

A talajban zajló króm(VI) redukció tanulmányozása ICP-hez kapcsolt ionkromatográffal

PROKISCH JÓZSEF, KOVÁCS BÉLA, GYŐRI ZOLTÁN és LOCH JAKAB

Debreceni Agrártudományi Egyetem, Debrecen

A talajban zajló redox folyamatok tanulmányozásának nagy környezetvédelmi jelentősége van abban az esetben, ha a vizsgált elem más-más oxidációs állapotú formái eltérő mértékben mérgezők. A kromát formában jelenlévő Cr(VI) erősen mérgező, rákkeltő hatású, az aqua- és hidroxokomplex formában jelenlévő Cr(III) esszenciális mikroelem emlősök számára (YASSI & NIEBOER, 1988), a humán glükóz tolerancia faktor alkotója. Cr(III) hiányában glükóz anyagcsere zavarok lépnek fel, s humán betegek egyrészénél Cr(III) adagolás javulást eredményezett (VINSON & Hsiao, 1985).

Az ipari szennyezés révén, műtrágyázással, szennyvíziszapok szántóföldi használatával jelentős mennyiségű króm kerülhet a talajba és innen a felszíni vizekbe. A víz-, talaj- és növényminták korábbi vizsgálatait során gyakran csupán az összkromtartalmat mérték atomabszorpciós (AAS) vagy atomemissziós (ICP) módszerrel, az így nyert adatokból azonban a valós veszélyeztetettség mértékét nem lehetett megállapítani. A két oxidációs állapot külön-külön történő mérését

- a két forma szerves extrakciós elválasztás utáni atomabszorpciós módszerrel (SUBRAMANIAN, 1988);

- fotometriás úton, difenil-karbazidos színeképzéssel (ADAM & PRIBIL, 1974);

- folyadékkromatográffal (HPLC) (EIJARVI et al., 1985);

- flow injection - AAS módszerrel (SPERLING & WELZ, 1992);

- flow injection - ICP módszerrel (COX et al., 1985);

- HPLC-AAS (SYTY et al., 1988);

- HPLC - ICP készülékkel (KRULL & BUSHEE, 1982) végezték.

Az extrakciós eljárások hátránya a nehézkes előkészítés, a fotometriás méréseknél pedig problémát jelent az oldatban lévő fémionok (pl. Fe(III)) zavaró hatása (VILLALOBOS-PENALOSA et al., 1987). A legnagyobb érzékenységet, pontosságot, gyorsaságot és legjobb reprodukálhatóságot a flow-injection-nel (FIA) vagy HPLC-vel összekapcsolt AAS vagy ICP módszerektől várhatjuk (SPERLING et al., 1992). A FIA és HPLC elemzéseknél a Cr(III) - Cr(VI) el-

választásához rendszerint savas vagy bázikus aktivált alumínium-oxidot, fordított fázisú C-18-as oszlopot vagy ioncserélő oszlopot alkalmaznak, az AAS illetve ICP készüléket elemszelektív detektorként használják. Ezekkel a készülékekkel lehetővé válik a Cr(III)-Cr(VI) ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) szintű elemzése.

A talajba vagy vízbe került Cr(VI) $\text{pH} = 5-8$, $E_n = (-200)-(+300)$ mV között termodinamikailag instabil (HEM, 1977), ezért ha a kinetikai feltételek is adottak a Cr(VI) átalakul Cr(III)-má. Az, hogy ez a folyamat milyen sebességgel zajlik a talajban alapvető fontosságú kérdés, mivel a kromát formában jelenlévő Cr(VI) könnyen kimosódhat a talajból és a felszíni vízbe került Cr(VI) jóval lassabban alakul át a vízben mint a talajban, így az bekerülhet a táplálékláncba. Az ilyen irányú vizsgálatokat azonban a módszertani nehézségek miatt eddig elsősorban vízmintákból, s nem talajmintákból végezték (MASSCHELEYN et al., 1992). A talajban lejátszódó Cr(VI) redukció dinamikájáról viszonylag kevés adat áll rendelkezésre (RAMACHANDRAN & D'SOOUZA, 1990; JAMES & BARTLETT, 1983).

Jelen munkában az IC-ICP alkalmazásának tapasztalatait írjuk le Cr(III) - Cr(VI) mérésénél, valamint a részletes vizsgálatot megelőző kísérletek eredményeit a talajban lejátszódó Cr(VI) redukció dinamikájának vizsgálatában.

Vizsgálatok és értékelésük

A Cr elemformák meghatározásánál abból indultunk ki, hogy ionkromatográffal anioncserélő oszlopon a kationként jelenlévő Cr(III) megkötődés nélkül halad át, míg a kromationként szereplő Cr(VI) lemarad a kationokhoz képest. A hagyományos vezetőképességi, illetve fordított UV fotometriás detektálás azonban soha nem alkalmas az első, oldószer-csúcsban lejutó Cr(III) mérésére, mivel a Cr(III) együtt van az összes többi kationnal. Ezért az ionkromatográfból kifolyó oldatot egy elemszelektív detektorba, jelen esetben egy induktív csatolású plazmaemissziós (ICP) spektrométerbe vezettük, amellyel már az első csúcsban jelenlévő Cr(III)-ion is mérhető. Maga az összekapcsolás egyszerűen kivitelezhető, hiszen az ICP porlasztójához eredetileg egy perisztaltikus pumpa szállítja az elemzendő oldatot, s most ezt a pumpát egy HPLC pumpára és egy anioncserélő oszlopra cseréltük. Az ionkromatográf egy Merck-Hitachi-L-6000 HPLC pumpából, 50 μl -es mintaadagoló hurokkal ellátott injektorból és egy 10 cm hosszú és 4,6 mm átmérőjű Polyspher IC AN anioncserélő oszlopból állt. Eluensként 7,5 mM kálium-ftalátot, 5 g/l etilén-glikolt és 40 g/l 2-propánolt tartalmazó vizes oldatot használtunk. Az áramlási sebesség 4 ml/perc volt, amikor is az oszlopon a nyomásesés 40 bar-nak adódott. Egy mérés időigénye 4-5 perc volt. A Cr(III) kation retenciós ideje 0,5 perc (28 s), a Cr(VI) anioné 2 perc (119 s). Elemszelektív detektorként egy LABTAM 8440M típusú ICP készüléket használtunk, melynek polikromátorán a 267.716 nm-es Cr-vonalon végeztük a méréseket. A minta porlasztásához GMK stop-flow porlasztót hasz-

náltunk. A minta áramlási sebességét és a készülék paramétereit optimalizáltuk az adott feladatra (PROKISCH et al., 1994).

A készülék kalibrálását BDH Cr(III) standardból és REANAL alt. minőségű kálium-kromátból készített oldatokkal végeztük. A kalibrációs görbék Cr(III) és Cr(VI) esetében első rendben illeszthetők. A mérések során minden bekapcsoláskor egy kis és egy nagy standard mérésével a kalibrációs görbét korrigáltuk az adott körülményekhez. Az így kialakított rendszerrel előkísérleteket végeztünk a Cr(VI) redukció dinamikájának tanulmányozására.

A talajok kiválasztásánál az vezetett minket, hogy egy átfogó, a főbb hazai talajtípusok vizsgálata előtt szűkebb régióknak jellemző talajait vizsgáljuk, mivel városunkban a bőripar és a metallurgiai iparágak révén felmerül a krómtartalmú hulladékok szántóföldi hasznosítása is. A kísérleteket a Debreceni Agrártudományi Egyetem látóképi és pallagi kísérleti telepéről származó mészlepedékes csernozjom és humuszos homok talajjal végeztük. Talajaink alapadatai az 1. táblázatban láthatók. A vizsgálatok célja az volt, hogy eldöntsük, hogy szántóföldi, illetve tenyészedenyes kísérletekben a Cr(VI) redukció dinamikája tanulmányozható-e az így összeállított rendszerrel, a folyamat sebessége mérhető-e. A talaj-víz arányt úgy választottuk, hogy a viszonyok elárastott, rosszul szelőlőzött talajnak feleljenek meg, ezért a Cr(VI) redukció gyorsabban kell, hogy lejátsszódjon, mint szántóföldi körülmények között. Tehát, ha ilyen körülmények között nem pillanatszerű a redukció, mérhető sebességgel zajlik, akkor a folyamat természetes körülmények között is követhető. Meghatároztuk talajaink vízdoldható és összes krómtartalmát is. Mindkét talaj esetén az 1:1 arányú vizes talajkivonat szűrletében a króm koncentrációja az ICP kimutatási határa alatt volt, tehát kisebb mint 0,004 mg/kg a légszáraz talajra vonatkoztatva. A teljes mikroelemtartalom meghatározáshoz a talaj 1 g-ját tömény salétromsav és hidrogén-peroxid elegyével roncsoltuk, és szűrés után az elemtartalmat ICP

1. táblázat
A kísérletben vizsgált talajok adatai

(1) Talaj	(2) Leiszapolható rész, %	(3) Költöttség (K _A)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	(4) Humusz %	CaCO ₃
a) Humuszos humok (Pallag)	27	21	6,30	5,76	1,5	0
b) Mészlepedékes csernozjom (Látókép)	52	35	7,11	6,83	2,5	0.25

spektrométerrel mértük. A pallagi humuszos homoktalajunk 9,15 mg/kg, a látóképi mészlepedékes csernozjom talajunk 26,2 mg/kg krómot tartalmazott. A vizes extrakció és a talaj teljes krómtartalmának ismeretében feltételezhető, hogy az összes króm Cr(III) formában a szerves és szervesetlen kolloidokon adszorbeált, illetve a szilikátokban van jelen. A kísérletben 20 g talajhoz 20 ml oldatot adtunk. A kezeléshez kálium-kromát oldatot (krómra nézve 100 mg/kg koncentrációjú) használtunk, semleges és acetát pufferrel savas kémhatásúra beállított oldatot (pH = 3). Az oldatok összetételét és ezen oldatokkal kezelt talajokon a talajoldatok pH-ját a 2. táblázatban közöljük.

2. táblázat

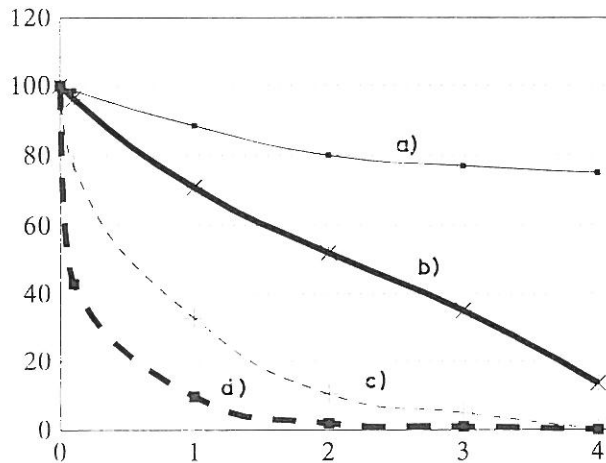
A kísérletben krómmal kezelt talajok talajoldatának pH-ja

(1) A hozzáadott oldatok*	(2) Humuszos homok	(3) Mészlepedékes csernozjom
a) desztillált víz	6,97	7,01
b) puffer oldat (pH = 3)	3,53	4,62
c) 100 mg/kg Cr(VI) oldat kálium- kromátként (semleges)	6,80	7,02
d) 100 mg/kg savas Cr(VI) oldat kálium- kromátként (pH = 3-ra pufferolva)	3,48	4,52

* 20 g talaj + 20 g oldat

A talajokból kezdetben óránként, majd naponként 4 napon keresztül kb. 1 g mintát vettünk, 0,5 µm-es lyukméretű szűrőn leszűrtük, és a kapott 0,3-0,5 ml minták krómtartalmát IC-ICP-vel elemeztük. A mérési adatok azt mutatták, hogy a kromát-ion koncentráció csökkenése elárasztott viszonyok között már a közel semleges homoktalajon is megkezdődik az első néhány napon. A kromát redukció a várakozásnak megfelelően gyorsabb a nagyobb humusztartalmú csernozjom talajon, savas körülmények között pedig igen gyorsan zajlik a folyamat (1. ábra). Ezekből az adatokból kiderül, hogy a talajmintákat savas extrahálószerrel nem szabad extrahálni, amennyiben a króm elemformáit kívánjuk meghatározni. Azt a következtetést is levonhatjuk, hogy erősen savas talajok esetén a kromát mérésnek csak akkor lehet értelme, ha a talaj szervesanyag-tartalma nagyon alacsony.

A króm(VI) redukciója során a talajoldatban a króm(III)-ion koncentrációját két folyamat sebessége határozza meg. Az egyik a kromát redukció, a másik a króm(III) adszorpciójának a sebessége. A króm(III)-ion erősen kötődik a talaj adszorpciós komplexumán, mind a szerves, mind az agyag kolloidokon. Ezért talajok vizes extrakciójában az egyensúlyi krómkoncentráció rendszerint az ICP kimutatási határa alatt van, amennyiben a króm króm(III) formában van jelen. Kísérletünkben azt tapasztaltuk viszont, hogy a króm(III)-koncentráció a talaj-

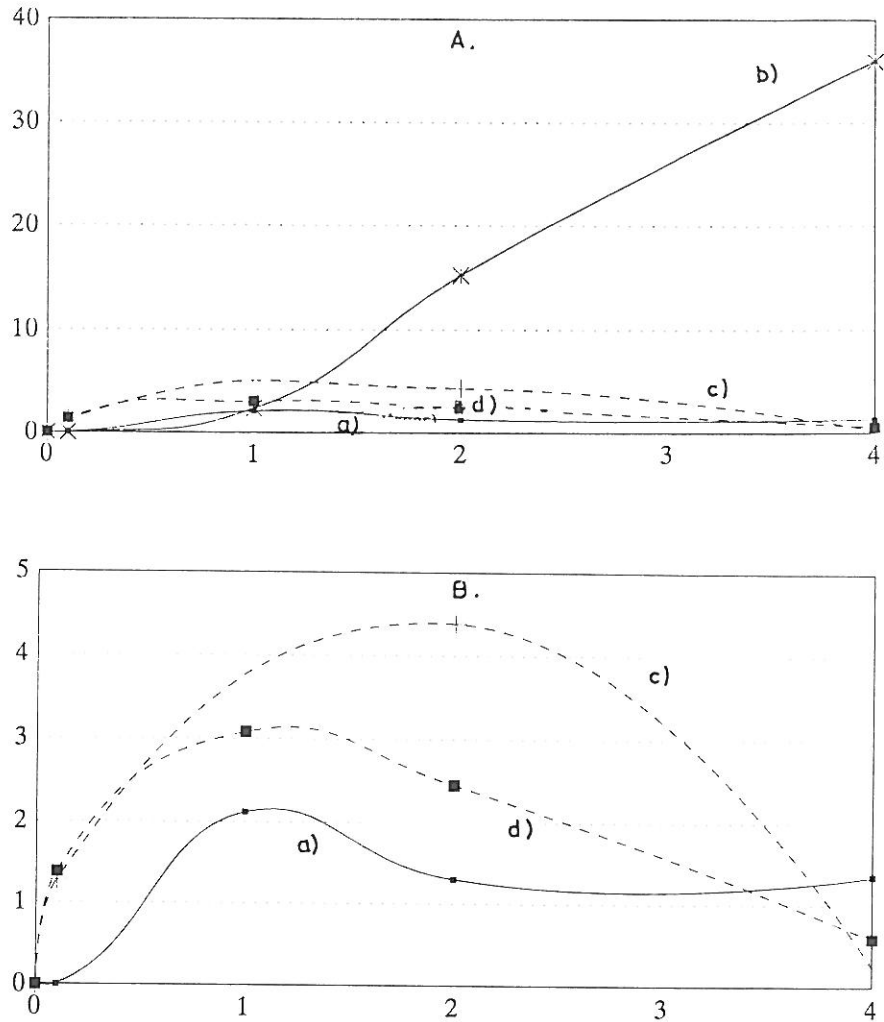


1. ábra

A Cr(VI) koncentrációjának változása a Cr(VI)-tal kezelt talajok talajoldatában. Vízszintes tengely: Idő (napok). Függőleges tengely: Cr(VI) koncentráció (mg/kg).
 a) homok (semleges), b) csernozjom (semleges), c) homok (savanyított),
 d) csernozjom (savanyított)

oldatban kezdetben nőtt, majd csökkent (2A és 2B ábra). Ez is azt bizonyítja, hogy a Cr(III) a talajoldatban a reakció köztterméke. A Cr(III) a kromát redukció során keletkezik és koncentrációjának csökkenéséért a talajkolloidokon való megkötődés felelős. Köztitermékre akkor kapunk ilyen lefutású görbéket, amikor a termelő és a fogyasztó reakció sebessége összemérhető, közel áll egymáshoz.

A redukció sebességeket összehasonlítva szembevetendő, hogy a redukció (a várakozásnak megfelelően) jóval gyorsabb a savas Cr(VI)-tal kezelt talajokon, és a két talajtípusnál is nagy különbség figyelhető meg. Az eltérés oka vélhetően az eltérő humusztartalom, a nagyobb humusztartalmú csernozjom talajon gyorsabban játszódott le a folyamat. Összefoglalva, a redukció gyorsabb a nagyobb humusztartalmú és alacsonyabb pH-jú talajokon. Ezen előkísérletek rámutatnak arra, hogy a Cr(VI) redukció a talajban nem pillanatszerű, dinamikájának és annak pH, humusztartalomtól való függése tanulmányozható és a pontos összefüggések feltárásához szükség van további részletes és rendszeres vizsgálatokra, tenyészedényes és szántóföldi kísérletekre, amelyeknek az IC-ICP készülék megteremti az alapját. Felhívják ezen vizsgálatok arra is a figyelmet, hogy a Cr(VI) növényekre gyakorolt hatásának vizsgálatánál számolni kell a Cr(VI) redukációjával a talajban, melynek eredményeként nemcsak a Cr(VI) koncentráció csökken a talajoldatban, hanem időlegesen a Cr(III) koncentráció is megemelkedik.



2. ábra

A Cr(III)-koncentráció változása Cr(VI)-tal kezelt talajokon. Vízszintes tengely: Idő (napok). Függőleges tengely: Cr(III)-koncentráció (mg/kg). a)-d): lásd 1. ábra

Összefoglalás

Az ionkromatográffal (IC) összekapcsolt induktív csatolású plazma atom-emissziós spektrométer (ICP-AES) új utat nyit az atomspektroszkópiában. Az elemek különböző ionformái kis mennyiségű mintából meghatározhatók.

Az egyes ionformák (oxidációs állapotok) koncentrációjának meghatározása különösen fontos környezeti minták mérésénél akkor, ha a vizsgált elem egyik

ionformája sokkal mérgezőbb mint a másik. Ezt találjuk a króm esetében is, ahol a hatos oxidációs állapotú króm (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}) mérgező, rákkeltő hatású, a króm(III) viszont esszenciális mikroelem.

Ebben a cikkben beszámolunk a Cr(VI) talajban történő redukciójának tanulmányozásához végzett előkísérletek tapasztalatairól. Az eredményekből megállapítható, hogy a Cr(VI) redukció a talajban nem pillanatszerű, a sebessége jól mérhető. A redukció gyorsabban zajlik, ha a talaj savasabb, illetve nagyobb szervesanyag-tartalmú. Megállapítható, hogy erősen savas talajokból még vizes, illetve sóoldatos extrakcióból sincs értelme a króm ionforma méréseknek, hiszen az előkészítés során az elemformák egymásba átalakulnak. Amennyiben vizes talajextrakcióban nagyobb mennyiségű (több mint 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) króm(III) mérhető, az arra utalhat, hogy a talajban Cr(VI) redukció folyik, friss szennyezéssel állunk szemben.

Irodalom

- ADAM, J. & PRIBIL, R., 1974. Extraction with long-chain amines. VIII. Colorimetric determination of chromium (VI) with diphenylcarbazide. *Talanta*. **21**. 616-618.
- COX, A. G., COOK, I. G. & MCLEOD, W., 1985. Rapid sequential determination of chromium(III)-chromium(VI) by flow injection analysis - inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Analyst*. **110**. 331-333.
- EJARVI, E., LAJUNEN, L. H. J. & HEIKKA, M., 1985. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) by reversed-phase high performance liquid chromatography with UV detection. *Finn. chem. Lett.* 225-230.
- HEM, J. D., 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **41**. 527-538.
- JAMES, B. R. & BARTLETT, R. J., 1983. Behavior of chromium in soils. V., VI., VII. *Journal of Environmental Quality*. **12**. 169-181.
- KRULL, I. S. & BUSHEE, D., 1982. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) via reversed phase HPLC with inductively coupled plasma emission spectroscopic detection (HPLC-ICP). *Analytical Letters*. **15**. (A3). 261-281.
- MASSCHHELEYN, P. H. et al., 1992. Chromium redox chemistry in a Lower Mississippi Valley bottomland, Harwood Wetland. *Environ. Sci. Technol.* **26**. 1217-1226.
- PROKISCH, J. et al., 1994. Interfacing ionchromatography (IC) with inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) for determination of chromium(III) and chromium(VI). *Journal of Chromatography. A*. **683**. 253-360.
- RAMACHANDRAN, V. & D'SOUZA, T. J., 1990. Transformation of added chromium compounds in two soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* **38**. 419-525.
- SPEHLING, M., XU, S. & WELZ, B., 1992. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. *Analytical Chemistry*. **64**. 3101-3108.
- SPEHLING, M., YIN, X. & WELZ, B., 1992. Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and

- preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*. **117**. 629-635.
- SUBRAMANIAN, K. S., 1988. Determination of chromium(III) and chromium(VI) by ammonium pyrrolidine-carbodithionate - methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*. **60**. 11-15.
- SYTY, A., CHRISTIENSEN, R. G. & RAINS, T. C., 1988. Determination of added chromium(III) and chromium(VI) in natural water by ion-pairing high performance liquid chromatography with detection by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **3**. 193-197.
- VILLALOBOS-PENALOSA, M., GUTIERREZ-RUIZ, E. & CASTILLO-BLUM, S., 1987. A study of the factors that influence the interference of Fe(III) in the colourimetric analysis of Cr(VI), in polluted waters. *Contam. Ambient*. **3**. 7-23.
- VINSON, J. A. & HSIAO, K. H., 1985. Comparative effect of various forms of chromium on serum glucose: An assay for biologically active chromium. *Nutr. Rep. Int.* **32**. 1-7.
- YASSI, A. & NIEBOER, E., 1988. Carcinogenicity of chromium compounds. In: *Chromium in the Natural and Human Environments*. (Eds.: NIEBOER, E. & NRIAGU, J. O.) 443-497. Wiley Interscience.

Érkezett: 1994. november 15.

Study of Chromium(VI) Reducion in Soil with IC-ICP Instrument

J. PROKISCH, B. KOVÁCS, Z. GYŐRI and J. LOCH

Debrecen Agricultural University (Hungary)

Summary

The determination of the concentrations of each ionic form of an element may be particularly important in environmental samples when one of the ionic forms (oxidation states) of the analyte is much more poisonous than the other(s). This is true in the case of chromium: hexavalent chromium (i.e. HCrO_4^- , CrO_4^{2-}) is toxic and carcinogenic, while chromium(III) is an essential element for mammals.

An ionchromatograph was linked to an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer in order to measure the chromium(VI) and chromium(III) concentrations in the soil solution.

The rate of chromium(VI) reduction was studied in two soil types (chernozem and sandy soil). The rate of reduction depends on the pH and humus content of the soils, being faster at lower pH and higher humus content. A maximum was found in the Cr(III) concentration in the soil solution. This could be attributed to the fact that chromium(III) is an intermediate product in a consecutive reaction and that the rates of chromium(III) formation and sorption are similar.

Table 1. Data of the soils examined in the experiment. (1) Soil. a) Humous sandy soil (Pallag); b) Pseudomyceliar (calcareous) chernozem (Látókép). (2) Sedimentable part. (3) Upper limit of plasticity according to Arany. (4) Humus, %.

Table 2. pH of soil solutions for soils treated with chromium. (1) Added solutions. a) Distilled water; b) buffer solution (pH = 3); c) 100 mg/kg Cr(VI) solution in the form of potassium chromate (neutral); d) 100 mg/kg acidic Cr(VI) solution in the form of potassium chromate (buffered to pH = 3). (2) Humous sandy soil. (3) Calcareous chernozem soil.

Fig. 1. Changes in the concentration of Cr(VI) in the soil solutions of soils treated with Cr(VI). Horizontal axis: time, days. Vertical axis: Cr(VI) concentration, mg/kg. a) Sand (neutral); b) Chernozem (neutral); c) Sand (acidified); d) Chernozem (acidified).

Fig. 2. Changes in the concentration of Cr(III) in soils treated with Cr(VI). Horizontal axis and a)-d): See Fig. 1. Vertical axis: Cr(III) concentration, mg/kg.