



**Krómspeciációs módszerek kidolgozása és alkalmazása  
ipari minták és élelmiszerek elemzésére**

doktori (PhD) értekezés

**Sógor Csilla Zsuzsa**

Debreceni Egyetem  
Debrecen, 2006



**Krómspeciációs módszerek kidolgozása és alkalmazása  
ipari minták és élelmiszerek elemzésére**

doktori (PhD) értekezés

**Sógor Csilla Zsuzsa**

Témavezető  
Dr. Posta József  
egyetemi tanár

Debreceni Egyetem  
Debrecen, 2006

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémiai Tudományok Doktori Iskola Környezeti és műszeres analitikai kémiai programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2006. január 04.

jelölt

Tanúsítom, hogy Sógor Csilla Zsuzsa doktorjelölt 1998- 2001 között a fent megnevezett Doktori Iskola programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2006. január 04.

témavezető

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés .....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Krómspeciációs módszerek.....	4
2.2. Élelmiszerek, ipari minták krómspeciációs vizsgálata .....	12
2.3. Célkitűzések.....	14
3. Kísérleti körülmények.....	16
3.1. Felhasznált vegyszerek.....	16
3.2. Alkalmazott berendezések és eszközök .....	17
4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve .....	19
4.1. A Cr(VI) meghatározását zavaró tényezők vizsgálata .....	19
4.2. A dúsítás mechanizmusának tanulmányozása.....	22
5. On-line krómspeciációs rendszerek.....	30
5.1. Cr(VI) szorpciós dúsítása.....	30
5.2. Cr(VI)/ Cr(III) egyidejű dúsítása.....	37
6. Analitikai alkalmazás .....	40
6.1. Gyakorlati minták krómspeciációs vizsgálata.....	40
6.2. Krómformák átalakulásainak követése .....	42
6.2.1. Cr(III) átalakulásának követése cigaretta égése során.....	42
6.2.1.1. Cigaretta összes krómtartalma .....	45
6.2.1.2. Cigarettahamu Cr(III)- és Cr(VI)-tartalma.....	47
6.2.1.3. Cigarettafüst Cr(III)- és Cr(VI)-tartalma.....	48
6.2.2. Élelmiszerek Cr-tartalmának meghatározása .....	50
6.2.3. Bőrminták vizsgálata.....	52
6.2.3.1. Bőrminták összes krómtartalma .....	53
6.2.3.2. Bőrminták Cr(VI) tartalma .....	54
6.2.3.3. Cr(III)→Cr(VI) átalakulás vizsgálata bőrök hőkezelése során.....	55
6.2.4. Építőanyagok krómspeciációs elemzése .....	59
6.2.4.1. Teljes krómtartalom meghatározása .....	59
6.2.4.2. Krómspeciációs elemzés .....	62
6.2.5. Cr(III) átalakulásának követése kenyér pirítása során.....	65
7. Összefoglalás.....	68
8. Summary.....	72
Irodalomjegyzék .....	77

### 1. Bevezetés

A speciációs analitikának az a célja, hogy az adott elemnek, nyomelemnek nemcsak az összkoncentrációját határozzuk meg egy mintában, hanem annak különböző vegyértékű, oxidációs állapotú, kémiai kötésben levő formáit külön-külön is. Az elemeknek ugyanis ezektől a kémiai formáktól függ az élettani hatása, toxicitása [1, 2].

A toxicitásban mutatkozó nagyfokú eltérésekre tipikus példa a króm.

A króm a földkéregben a 21. leggyakrabban előforduló elem, becslések szerint a földkéreg 0,0100%-át alkotja. (Taylor -1964) [3]. A természetben elemi formában nem található meg, ásványokban Cr(III)- és Cr(VI)-oxidokban van jelen. Fő forrása a kromit:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . A króm +2, +3, +4, +5, +6 vegyértékállapotú formái közül a természetben csak a Cr(III) és Cr(VI) vegyületek stabilak [3]. E két forma környezetre, biológiai rendszerekre gyakorolt élettani hatása teljesen ellentétes. Míg az egyéb, tipikusan mérgező elemnek számító arzén, higany, kadmium, ólom esetén a különböző vegyérték- és kötésállapotú formák toxicitásában inkább csak fokozati különbségek jelentkeznek, addig a króm esetén a két forma közül a Cr(III) az állati és emberi szervezet számára létfontosságú, a Cr(VI) viszont kis mennyiségben is kifejezetten mérgező, rákkeltő [4]. A Cr(VI) rákkeltő hatása azzal magyarázható, hogy ezek az ionok viszonylag kis méretük folytán a sejtmembránon könnyen behatolva a sejten belül fejtenek ki oxidáló hatást, melynek során a DNS-kód is sérülhet. Ellentétben a Cr(VI)-tal, a Cr(III) fontos szerepet játszik az élő szervezet működésében [5]: az inzulinnal együtt részt vesz a cukor anyagcseréjében [6], szerepet játszik a koleszterin és a lipidek bioszintézisének szabályozásában, részt vesz az aminosavak szállításában, fokozza számos enzim aktivitását, más nyomelemekkel együtt stabilizálja a nukleinsavak szerkezetét [7], [8].

## 1. Bevezetés

---

A növények élettanában játszott szerepe még nem kellően tisztázott. A nagy mennyiségű króm természetes növekedést okoz, míg a nem túlzott krómadagolással számos növényenél (burgonya, saláta, uborka) kedvező, stimulatív hatást mutattak ki [9].

A króm az élelmiszerekben viszonylag kis koncentrációban található meg. Az élelmiszerekből és az ivóvízből adódó krómfelvétel kb. 0,05 mg-ra becsülhető naponta. A króm felszívódása csupán 1-2%-os [9]. Nincs pontosan meghatározott érték a napi bevitelre vonatkozóan. Az USA Országos Kutatási Tanácsa 1989-ben gyermekek számára 20-120 µg (1-3 éves korban: 20-80 µg, 4-6 éves korban: 30-120 µg), 7 éves kor felett és felnőttek számára pedig egységesen 50-200 µg napi króm-bevitelt javasolt elsősorban élelmiszerek útján [10]. Magyarországi vonatkozásban az ajánlott napi bevitel 120 µg [11]. Mivel az élelmiszerek krómtartalma igen változatos, kiegyensúlyozott táplálkozás esetén nem kell krómhiánytól tartani, ami betegséget ugyan nem okoz, a szervezet egyensúlyára mindenképpen hátrányosan hat [12]. A krómhiány kereskedelmi forgalomban kapható táplálék-kiegészítők révén orvosolható [13]. A táplálkozás mellett (ételek, ivóvíz) krómexpozíció történhet bőrön át és belégzés útján. A króm atmoszférában való előfordulását a szilárd vagy folyadék halmazállapotú aeroszol-részecskékhez való kötöttsége teszi lehetővé [14].

A környezetben található króm természetes forrásból és emberi tevékenységből származik. Az utóbbit a fém-, a festékgyártó-, a bőr- és a vegyipar, a galvánüzemek, valamint az égető-berendezések, a cementgyárak és a szennyvíztisztító telepek bocsátják ki. A króm vegyületeit a sok különböző szín miatt nagy mennyiségben használja fel a festékipar. A Cr(III)-at ezenkívül bőrcserzésre, a fényképészetben és a gyógyászatban használják. A Cr(VI) vegyületei, a kromátok és bikromátok főleg a festékiparban fontosak, a krómkénsavat üvegeszközök tisztítására használják. Természetes források közé a vulkánkitörések, kőzetmállások és az erdőtüzek tartoznak.

## 1. Bevezetés

---

Bárhonnan is kerüljön a króm a környezetbe, a teljes krómtartalom meghatározása mellett érthető módon fontossá vált a két vegyértékforma külön-külön történő meghatározása. Eltekintve a nagyobb koncentrációban krómmal szennyezett ipari mintáktól olyan módszerekre van szükség, melyek segítségével a természetes minták koncentrációján (általában 0,1-1 ng/mL) tudjuk meghatározni azok Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmát.

Igen fontos annak a vizsgálata is, 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.

Ezeknek megfelelően, a jelen értekezésben on-line krómspeciációs módszerek kidolgozása, analitikai alkalmazása, valamint hőkezelésnek kitett élelmiszerek (kenyér) és ipari minták (cigaretta, bőr, építőanyagok) Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmának vizsgálata kerül bemutatásra.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Krómspeciációs módszerek

A több mint két évtizede megindult krómspeciációs analízist olyan munka- és időigényes módszerek jellemezték, mint a folyadék-folyadék extrakció [15, 16], ioncsere [17, 18], együttlecsapás [19, 20], elektrokémiai eljárások [21], amelyek nyomelemekre alkalmazva számos hibalehetőséget is magukban hordoznak. Az 1980-as évek végén jelentek meg azok a kombinált eljárások, amelyek esetén a folyadékinjektálást (FI, Flow-Injection) és folyadékkromatográfiás (HPLC) szeparáló módszert atomspektrometriával, mint elemselektív detektorral kapcsoltak össze: FI-FAAS, FI-ICP/AES, HPLC-FAAS, HPLC-ICP/AES, HPLC-ICP/MS. Az utóbbi módszereknek egyebek mellett az a közös előnyük is megvan, hogy a korábbi eljárások legtöbbször eltérően megvalósult az on-line elemzés lehetősége. Egy kombinált módszer on-line elrendezése azt jelenti, hogy a szeparáló egység folyadékáramába juttatott minta komponensek szétválása után e folyadékárammal együtt közvetlenül jut be a detektorba. Így néhány másodperccel az elválasztás után megtörténik a komponensek atomspektrometriás meghatározása. Mivel a természetes minták krómkoncentrációja kisebb, mint az atomspektrometriás detektáló módszerek elemzési tartománya, elemzést megelőzően krómra nézve dúsítást kell végezni.

A krómspeciációs módszereket három csoportra oszthatjuk aszerint, hogy melyik formát elemzik: Cr(VI)-, Cr(III)- és a Cr(VI) + Cr(III) egyidejű meghatározása.

Az 2.1. táblázatban feltüntetett módszerek a toxikus **Cr(VI) on-line dúsítását** és meghatározását teszik lehetővé. A Cr(VI) on-line dúsítására jól bevált a fordított fázisú C18-as kromatográfiás oszlop alkalmazása, amelyen a

## 2. Irodalmi áttekintés

Cr(VI) ammónium-pirrolidin-ditiokarbamát (APDC) [22], Na-dietil-ditiokarbamát (NaDDTC) [23], tetrabutil-ammónium-bromid (TBABr) [24], komplexképzők segítségével kvantitatívan megköthető, majd a Cr(VI) komplexek metanollal, etanollal eluálhatók.

**2.1. táblázat.** Különböző módszerek Cr(VI) on-line dúsítására és meghatározására

Módszer	Komplex képző	Oszlop	Eluens	Kimut. határ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Ref.
FI-ICP/AES	(savas közeg)	Aktivált alumínium-oxid	$\text{NH}_4\text{OH}$	0,2	[25]
FI-FAAS	APDC	Aktivált alumínium-oxid	$\text{NH}_4\text{OH}$	0,8	[26]
FI-ETAAS	DDTC	C18	etanol	0,016	[23]
RP-HPLC-UV	APDC	C18	acetonitril	2,1	[22]
HPLC-ICP/AES	TBABr	C18	metanol	3,7	[27]
FI-FAAS	APDC	KR(PEEK)	IBMK	2,0	[28]
HPLC-ETAAS	APDC	C18	acetonitril	0,6	[29]
SIA-UV	DPC	Wetting-extract ion	oktanol	2,0	[30]
FI-ETAAS	APDC	KR(PTFE)	etanol	0,0042	[31]
FI-ETAAS	APDC	F/F extrakció	IBMK	0,0033	[32]
SIA-ETAAS	APDC	KR(PTFE)	IBMK	0,0067	[33]
FI-FAAS	APDC	PTFE	IBMK	0,8	[34]
FI-FAAS	APDC	PUF	IBMK	2,0	[35]
FI-MSP-FAAS	APDC	KR	etanol	0,4	[36]

PTFE: politetrafluoro-etilén, APDC: ammónium-pirrolidin-ditiokarbamát, IBMK: izobutil-metil-keton, DDTC: dietil-ditiokarbamát, DPC: difenil-karbazid, KHPh: kálium-hidrogén-ftalát, PUF: poliuretán foam (hab), TBABr: tetrabutil-ammónium-bromid, MSP: multiplexed sorption preconcentration, SIA: selective flow-injection analysis, KR: knotted reactor, PEEK: poli-éter-éter-keton.

## 2. Irodalmi áttekintés

A C18-as oszlop univerzális alkalmazását néhány tényező korlátozza. Az oszlop erős savakra, lúgokra, nagy szerves anyag és főleg fehérjetartalmú oldatokra érzékeny. Ilyen minták hatására az oszlop irreverzibilis változást, károsodást szenved. Jelentős hidrodinamikai ellenállása korlátozza a szeparálás, dúsítás sebességét. Ára viszonylag magas, és élettartama nem tekinthető korlátlanak.

Ahhoz, hogy a toxikus Cr(VI) dúsítását olyan mintatípusokra is el lehessen végezni, melyek a C18-as oszlopot károsítanák, a molekuláris szorpció [37] elvének felhasználásával Posta és munkatársai olyan dúsító módszert dolgoztak ki, amelyhez kromatográfias oszlopra egyáltalán nincs szükség [28].

**2.2. táblázat.** Különböző módszerek Cr(III) dúsítására és meghatározására

Módszer	Oszlop	Közeg	Eluens	Kimut. határ $\mu\text{g L}^{-1}$	Ref.
FAAS	Polihidroxámsav gyanta	pH 2	1 mol/L HCl	100	[38]
FAAS	Aktivált alumínium-oxid	pH 7, KH-foszfát/NaOH puffer	1 mol/L HNO <sub>3</sub>	1,0	[26]
FAAS	CellexP (cellulózalapú kétbázisú foszfátészter)	pH 2,5	1 mol/L HCl		[39]
FAAS	8-hidroxiquinolin és iminodiacetsav gyanták	pH 9 pH 4/ acetát puffer	2 mol/L HCl+ 2 mol/L HNO <sub>3</sub>	6,0 2,0	[40]
ICP-OES	Aktív szén	pH 5	10% HNO <sub>3</sub>	0,029	[41]
FAAS	C18	KH-ftalát	metanol	0,73	[42]

A króm kromatográfias dúsításával kapcsolatos közlemények döntő többsége a Cr(VI) dúsításával foglalkozik. Több szerző előbb a Cr(VI)-ot, majd az összes krómot (a Cr(III) kvantitatív oxidációját követően) ugyancsak Cr(VI) alakban dúsította, és ezek különbségéből indirekt módon határozta meg a minta

## 2. Irodalmi áttekintés

---

Cr(III)-tartalmát. Az irodalomban kevés könnyen bevezethető és hatékony módszert közöltek **Cr(III) dúsítására**.

Az 2.1. és 2.2. táblázatban feltüntetett krómspeciációs módszerek vagy külön a Cr(VI) dúsítását, vagy külön a Cr(III) dúsítását és meghatározását teszik lehetővé. A 2.3. táblázat olyan módszereket tartalmaz melyek alkalmasak a **Cr(III) és Cr(VI) egyidejű on-line meghatározására**

## 2. Irodalmi áttekintés

**2.3. táblázat.**Cr(III) és Cr(VI) egyidejű meghatározása

	Elválasztás	Meghatározás	Oszlop	Kompleképző	Eluálás	Kimutatási határ		Ref
						Cr(III) µg/L	Cr(VI) µg/L	
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	HPIC	TLS	Dionex CS5 Anioncserélő gyanta	Cr(III):pirridin- 2,6-dikarboxilsav	PDCA+NaHPO <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	30	0,3	[43]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	IC	ICP-MS	Excelpak ICS-A23 Anioncserélő	Cr(III):EDTA	EDTA-2NH <sub>4</sub> + oxálsav	0,081	0,088	[44]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	IC	Kemilumineszcencia	Dionex kationcserélő	-	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3	0,5	0,5	[45]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás és dúsítás	IC	FAAS	Kationcserélő gyanta	-	HNO <sub>3</sub>	16	85	[18]
Cr(III)/Cr(VI) <sup>dúsítás</sup> elválasztás	LC	ICP-AES	- Aktivált alumínium-oxid	-	NH <sub>4</sub> OH, KOH > 1 M	1,4	0,2	[25] [46]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	IP-HPLC	FAAS	C18	Cr(VI): TBAP	TBAP+ ammónium-acetát pH 3	40	80	[24]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	RP-IP HPLC	FAAS	C8	Cr(III):EDTA	acetonitril+TBA	0,4 ng	1,6 ng	[47]

## 2. Irodalmi áttekintés

	Elválasztás	Meghatározás	Oszlop	Kompleképző	Eluálás	Kimutatási határ		Ref
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	HPLC	UV	C18	Cr(III): APDC	acetonitril	2,4	2,1	[22]
		UV		Cr(VI): APDC		0,1	0,1	[29]
		GF-AAS				0,6	0,6	
		HHPN/ICP-MS				0,2	0,1	
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	HPLC	FAAS	C18	Cr(III): KH-ftalát	metanol 80%	24	75	[42]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás	HPLC	HHPN- FAAS	C18	Cr(VI): TBA	metanol 60%	0,03	0,5	[48]
Cr(III)/Cr(VI) elválasztás és dúsítás	HPLC	FES	C18	Cr(VI): TBA C(III):KH-ftalát	metanol 60%-80%	0,025	0,02	[49]
Cr(III)/Cr(VI) <sup>dúsítás</sup> elválasztás	MBP-SA	FAAS	Cr(VI): Polimer gyanta (-NH-)	-	NaOH	4,2	5,3	[50]

TLS: thermal lens spectrometer, DPC-difenilkarbazid, MBP-SA: melamine based polymeric-sequestering resin, RP: reversed phase, IC: ion chromatography, IP: ion pair.

## 2. Irodalmi áttekintés

---

A Cr(III) és Cr(VI) ionkromatográfiás elválasztásának alapja, hogy a vizes oldatban kationként jelenlevő Cr(III) az anioncserélő oszlopon megkötődés nélkül áthalad, míg a kromationként szereplő Cr(VI) ehhez képest lemarad. Kationcserélő oszlopon a Cr(III) marad le a Cr(VI)-hoz képest.

A Posta és munkatársai által kidolgozott C18-as oszlopon történő nagynyomású folyadékkromatográfiás Cr(III)/Cr(VI) elválasztás TBA (tetrabutilammónium) sóval azon alapszik, hogy a mintához adott komplexképző a Cr(VI)-tal ionpár-komplexet képez. A C18-as oszlopon a minta Cr(III)-tartalma akadálytalanul áthalad, a Cr(VI)-ionpár-komplex a C18-cal való kölcsönhatás miatt határozott késéssel jut keresztül az oszlopon. Ezért a Cr(III) és Cr(VI) egymástól eltérő időszakban jut be a detektorba, következésképpen a két vegyértékformára időben jól elkülönülő két csúcsot kapunk, melynek görbe alatti területe és csúcsmagassága arányos a Cr(III) és Cr(VI) koncentrációjával [48]. A Cr(III)/Cr(VI) elválasztására használt rendszer kisebb módosítással Cr(VI) dúsítására is alkalmas. a Cr(VI) dúsítását az általuk kidolgozott elválasztó rendszer módosításával alakították ki. A C18-as oszlopra 2-5 mL mintát juttattak, majd a kvantitatívan megkötött Cr(VI)-ot 1 mL 60%-os metanollal eluálták a spektrométerbe [49]. Gáspár és munkatársai egy olyan krómspeciációs módszert is kidolgozott, amelynél ha a Cr(III) és Cr(VI) KH-ftalát-tartalmú vizes oldatát fordított fázisú C18-as oszlopon vezetik keresztül, a Cr(VI) halad át akadálytalanul az oszlopon, a Cr(III) viszont kvantitatívan megkötődik. Ezt követően metanollal a Cr(III) a ftaláttal együtt teljes mennyiségében leoldható az oszlopról. Ezt a módszert is kisebb módosításokkal sikeresen alkalmazták Cr(III)/Cr(VI) elválasztására és Cr(III) dúsítására [42].

Néhány olyan módszert is közöltek, melynél bizonyos körülmények között sikerült a Cr(III)-at komplex vegyületté alakítani. Egyik esetben  $\text{Cr}(\text{PDCA})_2^-$  alakban [43] választották el a Cr(VI)-iontól, másik esetben a szerzők APDC-vel mind a két krómformát komplex vegyületté alakították [22].

## 2. Irodalmi áttekintés

---

*Kevés olyan speciációs módszer állt rendelkezésünkre, mellyel megvalósítható volt a Cr(III) és Cr(VI) egyidejű elválasztása és dúsítása. Nyomnyi mennyiségű Cr-tartalom meghatározásához szükség van gyors, on-line dúsító eljárásokra.*

Ahhoz, hogy javítsuk az on-line dúsító atomspektrometriás speciációs módszerek kimutatási képességét, analitikai érzékenységét, növelni kell a detektorba történő mintabevitel hatásfokát. A lángatomabszorpciós spektrometriánál (FAAS) alkalmazott pneumatikus porlasztók mintabeviteli hatásfoka 5-10%, a legmodernebb ICP spektrométereknél pedig csupán 1-2%. Nagyobb porlasztási hatásfok érhető el hidraulikus nagynyomású porlasztással (HHPN= hydraulic high-pressure nebulization). A Berndt [51] által felfedezett HHPN technikánál az elemzendő oldatmintát nagynyomású folyadékaramba injektáljuk, amely a mintát egy speciális fűvókához szállítja, melynek kilépőnyílása 10-30  $\mu\text{m}$ . Ezen a nyíláson nagy nyomással kilépő folyadéksugárból igen kis cseppméret-eloszlású aeroszol keletkezik [52]. A nagynyomású porlasztó lángok esetén meghatározott porlasztási hatásfok vizes oldatok esetén több mint 50% [51], szerves oldószerek esetén pedig elérheti a 90%-ot is [53] (IBMK esetén). A nagynyomású porlasztást eddig kizárólag nagynyomású folyadékkromatográfias rendszerekben alkalmazták.

*A speciációs analitikában széles körben használt kisnyomású FI-rendszereket eddig még nem sikerült kombinálni nagynyomású porlasztással.*

Az utóbbi években a jól bevált, HPLC-FAAS, IC-FAAS, on-line kromatográfias krómspeciációs rendszerek mellett kapilláris elektroforézissel [54], [55], [56] történő speciációs vizsgálatok, folyadék-folyadék extrakciós Cr(VI) dúsító GFAAS meghatározások [57], nem kromatográfias, direkt

## 2. Irodalmi áttekintés

---

módszerek: ETAAS [58], ETV-ICP-AES [59], thermospray [60] is napvilágot láttak.

### 2.2. Élelmiszerek, ipari minták krómspeciációs vizsgálata

A gyakorlati haszna a krómspeciációs módszerek kidolgozásának a különböző minták elemzésében rejlik. Az előzőekben bemutatott módszerekkel elsősorban szennyvizek [29], természetes vizek [34], folyóvizek [46], tavak, tengervíz [23], [17], [27] Cr(III), Cr(VI) tartalmát határozták meg. Kevés szerző számolt be biológiai minták: vér, vizelet, tej [61] krómspeciációs vizsgálatáról

Az élő szervezet számára esszenciális Cr(III) csak igen kis mennyiségben található meg a különböző táplálékokban, ivóvízben. Mivel a krómhiány is betegséget jelent, fontos tudnunk, hogy milyen élelmiszerek révén juthat be szervezetünkbe. Viszonylag kevés irodalmi adatból lehet tájékozódni az élelmiszerek krómtartalmáról [62], [63], [64], [65]. Ez annak tulajdonítható, hogy e mintákban fellelhető rendkívül kis krómkoncentráció meghatározására kifejezetten érzékeny, jó kimutatási határral rendelkező készülékek szükségesek.

Bizonyos lágyszárú növényeket és fűszereket kivéve, a legtöbb élelmiszer krómtartalma kevesebb, mint 100 µg/kg. Főbb ételeink, mint a tejtermékek és a gabonanövények termései 10 µg/kg-nál kevesebb krómot tartalmaznak, függetlenül attól, hogy milyen földrajzi területen helyezkednek el.

*A különböző szerzők által közölt adatok mind a növényi, mind az állati eredetű táplálékaink krómtartalmára vonatkozóan sokszor igen eltérnek egymástól [66].*

A speciációs analízis esetén a mintavétel, a minta tárolása és a mintaelőkészítés a hagyományos nyomelemanalízishez képest sokkal nagyobb feladatot jelent az analitikus számára ahhoz, hogy e műveletek során a kémiai

## 2. Irodalmi áttekintés

---

formák aránya ne változzék a mintában. A természetes minták Cr(III) és Cr(VI) tartalmának elemzése szempontjából kulcskérdés, hogy a mintavételtől a speciációs elemzésig a két forma milyen átalakulásaival kell számolnunk. A szakirodalomból ismert, hogy ivóvízben karbonát/hidrogén-karbonát puffer jelenlétében pH 6,4-nél a Cr(III) és Cr(VI) hosszú ideig eltartható egymás mellett átalakulás nélkül [90]. Már régebben tanulmányozott folyamat a természetes vizekben (folyókban, tavakban) jelenlevő szerves anyagok hatására a rákkeltő Cr(VI) spontán átalakulása, detoxifikálódása Cr(III)-má. Tengerek vizében ugyanakkor megfigyelhető volt ezzel ellentétes folyamat is [24]. Nevezetesen a tengeri üledékek mangán-oxidjai hatására lejátszódhat a Cr(III)→Cr(VI)-tá alakulása is. Utóbbi átalakulási folyamatok azonban előbbiektől eltekintve 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 [67].

A szilárd minták vizsgálatakor a mintaelőkészítéstől függ, hogy a mintaoldatban milyen krómforma lesz jelen. Ahhoz, hogy meg tudjuk akadályozni, hogy a toxikus Cr(VI) a szervezetünkbe kerüljön, meg kell találnunk ennek a krómformának a forrásait.

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

A krómátalakulás vizsgálatához cigaretta- (cigarettázás), kenyér-, liszt- (kenyérpíritás) és bőrmintát (bőrhulladékok égetése) választottunk. A minták összes krómtartalmára vonatkozó irodalmi adatok és annak indoklása, hogy miért

## 2. Irodalmi áttekintés

---

ezekre a mintákra esett a választás, a dolgozat kísérleti részében, a megfelelő alfejezetekben találhatóak.

### 2.3. Célkitűzések

A dőlt betűkkel kiemelt megállapításokat figyelembe véve két csoportra oszthatjuk célkitűzéseinket:

#### **Krómspeciációs módszerek kidolgozása**

1. A Cr(VI) szorpciós dúsítás mechanizmusának tanulmányozása
2. A Cr(VI) meghatározását zavaró tényezők (fémionok, szerves vegyületek) vizsgálata
3. Olyan on-line kombinált Cr(VI) dúsító és meghatározó rendszer összeállítása, amelynél a dúsítás kisnyomáson történik szorpciós módon, az elúció pedig a leghatékonyabb HHPN mintabeviteli módszerrel párosul.
4. Módszer kidolgozása a Cr(III) és Cr(VI) egyidejű dúsítására és meghatározására.

#### **Élelmiszerek és ipari minták krómspeciációs vizsgálata: krómformák átalakulásainak követése**

5. A kidolgozott, optimált dúsítási és mintabeviteli módszerek alkalmazása kis krómtartalmú minták (folyóvíz, kútvíz) krómspeciációs elemzésére.
6. Cr(III)→Cr(VI) átalakulás vizsgálata cigaretta égése során
7. Természetes minták összes krómtartalmának Cr(VI) alakban történő meghatározása a minták száraz hamvasztását követően
8. A cigarettafüst és cigarettahamu Cr(VI)-tartalmának vizsgálata.
9. Cr(III)→Cr(VI) átalakulás nyomon követése cserzett bőrök égetése során.

## 2. Irodalmi áttekintés

---

10. Választ kerestünk arra a kérdésre, hogy keletkezik-e mérgező Cr(VI) a kenyér pirítása során.
11. Módszer kidolgozása téglaminták teljes feltárására, az összkrom- tartalom meghatározása érdekében.
12. Különböző nagy hőmérsékleten kiégetett téglaminták Cr(VI) tartalmának meghatározása.

A célkitűzések sorrendjét és szerkezetét követve az értekezés 6 fő fejezetre tagolódik. A Bevezetést és Irodalmi áttekintést követő 3. fejezet a dolgozatban tárgyalt vizsgálatokhoz felhasznált vegyszereket, az alkalmazott berendezéseket és eszközöket tartalmazza. A 4. fejezet a Cr(VI) szorpciós dúsítását zavaró tényezők vizsgálata és a dúsítási mechanizmus tanulmányozása során kapott eredményeket tartalmazza. Az 5. fejezetben kerülnek bemutatásra az általunk kidolgozott krómspeciációs módszerek. A 6. fejezet több alfejezetből áll, melyek különböző típusú minták (élelmiszerek és ipari minták) krómspeciációs vizsgálatait tartalmazzák.

## 3. Kísérleti körülmények

### 3.1. Felhasznált vegyszerek

A munka során hígításokhoz MiliQ készülékkel frissen készített ioncserélt vizet használtunk.

A Cr(VI) szorpciós dúsításához szükséges ammónium-pirrolidin-ditio-karbamát (APDC) és az elúcióhoz szükséges izobutil-metil-keton (IBMK) Merck gyártmányú volt. A Cr(III) dúsítása KH-ftaláttal (Reanal) és eluálása metanollal (Reanal) történt.

A standard addíciós kalibrációs oldatok készítéséhez felhasznált 1000 mg/L koncentrációjú  $K_2Cr_2O_7$  és  $Cr(NO_3)_3$  törzsoldatok (mindkettő Fluka), a pH beállításához szükséges 65%-os  $HNO_3$ - és  $NH_3$ - oldatok (mindkettő Spektrum 3D) analitikai tisztaságúak voltak. A minták roncsolásához a salétromsav mellett 30%-os  $H_2O_2$ - oldatot (Spektrum 3D) használtunk.

A Cr(VI) dúsításánál fellépő zavaró hatások tanulmányozásához ASTM-D1141 amerikai szabvány szerint készült szintetikus tengervizet, EDTA, borkósav-, és citromsav- (mindhárom Reanal) oldatokat, valamint Merck gyártmányú 1000 mg/L koncentrációjú  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  törzsoldatokat használtunk.

A termoderivatográfias vizsgálatokhoz Merck gyártmányú szilárd krómvegyületeket használtunk.

### 3. Kísérleti körülmények

---

#### 3.2. Alkalmazott berendezések és eszközök

Vizsgálatainkhoz egy VARIAN SpectrAA-10 típusú lángatomabszorpciós spektrométert használtunk. A króm ürekatódlámpát a gyártó által is ajánlott feltételek mellett (áramerősség: 10 mA) működtettük. A hullámhossz (357,9 nm), a monokromátoron beállított sávszélesség (0,5 nm) és az észlelési magasság (8 mm) is a szokásos értékű volt.

A krómra kapott tranziens atomabszorpciós jeleket egy EPSON LX-400 típusú nyomtatóval regisztráltuk. E jelek nagyságát és a görbe alatti területét a spektrométer saját szoftverje segítségével határoztuk meg.

Multieleemes vizsgálatokat Spektroflame típusú (SPECTRO GmbH) ICP spektrométerrel végeztünk.

Spektrofotometriás mérésekhez Hewlett Packard 8543 spektrofotométert használtunk.

A Cr(VI) on-line flow injection dúsítása során a folyadékokat 0,025 cm átmérőjű PEEK (poliéter-éter-keton) vezetékben (Upchurch Scientific) egy ATOMKI gyártmányú perisztaltikus pumpával és egy KNAUER 64 típusú HPLC pumpával áramoltattuk. A megfelelő Cr(VI)-komplexek megkötéséhez 1 mL térfogatú (220 cm hosszú, 0,075 cm belső átmérőjű), spirális PEEK anyagú szorpciós hurkot használtunk. E sajátos dúsító rendszerben a szorpciós hurokban megkötődött Cr(VI)-komplexek eluálása és porlasztása nagynyomású mintabevitelrel (HHPN= hydraulic high-pressure nebulization) történt.

A Cr(III) nagynyomású folyadékkromatográfiás dúsítása során az előbbieken említett nagynyomású pumpát és egy KNAUER gyártmányú fordított fázisú oszlopot (Eurospher 100-C18, 4.6x50 mm, 5 µm) használtunk.

A grafitkemencés atomabszorpciós mérések Zeeman háttérkorrekciós Perkin Elmer AAnalyst 600 típusú készülékkel történtek, mely keresztfűtéses,

### 3. Kísérleti körülmények

---

integrált L'vov platformmal ellátott kemencével rendelkezik és automata mintaadagolóval működik.

Az élelmiszerminták mikrohullámmal elősegített feltárását Milestone MLS-1200 MEGA MDR típusú nagynyomású teflonbombás készülékkel végeztük a műszerkönyvben megadott recept szerint (roncsoló elegy: 4,5 mL cc.  $\text{HNO}_3$  és 0,5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , teljesítménylépcsők: 5 percig 300W, majd 3 percig 600W). A minták száraz hamvasztását egy maximálisan egy 1000 °C-ig elektromosan fűthető Electhermax kemencében végeztük.

A termoderivatográfias vizsgálatokat Pauli-Paulik-Erdey rendszerű MOM gyártmányú derivatográfival végeztük.

A Cr-PDC komplexek vizsgálatára Amray 1830-I típusú 20.0 kV-on működtetett pásztázó elektronmikroszkópot (SEM), illetve Jeol 2000FX-II típusú 200 kV-on működtetett transzmissziós elektron mikroszkópot (TEM) használtunk. Mindkét mikroszkóp detektora energiadiszperzív röntgensugaras spektrométer (EDS) volt.

Az APDC-oldatot és fém-PDC-komplexeket Jenolumar típusú fénymikroszkóppal is vizsgáltuk.

### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

Ismert jelenség, hogy nagyszámú ion ammónium-pirrolidin-ditiokarbamáttal (APDC-vel) vízben rosszul oldódó komplex vegyületet képez [68]. A kísérleti körülmények alkalmas megválasztásával biztosítható, hogy egy krómtartalmú oldathoz adott APDC-vel csak a Cr(VI) képezzen komplexet, a Cr(III) pedig egyáltalán ne. A Cr(VI)-ból képződő Cr-PDC-komplex vízben rosszul oldódik. Ha a krómtartalmú oldatot az APDC-vel flow injection (FI) elrendezésben reagáltatjuk, akkor a két folyadék érintkezési felületén megindul a komplexképződés. Ha az így egyesülő oldatokat hidrofób felületű (pl. teflon) kapillárisban vezetjük tovább, a képződő komplex még molekuláris formájában adszorptív módon megkötődik a kapilláris belső falán. Az ily módon szorpciósan megkötődött Cr-PDC-t izobutil-metil-ketonnal (IBMK) nagy sebességgel be tudjuk öblíteni a spektrométerbe [69]. Ezen újszerű elválasztási módot használtuk Cr(III)/Cr(VI) elválasztására. Szorpciós hurokként a hidrofób felületű kereskedelmi PEEK (poliéter-éter-keton) kapillárist használtuk.

Fang és munkatársai [37] a fém-PDC-komplexek apoláros felületen való megkötődését "molekuláris szorpciónak" nevezte. Vizsgálatainkkal próbáltunk választ kapni a szorpció mechanizmusára, és arra, hogy mi az oka a mintaoldatban jelenlevő nagyobb koncentrációjú Fe(III), illetve Cu(II) okozta jelentős zavaró hatásoknak.

#### 4.1. A Cr(VI) meghatározását zavaró tényezők vizsgálata

Számos átmenetifém-ion pirrolidin-ditiokarbamát komplexe a Cr-PDC-hez hasonlóan vízben rosszul oldódik, és szintén képes megkötődni a PEEK kapilláris belső falán, ahonnan ezután izobutil-metil-ketonnal könnyen eluálható. Ez a

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---

komplexbépződés már 5-10 mg/L koncentrációjú vas- és réztartalmú oldat esetén is szemmel látható. E koncentrációk jelenlétében a szorpciós hurokból ugyanis sötét csapadék távozása figyelhető meg. Ebből adódóan a különböző átmenetifémek Cr(VI) szorpciós dúsítására gyakorolt zavaró hatása feltehetően azzal magyarázható, hogy a Cr-PDC-komplex nemcsak a hurok belső falán, hanem egy része a makroszkopikus, gyors csapadékképzésre hajlamos egyéb átmenetifémek komplexcsapadékának felületén is megkötődik, és azzal együtt távozik a szorpciós hurokból. Ez magyarázza a 4.1. táblázatban a nagyobb koncentrációjú Fe(III) és Cu(II) ionok jelenlétében megfigyelt kedvezőtlen visszanyerési hatásfokot.

Ha az átmenetifém-ionok nem haladják meg a természetes, a felszíni és ivóvízmintákban szokásos koncentrációértékeket, a Cr(VI) ilyen mintákban jelentősebb zavaró hatás nélkül dúsítható. Ezt támasztják alá azok a kísérletek, amelyekben az átmenetifémek lehetséges zavaró hatásait úgy is megvizsgáltuk, hogy szintetikus tengervízmintához 1 µg/mL koncentrációban különböző - túlnyomórészt - átmenetifém-ionokat ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) adtunk. Az így elkészített mintához Cr(VI)-ot adva vizsgáltuk a Cr(VI) visszanyerhetőségét.

Az eredmények azt mutatták, hogy a korábban felsorolt átmenetifémek, melyek a tengervízben a Cr(VI)-nál másfél nagyságrenddel nagyobb koncentrációban voltak jelen, a dúsítási eljárásra gyakorlatilag zavaró hatást nem fejtenek ki.

A 4.1. táblázat szerint a több ezerszeres feleslegben jelenlevő szerves anyagok (EDTA, citromsav, borkősav) mellett mutakozó 90 % körüli visszanyerési hatásfok valószínűleg a Cr(VI) egy része és az említett anyagok közötti komplexképződéssel függ össze.

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

4.1. táblázat. Zavaró hatások vizsgálata  
(5 mL 0.05 mg/L Cr(VI)-oldat dúsítása APDC-vel)

Zavaró ion/vegyület	Koncentráció (mg/L)	Visszanyerés (%)
Na <sup>+</sup>	100	100
	1000	98
Mg <sup>2+</sup>	1	100
	20	100
	100	102
Ca <sup>2+</sup>	1	99
	20	102
	100	100
Mn <sup>2+</sup>	1	100
	10	98
Zn <sup>2+</sup>	1	99
	10	97
Cr <sup>3+</sup>	1	100
	20	100
Fe <sup>3+</sup>	0,1	101
	1	96
	10	78
Cu <sup>2+</sup>	0,1	100
	1	93
	10	72
EDTA	10	99
	200	89
Borkősav	50	103
	100	92
Citromsav	10	100
	50	96
	200	88
Ivóvíz		100
Szintetikus tengervíz (ASTM-D1141)*		95

\* 1 mg/L Al<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr(III), Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mo(IV), Ni<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, és V(V) ionokat is tartalmaz

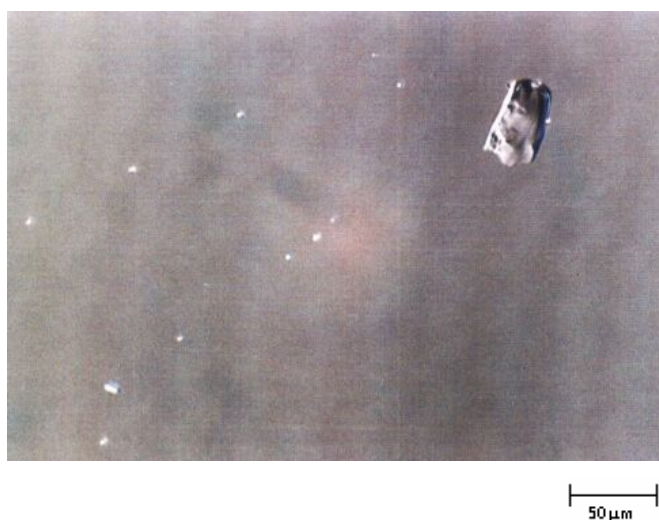
#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---

Amennyiben a mintaoldat kis mennyiségben tartalmazza az APDC-vel komplexet képző átmenetifémet, lehetőség nyílik e fémionok egyidejű dúsítására és ICP-AES meghatározására [70].

#### 4.2. A dúsítás mechanizmusának tanulmányozása

Az APDC vízben csak kevésbé oldódó só, melynek fel nem oldódó, fehér kristályai jól láthatók a 4.1 ábrán. A kristályok könnyen összetapadhatnak nagyobb asszociátumokat képezve. Az 500-szoros nagyítású fénymikroszkópos kép 0,1 mol/L koncentrációjú, megszárt APDC-oldatról készült.

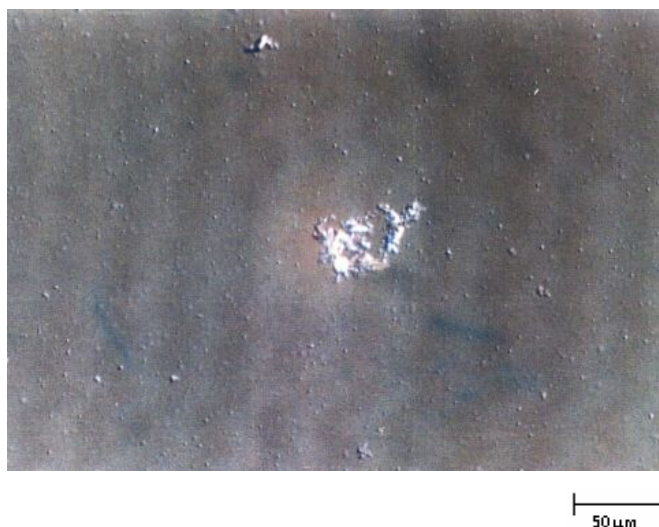


**4.1. ábra.** 0,1 mol/L megszárt APDC-oldat.  
(fénymikroszkópos kép)

A Cr(VI) apoláros  $\text{Cr}(\text{PDC})_3$  [68] komplexet képez APDC-vel, miközben Cr(III)-má redukálódik [29]. A Cr-PDC- komplexek gyakorlatilag nem kapcsolódnak össze egymással nagyobb asszociátumokat képezve, a komplexekből kialakuló részecskék mérete még nagyobb Cr(VI) koncentrációk (250  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) esetén sem éri el az 1  $\mu\text{m}$ -t.

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---



**4.2. ábra.** APDC-kristályok és pontszerű Cr-PDC-részecskék  
(0,1 mol/L megszűrt APDC és 250 μg·mL Cr(VI))  
(fénymikroszkópos felvétel)

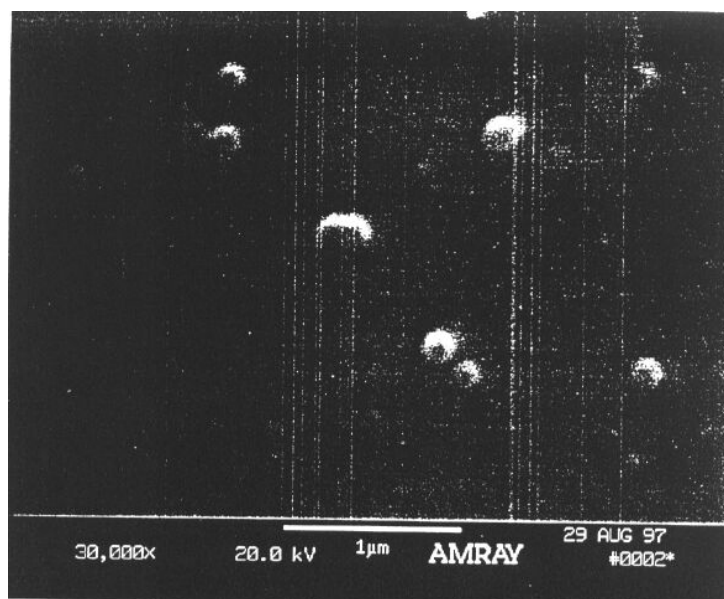
A 4.2 ábrán bemutatott 500-szoros nagyítású fénymikroszkópos képen az apró, pontszerű Cr-PDC-részecskék mellett jól láthatók a 4.1 számú ábrán már bemutatott összetapadt nagyobb, kristályos APDC-részecskék is.

A Cr(VI)-tal redoxi reakcióra és komplexképzésre gyakorlatilag csak a feloldódott, a mikroszkópon nem látható APDC-részecskék, illetve a teljesen különálló PDC-ionok alkalmasak.

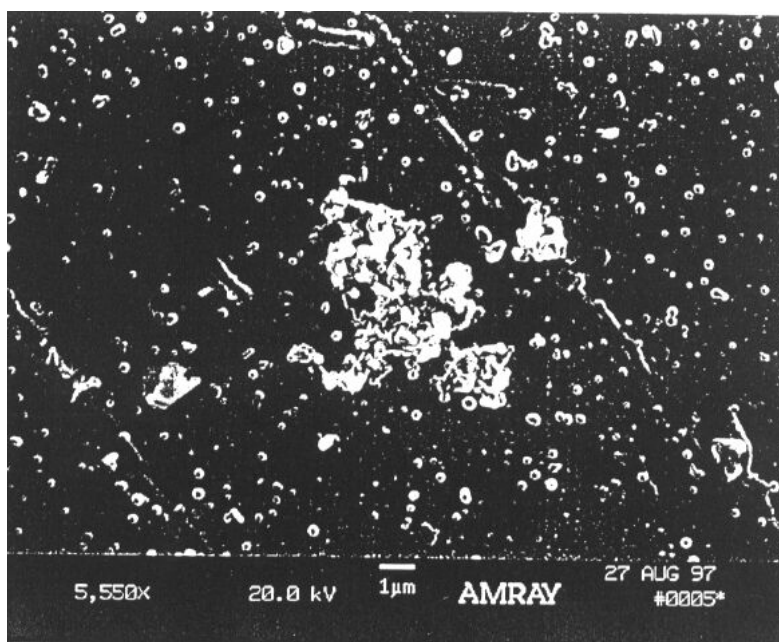
A képen látható kis méretű apoláros Cr-PDC-komplexek alkalmasak arra, hogy a hidrofób PEEK-cső falán tartósan megkötődjenek. Ezt igazolják azok az elektronmikroszkópos felvételek, melyeket úgy készítettünk, hogy a flow-injection rendszerben összekevert 0,1 mol/L koncentrációjú, megszűrt APDC- és Cr(VI)- oldatot átvezettük a PEEK-csőön, e csövet 2 percig desztillált vízzel átmostuk, majd ezt követően a csövet hosszirányban felvágva a cső belső falát pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Azt, hogy a lefényképezett részecskék valóban Cr-PDC-komplexek lehetnek, EDAX mérésekkel igazoltuk a részecskék króm- és kéntartalmának meghatározásain keresztül.

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---



**4.3. ábra.** PEEK-cső belső falán megkötődött Cr-PDC-komplexek (0,1 mol/L APDC és 10 μg/mL Cr(VI)) (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)



**4.4. ábra.** PEEK-cső belső falán megkötődött Cr-PDC-komplexek (0,1 mol/L APDC és 100 μg/mL Cr(VI)) (pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)

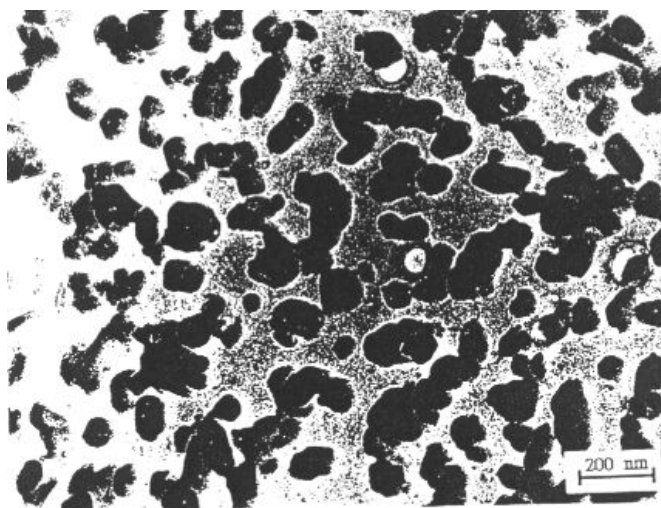
#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---

A 4.3. ábrán látható 300 nm-nél nem nagyobb Cr-PDC-komplexek 10 µg/mL koncentrációjú Cr(VI)-oldatból keletkeztek. A jóval töményebb, 100 µg/mL koncentrációjú Cr(VI)-oldatból keletkezett komplexekről készített 4.4. ábrán az apró, pontszerű, 1 µm-nél kisebb részecskék mellett 1-10 µm nagyságú asszociátumok is találhatók.

A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok során 200000 szerez nagyításnál észlelhetők voltak a hidrofób felületen megkötődött Cr-PDC-részecskék amorf alakzatai. E vizsgálatoknál a Cr-PDC-komplexeket a PEEK-hez hasonló apoláris sajátságokat mutató kollódiuhártyán választottuk le (4.5. ábra).

A nagyobb Cr(VI) koncentrációk esetén a keletkező Cr-PDC-komplexek nagyobb részecskékké tapadhatnak össze. E részecskék csak akkor képesek tartósan megkötődni a PEEK-cső belső felületén, ha méretük nem túl nagy (<1µm), és a cső falához tapadva abból alig emelkednek ki. A nagyobb, a PEEK-cső falához nem kellő mértékben "simuló" részecskéket a körülbelül 10 cm/s sebességgel áramló vivőfolyadék kisodorja a csőből.



**4.5. ábra.** Hidrofób felületen megkötődött Cr-PDC-komplexek  
(0,1 mol/L APDC és 10 µg/mL Cr(VI))  
(transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel)

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

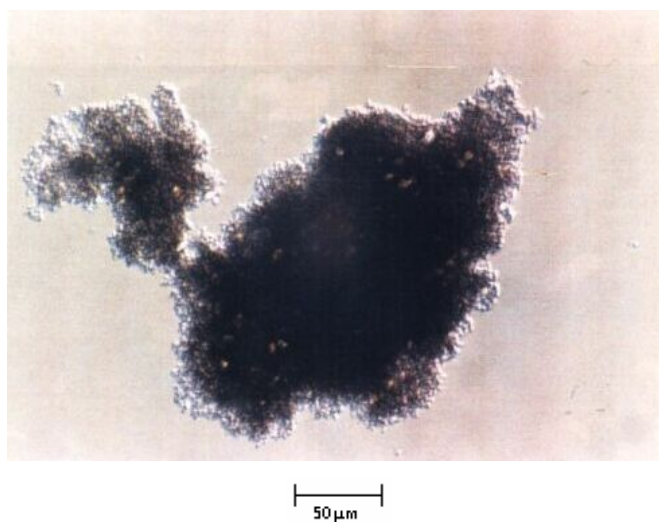
---

A 4.6. és a 4.7. számú ábrákon e 250-250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  koncentrációjú Fe(III), illetve Cu(II) oldatokból és 0,1 M APDC oldatból képződő csapadékokat mutatjuk be.

Az ábrákból kitűnik, hogy a 0,1  $\mu\text{m}$ -nél kisebb fém-PDC-komplexek nagyobb részecskékké, majd ezek is még nagyobb asszociátumokká állnak össze. A sötét színű vas-PDC-komplexek belsejében jól láthatók a fehér APDC-kristályok.

A PEEK-csőben áramló folyadékból nagy valószínűséggel csak az 1  $\mu\text{m}$ -nél kisebb apoláros fém-PDC-részecskék képesek erős szorpciós kölcsönhatással megkötődni. Mivel a nagyobb részecskék csupán a felületük kis részével tudnak a cső falával érintkezni, e gyenge szorpciós kötőerők miatt e részecskéket az áramló folyadék kisodorja a csőből.

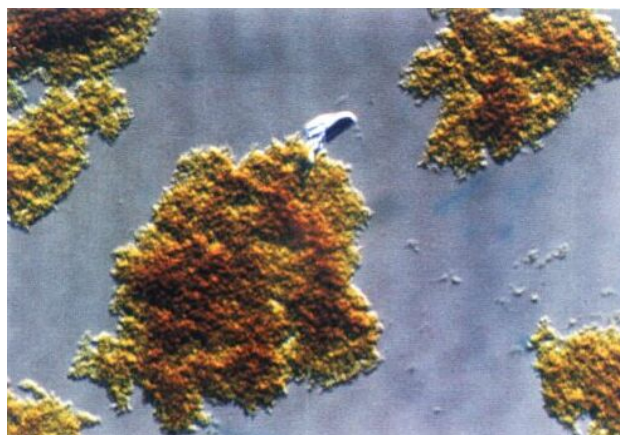
Azokban az oldatokban, melyekben a Fe(III) és a Cu(II) 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ -nél kisebb koncentrációban van jelen a FI-rendszerben, olyan nagyrészt 1  $\mu\text{m}$ -nél kisebb ditiokarbamát-komplexek képződnek, melyek alkalmasak a PEEK- csőben való megkötődésre.



**4.6. ábra.** Fe-PDC-komplexek  
(0,1 mol/L APDC és 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Fe(III))  
(fénymikroszkópos felvétel)

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

---

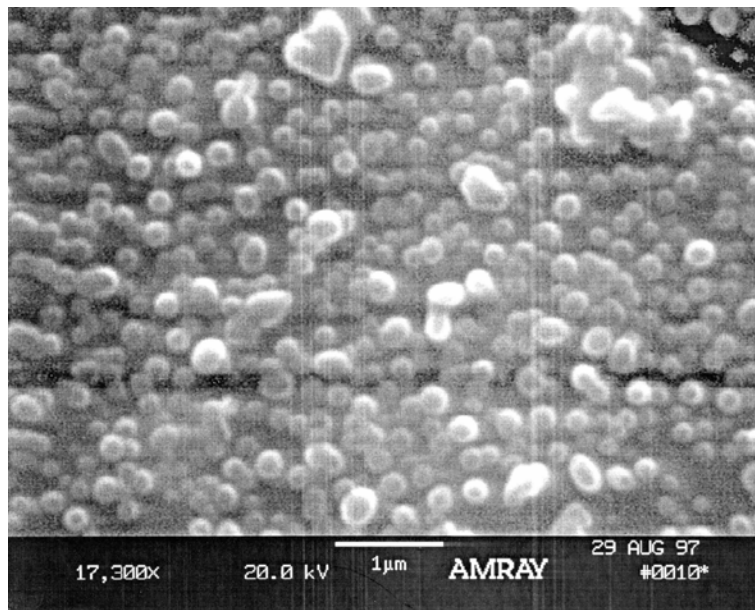


**4.7. ábra.** Cu-PDC-komplexek  
(0,1 mol/L APDC és 250 μg/mL Cu(II))  
(fénymikroszkópos felvétel)

A Cr-PDC-komplexeknek a PEEK-cső falán való megkötődésének hatásfoka attól is függ, milyen mennyiségű szorpcióra képes fém-ditiokarbamát-komplex képződik a csőben. Néha előfordulhat, hogy a fém-PDC-komplexek a cső teljes belső felületét beborítják. Ekkor már nincs a cső felületén szabad hely (aktív hely), a Cr-PDC-komplexek egy része nem tud a csőben megkötődni, s így távozik a csőből. A 4.8. ábrán egy Fe-PDC-komplexekkel beborított PEEK-cső felületének pásztázó elektronmikroszkópos képét láthatjuk.

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve

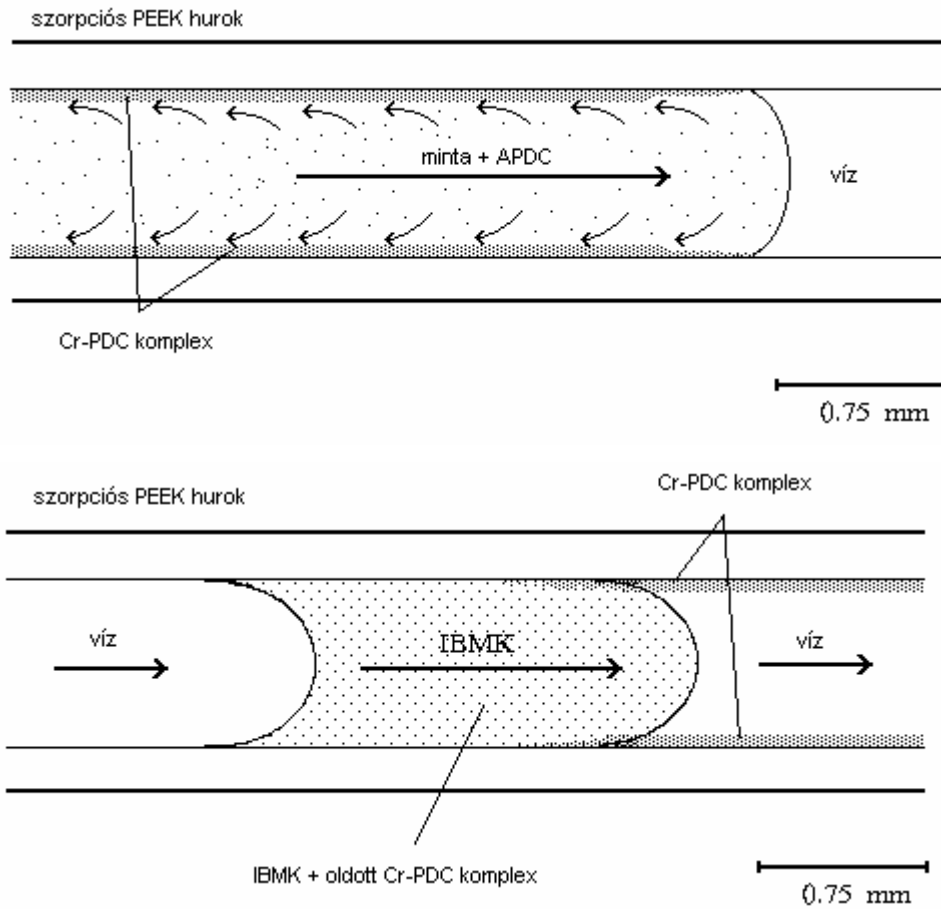
---



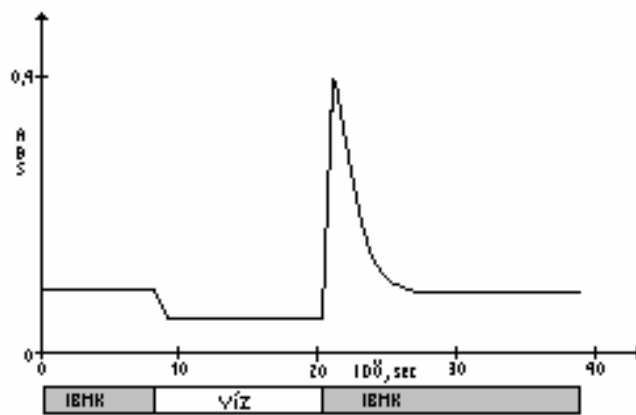
**4.8. ábra.** PEEK-cső belső falán megkötődött Fe-PDC-komplexek  
(0,1 mol/L APDC és 100 μg/mL Fe(III))  
(pásztázó elektronmikroszkópos felvétel)

A hidrofób PEEK-cső falán megkötődött apoláros fém-PDC-komplexeket az áramló vizes vivőfolyadék gyakorlatilag nem mobilizálja. Apoláros szerves oldószerek, így például az izobutil-metil-ke-ton (IBMK) azonban e komplexeket igen gyorsan oldja. [71] 220 cm hosszú PEEK-csőben megkötődött PDC-komplexek kvantitatív leoldásához már 0,5 mL térfogatú IBMK is elegendő. Az IBMK eluens a cső faláról pillanatszerűen feloldott PDC- komplex fő tömegét az oldószerfront környezetébe szállítja (4.9. ábra). Ily módon egy igen karcsú, 2-3 s félértékszélességű elúciós jelet kapunk (4.10. ábra).

#### 4. A Cr(VI) szorpciós dúsítás elve



4.9. ábra. PEEK-cső belső falán megkötődött Cr-PDC-komplexek szorpciója és elúciója

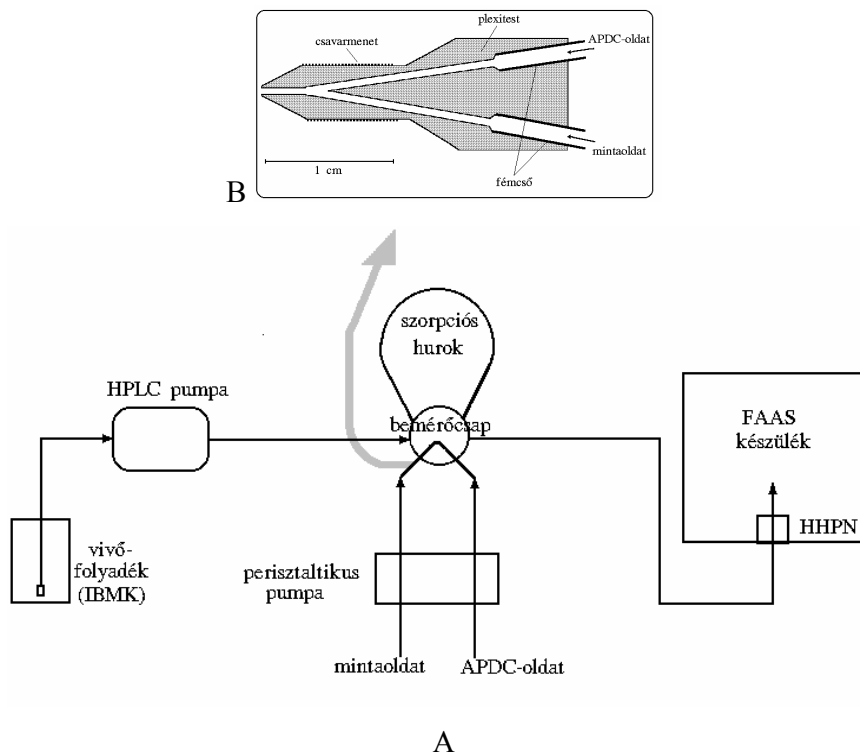


4.10. ábra. Cr(VI) dúsításával kapott elúciós jel alakja

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

### 5.1. Cr(VI) szorpciós dúsítása

A Cr(VI) szorpciós dúsításával elérhető kimutatási határ javítása érdekében a Gáspár és munkatársai [69] által kidolgozott dúsító/meghatározó flow injection-lángatomabszorpciós (FI-FAAS) módszert az 5.1. ábrán bemutatott elrendezés szerint alakítottuk át.



**5.1. ábra.** A Cr(VI) dúsítására és meghatározására alkalmas FI-HHPN/FAAS-rendszer vázlatos elrendezése (A) és a műanyagcsavar vázlatos rajza (B)

A FI-rendszerű dúsításhoz használt szorpciós hurkot egy bemérőcsapon keresztül a nagynyomású porlasztó (HHPN) folyadékáramába iktattuk. A dúsítási

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

---

művelet alatt a bemérőcsapot "töltés" (load) állásban tartjuk. Ebben a helyzetben a nagynyomású folyadékáram elkerüli a szorpciós hurkot. A dúsítás befejezése után a bemérőcsapot "ürítés" (injection) állásba fordítva a HPLC- pumpától érkező nagynyomású folyadék a szorpciós hurkon halad keresztül.

Miután nagynyomású vivőfolyadékként izobutil-metil-ketont (IBMK) választottunk, a bemérőcsap előbbi pozícióváltásával egyidejűleg megkezdődik a hurok belső falán megkötődött króm-pirrolidin-ditiokarbamát (Cr-PDC) komplex elúciója és a nagynyomású porlasztófejen keresztül bejutása az atomabszorpciós spektrométer lángjába.

Az előbbieket szerint összeállított FI-HHPN-rendszer fontos eleme az 5.1/B ábrán feltüntetett műanyagcsavar, amelyik a bemérőcsap töltőnyílásába illeszthető. Ezt a plexi anyagú "Y" alakú járatot tartalmazó csavart külön e kombinált eljáráshoz készítettük. Célunk ezzel az volt, hogy a Cr(VI)-tartalmú mintaoldat és a komplexképző APDC-oldat találkozásának, összekeveredésének helye a bemérőcsapon belül a lehető legközelebb legyen a szorpciós hurok bemeneti helyéhez. Ily módon elérhető volt, hogy a keletkező Cr-PDC-komplexek gyakorlatilag teljes mennyisége a szorpciós hurokban kötődjenek meg.

A Cr(VI) meghatározását az 5.1. ábrán látható kísérleti elrendezésben végeztük. Maga a dúsítási művelet időben 4 egymást követő lépésből áll:

1. A mintaoldatot és a komplexképző összekeverését követő *szorpciós folyamat* a hurok belső falán.
2. A hurok desztillált vizes *mosása*.
3. A hurok falán szorpcióval kötődő fémkomplex *eluálása*.
4. Az eluálószer (IBMK) *kiöblítése* a hurokból.

### 1. Szorpció

A Cr(VI) szorpciós megkötését PEEK-hurokban flow injection (FI) módszerrel végezzük. A 0,1 %(m/m) APDC-oldatot és a 2,0 pH-jú mintaoldatot

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

---

az 5.1. táblázatban megadott sebességgel perisztaltikus pumpa szállítja. A két csőben áramló folyadék az 5.1. ábrán bemutatott plexicsavar "Y" alakú járatának csomópontjában találkozik és keveredik össze. Az ekkor képződő Cr-PDC-komplex hidrofób felületeken, így a nagynyomású bemérőcsapra szerelt PEEK-hurok belső falán, szorpciós úton megkötődik. E szorpciós művelet ideje alatt a bemérőcsap "töltés" (load) állásban van. Ebben a helyzetben, a hurokban a folyadék perisztaltikus pumpával nehézség nélkül áramoltatható. A hurok túlsó vége ilyenkor a lefolyó (drain) kimenethez csatlakozik.

A 0,1 %-os APDC-oldatot naponta frissen készítettük úgy, hogy 0,1 g APDC-ből 2 mL metanollal finom pépet kevertünk, majd 100 mL-re töltöttük fel kétszer desztillált vízzel. Ezután szűrtük a nagyobb, nem oldódó szemcséktől.

Anyagtakarékossági okokból a művelet ideje alatt a nagynyomású vívfolyadék (IBMK) áramoltatását, azaz a HPLC-pumpa működtetését átmenetileg szüneteltetjük.

### **2. Mosás**

A szorpciós folyamat befejezését követően a mintaoldatot szállító csövet és a PEEK-hurkot desztillált vízzel kell átmosni. Ez a mosás biztosítja azt, hogy a mintaoldat hurokban visszamaradt matrixanyaga eluáláskor a dúsított Cr(VI)-tal egy időben ne kerüljön be a spektrométerbe. Ezzel elkerüljük a króm meghatározása során fellépő szerves és szervetlen mátrixanyagoktól származó zavaró hatásokat. Vizsgálataink szerint a PEEK-hurok belső falán megkötődő hidrofób Cr-PDC-komplexet a csőben áramló vizes oldatok számottevően nem mobilizálják. E mosás időtartama 15 másodperc.

### **3. Nagynyomású elúció és mintabevitel**

A mosási periódus végén megindítjuk a nagynyomású pumpát. Mivel a bemérőcsap "töltés" (load) állásban van, a nagynyomású IBMK-áram ekkor még a

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

---

szorpciós hurkot elkerülve jut a FAAS-készülék lángjába. A szorpciós hurok vizes mosását befejezve a bemérőcsapot "ürítés" (injection) állásba elfordítva a hurok a nagynyomású folyadékágba kerül. A vizes oldatokkal ellentétben az apoláris oldószerek, így az IBMK is, a Cr(VI)-komplexet igen gyorsan leoldja a szorpciós hurok faláról. A dúsító rendszer és a FAAS mintelemszelektív detektor on-line kapcsolódásának köszönhetően a leoldott komplex az elúciót követő néhány másodperc múlva a nagynyomású porlasztófejen keresztül a spektrométer lángjába kerül. Az atomabszorpciós gyakorlatban egyébként is elterjedt IBMK eluensként történő alkalmazásának külön előnyét itt az adja, hogy ennek nagynyomású porlasztásával igen kedvező (70-90 %) mintabeviteli hatások érhetőek el [53].

### 4. Öblítés

Az IBMK-os nagynyomású elúció befejezése után, a következő minta dúsítása előtt, a bemérőcsapot ismét "töltés" (load) állásba fordítjuk vissza. De ahhoz, hogy elkezdhessük a dúsítást, a szorpciós hurokból el kell távolítani az előző elúció után visszamaradt IBMK-t. Ezért a perisztaltikus pumpa mintaoldat-ágában 20 másodpercig desztillált vizet áramoltatunk. Ezt követően kezdődhet az újabb dúsítási ciklus.

A dúsítási művelet kísérleti körülményeit az 5.1. táblázatban foglaltuk össze.

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

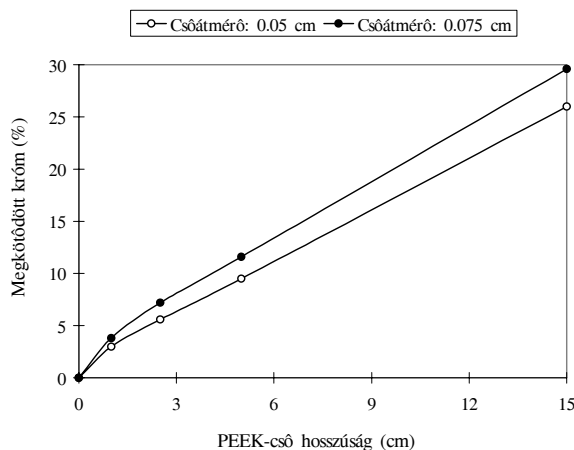
**5.1. táblázat.** A Cr(VI) FI-HHPN rendszerű on-line dúsításának kísérleti körülményei

Folyamat		Szorpció			Mosás			Eluálás			Öblítés		
		folyadék	seb. [mL/min]	idő [s]	folyadék	seb. [mL/min]	idő [s]	folyadék	seb. [mL/min]	idő [s]	folyadék	seb. [mL/min]	idő [s]
Periszt. pumpa	1. ág	minta pH=2	5	60-240	deszt. víz	5	15	-	-	-	deszt. víz	5	20
	2. ág	1% APDC	0.8	60-240	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HPLC-pumpa		-	-	-	-	-	-	IBMK	3	25	-	-	-
Bemérőcsap		töltés			töltés			ürítés			töltés		

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

A Cr(VI) megkötődésének mértéke a szorpciós hurokban egyéb tényezők (pH, áramlási sebesség) mellett függ az alkalmazott hurok hosszától [69]. Egy 1100 cm hosszúságú, azaz 5 mL-es PEEK-hurokban a krómkomplex megkötődése 100 %-os. De már az 1 mL-es, 220 cm hosszú hurok is 90 % körüli megkötődést biztosít, ugyanakkor az utóbbit használva az analitikai művelet időtartama jelentősen csökkenthető.

Továbbiakban azt vizsgáltuk meg részletesebben, hogy a szorpciós hurok első 15 cm-es szakaszában a hossz mentén hogyan alakul a megkötődés mértéke. Erre azért volt szükség, hogy megállapítsuk a keverőcsapban a minta és a komplexképző összefolyási pontja, valamint a szorpciós hurok kezdete közötti 3 mm-es szakaszon milyen anyagvesztéssel kell számolnunk. A már ebben a szakaszban leváló krómkomplex ugyanis a bemérőcsap szerkezetéből adódóan nem lesz eluálható.



**5.2. ábra.** A Cr-PDC-komplexek szorpciós megkötődésének mértéke a 0,05 és a 0,075 cm belső átmérőjű PEEK-csövek belső falán (100 %-nak vettük az 1100 cm hosszú (5 mL-es) PEEK-hurokban megkötődött króm mennyiségét)

Ezeket a vizsgálatokat úgy végeztük, hogy a szorpciós dúsítást követően a PEEK-csőből különböző hosszúságú (1; 2,5; 5; és 15 cm-es) darabokat vágunk

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

le, amelyeket külön eluáltunk és határoztunk meg a benne kötött krómkomplex arányát a króm teljes mennyiségéhez viszonyítva. 100 %-nak az 1100 cm hosszú hurokban megkötődő króm mennyiségét vettük. E vizsgálatok eredményét az 5.2. ábrán mutatjuk be.

A 5.2 ábráról leolvasható, hogy a szorpciós hurok előtti rövid (3 mm-es) szakaszon a keletkező Cr-PDC-komplex mennyiségének legfeljebb 1 %-a kötődik meg. Ez a jel/zaj viszonyban észrevehető csökkenést nem okoz. A módszer kalibrálásával pedig még az ebből származó kis hiba is kiküszöbölődik.

**5.3. táblázat.** A Cr(VI) FI-HHPN-rendszerű dúsításának és on-line lángatomabszorpciós meghatározásának teljesítőképessége

Mintatérfogat	5 mL
Szorpciós hurok hossza	220 cm
Szorpciós hurok térfogata	1 mL
Mintaoldat áramlási sebessége	5 mL/min
APDC-oldat áramlási sebessége	0,8 mL/min
IBMK áramlási sebessége	3 mL/min
Nagynyomású porlasztó fűvókájának belső átmérője	20 $\mu$ m
RSD (N=6, 50 ng/mL)	2,8 %
Kimutatási határ ( $3\sigma$ )	0,4 ng/mL
Szorpció hatásfoka	87 %
Dúsítási faktor	64
Elemzés sebessége	30 elemzés/óra
Regressziós egyenes* (N=5)	$A=0,1565C + 0,0119$
Korrelációs koefficiens	0,9886

\* A=rel.abszorbancia, C=mg/L Cr(VI)

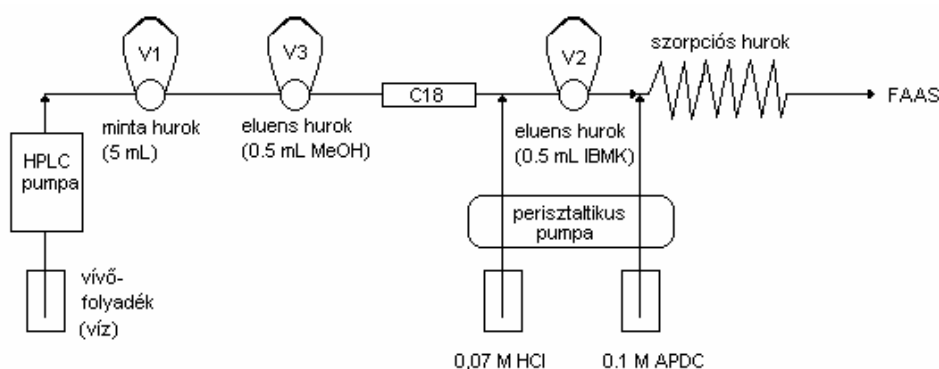
## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

Az 5.3. táblázatban megadtuk a módszer teljesítőképességét a rutinvizsgálatokhoz ajánlott paraméterek mellett. A táblázatban szereplő dúsítási faktoron az adott Cr(VI) tartalmú minta dúsítás nélküli, folyamatos mintabevitelével kapott abszorbancia és ugyanezen minta dúsításával kapott abszorpciós görbe maximumának hányadosát értjük.

A FI-HHPN-kombináció alkalmazása a Cr(VI) dúsításakor lángspektrometriás detektálásnál körülbelül négyszeres jel nagyság-növekedést eredményezett a hagyományos FI-rendszerű, pneumatikus porlasztást alkalmazó dúsító rendszerhez képest.

### 5.2. Cr(VI)/ Cr(III) egyidejű dúsítása

Ahhoz, hogy egy kis krómtartalmú mintából egy méréssel egyidejűleg megkapjuk mindkét krómforma koncentrációját, a Cr(VI)-nak APDC-vel szorpciós hurokban végrehajtott dúsítását on-line módon kombináltuk a csoport által [42] korábbiakban kidolgozott Cr(III) KH-ftaláttal történő dúsításával. Az eljárás kísérleti elrendezése az 5.3. ábrán látható.



5.3. ábra .Kísérleti elrendezés a Cr(III) és Cr(VI) egyidejű dúsítására

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

---

Maga a dúsítási művelet időben 3 egymást követő lépésből áll:

1. Cr(III) és Cr(VI) dúsítása.
2. Cr(VI) elúció.
3. Cr(III) elúció.

### ***1. A Cr(III) és Cr(VI) dúsítása***

A V1 bemérőcsapon keresztül 5 mL 0,1 M KH-ftalátot tartalmazó mintaoldatot (3,8 pH) vezettünk keresztül a C18 oszlopon. Az oszlopon kialakuló ftalátréteg sajátos szorpciós kölcsönhatás folytán kvantitatív módon képes megkötni az oszlopon áthaladó Cr(III)-ionokat. A C18 oszlopon áthaladt mintaoldat a szorpciós PEEK-hurok előtt összekeveredik 0,1M APDC-oldattal.

A keveredés előtt a mintaoldat pH-ját 0,07 M HCl oldattal állítjuk be a szorpciós dúsításhoz meghatározott optimális értékre (pH 2). Az APDC- és a HCl-oldatot ugyanaz a perisztaltikus pumpa szállítja. A keletkezett Cr-PDC- komplex a PEEK-hurok belső falán szorpció útján kötődik meg. A folyadék áramlási sebessége a kétféle dúsító egységet tartalmazó rendszerben a szorpciós hurok kis hidrodinamikai ellenállása miatt megegyezik a C18-as oszlopon történő dúsításnál használt optimális értékkel.

### ***2. Cr(VI) elúció***

Leállítjuk a perisztaltikus pumpát, majd a 0,5 mL IBMK-nal töltött V2 bemérőcsapra szerelt hurkot befordítjuk a nagynyomású pumpa folyadékáramába.

### ***3. Cr(III) elúció***

A V3 bemérőcsapra szerelt 0,5 mL-es hurkot metanollal töltjük, majd befordítjuk a nagynyomású pumpa folyadékáramába.

## 5. On-line krómspeciációs rendszerek

A Cr(III)-Cr(VI) HPLC-FI rendszerű on-line dúsításának kísérleti körülményeit a 5.4. táblázatban tüntettük fel.

**5.4. táblázat.** A Cr(III)-Cr(VI) HPLC-FI rendszerű on-line dúsításának kísérleti körülményei

Folyamat	1. Cr(III)-Cr(VI) dúsítás	2. Cr(VI) elúció	3. Cr(III) elúció
Periszt. pumpa (áramlási sebesség)	1 mL·min <sup>-1</sup>	–	–
HPLC pumpa (áramlási sebesség)	25 mL·min <sup>-1</sup>	25 mL·min <sup>-1</sup>	25 mL·min <sup>-1</sup>
V1 bemérőcsap-állás	ürítés	töltés	töltés
V2 bemérőcsap-állás	töltés	ürítés	töltés
V3 bemérőcsap-állás	töltés	töltés	ürítés

A meghatározás kimutatási határa 5 mL mintaoldat dúsításával ( $3\sigma$ ) Cr(VI)-ra 0,54 ng/mL-nek, Cr(III)-ra 0,92 ng/mL-nek adódott, az elemzés precizitása (RSD) 50 ng/mL mintaoldat dúsítása során 2,9% valamint 3,8% volt.

## **6. Analitikai alkalmazás**

### **6.1. Gyakorlati minták krómspeciációs vizsgálata**

Az előző fejezetben bemutatott FI-HPLC/ FAAS dúsító-elválasztó módszer alkalmazásával elvégeztük néhány gyakorlati minta Cr(VI) és Cr(III) tartalmának egyidejű meghatározását. Mivel a minták Cr(VI)-tartalma igen kicsi volt, a meghatározáshoz nagyobb mennyiségű minta (50 mL) dúsítására volt szükség. A szorpciós hurokban dúsított Cr(VI)-ot a nagynyomású porlasztón keresztül juttattuk a lángatomabszorpciós készülékbe (FI-HHPN-rendszer). A meghatározásokat standard addíciós technika alkalmazásával hajtottuk végre.

A 6.1. táblázatban feltüntetett adatok 5 párhuzamos mérés átlagai.

Az ivó- és kútvízmintákat a mintavétel után leszűrtük, s az eredeti 7-8 pH-n üvegedényben tároltuk. [15] A Cr(VI) meghatározásokat a mintavételtől számított legrövidebb időn belül (maximum 36 órán belül) végeztük el.

A Sopianae (BAT Pécsi Dohánygyár Kft., Pécs) és Helikon cigarettadohány elégetésével (elszívásával) nyert hamu 2 g-jából forró vízzel oldottuk ki annak Cr(VI)-tartalmát, mely a cigaretta égése során a Cr(III)-tartalomnak részben Cr(VI)-tá történő oxidációjával keletkezett.

Valamennyi mintaoldat pH-ját a szorpciós dúsítást megelőzően 2,0-ra állítottuk 1 M sósav-, illetve ammónia-oldat felhasználásával.

## 6. Analitikai alkalmazás / Gyakorlati minták krómspeciációs vizsgálata

**6.1. táblázat** Néhány minta Cr(VI) és Cr(III) koncentrációja

Minta	Cr(VI) koncentráció		Cr(III) koncentráció
	FI-HHPN/FAAS <sup>1</sup> rendszerrel	FI-HPLC/FAAS <sup>2</sup> rendszerrel	
Kútvíz (Karcag)	0,34 ± 0,03 ng/mL	< 0,5 ng/mL	1,50 ± 0,11 ng/mL
Ivóvíz (Debrecen)	0,10 ± 0,02 ng/mL	< 0,5 ng/mL	0,44 ± 0,03 ng/mL
Vizelet	< 0,07 ng/mL	< 0,5 ng/mL	24 ± 1 ng/mL
Cigarettahamu (Sopianae)	0,08 ± 0,01 µg/g*	< 0,5 µg/g*	-
Cigarettahamu (Helikon)	0,07 ± 0,01 µg/g*	< 0,5 µg/g*	-

<sup>1</sup> 50 mL mintaoldat dúsításával

<sup>2</sup> 5 mL mintaoldat dúsításával

\*Az eredeti dohány tömegére vonatkoztatva

## 6.2. Krómformák átalakulásainak követése

### 6.2.1. Cr(III) átalakulásának követése cigaretta égése során

A dohány egyike azon növényeknek, melynek elemösszetételét, talajból való nyomelem felszívási sajátosságait gyakran tanulmányozzák. Ennek legfőbb oka az, hogy a dohányosok szervezetébe a füst beszívásával viszonylag jelentős mennyiségben jutnak be különböző, esetenként mérgező elemek. A dohánylevél számos elemből viszonylag nagy mennyiséget, például krómot a növények átlagos (0,01-0,1  $\mu\text{g/g}$ ) krómkoncentrációjánál nagyobb mennyiségben (0,8-2,4  $\mu\text{g/g}$ ) [72] tartalmaz.

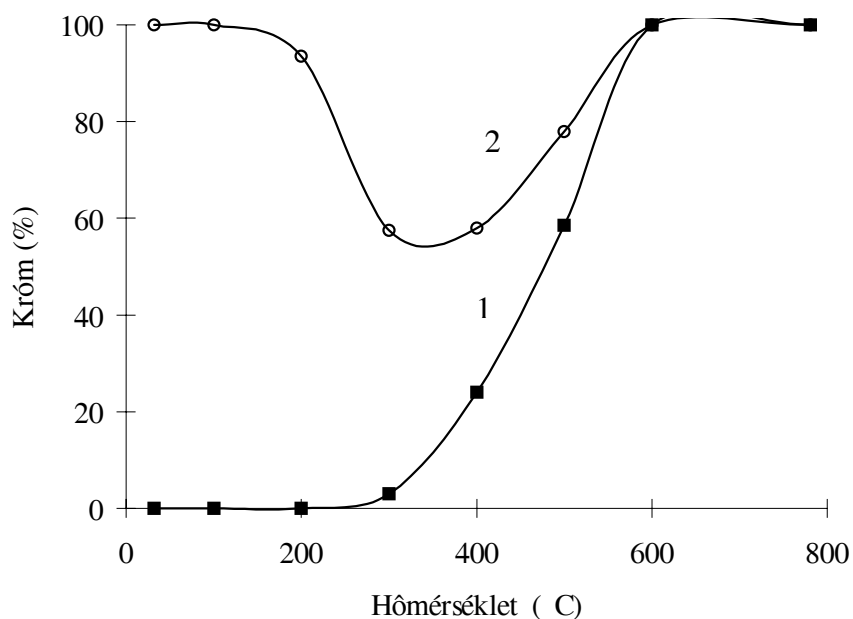
Számos közlemény jelent meg a dohányok különböző összes fémtartalmának meghatározásával kapcsolatban. [73], [74], [75], [76] A vizsgálatok során nagy hangsúlyt kaptak az illékonyabb elemek (As, Hg, I, Sb, Se) meghatározásai. Sanchez és munkatársai kadmiumot határoztak meg dohányfüstben extrakciós dúsítást követően lángatomabszorpciós spektrometriás detektálással [73]. Mindezidáig azonban nem ismeretes olyan munka, mely a dohány égésekor ugyanazon fém különböző speciszénei képződésének vizsgálatára, vagy a dohányhamuban, illetve a füstben jelenlevő mennyiségeinek meghatározására irányult volna.

A kísérletsorozatot úgy végeztük, hogy 1 db ( $\approx 0,8\text{g}$ ) cigarettához előzetesen 100  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{g/mL}$  Cr(III)-at adtunk  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  formájában, majd – porcelántégelybe helyezve – kemencében 100-800  $^\circ\text{C}$  közötti hőmérsékleteken 1 óra hosszat izzítottuk. A minták hamvasztási maradékát desztillált vízzel, illetve tömény salétromsavval oldottuk forralás közben. A hamvasztási maradék oldását és szűrését követően kapott 50 mL térfogatra desztillált vízzel kiegészített oldatok

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

Cr(VI)-tartalmát szorpciós dúsítás után, összkrómtartalmát dúsítás nélkül, közvetlenül FAAS detektálással határoztuk meg.

A 6.1. ábrán a cigaretta hamvasztásakor végbemenő Cr(III)→Cr(VI) átalakulást követhetjük nyomon. Az ábrán 100 %-nak a cigarettához előzőleg hozzáadott króm mennyiségét tekintettük.



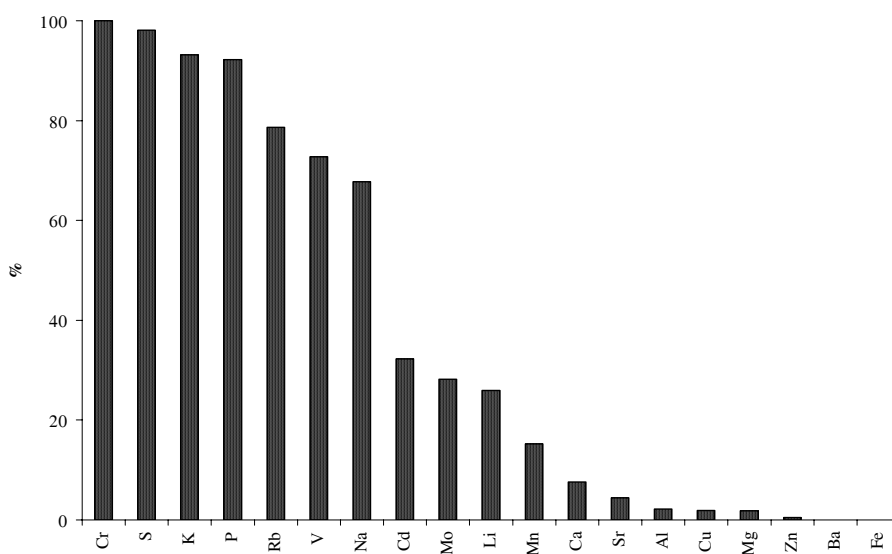
**6.1. ábra.** Cigaretta különböző hőmérsékleten történő hamvasztásakor kapott maradékok desztillált vizes Cr(VI) - (1) és tömény salétromsavval extrahálható krómtartalma (A cigarettához előzetesen 100 µL, 1 mg/mL Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség felel meg a 100 % krómnak.)

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 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 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 és lángatomabszorpciós

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

meghatározással ugyanis a 800 °C-on keletkező hamuból a cigarettamintához előzetesen hozzáadott króm teljes mennyiségét visszakaptuk.

Az előbbi kísérletben szereplő cigarettamintát Cr(III)-adalékolás nélkül is elhamvasztottuk 800 °C-on. Az így keletkező hamumintát abból a szempontból tanulmányoztuk, hogy a természetes mintákban a ng/g- $\mu$ g/g koncentrációjú króm hamvasztással ugyancsak Cr(VI)-tá alakul-e, és ez forró vízzel 100 %-ban kioldható-e a hamuból. Ezzel egyidejűleg azt is vizsgáltuk, hogy forró vizes extrahálással a Cr(VI) mellett milyen egyéb elemek és milyen arányban oldódnak ki a hamuból. Ezen oldási kísérletek eredményét a 6.2. ábrán tüntettük fel. A tömény salétromsav 800 °C-on keletkező hamvasztási maradékot teljes mennyiségben feloldotta. Így e savas oldatban meghatároztuk a különböző elemek koncentrációit. Ezeket az értékeket 100 %-nak véve hasonlítottuk össze az adott elem forró vizes extrakcióval nyert koncentrációjával.



**6.2. ábra.** Cigaretta 800 °C-on történő hamvasztásakor kapott maradék desztillált vizes extraktumának fémiontartalma (A hamvasztási maradék 100 %-át a tömény salétromsavas extraktumban határoztuk meg ICP/AES-el.)

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

A 6.2. ábra adataiból kitűnik, hogy a vizsgált elemek közül egyedül a króm oldható ki a hamuból forró vízzel 100%-ban. Miután a szorpciós dúsítás csak Cr(VI)-tal végezhető, ez a kioldott króm teljes mennyiségében Cr(VI)-nak tekinthető. A Cr(VI) szorpciós dúsítása szempontjából igen kedvező, hogy a vizes extrakció egyben elő-eltávolítási művelet is. Vízzel ugyanis éppen azok az átmenetifémek, amelyek a Cr(VI) dúsítását zavarhatják (Fe(III), Cu(II)), a hamuból igen kis hatásfokkal oldhatók ki. A vizes extraktum külön előnye, hogy miután az szerves anyagoktól mentes és a kioldott alkáliák miatt kémhatása lúgos, benne a Cr(VI) hosszú ideig eltartható anélkül, hogy más krómformává alakulna.

### 6.2.1.1. Cigarettek összes krómtartalma

A továbbiakban egy cigarettamintán és egy standard referenciaanyagon azt vizsgáltuk meg, hogy a minta száraz hamvasztása után Cr(VI) alakban meghatározott összes koncentrációja hogyan viszonyul a hagyományos nedves roncsolással kapott króm koncentrációjához.

**6.2. táblázat** Cigaretta, illetve IAEA-350 tonhalminta összes krómtartalma Cr(VI), illetve Cr(III) alakban meghatározva

Minta	Krómtartalom ( $\mu\text{g/g}$ ) (N=3)	
	dúsítás	
	Cr(VI) alakban*	Cr(III) alakban**
Sopianae mikrohullámú roncsolóban feltárva 800 °C-on elhamvasztva	- 2,09 $\pm$ 0,22	2,12 $\pm$ 0,12 -
IAEA-350 tonhal (Standard referencia-minta) Bizonylat szerint $\text{Cr}_{\text{össz}}$ mikrohullámú roncsolóban feltárva 800 °C-on elhamvasztva	- 0,617 $\pm$ 0,045	0,650 0,622 $\pm$ 0,023 -

\* 15 mL mintaoldat szorpciós dúsításával

\*\* 5 mL mintaoldat C18-as kolonnán történő dúsításával

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

---

E vizsgálatok során cigarettamintából 3 g-ot és tonhal standard referencia-anyagból 0,5 g-ot hamvasztottunk el 1 óra hosszat 800 °C-on. A hamvasztási maradékokat forró desztillált vízzel extraháltuk, és kémhatását pH=2-re beállítva 50 mL-re töltöttük. Az oldatok Cr(VI)-tartalmát szorpciós dúsítással és lángatomabszorpciós detektálással határoztuk meg. Ugyanezen minták mikrohullámmal elősegített nedves roncsolását a műszerkönyvben megadott recept szerint hajtottuk végre (roncsolóelegy: 4,5 mL cc. HNO<sub>3</sub> és 0,5 mL 30%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, teljesítménylépcsők: 5 percig 300 W, majd 3 percig 600 W). A mikrohullámmal elősegített roncsolás során, nagy hőmérsékleten, nagy nyomáson, erősen savas közegben a jelenlevő szerves anyag és hidrogén-peroxid jelenlétében a króm összes mennyisége Cr(III) alakban lesz jelen az oldatban. Ezért utóbbi oldatokból a krómot Cr(III) alakban dúsítottuk C18-as kromatográfiás oszlopon KH-ftalát jelenlétében [42].

A 6.2. táblázat adatai szerint a két merőben eltérő minta-előkészítési technikával és eltérő dúsítási módszerrel kapott eredmények igen jó egyezést mutatnak. Ugyancsak jó egyezés állapítható meg a standard referencia-anyag itt meghatározott értékei és a bizonylat szerinti króm koncentrációja között is.

Hasonló eredményről számolt be néhány szerző, akik krómot ugyan nem vizsgáltak, de az Pb [77] és különböző nyomelemek (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Sr, Zn) [78] meghatározását az élelmiszerminták száraz hamvasztását és nedves roncsolását követően végezték el. Azt tapasztalták, hogy amennyiben a minták nagyon kis koncentrációban tartalmazzák a vizsgált nem illékony elemeket, a száraz hamvasztás javasolt feltáró módszernek tekinthető. Feldman és munkatársai [79] biológiai minták (vér, vizelet, élelmiszerek) száraz hamvasztása során 99-100% króm-visszanyerést találtak. A mintákhoz előzetesen <sup>51</sup>Cr-ot adtak, majd a mintákat 550 °C-on tartották 4-5 órán keresztül, amíg a mintahamu fehér nem lett.

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

6.3. táblázat Különböző cigarettaminták összes krómkoncentrációja

Minta	Krómkoncentráció ( $\mu\text{g/g}$ ) (N=3)
Sopiana (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	$2,09 \pm 0,22$
Sopiana Lights (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	$0,87 \pm 0,12$
Sopiana Extra Lights (BAT Pécsi Dohánygyár Kft, Pécs)	$3,02 \pm 0,25$
Symphonia (Reemstma Debreceni Dohánygyár Kft., Debrecen)	$1,32 \pm 0,21$
Helikon (PM Eger Tobacco Co. Kft., Eger)	$1,21 \pm 0,18$
Marlboro (PM Eger Tobacco Co. Kft., Eger)	$0,93 \pm 0,10$

A 6.2. táblázat eredménye alapján különböző gyártmányú cigarettadohányok összes krómtartalmát száraz hamvasztást követően Cr(VI) alakban határoztuk meg. A kapott adatokat a 6.3. táblázatban tüntettük fel. A dohányminták elemzésekor kapott adatok viszonylag nagy szórással terheltek (5-16 %), ennek oka, hogy egy-egy szál cigaretta krómtartalma tapasztalataink szerint jelentősen változhat a dohány eltérő termesztési és feldolgozási körülményei miatt.

### 6.2.1.2. Cigarettahamu Cr(III)- és Cr(VI)-tartalma

A fénykibocsátás alapján a cigaretta égési zónájában a pillanatnyi hőmérséklet elérheti a 700-800 °C-ot is. Ennek a zónának a rétegvastagsága azonban tized mm nagyságú, amely kb. 1 cm/min sebességgel mozog. Az égési zóna előtt és után a hőmérséklet jóval kisebb. Ezért termoelemes hőmérsékletméréseink alapján a cigarettában az égés átlag hőmérsékletét mindössze 300-400 °C-nak találtuk.

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

A továbbiakban azt vizsgáltuk meg, hogy egyrészt a cigaretta égése során, másrészt az égés átlaghőmérsékletéhez közeli 400 °C-on izzítókemencében végzett hamvasztás után kapott hamumintákban mennyi Cr(VI) található.

A Cr(VI)-ot a hamumintákban, illetve a hamvasztási maradékokból forró desztillált vízzel oldottuk ki. Az így kioldott Cr(VI)-ot szorpciós dúsítást követően FAAS-módszerrel határoztuk meg. Az összkrómot a hamvasztási maradék mikrohullámmal elősegített roncsolását követően Cr(III) alakban határoztuk meg. Az így kapott adatokat a 6.4. táblázatban foglaltuk össze.

**6.4. táblázat** A cigaretta-minták égetése, illetve 400 °C-on történő kiizzítása után kapott hamuminták Cr(VI)- és összes krómtartalma

Speciesz	Hamu krómtartalma* (%) (N=5)	
	Égetés során	400 °C-on történő hamvasztás során
Cr(VI)	6 ± 0,8	28 ± 1,1
Cr <sub>össz</sub>	90 ± 6,0	97 ± 4,1

\*Minden egyes cigarettához (kb. 0,8 g) előzetesen 100 µL, 1 mg/mL Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség azonos az összkrómmal (100 %)

A 6.4. táblázatból leolvasható, hogy míg az atmoszferikus hamvasztás során a mintához előzetesen hozzáadott krómnak 28-30%-a alakul kromáttá, addig a cigaretta szívásakor, égésekor csupán 6-7%.

### 6.2.1.3. Cigarettafüst Cr(III)- és Cr(VI)-tartalma

A cigaretta (Sopiana) elégetésével nyert cigarettafüstöt azok Cr(VI)-tartalmának meghatározásához három, egyenként 5 mL desztillált vízzel, illetve Cr(III)-tartalmának meghatározásához három, egyenként 5 mL tömény salétromsavval töltött, sorbakapcsolt gázmosó edényen szívattuk keresztül a Sanchez és munkatársai [73] által leírt eljárásnak megfelelően.

## 6. Analitikai alkalmazás / Cigaretta-minták elemzése

Az elnyelető oldatok segítségével kapott minta Cr(VI)-tartalmát szorpciós dúsítási, Cr(III)-tartalmát pedig KH-ftalátos dúsítási eljárás után határoztuk meg. Az adatokat a 6.5. táblázatban tüntettük fel.

6.5. táblázat A cigarettafüst Cr(VI)- és Cr(III)-tartalma

Minta	Mintaelőkészítés	Krómtartalom, % (N=5)
Cigaretta* (összkróm-tartalom)	Mikrohullámmal elősegített roncsolás	99 ± 2
Cigarettahamu* (összkróm-tartalom)	Mikrohullámmal elősegített roncsolás	92 ± 2
Cigarettafüst** (Cr(VI)-tartalom)	H <sub>2</sub> O-ban elnyelve	1 ± 0,2
Cigarettafüst** (Cr(III)-tartalom)	cc. HNO <sub>3</sub> -ban elnyelve	6 ± 0,5

\* Minden egyes cigarettához (kb. 0,8 g) előzetesen 100 µL 1 mg/mL Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség jelenti a táblázatban az összkrómot (100 %)

\*\*Minden egyes cigarettához (kb. 0,8 g) előzetesen 100 µL 10 mg/mL Cr(III)-at adtunk, ez a mennyiség jelenti a táblázatban az összkrómot (100 %)

Az eredmények [80] azt mutatják, hogy cigaretta szívásakor a dohány eredeti krómtartalmának 0,8-1,2 %-a kerül a füstbe mérgező Cr(VI) alakban.

### 6.2.2. Élelmiszerek Cr-tartalmának meghatározása

A fellelhető irodalmi adatokból természetesen tájékozódhatunk különböző élelmiszerek krómtartalmáról, de ezek az adatok egymástól –helyenként igen nagymértékben – eltérnek. Ezért találtuk fontosnak egyes élelmiszerek krómtartalmát meghatározni.

Mivel a króm az élelmiszerekben viszonylag kis koncentrációban található meg, a krómkoncentráció meghatározásához az 5.1. fejezetben leírtak szerint kidolgozott dúsító módszert alkalmaztuk. A cigaretta-mintára és a standard referencia-anyagra a száraz hamvasztással kapott megbízható analitikai eredmények alapján az előzőekhez hasonló módon végeztük el a biológiai eredetű élelmiszerminták feltárását és összes krómkoncentrációjának Cr(VI) alakban történő meghatározását.

Az egyes minták 3-4 grammnyi tömegét 800 °C-on 1 órán keresztül hamvasztottuk. A hamvasztási maradékokat forró desztillált vízzel extraháltuk. E vizes extraktumból a 5.1. fejezetben leírt módon elvégeztük a Cr(VI) szorpciós dúsítását és lángatomabszorpciós meghatározását. Az elemzési adatokból számolt krómtartalom megfelel az egyes minták összes krómkoncentrációjának. Az eredményeket a 6.6. táblázatban foglaltuk össze. [81]

A 6.6. táblázatból kitűnik, hogy milyen jelentős különbségek vannak egyes növények krómtartalmában, de még azonos növény különböző részei között is nagyságrendi eltérések lehetnek (pl.: zeller, petrezselyem). A mérési eredményekből látható, hogy az élelmiszereink nagyon kis mértékben tartalmaznak krómot. Az adatok inkább tájékozódó jellegűek.

Különösen kis krómtartalmú minták esetén igen fontos, hogy a lángatomabszorpciós detektáláshoz megbízható mintaelőkészítési és jó kimutatási képességet biztosító on-line Cr(VI) dúsítási és mintabeviteli rendszer álljon rendelkezésre.

## 6. Analitikai alkalmazás / Élelmiszerek krómtartalma

**6.6. táblázat** Élelmiszerminták összes krómtartalma  
(Minták tömege: 3-4 g, hamvasztás 800 °C-on, dúsítás szorpciós hurokban 3 percig,  
mintabevitel: HHPN, detektálás: FAAS)

Minta	Összes krómkoncentráció (µg/g)
Vöröshagyma, <i>Allium cepa</i>	0,47 ± 0,08
Fokhagyma, <i>Allium sativum</i>	0,49 ± 0,08
Bab, <i>Phaseolus vulgaris</i>	0,054 ± 0,010
Burgonya, <i>Solanum tuberosum</i>	0,094 ± 0,015
Alma, <i>Malus domestica</i>	2,59 ± 0,38
Zeller (levél), <i>Apium graveolens</i>	6,74 ± 0,45
Zeller (gyökér)	0,39 ± 0,01
Petrezselyem (levél), <i>Petroselinum crispum</i>	3,80 ± 0,15
Petrezselyem (gyökér)	0,086 ± 0,004
Karalábé, <i>Brassica oleracea var. ganglyoides</i>	0,020 ± 0,005
Karfiol, <i>Brassica oleracea var. cauliflova</i>	0,17 ± 0,04
Sárgarépa (gyökér), <i>Daucus carota</i>	1,67 ± 0,12
Sóska, <i>Rumex rugosus</i>	0,12 ± 0,04
Saláta, <i>Lactuca sativa</i>	0,17 ± 0,04
Paprika, <i>Capsicum annum</i>	0,024 ± 0,006
Fodormenta (levél), <i>Mentha sp.</i>	0,377 ± 0,012
Paradicsom (bogyó), <i>Lycopersicum esculentum</i>	0,10 ± 0,02
Rizs, <i>Oryza sativa</i>	< 0,04

A mérési eredményekből kitűnik, hogy az élelmiszereink kis mennyiségű krómot tartalmaznak. Adataink nagyságrendbeli egyezést mutatnak a fellelhető irodalmi adatokkal.

### 6.2.3. Bőrminták vizsgálata

A nyersbőr cserzés során alakul készbőrré. A cserzés a kollagénfehérje és a cserzőanyag közötti reakció eredménye. Kis mennyiségű krómsó mélyreható változásokat idéz elő a kollagén fizikai és kémiai tulajdonságaiban [82].

Jelenleg a krómcserezés az alapja majdnem minden bőrgyártásnak. Viszonylag olcsó, jól megalapozott technológiája van, és a bőr minőségét befolyásoló segédanyagok többségét krómcserezett alapanyagra fejlesztették ki [83]. A bőrgyártás során 80%-ban Cr(III)-sókat használnak [84]. A krómcserezéssel kapcsolatosan az egyik probléma a Cr(VI) megjelenése a készbőrben, illetve a bőrtermékben. A különböző vizsgálati módszerek eredménye gyakran ellentmondó. Mindenképpen jogos, hogy a gyártók vizsgálják: keletkezett-e a bőrben Cr(VI). A Cr(III)→Cr(VI)-tá alakulhat fény vagy hő hatására oxidált zsírok jelenlétében, nagy pH-n vagy az extrakciós eljárás során [85]. Európai szabvány, DIN 53314/IUC18 szerint többen vizsgálták a Cr(VI)-tartalmat, és javaslatok születtek olyan utáncserző anyagok alkalmazására, melyek a készbőr jellegét nem változtatják meg, de hatással vannak a Cr(VI) keletkezésére [85].

Jelenleg kiterjedt vita folyik azzal kapcsolatban, hogy különböző vizsgáló intézetek jelentéseiben, de még ugyanabban a mintában is, más-más időpontban mérve a Cr(VI)-tartalom eltérő [86].

A bőr- és bőrfeldolgozó iparban keletkező bőrhulladék komoly hulladékgazdálkodási nehézségeket okoz, elsősorban azért, mert igen nagy a mennyisége. A bőr fűtőértéke nagy, ezért a hulladékhasznosítási lehetőségei között az égetés is szerepel. A megvalósítás érdekében azonban meg kell vizsgálni, hogy milyen anyagok keletkeznek, mi juthat ki a füstgázokkal a környezetbe, és milyen mértékű a Cr(III) átalakulása Cr(VI)-tá.

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

### 6.2.3.1. Bőrminták összes krómtartalma

A gyártási folyamat különböző fázisaiból vett bőrmintákat vizsgáltunk. Túlnyomó részük a cserzési műveletek miatt jelentős mennyiségű krómot tartalmaz. A 6.7. táblázatban a bőrminták összes krómtartalmát mikrohullámmal elősegített roncsolást követően Cr(III) formájában határoztuk meg, UV/VIS spektrofotométerrel  $\lambda=575,0$  nm hullámhosszon 1 cm-es küvettában. A minták mikrohullámmal elősegített nedves roncsolását a műszerkönyvben megadott recept szerint hajtottuk végre (0,3 g mintához használt roncsolóelegy: 3 mL cc. HNO<sub>3</sub> és 0,5 mL 30%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, teljesítménylépcsők: 5 percig 300 W, majd 3 percig 600 W).

6.7. táblázat Különböző bőrök összes krómkoncentrációja  $\mu\text{g/g}$ -ban.

Minta (bőrhulladékok)	Összes krómtartalom ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD %
Kikészített krómcserzett	26500	5,23
Kikészítetlen krómcserzett	14200	3,02
Növényi cserzett natúr és fedett	3280	36,0
Krómcserzett forgács + stuccolási maradék	25600	3,02

A növényi cserzett natúr és fedett bőrhulladékokra kapott eredmények szórása a vett minták heterogén krómeloszlásával és a különböző forrásból származó mintákkal áll kapcsolatban.

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

### 6.2.3.2. Bőrminták Cr(VI) tartalma

A bőrben található Cr(VI)-tartalom meghatározására a legáltalánosabb módszer vizes extrakción és a Cr(VI) difenil-karbaziddal adott színreakcióján, valamint UV/VIS spektrofotometriás meghatározásán alapszik. A meghatározást bizonyos mértékben zavarhatja a bőr színlevérzése [86].

Az előbbieken vizsgált bőrminták vízzel kioldható króm-tartalmának meghatározásához a következőképpen jártunk el. Kb. 0,2 g mintára 10 mL forró ioncserélt vizet öntöttünk, majd 10 percig ráztuk. Szűrés után az oldat összkróm-tartalmát GFAAS módszerrel, Cr(VI) tartalmát pedig Béni és munkatársai által kidolgozott Cr(VI) extrakciós módszer [57] segítségével határoztuk meg. Az eredményeket a 6.8. táblázatban tüntettük fel.

A Cr(VI) meghatározáshoz az oldat pH-ját 1,7-re állítottuk. 2 mL oldathoz 2 mL etil-acetátot adtunk, és az elegyet lehűtöttük 10 °C alá. Ezt követően a lehűtött elegyhez 50 µL 3%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t adtunk, és erősen összeráztuk egy műanyag kémcsőben kb. 1 percig. Ezután a felső szerves (etil-acetátos) fázisból pipettáztunk a GFAAS mintatartó edényeibe.

6.8. táblázat Bőrminták vízzel kioldható krómtartalma

Minta (bőrhulladékok)	Vízzel kioldható összes krómtartalom (µg/g)	RSD %	Vízzel kioldható Cr(VI)-tartalom (µg/g)	RSD %
Kikészített krómcserezett	1,91	12,4	0,12	12,1
Kikészítetlen krómcserezett	1,22	10,1	0,39	5,4
Növényi cserzett natúr és fedett	0,49	14,3	0,03	10,6
Krómcserezett forgács + stuccolási maradék	3,47	2,5	0,09	15,2

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

---

CEN/TS 14495 szabványtervezet által megadott kimutatási határ a bőrben levő, kioldható Cr(VI)-tartalom spektrofotometriás módszerrel történő meghatározására: 10 mg/kg. A 9.8. táblázatban megadott adatok ennél jóval kisebbek, a vizsgált bőrminták ebből a szempontból nem tekinthetők veszélyesnek.

### 6.2.3.3. Cr(III)→Cr(VI) átalakulás vizsgálata bőrök hőkezelése során

A bőrök megsemmisítését modellezve hamvasztással követtük nyomon a króm mérgező formába történő átalakulását.

Többlépcsős fűtési programot alkalmaztunk: 150 °C-ig felfűtöttük a kemencét, majd 50 fokként haladtunk tovább, minden lépcső elérése után 20 percig tartva az adott hőmérsékletet. 800 °C-on egy óráig tartottuk a mintát. A hamvasztás végén zöld színű hamu maradt a tégely alján, ami jelentős Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tartalomra utalt. A hamuból forró vízzel ki lehetett oldani a kromátot.

A keletkezett Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vízben és savakban oldhatatlan atomrácsos vegyület. Oldatba vitelére egy kíméletes ömlesztési eljárást dolgoztunk ki, amely egyrészt biztosítja a króm-oxid oldható formává történő kvantitatív átalakulását, az ömlesztéshez használt porcelántégely anyagát ugyanakkor nem támadja meg. Több kipróbált vegyülettel (kálium-peroxo-diszulfát, kálium-nitrát, nátrium-peroxid) szemben a követelményeknek a nátrium-perklorát-monohidrát felelt meg, amelyet ötszörös fölöslegben alkalmazva 450 °C-on a dikróm-trioxid teljes mennyisége nátrium-kromáttá alakul, amely már desztillált vízben is feloldódik.

A 6.9. táblázatban a különböző bőrminták előkészítése hamvasztással és nátrium-perklorátos feltárással, a krómkoncentráció meghatározása FES módszerrel acetilén/dinitrogén-oxid lángban  $\lambda=425,4$  nm hullámhosszon és UV/VIS spektrofotométerrel  $\lambda=349$  nm hullámhosszon 1 cm-es küvettában történt.

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

6.9. táblázat Különböző bőrminták krómspeciációs vizsgálata hamvasztással

Minta (bőrhulladékok)	Kioldható Cr(VI)-tartalom ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -má alakult Cr- tartalom ( $\mu\text{g/g}$ )	Hamvasztással meghatározott Cr- tartalom ( $\mu\text{g/g}$ )
Kikészített krómcserezett	624	18500	19100
Kikészítetlen krómcserezett	283	10800	11000
Növényi cserzett natúr és fedett	41	2101	2142
Forgács + stuccolási (krómcserezett)	126	18300	18400

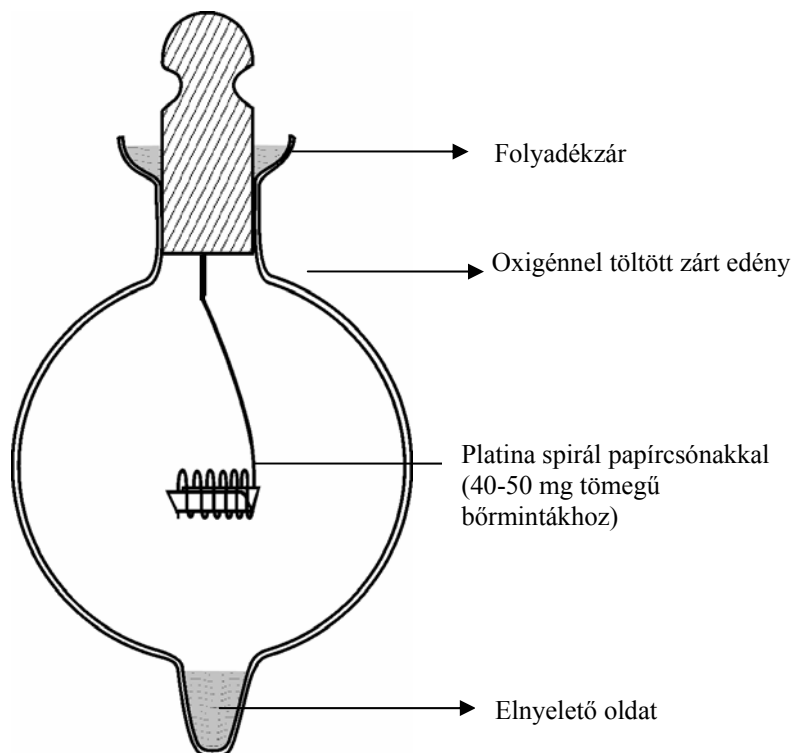
Hamvasztásnál összkrómról nézve 70-80%-os visszanyerést értünk el. A mikrohullámmal elősegített roncsolás során kapott eredményeket tekintettük 100%-nak. A minták hamvasztása alatt a tégelyek alja porózusabb lett, és zöldre színeződött, ami azt jelenti, hogy a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffundált a mikropórusokba, amit nem lehetett oldatba vinni, és meghatározni.

A hamvasztás a minta nagy hőmérsékletű kezelése oxigénszegény környezetben. Modelleztük a bőrök égetését oxigénnel töltött zárt edényben is, mikro-Schöniger-módszerrel.

A Schöniger-módszer nagy szerves anyag tartalmú minták analitikai célú mintaelőkészítéséhez régóta alkalmazzák. A Schöniger-edény egy tipikusan nagy térfogatú (általában 1000 cm<sup>3</sup>), vastag falú, nyomásálló, csiszolatos Erlenmeyer-lombik. A dugóba platinaspirál van forrasztva, amely tartja a mintát, és katalizálja az égést. Az edénybe kevés, az égéstermékeket elnyelő folyadékot töltenek, majd lassú ütemben áramoltatott tiszta oxigén gázzal kiszorítják belőle a levegőt. A

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

papírcsónakba helyezett mintát a platinaspirálba erősítik, és meggyújtják. A dugónál kialakított részt pár mL folyadékkal töltik meg a gázok elszívargásának megakadályozására. A módszer előnye, hogy mind a száraz hamvasztáshoz, mind a nedves roncsoláshoz képest igen gyors eljárás, és mivel az égési folyamat tiszta oxigénben zajlik, a szerves anyag teljes mennyisége szén-dioxiddá és vízzé alakul.



**6.3. ábra.** Mikro-Schöniger-edény 40-50 mg tömegű bőrminták égetéséhez

Munkánk nyomelem-analitikai jellegéből adódóan egészen kis bemérésekkel dolgoztunk. Az e feladathoz túl nagy, eredeti Schöniger-edény helyett a 6.3. ábrán látható alakú 200 milliliteres vastag falú lombikot használtunk. Az égéstermékek elnyeletésére mintánként 3 mL 0,1 mol/L koncentrációjú salétromsav-oldatot vittünk az edénybe. A 40-45 mg tömegű bőrmintákat kis papírcsónakban helyeztük a platinaspirálba. Az égetés

## 6. Analitikai alkalmazás / Bőrminták vizsgálata

---

befejeztével a kondenzált termékeket összegyűjtöttük, majd leszűrtük. Az égés során keletkezett kromát a szűrletbe került, melyet acetilén/dinitrogén-oxid lángban emissziós üzemmódban elemeztünk 425,4 nm hullámhosszon. A szűrőpapíron visszamaradt szilárd, zöld anyagot, a dikróm-trioxidot ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), kromáttá alakítottuk a kidolgozott ömlesztési eljárás segítségével, és UV/VIS spektrofotométerrel  $\lambda=349$  nm hullámhosszon elemeztük.

Az égetés során a bőrminták eredeti összkrómtartalmának 1-5%-a alakul  $\text{Cr(VI)}$ -tá, hasonlóan a hamvasztással kapott eredményekhez.

Mivel a kidolgozott módszer a minta égetését jelenti, a készülék modellkísérletek végzésére is alkalmas, annak vizsgálatára, hogy krómtartalmú minták (például bőrhulladékok) égetése során milyen arányban alakulhat át a minta  $\text{Cr(III)}$ -tartalma toxikus  $\text{Cr(VI)}$ -tá.

Ezek az adatok arra figyelmeztetnek bennünket, hogy a krómtartalmú hulladékok égetésénél igen körültekintően kell eljárni, hogy a toxikus kromátok ne kerüljenek ki a környezetbe. Bár a jelenleg érvényes EU- szabályozás szerint a bőrgyári hulladékok (beleértve a krómtartalmúakat is) nem számítanak veszélyesnek, lerakásukat korlátozza a nagy szerves anyag tartalom, ezért a gyárak és a kutatók folyamatosan keresik a lehetséges megoldásokat. 2005 januárjában megjelenő cikkben a szerzők a „Krómtartalmú bőrgyári hulladékok és iszapok alacsony hőmérsékleten történő átalakítása”-ra dolgoztak ki módszert, melynek során az égetés 400-450 °C-on, oxigén távollétében erre a célra kialakított reaktorban történik. Az égetés során keletkező hamu tartalmaz kis mennyiségű  $\text{Cr(VI)}$ -ot, így különleges kezelést igényel. [87]

### 6.2.4. Építőanyagok krómspeciációs elemzése

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 [88].

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 meghatároznunk.

#### 6.2.4.1. Teljes krómtartalom meghatározása

Az általunk vizsgált téglamintákat két szempont szerint csoportosítjuk: 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 komponense nehezen oldható. Szilikát váza legkönnyebben hidrogén-fluoriddal bontható szét. A nyomnyi mennyiségben jelen levő titán és

## 6. Analitikai alkalmazás / Építőanyagok vizsgálata

---

ritkaföldfém-oxidok rendkívül ellenállóak. Egyetlen reagens önmagában történő alkalmazása nem vezet eredményre, ezért általában a rendszert alkotó sok komponens eltérő igényeihez igazított feltáró elegyet 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. A 6.10. 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 1mL 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 6.11. táblázat tartalmazza.

## 6. Analitikai alkalmazás / Építőanyagok vizsgálata

**6.10. táblázat** Téglaminták feltárása nyílt és zárt rendszerben

<b>Rendszer</b>	<b>Feltáró elegy 200mg téglaporhoz</b>	<b>Feltárás</b>	<b>A feltárt anyag oldása/hígítása</b>	<b>Megjegyzés</b>
platinatégely	1000-1200mg NaOH 600 mg Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hevítés szúrólángon	desztillált vizes oldás átsavanyítás sósavval	Szilárd maradék az oldatban
platinatégely	20 mL tömény HCl 20 mL tömény HF 2 mL HClO <sub>4</sub> (1:1)	Melegítés homokfürdőn	2 mL HClO <sub>4</sub> (1:1)	Szilárd maradék az oldatban
teflonbomba*	2 mL HNO <sub>3</sub> 2 mL HF 0,5 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	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 <sub>3</sub> 2 mL HF 1 mL HClO <sub>4</sub>	5 min 250 W 5 min 400 W 10 min 600 W	desztillált víz	Szilárd maradék
teflonbomba	2mL HNO <sub>3</sub> 2 mL HF 1 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 min 250 W 5 min 400 W 10 min 600 W	desztillált víz	Nincs szilárd maradék

## 6. Analitikai alkalmazás / Építőanyagok vizsgálata

6.11. táblázat GFAAS-val mért öszkróm koncentráció építőipari mintákban

Minta neve	Öszkróm tartalom ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD %
Hbőszörményi (bontott)	56,8	4,5
Hbőszörményi (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
Hbőszörményi (új)	52,5	4,9
Hbőszörményi (bontott)	77,2	8,8
Hajdúnánási (bontott)	53,2	11,3
Hajdúnánási (új)	49,8	7,5
Portland cement	61,1	17,6
Hbőszörményi cserép (új)	81,6	9,2
Kohósalak	167,0	8,9
Hbőszörményi cserép (bontott)	54,9	2,3

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

### 6.2.4.2. Krómspeciációs elemzés

A rákkeltő Cr(VI)-tartalom meghatározására modellezni próbáltuk azt a feltételezett, természetben lejátszódó folyamatot, ahogyan az esővíz hatására évek

## 6. Analitikai alkalmazás / Építőanyagok vizsgálata

---

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, és utána szűrés után a börminták vizes extrakciójánál is használt, Béni és munkatársai által kidolgozott extrakciós dúsító módszerrel mértük a mérgező Cr(VI)-tartalmat [57].

A vizes kioldás után a szűrlet pH-ját 1,7-re állítottuk be, majd 1 cm<sup>3</sup> 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.

## 6. Analitikai alkalmazás / Építőanyagok vizsgálata

6.12. táblázat Cr(VI) meghatározás GFAAS-módszerrel, EtOAc/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -os dúsítás után

Minta neve	Cr(VI) (µg/g)	RSD%
Hbőszörményi (bontott)	0,8	4,4
Hbőszörményi (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
Hbőszörményi cserép új	0,4	2,2
Hbőszörményi cserép (bontott)	0,3	4,2

A eredmények alapján látható, hogy vizsgált építőipari mintákban (cserép, téglá, cement, kohósalak) az öszkrómtartalom átlagosan 50 µg/g, aminek a Cr(VI) 1-2%-át teszi ki. Néhány minta esetén valamivel 100 µg/g fölött volt az öszkrómtartalom, 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.

### 6.2.5. Cr(III) átalakulásának követése kenyér piritása során

Az élelmiszerek közül kenyér az egyik legjobb krómforrás. Győri és munkatársai [91] búzaszemek és kereskedelmi forgalomban kapható kenyerek krómtartalmát vizsgálták GFAAS módszerrel. Közleményükben összefoglalták több szerző különböző gabonák krómtartalmára vonatkozó adatait. Az eredmények egymástól helyenként 1-2 nagyságrendben is eltérnek.

Első lépésben különböző kenyek és különböző típusú lisztek összes krómtartalmát határoztuk meg GFAAS-módszerrel mikrohullámmal elősegített roncsolást követően.

6.12. 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

A 6.12. táblázatban feltüntetett adatok 5 mérés átlagát tartalmazzák. Azt tapasztaltuk, hogy a lisztben és az abból készült kenyérben (búzaliszt, kukoricaliszt) közel azonos a krómtartalom, ezért a továbbiakban a kísérletekhez különféle típusú liszteket használtunk.

## 6. Analitikai alkalmazás / Kenyérmenták elemzése

---

A továbbiakban azt vizsgáltuk, hogy milyen mértékben alakul át a liszt krómtartalma Cr(VI)-tá 800 °C-on. 0,5 g durum lisztet tartalmazó izzító tégelyt programozott felfűtésű izzítókemencébe helyeztünk, hőmérsékletet 50 °C/ 30 perces felfűtési lépcsőkkel 800 °C-ra emeltük. A lehűlt mintahamához forró ioncserélt vizet adtunk, majd mértük a szűrlet Cr(VI)-tartalmát. A szűrletben nem volt mérhető Cr-tartalom.

E mérést követően izzító tégelyekbe 0,5 – 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 izzítókemencében 800 °C-on hamvasztottuk. A minták lehűlése során zöldes elszíneződést tapasztaltunk. A minták Cr(VI)-tartalmát forró ioncserélt vízzel oldottuk ki, 10 mL-re hígítottuk és GFAAS-módszerrel mértük. Ebben az esetben sem volt mérhető mennyiségű króm az oldatokban. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a liszt szervesanyag-tartalma (keményítő) hevítés során nem kedvez a Cr(III)→Cr(VI) átalakulásának. A keletkezett zöld termék valószínűleg Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

E feltevés igazolására derivatográfias kísérleteket végeztünk. 0,5 g mintát egyenletesen 900 °C-ig hevítettünk. A búzaliszt esetében a felfűtés után a tégely szinte teljesen üres maradt, a szervesanyag-tartalom eltávozott a rendszerből. Derivatográfias mérést végeztünk szilárd Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O, Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> és K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vegyületekkel, melynek derivatogramjai megegyeznek az irodalmi adatokkal [89]. A Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> és K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 GFAAS-módszerrel határoztuk meg a krómot. Az

## **6. Analitikai alkalmazás / Kenyerminták elemzése**

---

oldatokban nem volt kimutatható króm. Ez azzal magyarázható, hogy a liszt redukív környezetet biztosít a Cr(VI) számára és az Cr(III)-á redukálódik.

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

### 7. Összefoglalás

A természetben leggyakrabban előforduló krómformák, a Cr(III) és Cr(VI), eltérő élettani hatásúak, ezért a teljes krómtartalom meghatározása mellett fontossá vált a két vegyértékforma külön-külön történő meghatározása. Eltekintve a nagyobb koncentrációban krómmal szennyezett ipari mintáktól olyan módszerekre van szükség, melyek segítségével a természetes minták koncentrációjánál (általában 0,1-1 ng/mL) tudjuk meghatározni azok Cr(III)- és Cr(VI)-tartalmát. Kevés olyan speciációs módszer állt rendelkezésünkre, mellyel megvalósítható volt a Cr(III) és Cr(VI) egyidejű elválasztása és dúsítása. Nyomnyi mennyiségű Cr-tartalom meghatározásához szükség van gyors, on-line dúsító eljárásokra. Cr(VI) dúsítására PEEK-hurkot használtuk, mely alkalmas a Cr-pirrolidin-ditiokarbamát-komplexek megkötésére.

Vizsgáltuk a Cr(VI) szorpciós dúsításánál fellépő zavaró hatásokat. Az eredmények azt mutatták, ha az átmenetifém-ionok nem haladják meg a természetes, a felszíni és ivóvízmintákban szokásos koncentrációértékeket, a Cr(VI) jelentősebb zavaró hatás nélkül dúsítható.

Tanulmányoztuk a Cr(VI) szorpciós dúsításának mechanizmusát, és magyarázatot kerestünk az 1 µg/mL-nél nagyobb koncentrációjú Fe(III) és Cu(II) ionok jelenlétében megfigyelt kedvezőtlen visszanyerési hatásfokra. Elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk PEEK-cső belső faláról a flow-injection rendszerben összekevert APDC- és Cr(VI)-, APDC- és Fe(III)-, valamint APDC- és Cu(II)- oldatok átvezetését követően. Úgy találtuk, hogy csak az 1 µm-nél kisebb részecskék képesek tartósan megkötődni a PEEK-cső belső falán.

Olyan környezeti minták elemzésére alkalmas on-line kombinált Cr(VI) dúsító és detektáló rendszert állítottunk össze, amelynél a dúsítás kisnyomáson történik

## 7. Összefoglalás

---

szorpció útján, az elúció pedig a leghatékonyabb HHPN mintabeviteli módszerrel párosul. A speciációs analitikában széles körben használt kisnyomású FI-rendszereket eddig még nem sikerült kombinálni nagynyomású porlasztással. A kimutatási határ 5 mL Cr(VI)-tartalmú mintaoldat dúsításával ( $3\sigma$ ) 0,54 ng/mL-nek adódott, az elemzés precizitása 50 ng/mL mintaoldat dúsítása során 2,8% volt.

Módszert fejlesztettünk ki Cr(III) és Cr(VI) egyidejű dúsítására és meghatározására. Ahhoz, hogy egy kis krómtartalmú mintából egy mérésrel egyidejűleg megkapjuk mindkét krómforma koncentrációját, a Cr(VI)-nak APDC-vel szorpciós hurokban végrehajtott dúsítását on-line módon kombináltuk egy korábbiakban kidolgozott Cr(III) KH-ftaláttal történő dúsításával. A kimutatási határ 5mL krómtartalmú mintaoldat dúsításával ( $3\sigma$ ) 0,54 ng/mL Cr(VI), illetve 0,92 ng/mLCr(III), az elemzés precizitása 50 ng/mL mintaoldat dúsítása során 2,9%, illetve 3,8 % volt.

A kidolgozott, optimált dúsítási és mintabeviteli módszert alkalmaztuk különböző típusú minták (ivó- és kútvíz, cigarettahamu) krómspeciációs elemzésére.

Vizsgáltuk a különböző minták Cr(III) tartalmának Cr(VI)-tá átalakulását a hőmérséklet függvényében. Cigaretta minta száraz hamvasztása során lejátszódó átalakulásokat speciációs módszerrel követve megállapítottuk, hogy a minta Cr(III) tartalma 200 °C-tól kezdődően a hőmérséklet növekedésével egyre növekvő arányban Cr(VI)-tá alakul, és ez az átalakulás 800 °C-on válik teljessé. Ezzel egyidejűleg azt is vizsgáltuk, hogy forró vizes extrahálással a Cr(VI) mellett milyen egyéb elemek és milyen arányban oldódnak ki a hamuból. Azt tapasztaltuk, hogy a zavaró hatást okozó átmeneti-fémek csak igen kis mértékben oldódnak ki vízzel, ami a Cr(VI) szorpciós dúsítására nézve kedvező. A vizes

## 7. Összefoglalás

---

extraktum külön előnye, hogy miután az szerves anyagoktól mentes és kémhatása lúgos, benne a Cr(VI) hosszú ideig eltartható anélkül, hogy más krómformává alakulna.

A cigarettamintára és a standard referenciaanyagra a száraz hamvasztással kapott megbízható analitikai eredmények alapján élelmiszer-minták összes krómtartalmát határoztuk meg Cr(VI) alakban, szorpciós dúsítást követően.

Vizsgáltuk a cigarettafüst és cigarettahamu Cr(VI)-tartalmát. Megállapítottuk, hogy a cigaretta égésekor az eredeti krómtartalom 5-7 %-a kerül a füstbe, amelynek 14-18 %-át a toxikus Cr(VI) alkotja.

Mivel a bőrök túlnyomó része a cserzési műveletek miatt jelentős mennyiségű krómot tartalmaz, vizsgáltuk, hogy milyen mértékű a Cr(III) átalakulása Cr(VI)-tá égetés során. Meghatároztuk a kiindulási bőrminták vízzel kimosható Cr(VI)-tartalmát, valamint összkrómtartalmát mikrohullámmal elősegített roncsolást követően. A bőrök megsemmisítését modellezve, mikro-Schöniger-módszerrel és hamvasztással követtük nyomon a króm mérgező formába történő átalakulását. Az égetési és hamvasztási kísérletek során keletkező Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oldatba vitelére egy kíméletes ömlesztési eljárást dolgoztunk ki, amely biztosítja a dikróm-trioxid oldható formává történő kvantitatív átalakulását, és az ömlesztéshez használt porcelántégely anyagát ugyanakkor nem támadja meg. A követelményeknek a nátrium-perklorát-monohidrát felelt meg, amelyet ötszörös fölöslegben alkalmazva 450 °C-on a dikróm-trioxid teljes mennyisége nátrium-kromáttá alakul, amely már desztillált vízben is feloldódik.

Mind hamvasztással, mind pedig mikro-Schöniger-módszerrel a bőrök Cr(III)-tartalmának 1-5%-a alakult Cr(VI)-tá. Ezek az adatok arra figyelmeztetnek bennünket, hogy a krómtartalmú hulladékok égetésekor igen körültekintően kell

## 7. Összefoglalás

---

eljárni, hogy a toxikus kromátok minél kisebb mennyiségben kerüljenek ki a környezetbe.

Az építőanyagok, cement, téglá, alapanyagaiban nincsenek Cr(VI) vegyületek, de a bennük nyomokban jelen levő Cr(III)-sók kiégetéskor Cr(VI)-tá oxidálódhatnak. Módszert dolgoztunk ki téglaminták teljes feltárására, az öszszkrómtartalom 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 1mL tömény kénsavat adva, 5-5-10 perces időtartamig 250-400-600 watt mikrohullámú teljesítményt alkalmazva elérhető volt a teljes oldódás.

Vizgáltuk nagy hőmérsékleten kiégetett különböző téglaminták vízzel kioldható toxikus Cr(VI)-tartalmát.

A vizsgált építőipari mintákban (cserép, téglá, cement, kohósalak) az öszszkrómtartalom 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

Mivel irodalmi adat nem áll rendelkezésünkre, hogy a kenyér pirításakor keletkezh-e mérgező krómvegyület, fontosnak tartottuk ennek a vizsgálatát is. Derivatográfiás méréseket végeztünk szilárd Cr(III)- és Cr(VI)- vegyületekkel és ezek 1:1 arányú keverékeivel, valamint liszt: Cr(III) és liszt: Cr(VI)- keverékkel. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a kenyér pirítása során nem keletkezik toxikus Cr(VI).

### 8. Summary

The importance of determining trace metal species is that, the functions and effects of compounds of metals with different valence states can differ greatly in biological systems. Chromium exists in Cr(III) and Cr(VI) form in the nature. The physiological effects of the two species are totally different: while Cr(III) is essential as a trace element in the human body, Cr(VI) is toxic and carcinogenic because of its high oxidizing potential and easy permeation of biological membranes.

The biggest problem in chromium speciation is the very low (0.1-1 ng/mL) usual chromium content of natural samples (surface, sea, drinking water). To determine the Cr(III) and Cr(VI) content of these samples is even more difficult.

Several methods for the preconcentration of Cr(VI) were developed, and there are some methods for the preconcentration of Cr(III). However, in the literature there are few methods for the simultaneous preconcentration and determination of Cr(III) and Cr(VI).

The PEEK loop as preconcentration unit was used for the sorption of Cr-pyrrolidinedithiocarbamate (Cr-PDC) complexes.

The interferences of different salts were examined. It was found that if the concentrations of transition metals do not reach their usual concentrations in natural, surface and drinking water, the Cr(VI) content of these samples can be preconcentrated without considerable interference.

The sorption characteristics of the Cr-PDC complexes were studied. The Cr-PDC complexes formed in solution and sorbed onto the surface of the PEEK tube were investigated with phase contrast and electron microscope. The interferences of different concentrations of Fe(III) and Cu(II) were examined. If their concentrations exceed 1  $\mu\text{g/mL}$ , significant interferences could appear. The

## 8. Summary

---

sorption of Fe-PDC, and Cu-PDC complexes were also investigated with phase contrast and electron microscope. Metal-PDC particles smaller than 1  $\mu\text{m}$  are capable for sorption preconcentration. The bigger particles are swept away by the carrier flow from the tube.

The flow-injection (FI) sorption preconcentration procedure was combined with hydraulic high-pressure nebulization (HHPN), the most effective sample introduction system, and with flame atomic absorption spectrometric detection (FAAS). The combination of FI and HHPN system became possible, because the sorption loop can be used both in low and high pressure systems. Using the FI-HHPN combination the atomic absorption signal of Cr(VI) was approx. 4 times greater related to the signal obtained by conventional FI-FAAS system using a pneumatic nebulizer. The detection limit ( $3\sigma$ ) of the preconcentration of 5 mL sample solutions containing Cr(VI) was  $0.54 \text{ ng mL}^{-1}$ , and the precision was 2.8 %RSD for  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  Cr(VI) (N=6).

Since the sorption loop has only negligible hydrodynamic resistance, the usual flow rate (pressure) optimal for C18 column can be applied in the system containing both preconcentration units. In the FI-HPLC-FAAS system the Cr(III) content of the injected sample was preconcentrated using a C18 column and KH phthalate as chromatographic unit and Cr(VI) was sorbed in the sorption loop as Cr-PDC complex formed at the entrance of the loop. Cr(III) and Cr(VI) derived from the same sample can be separately eluted and detected. Using the FI-HPLC/FAAS systems, detection limits ( $3\sigma$ ) for the preconcentration of 5 mL sample solutions were obtained as  $0.54 \text{ ng mL}^{-1}$  and  $0.92 \text{ ng mL}^{-1}$  for Cr(VI) and Cr(III), respectively. The precision was 2.9 and 3.8 % RSD for  $50 \text{ ng mL}^{-1}$  Cr(VI) and Cr(III) (N=6).

## 8. Summary

---

Using both systems described the Cr(VI) and Cr(III) contents of real samples were determined.

The Cr(VI) content of samples was so low that we could detect Cr(VI) only after preconcentrating large volumes (50 mL) of sample solution. The preconcentration of Cr(VI) from such a high amount of sample was possible only in the FI-HHPN system.

The conversion of Cr(III) content of different samples to Cr(VI) at different temperature was studied. It was proved that the chromium content of cigarettes can be converted quantitatively to Cr(VI) by ashing at 800 °C in an oxidative atmosphere. The total amount of chromium could be extracted from ash with hot distilled water in Cr(VI) form. It was also examined what other elements could be found in hot distilled water after extraction. It was found that only a small amount of interfering transition metals can be found in hot distilled water and this is favourable for the Cr(VI) sorption preconcentration .

The total chromium content of cigarette and tuna fish (standard reference material) was determined after ashing as Cr(VI) and after microwave assisted digestion as Cr(III). The results obtained by the two very different digestion procedures agreed well. This fact made possible the determination of total chromium in samples (foods) containing traces of chromium by preconcentrating the total chromium as Cr(VI).

The total chromium, Cr(III) and Cr(VI) contents of cigarettes of different types and of ash and smoke formed during the burning of cigarettes were determined. It was found that 5-7 % proportion of the original chromium content of the cigarettes gets into the smoke during burning and 14-18 % proportion of it was in the form of toxic Cr(VI).

Due to tanning procedures most leather types contain a significant amount of chromium, therefore the conversion of Cr(III) to Cr(VI) during burning was

## 8. Summary

---

examined First the Cr(VI) content of initial leather samples was determined after hot distilled water extraction as well as the total chromium content of these after microwave assisted digestion. Modelling the incineration of leathers, the conversion of Cr(III) into toxic Cr(VI) was studied by ashing and the micro-Schöniger method. A procedure was developed for dissolving the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed during these two methods. Using sodium-perchlorate-monohidrat in a fivefold surplus at 450 °C, the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could be quantitatively transformed into sodium chromate.

Both ashing and the micro-Schöniger method resulted in the transformation of 1-5%-of the Cr(III)-contents of leathers into Cr(VI). These data warn us that we must be very careful when incinerating leather waste containing chromium, so that the toxic chromates should not get into the environment.

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. HNO<sub>3</sub>, 2 mL cc. HF and 1 mL cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

## 8. Summary

---

At present there is no available literature data about the formation of the toxic chromium compounds during toasting bread. Thermal investigations were performed in order to establish whether the natural Cr(III) content of the wheat flour and the bread changes to Cr(VI) considerably during baking and toasting bread. Thermogravimetric experiments were performed with Cr(III)- and Cr(VI)-salts and with a 1:1 ratio mixture of these compounds, and a 1:1 ratio mixture of flour: Cr(III) and flour: Cr(VI). It was found that the Cr(III) does not convert to Cr(VI) in considerable quantity during the heating process because the organic substances of the flour ensure reductive medium.

## Irodalomjegyzék

- [1] Caroli, S. *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*, Wiley: New York **1996**.
- [2] Ure, A. M., Davidson, C.M. *Chemical Speciation in the Environment*, Chapman and Hall: London **1995**.
- [3] Pál, K.-n. *Króm a környezetben*, OMIK, Környezetvédelmi füzetek **2000**.
- [4] Mertz, W. *Physiol. Rev.*, **1969**, 49, 163-239.
- [5] Mertz, W. *Contemp. Nutr.*, **1982**, 9, 2-18.
- [6] Mertz, W. *Nutr. Rev.*, **1975**, 33, 129-135.
- [7] Nigaru, J. O., Nieboer, E. *Chromium in the Natural and Human Environment*, Wiley: New York **1988**.
- [8] Katz, S. A., Salem, H. *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*, VCH: New York **1994**.
- [9] Wagner, Ö., Hencsei, P. *Bioszervetlen kémia*, Műegyetemi Kiadó, Egyetemi jegyzet: Budapest **2001**.
- [10] NAS/NRC. *National Research Council, Recommended Dietary Allowances*, National Academy of Sciences, National Academy Press: Washington, DC **1980**.
- [11] *1995 évi XC törvény az élelmiszerekről*, A makro- és mikroelemek felnőttek számára fogyasztásra ajánlott napi mennyisége mg-ban.
- [12] Béres Gyógyszergyár, R.  
<http://www.beres.hu/index.phtml?p=abc&abcid=25> **2005.03.22**.
- [13] <http://www.primev.com/Chromium.htm>.
- [14] Koras, J., Stasicka, Z. *Environmental Pollution*, **2000**, 107, 263-283.
- [15] Pavel, J., Kliment, J., Stoerk, S., Suter, O. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1985**, 321, 587-591.
- [16] Wai, C. M., Tsay, L.M., Yu, J.C. *Microchim. Acta*, **1987**, II, 73.
- [17] Isshiki, K., Sohrin, Y., Karatini, H., Nakayama, E. *Anal. Chim. Acta*, **1989**, 224, 55.
- [18] Milosavljevic, E. B., Solujic, L., Nelson, J.H., Hendrix J.L.,. *Mikrochim. Acta*, **1985**, III, 353-360.

## Irodalomjegyzék

---

- [19] Kujirai, O., Yamada, K. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 348, 719-723.
- [20] Hiraide, M., Mizuike, A. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1989**, 335, 924-926.
- [21] Lin, Y., Wallace, G.G. *Anal. Lett.*, **1990**, 23(8), 1477.
- [22] Andrlé, C. M., Broekaert, J.A.C. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1993**, 346, 653-658.
- [23] Sperling, M., Yin, X., Welz, B. *Analyst*, **1992**, 117, 629.
- [24] Syty, A., Christensen, R.G., Rains, T.C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1988**, 3, 193-197.
- [25] Cox, A. G., Cook, I.G., McLeod, C.W. *Analyst*, **1985**, 110, 331.
- [26] Sperling, M., Xu, S., Welz, B. *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 3101.
- [27] Posta, J., Alimonti, A., Petrucci, F., Caroli, S. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 325, 185.
- [28] Gáspár, A., Posta, J. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 354, 151-158.
- [29] Andrlé, C. M., Jakubowski, N., Broekaert, J.A.C. *Spectrochim. Acta B*, **1997**, 52, 189-200.
- [30] Luo, Y., Nakano, S., Holman, D.A., Ruzicka, J., Christian, G.D. *Talanta*, **1997**, 44, 1563.
- [31] Nielsen, S. C., Hansen, E.H. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 366, 163.
- [32] Nielsen, S. C., Sturup, S., Spliid, H., Hansen, E.H. *Talanta*, **1999**, 49, 1027.
- [33] Nielsen, S. C., Hansen, E.H., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 422.
- [34] Anthemidis, A. N., Zachariadis, G.A., Stratis, J.A., *Talanta*, **2002**, 58, 831-840.
- [35] Anthemidis, A. N., Zachariadis, G.A., Kougoulis, J.S., Stratis, J.A. *Talanta*, **2002**, 57, 15-22.
- [36] Li, Y., Jiang, Y., Yan, X-P. *Talanta*, **2004**, 64, 758.
- [37] Fang, Z., Xu, S., Dong, L., Li, W. *Talanta*, **1994**, 41, 2165.
- [38] Shah, A., Devi, S. *Anal. Chim. Acta*, **1990**, 236, 469-473.
- [39] Naghmush, A. M., Olbrych-Sleszynska, E., Trojanowicz, M. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 288, 247.
- [40] Pasullean, B., Davidson, C.M., Littlejohn, D. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1995**, 10, 241.

## Irodalomjegyzék

---

- [41] Gil, R. A., Cerulti, S., Gasquez, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D. *Spectrochim. Acta B*, **2005**.
- [42] Gáspár, A., Posta, J., Tóth, R. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1996**, *11*, 1067-1074.
- [43] Sikovec, M., Novic, M., Hudnik, V., Franko, M. *J. Chromatogr. A*, **1995**, *706*, 121-126.
- [44] Inoue, Y., Sakai, T., Kumagai, H. *J. Chromatogr. A*, **1995**, *706*, 127.
- [45] Gammelgaard, B., Jons, O., Nielsen, B. *Analyst*, **1992**, *117*, 637-640.
- [46] Cox, A. G., McLeod, C.W., *Mikrochim. Acta*, **1992**, *109*, 161-164.
- [47] Jen, J. F., Yang, G.L.O., Chen, C.S., Yang, S.M. *Analyst*, **1993**, *118*, 1281-1284.
- [48] Posta, J., Berndt, H., Luo, S.K., Schaldach, G. *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 2590-2595.
- [49] Posta, J., Gáspár, A., Tóth, R., Ombódi, L. *Microchem. J.*, **1996**, *54*, 195-203.
- [50] Dogutan, M., Filik, H., Tor, I. *Talanta*, **2003**, *59*, 1053-1060.
- [51] Berndt, H. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1988**, *331*, 321.
- [52] Berndt, H., Schaldach, G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1989**, *335*, 367.
- [53] Posta, J., Gáspár, A. *Spectrosc. Lett.*, **1999**, *32*.
- [54] Yang, W. P., Zhang, Z.Y, Deng, W. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, *485*, 169.
- [55] Stewart, I. I., Olesik, J.W. *J. Chromatogr. A*, **2000**, *872 (1-2)*, 227-246.
- [56] Chan, Y. Y., Chan, W.T. *J. Chromatogr. A*, **1999**, *853 (1-2)*, 141-149.
- [57] Béni, Á., Karosi, R., Posta, J. *Microchem. J.*, **2006**, *közlésre elfogadva*.
- [58] Bermejo-Barrera, P., Barciela-Alonso, M.C., Pérez-Fernández, B., Bermejo-Barrera, A. *Spectrochim. Acta B*, **2003**, *58*, 167.
- [59] Zhu, X., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Xiong, S. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *471*, 121-126.
- [60] Zhang, X., Koropchak, J.A. *Microchem. J.*, **1999**, *62*, 192-202.
- [61] Gáspár, A., Posta, J., Tóth, R. *Magy. Kém. Folyóirat*, **1997**, *103*, 321-330.
- [62] Miller-Ihli, N. *J. Agric. and Food Chem.*, **1996**, *44(9)*, 2675-2679.
- [63] Baker, S., Bradshaw DK, Miller-Ihli, NJ. *Atomic Spectroscopy*, **1999**, *20*, 167-173.
- [64] Kumpulainen, J. *Biol. Trace Element Research*, **1992**, *32*, 9-18.

## Irodalomjegyzék

---

- [65] Lendinez, E., Lorenzo, ML, Cabera, C., López, MC. *The Sciences of The Total Environment*, **2001**, 2001, 183-189.
- [66] Kovács R. *Krómtartalom meghatározása élelmiszerekben és táplálékkiegészítőkből grafitekemencés atomabszorpciós spektrometriás módszerrel*, Debreceni Egyetem TTK: Diplomamunka **2005**.
- [67] Rollinson, C. L., Bailar, J.C., Emelens, H.J., Nyholm, R., Trotman-Dickensen, A.F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon: New York **1973**.
- [68] Hulanicki, A. *Talanta*, **1967**, 14, 1371-1392.
- [69] Gáspár, A., Posta, J. *Magy. Kém. Folyóirat*, **1996**, 102, 503-508.
- [70] Gáspár, A., Sógor, Cs., Posta, J. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1999**, 363, 480-483.
- [71] Gáspár, A., Posta, J., Braun, M., Sógor, Cs. *Microchem. J.*, **1998**, 58, 245-250.
- [72] Pendias, A. K., Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Inc. **1985**.
- [73] Sánchez, F. G., Diaz, A.N., Arbáizar, A. *Mikrochim. Acta*, **1995**, 118, 265.
- [74] Stein, V. B., McClellan, B.E. *Environ.Sci.Technol.*, **1980**, 14, 872.
- [75] Smodis, B., Dermelj, M., Jacimovic, R. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, 190, 3-11.
- [76] Vegacarrillo, H. R., Iskander, F.Y., Manzanaresacuna, E. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1995**, 200, 137-145.
- [77] Parmigiani, M., Midio, AF. *Analisis*, **1997**, 25.
- [78] Sun, D., Waters, JK, Mawhinney, TP. *J. of AOAC Int.*, **2000**, 83, 1218-1224.
- [79] Feldman, F., Knoblock, E., Purdy, W. *Anal. Chim. Acta*, **1967**, 38, 475-488.
- [80] Sógor, C., Gáspár, A., Posta, J. *Microchem. J.*, **1998**, 58, 251-255.
- [81] Gáspár, A., Posta, J., Sógor, Cs. *Magy. Kém. Folyóirat*, **1998**, 104, 153-164.
- [82] Vermes, L. *Nyersbőrtől a készbőrig*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest **1983**.
- [83] Sykes, R.; Kiss, Á. *Bőr- és cipőtechnika*, **1994**, 6, 256-258.
- [84] *Cr(VI) probléma és megoldása* <http://www.bimeo.hu/bor-cipo/2001>, **2001**.

## Irodalomjegyzék

---

- [85] Candar, V., Reetz, I., Ferranti, M. <http://www.bimeo.hu/bor-cipo/2001>, **2001**.
- [86] Braun, A. <http://www.bimeo.hu/bor-cipo/2004>, **2004**.
- [87] Germann, H.-P. <http://www.bimeo.hu/bor-cipo/2005>, **2005**.
- [88] Balázs, G. *Építőanyagok és kémia*, Műegyetemi Kiadó: Budapest **1994**.
- [89] Liptay, G. *Atlas of Thermochemical Curves*, Akadémiai kiadó: Budapest **1976**.
- [90] Cornelis, R., Borguet, F., Dyg, S., Griepink, B. *Mikrochim. Acta*, **1992**, 109, 145
- [91] Györi, Z., Prokish, J. *J. of Agric. and Food Chem*, **1999**, 47, 2751-2754

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton is kifejezem köszönetemet Dr. Posta József egyetemi tanárnak, témavezetőmnek, a Környezeti és műszeres analitikai kémiai doktori alprogram vezetőjének, aki elindított kutatói pályámon, s akinek sokoldalú szakmai és emberi segítségével sikerült elvégeznem a doktori munkámat.

Köszönetet mondok Dr. Joó Ferenc egyetemi tanárnak, a Kémia Doktori Iskola vezetőjének, hogy lehetővé tette tanulmányaim folytatását a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolájában.

Dr. Sóvágó Imre és Dr. Fábíán István egyetemi tanároknak, amiért lehetővé tették, hogy doktori munkámat a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken készíthessem el.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Papp Lajos professzor emeritusnak, a K/3 doktori alprogram és az Analitikai kutatócsoport volt vezetőjének azt a szakmai segítséget, amelyet munkám elvégzéséhez nyújtott.

Köszönettel tartozom Dr. Gáspár Attila egyetemi adjunktusnak és Dr. Braun Mihály egyetemi adjunktusnak sokoldalú szakmai és emberi segítségükért.

Köszönetemet fejezem ki Béni Áron doktorandusznak, Kovács Ernő, Kovács Róbert és Volosinovszki Sándor diplomamunkázóknak a munkám elvégzéséhez nyújtott segítségükért.

Köszönettel tartozom Nagy István vegyész mérnöknek a szakmai segítségért.

Köszönetet mondok Dr. Daróczi Lajos egyetemi adjunktusnak, hogy segített elvégezni az elektronmikroszopos méréseket.

Köszönöm Barcsa Gáborné vegyésztechnikusnak az önzetlen segítségét.

Köszönettel tartozom a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Műszeres és Környezetanalitikai Részleg valamennyi volt és jelenlegi tagjának azért a barátságos légkörért, amelyben öröm volt dolgozni.

Köszönetemet fejezem ki a Babes Bolyai Tudományegyetem Kémia és Vegyész mérnöki Kar Analitikai Kémia Tanszékének vezetőjének: Dr. Teodor Hodisan egyetemi tanárnak, a Kar dékánhelyettesének: Dr. Majdik Kornélia egyetemi adjunktusnak, valamint Dr. Muzsnay Csaba egyetemi docensnek, Dr. Kékedy Nagy László egyetemi docensnek, és Dr. Darvasi Jenő egyetemi adjunktusnak azon segítségéért, hogy az oktatói feladataim mellett a Debreceni Egyetemen végezhettem a doktori munkámat.

Köszönetemet fejezem is a MTA Bolyai János Ösztöndíjért (2001-2003), a MKOM Márton Áron Szakkollégiumi kutatói ösztöndíjért (2005 október) és a MTA Határon Túli Magyar Tudományosságért Ösztöndíjért (2005/J/6), amelyek nélkül nem lett volna lehetőségem a munka elvégzésére.

Végül, de nem utolsósorban hálásan köszönöm férjemnek és fiainknak, Samunak és Bencének azt a támogatást, segítséget, megértést, ami nélkülözhetetlen volt a kutatómunkám elvégzéséhez. Hálásan köszönöm szüleinknek, hogy támogattak, és fáradtságot nem ismerve mindig segítségemre siettek.

## **Krómspeciációs módszerek kidolgozása és alkalmazása ipari minták és élelmiszerek elemzésére**

Értekezés a doktori (Ph.D) fokozat megszerzése érdekében  
a kémia tudományágban

Írta: Sógor Csilla Zsuzsa okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai tudományok doktori iskolája  
(Környezeti és műszeres analitikai kémiai programja) keretében

Témavezető: Dr. Posta József egyetemi tanár

A szigorlati bizottság:

Elnök: Dr. ....  
Tagok: Dr. ....  
Dr. ....

A doktori szigorlat időpontja: 2004 október 1.

Az értekezés bírálói:

Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

A bírálóbizottság:

Elnök: Dr. ....  
Tagok Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....  
Dr. ....

Az értekezés védésének időpontja: 200 .....