendszerben

Rendszer	Feltárási elegy 200mg téglaporhoz	Feltárás	A feltárt anyag oldása/hígítása	Megjegyzés
platinatégely	1000-1200mg NaOH 600 mg Na ₂ O ₂	Hevítés szűrőlámpán	desztillált vizes oldás átsavanyítás sósavval	Szilárd maradék az oldatban
platinatégely	20 mL tömény HCl 20 mL tömény HF 2 mL HClO ₄ (1:1)	Melegítés homokfürdőn	2 mL HClO ₄ (1:1)	Szilárd maradék az oldatban
teflonbomba*	2 mL HNO ₃ 2 mL HF 0,5 mL H ₂ SO ₄	5 min 250 W 5 min 400 W 10 min 600 W	desztillált víz	Szilárd maradék * Milestone Gmbh MLS-1200 Mega mikrohullámú roncsoló kézikönyve ajánlása téglaminták feltárásához
teflonbomba	5mL HNO ₃ 2 mL HF 1 mL HClO ₄	5 min 250 W 5 min 400 W 10 min 600 W	desztillált víz	Szilárd maradék
teflonbomba	2mL HNO ₃ 2 mL HF 1 mL H ₂ SO ₄	5 min 250 W 5 min 400 W 10 min 600 W	desztillált víz	Nincs szilárd maradék

2. táblázat. GFAAS-val mért összkrom koncentráció építőipari mintákban

Minta neve	Összkrom tartalom (µg/g)	RSD %
H-böszörményi (bontott)	56,8	4,5
H-böszörményi (samott)	60,5	8,3
Hajdúnánási (bontott)	56,1	1,4
Hajdúnánási (új)	48,7	2,8
Mályi téglá (bontott)	133,0	7,1
Porotherm Leier téglá (új)	44,5	2,2
H-böszörményi (új)	52,5	4,9
H-böszörményi (bontott)	77,2	8,8
Hajdúnánási (bontott)	53,2	11,3
Hajdúnánási (új)	49,8	7,5
Portland cement	61,1	17,6
H-böszörményi cserép (új)	81,6	9,2
Kohósalak	167,0	8,9
H-böszörményi cserép (bontott)	54,9	2,3

A kidolgozott feltárási módszerrel és GFAAS meghatározással az építőipari minták összkróm koncentrációjának meghatározása rutinszerűen elvégezhető. A továbbiakban az a célunk, hogy meghatározzuk, mennyi a teljes krómtartalomból a mérgező Cr(VI)-tartalom.

3.1.2 Cr(VI) tartalom meghatározása

A rákkeltő Cr(VI)-tartalom meghatározására modellezni próbáltuk azt a feltételezett, természetben lejátszódó folyamatot, ahogyan az esővíz hatására évek alatt kioldódik a Cr(VI)-tartalom akár téglá, cserép vagy egyéb építőipari anyagból. A belvizes területeken az átnedvesedett falakból szintén hasonló kioldódás mehet végbe.

Első lépésben ezt úgy valósítottuk meg, hogy a lisztfinomságú téglaport 2 órán keresztül ioncserélt vízzel refluxoltattuk, majd szűrtük. A szűrlet krómtartalmát GFAAS-an mértük.

Ezt követően ugyanabból a mintából 0,2 g-os részleteket 5 mL ioncserélt vízben 10, 20, 30, 40, 50 illetve 60 percig áztattuk 70-80 °C-on, majd szűrés után GFAAS-en mértük a szűrlet krómtartalmát.

Azt tapasztaltuk, hogy időben előrehaladva a kioldódott Cr(VI)-mennyisége nem változott számottevő mértékben (a 10 percenként vett mintákban), és ezek az eredmények nem különböztek a refluxoltatás után mért értéktől. Az eredmények arra engedtek következtetni, hogyha van a mintákban Cr(VI)-tartalom, az már 10 perc alatt szinte teljesen kioldódik.

Ezért a mintákat ezután csak 10 percig tartottuk a kb. 80 °C-os vízben, majd szűrés után a Béni és munkatársai által kidolgozott extrakciós dúsító módszerrel mértük a mérgező Cr(VI)-tartalmat [9]. A mérési eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

A vizes kioldás után a szűrlet pH-ját 1,7-re állítottuk be, majd 1 cm³ etil-acetátot (EtOAc) adtunk hozzá, és az elegyeket 10°C alatti hőmérsékletre hűtöttük. A lehűtött oldatokhoz 125 µl 3%-os hidrogén-peroxidot mértünk, és műanyag kémcsőben kb. 1 percig erősen összeráztuk. Ezután a felső szerves (etil-acetátos) fázisból a GFAAS mintatartó edényeibe pipettáztunk, és elvégeztük a Cr(VI)-meghatározásokat. Így 5-szörös dúsítással detektálható volt a Cr(VI)-mennyisége.

3. táblázat. Cr(VI) meghatározás GFAAS-módszerrel, EtOAc/H₂O₂-os dúsítás után

Minta neve	Cr(VI) (µg/g)	RSD%
H-böszörményi (bontott)	0,8	4,4
H-böszörményi (samott)	0,8	9,3
Hajdúnánási (bontott)	0,7	6,7
Portland cement	0,2	5,1
Mályi téglá (bontott)	0,9	7,9
Porotherm Leier téglá (új)	0,3	3,5
Kohósalak	1,2	9,3
H-böszörményi cserép új	0,4	2,2
H-böszörményi cserép (bontott)	0,3	4,2

Az eredmények alapján látható, hogy vizsgált építőipari mintákban (cserép, téglá, cement, kohósalak) az összkrómtartalom átlagosan 50 µg/g, aminek a Cr(VI) 1-2%-át teszi ki. Néhány minta esetén valamivel 100 µg/g fölött volt az összkrómtartalom, de a Cr(VI) toxikus forma itt sem haladta meg számottevően az 1 ppm-es koncentrációt. Mindezek azt mutatják, hogy minimális a vizsgált építőipari mintatípusokban a rákkeltő Cr(VI)-mennyisége. Ebből az a következtetés vonható le, hogy nem kell attól tartanunk, hogy esőzések, illetve belvíz hatására veszélyes mennyiségű Cr(VI) oldódna ki az építőipari alapanyagokból, és dúsulna fel a talajban.

3.2 Cr(III) átalakulásának követése kenyér piritása során

Első lépésben a kenyérben és a lisztben lévő krómtartalmat határoztuk meg GFAAS módszerrel. A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza. Azt tapasztaltuk, hogy a lisztben és az abból készült kenyérben (búzaliszt, kukoricaliszt) közel azonos a krómtartalom. Méréseink bebizonyították, hogy a kenyér krómtartalma döntően a lisztből származik, ezért továbbiakban a kísérletekhez különféle típusú liszteket használtunk.

4. táblázat. Gabonaőrlemények és kenyér krómtartalma

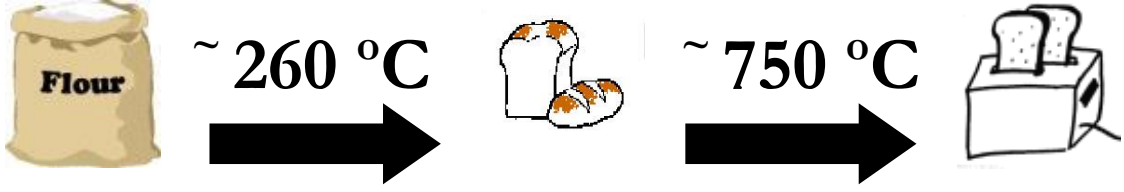
Minta	Minta adatai*	Krómtartalom µg/100 g minta
Durum simaliszt	MÉ-2-61/1/10	9,22
Búzakorpa	MÉ-2-61/1/8	3,29
Kukoricaliszt	MÉ-2-61/4/1	3,28
Búzaliszt	BL 55	2,66
Búzadara	MÉ-2-61/1/4	0,89
Graham kenyér	-	5,41
Nánási rozskenyér	-	3,11
Félbarna kenyér	-	2,32

*Azonosító szám: Magyar Élelmiszerkönyv

Izzító tégelyekbe 0,5 g durum lisztet és rendre 0; 0,5; 1; 5 mL 5 µg/L Cr(III) oldatot adagoltunk. Ezek után a mintákat programozott felfűtésű izzítókemencébe helyeztük. A hőmérsékletet 50 °C/ 30 perces felfűtési lépcsőkkel 800° C-ra emeltük. A minták lehűlése során zöldes elszíneződést tapasztaltunk. A minták Cr(VI) tartalmát forró ioncserélt vízzel oldottuk ki, 10mL-re hígítottuk és GFAAS módszerrel mértük. Eredményként azt kaptuk, hogy nem volt számottevő mennyiségben króm az oldatban. A liszt szervesanyag-tartalma hevítés során nem kedvez a Cr(III) →Cr(VI) átalakulásának. A keletkezett zöld termék valószínűleg Cr₂O₃.

E feltevés igazolására derivatográfiai kísérleteket végeztünk. 0,5 g mintát egyenletesen 900°C-ig hevítettünk. A kísérletet és az észlelt átalakulásokat az 5. táblázat szemlélteti. A búzaliszt esetében a felfűtés után a tégely szinte teljesen üres maradt, a szervesanyag-tartalom eltávozott a rendszerből. Derivatográfiai mérést végeztünk szilárd Cr(NO₃)₃·xH₂O, Cr(CH₃COO)₃ és K₂Cr₂O₇ vegyületekkel, melynek derivatogramjai meggyeznek az irodalmi adatokkal.[10] A Cr(CH₃COO)₃ és K₂Cr₂O₇ 1:1 arányú keveréke hasonlóan viselkedett, mint a két vegyület külön-külön. A derivatogram alapján a Cr(III) és Cr(VI) aránya nem változott. Ezek után a krómvegyületek és liszt 1:1 arányú keverékét hevítettük. A Cr(III) vegyületek esetén zöld színű Cr₂O₃ termék maradt vissza a tégelyben, ugyanúgy mint a Cr(VI)-liszt elegyéből. A keletkezett termékekre 250 mL forró ioncserélt vizet öntöttünk, melyben a csapadék leülepedett és a tisztájából FAAS módszerrel határoztuk meg a krómot. Az oldatokban nem volt kimutatható króm. Ez azzal magyarázható, hogy a liszt redukzív környezetet biztosít a Cr(VI) számára és az Cr(III)-á redukálódik. [11]

5. táblázat. A lisztben található króm és a liszt és krómvegyületek 1:1 arányú keverékében hőkezelés során észlelt átalakulások modellezése

		
Liszt eredeti krómtartalma (Cr) + a hozzáadott krómvegyület	Sütés hőmérsékletén bekövetkezett változás/a mintában található krómforma	Pirítás hőmérsékletén a mintában található krómforma
Cr	Nincs változás/ Cr(III)	Cr(III)
Cr + Cr(III) (NO ₃ ⁻)	Nincs változás/ Cr(III)	Cr(III)
Cr + Cr(VI) (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Nincs változás/ Cr(III)+Cr(VI)	Cr(III) (Cr(VI) átalakulás Cr(III)-má)

Vizsgálataink azt mutatják, hogy kenyér pirítása során nem kell számolnunk toxikus krómvegyület keletkezésével.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1.] Pál, K. *Króm a környezetben*, OMIK, Környezetvédelmi füzetek 2000.
- [2.] Mertz, W. *Contemp. Nutr.*, 1982, 9, 2-18.
- [3.] Caroli, S. *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*, Wiley: New York 1996.
- [4.] A.Syty, R.G. Christensen,, T.C. Rains: *J. Anal. At. Spectrom.*, 3, 193, 1988
- [5.] Rollinson, C.L., Bailar, J.C., Emelens, H.J., Nyholm, R., Trotman-Dickensen, A.F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon: New York 1973.
- [6.] Cs. Sógor, A. Gáspár, J. Posta. *Microchem. J.*, 58, 1998, 251-255.
- [7.] Gáspár A., Posta J.: *Magyar. Kémiai Folyóirat*, 104, 1998, 153-164
- [8.] Balázs, G. *Építőanyagok és kémia*, Műegyetemi kiadó: Budapest 1994.
- [9.] Béni, Á., Karosi, R., Posta, J. *Microchem. J.*, 85, 2007, 103-108.
- [10.] Liptay G., *Atlas of thermochemical curves*, Akadémiai kiadó, Budapest 1976
- [11.] Kovács R., Béni Á., Karosi R., Sógor Cs., Posta J. *Food Chem.*, 105, 2007, 1209-1213