

Aplikácia extrakcie kyselinou EDTA na vzorky prašného spadu z košickej priemyselnej oblasti

Dagmar Remeteiová¹, Emília Sminčáková¹ a Jaroslav Tomko²

Application of the extraction by EDTA acid on gravitation dust sediment samples from the Košice industrial region

This work is focused on the experimental determination of the effect of extraction time and pH of the 0.05 M EDTA on the extraction degree of selected elements. It has been determined that the pH of 0.05 M EDTA = 7 "as specified by the norm" is possible to be used for the extraction of the dust sediment but the 1-hour extraction is not satisfactory for the isolation of all mobilizable elements forms.

Key words: gravitation dust sediment, extraction, EDTA.

Úvod

V oblastiach s rozvinutou priemyselnou výrobou, ku ktorým patrí aj košická aglomerácia, sú prachové častice obohatené toxickými prvkami vyskytujúcimi sa v rôznych fyzikálno-chemických formách. Prašný spad je tvorený časticami s vysokou sedimentačnou schopnosťou a po dopade na pôdu ju môže kontaminovať tými prvkovými formami, ktoré sú uvoľniteľné zo spadov do pôd.

Fracionačná analýza podľa IUPAC-u je akýkoľvek izolačno-separačný postup, prípadne sekvenčne zoradené postupy, vedúce ku klasifikácii analytov alebo skupiny analytov do frakcií na základe podobných fyzikálnych alebo chemických vlastností (Templeton a kol., 2000). Nakoľko sa prašný spad stáva súčasťou pôdneho systému, je možné na izoláciu rôzne pohyblivých prvkových foriem aplikovať metódy používané vo frakcionačnej analýze pôd. Jednou z metód, ktoré za týmto účelom využíva, je extrakcia vzoriek vhodnými extrakčnými činidlami.

Extrakcia kyselinou EDTA, resp. jej dvojsodnou soľou, je používaná na izoláciu tzv. „mobilizovateľných“ foriem prvkov. Z chemického hľadiska sa jedná o organicky viazané, iónovymeniteľné a vodorozpustné formy (Ure a kol., 1995; Vojteková a kol., 2003). Kyselina EDTA ako aj jej soľ sú známe chelatačné činidlá (Chelátón II, III), ktoré sú schopné viazať dvoj až štvormocné kovové ióny za vzniku rozpustného chelátu oktaedrickej štruktúry (Garaj, Bustin, Hladký, 1987). Stabilita týchto komplexov závisí od pH a typu kovového kationu. Komplexy kationov Cu²⁺, Pb²⁺ a Cd²⁺ s EDTA sú stabilné v oblasti pH od 4 po 7 (Garaj, Bustin, Hladký, 1987; Příbil, 1957). Ich stabilita klesá v poradí Cu, Pb a Cd. Naopak, komplexy kationov chrómu a železa s EDTA sú stabilné v oblasti pH od 0 do 4. Vo frakcionačnej analýze pôd sa používa hodinová extrakcia vzoriek 0,05 M roztokom EDTA, ktorého pH je upravené NH₄OH na hodnotu 7 (Ure a kol., 2000). Do takto pripraveného extrakčného činidla budú extrahované „mobilizovateľné“ formy Cu, Pb, Cd. Obsah Cr a Fe v extraktoch bude pravdepodobne zodpovedať len vodorozpustným a iónovymeniteľným formám, nakoľko v danej oblasti pH je stabilita komplexov týchto prvkov minimálna.

Experimentálna časť

Stupeň extrakcie sledovaného prvku α_{Me} (Me – Cu, Pb, Cd, Cr, Fe) bol vypočítaný podľa vzťahu:

$$\alpha_{Me} = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (-), \quad (1)$$

kde m_0 je pôvodné množstvo sledovaného prvku v čase $t = 0$ [min],
 m je množstvo sledovaného prvku v čase $t > 0$ [min].

Vzorka gravitačného prašného spadu bola odoberaná v lokalite Košice – sídlisko Železníky. Bola upravovaná sušením, mletím a homogenizáciou. Pre stanovenie celkového obsahu sledovaných prvkov bola vzorka prašného spadu rozložená viacstupňovým mokrym rozkladom (Remeteiová, Krakovská, Sminčáková, Tomko, 2002). Celkové obsahy sledovaných prvkov vyjadrené v hmotnostných percentách sú uvedené v tabuľke 1.

¹ Ing. Dagmar Remeteiová, Ing. Emília Sminčáková, PhD., Katedra chémie Hutnickej fakulty Technickej Univerzity v Košiciach

² RNDr. Jaroslav Tomko, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov Hutnickej fakulty Technickej Univerzity v Košiciach
 (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 24. 1. 2005)

Tab. 1. Chemické zloženie východiskovej vzorky prašného spadu.

Tab. 1. The chemical composition of the gravitation dust sediment sample.

Zloženie [%]				
Fe	Cu	Pb	Cr	Cd
7,692	0,55	0,0446	0,0112	0,0012

Extrakcie vzoriek spadov boli uskutočnené postupom používaným na vzorky pôd. K vzorke umiestnenej v 100 cm³ polyetylénovej extrakčnej nádobe bol pridaný zvolený objem extrakčného činidla a po dokonalom zmáčaní jej povrchu bola vytrepávaná pri laboratórnej teplote. Po uplynutí doby extrakcie bol obsah extrakčnej nádoby okamžite prefiltrovaný cez filtračný papier s najmenšími pórnymi priemeru 18,5 cm, do odmernej nádoby. V každej sade extrakcií boli uskutočnené tri, resp. dve merania a jeden slepý pokus. Filtračný papier bol pred každým experimentom bol prepláchnutý extrakčným činidlom a vysušený. Všetky použité laboratórne nádoby boli vopred premyté 4 M HNO₃, extrakčným činidlom a 2 krát redestilovanou vodou. Obsah vybraných prvkov v takto získaných extraktach bol stanovený metódou AAS s plameňovou atomizáciou, na prístroji Perkin Elmer 3030 s deutériovou korekciou pozadia. Analytické meracie podmienky pre uvedené prvky sú v tabuľke 2.

Tab. 2. Pracovné podmienky metódy AAS pre jednotlivé stanované prvky.

Tab. 2. Working conditions of AAS method for individual elements.

Prvok	Napájací prúd lampy [mA]	Vlnová dĺžka [nm]	Štrbina [nm]	Rozsah intervalu kalibrácie [µg cm ⁻³]
Fe	30	248,3	0,2	0,06 – 15
Cu	15	324,6	0,7	0,03 – 10
Pb	10	216,7	0,7	0,1 – 30
Cr	20	357,9	0,7	0,06 – 15
Cd	10	228,6	0,7	0,02 – 3

Výsledky a diskusia

Cieľom práce zameranej na sledovanie stupňov extrakcie Fe, Cu, Pb, Cr a Cd v extraktach vzorky prašného spadu (Košice – širšie centrum) bolo zistiť:

- závislosť stupňa extrakcie sledovaných kovov na dobe extrakcie pri konštantnom pomere hmotnosti vzorky 0,5 g objemu extrakčného činidla 75 cm³, pH rovnom 7 a konštantnej teplote 25°C;
- závislosť stupňov extrakcie Cu, Pb a Cd od pH 0,05 M roztoku kyseliny EDTA pri konštantnej teplote, pomere hmotnosti vzorky k objemu EDTA rovnom 0,5 g : 75 cm³ a dobe extrakcie rovnej 1 hodine.

Experimentálne zistené závislosti stupňov extrakcie medi, olova a kadmia na dobe extrakcie sú graficky znázornené na obrázku 1. Závislosti stupňov extrakcie chrómu a železa na dobe extrakcie v EDTA vystihuje obrázok 2. Maximálna doba extrakcie 6 hodín bola zvolená v súlade s dobou extrakcie 2 M HNO₃, ktorá slúži na izoláciu celkového obsahu prvkov vo všetkých pohyblivých formách.

Z priebehu kriviek časových závislostí na obrázkoch 1 a 2 vidieť, že s rastúcou dobou extrakcie narastá obsah sledovaných prvkov v extraktach. V tabuľke 3 je uvedený percentuálny podiel sledovaných prvkov, vyextrahovaný v jednotlivých časových intervaloch (od 0, po 0,5, 1 a 3 hodiny), z ich obsahu vyextrahovaného za 6 hodín.

Jedno hodinová extrakcia 0,05 M EDTA, používaná vo frakcionačnej analýze pôd, podľa údajov v tabuľke 3 nepostačuje na vyextrahovanie celkového podielu prvku v „mobilizovateľných“ formách. Nakoľko EDTA slúži na extrakciu hlavne organicky viazaných foriem prvkov, nárast výtlačnosti sledovaných prvkov v extraktach predĺžením doby extrakcie nad 1 hodinu, súvisí pravdepodobne s rozdielnym pôvodom organickej hmoty v pôde a v prašnom spade, resp. s rôznym spôsobom viazania sa prvkov.

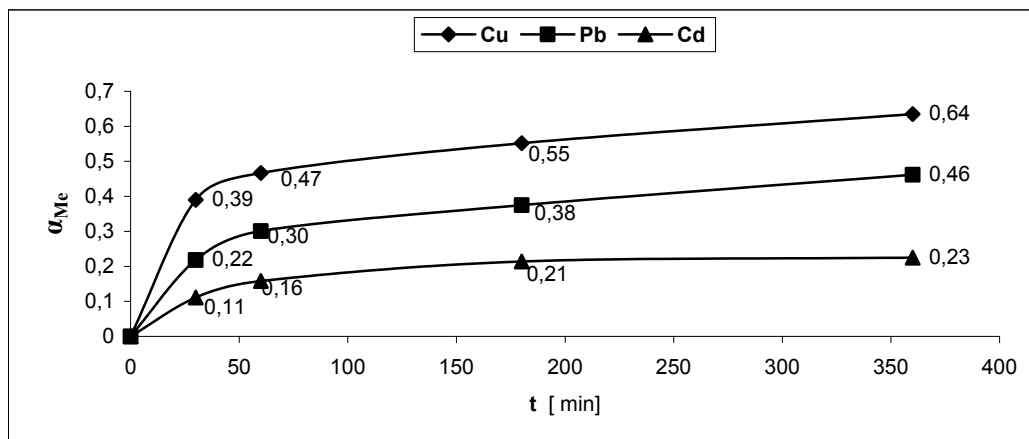
Vplyv pH na stupeň extrakcie Cu, Pb a Cd je znázornený na obrázku 3. Interval pH = 4 – 7 bol zvolený na základe známej stability komplexov iónov sledovaných prvkov s kyselinou EDTA.

Z obrázka 3 vyplýva, že najvýraznejší vplyv pH na stupeň extrakcie bol zaznamenaný u Cd, ktorého je vo vzorke najmenej, jeho obsahy v extraktach sa pohybujú pod hranicou dôkazu použitej analytickej metódy a už malá koncentračná zmena v extrakte spôsobuje väčšie rozdiely vo vypočítaných stupňoch extrakcie.

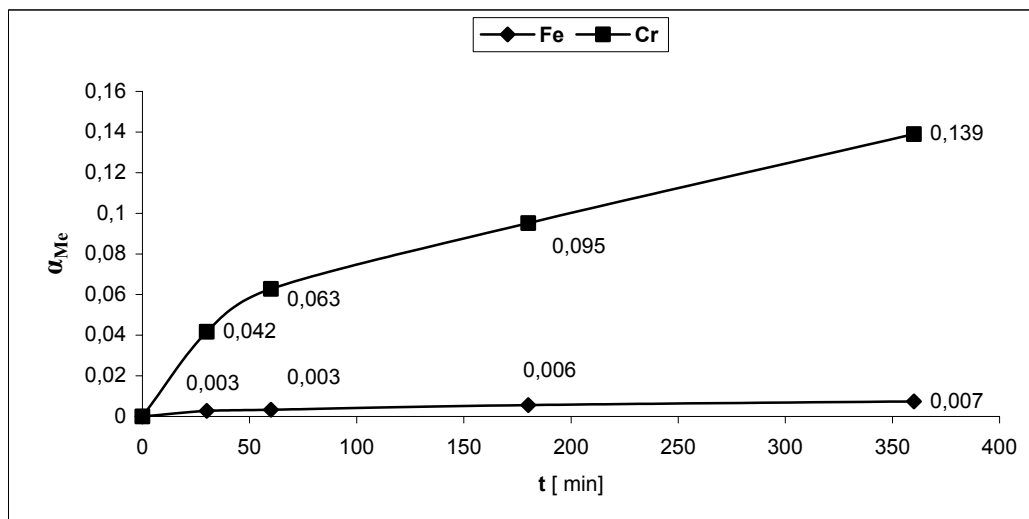
Tab. 3. Percentuálny podiel prvkov vyextrahovaný v jednotlivých časových intervaloch.

Tab. 3. The percentage of elements extracted at individual time intervals.

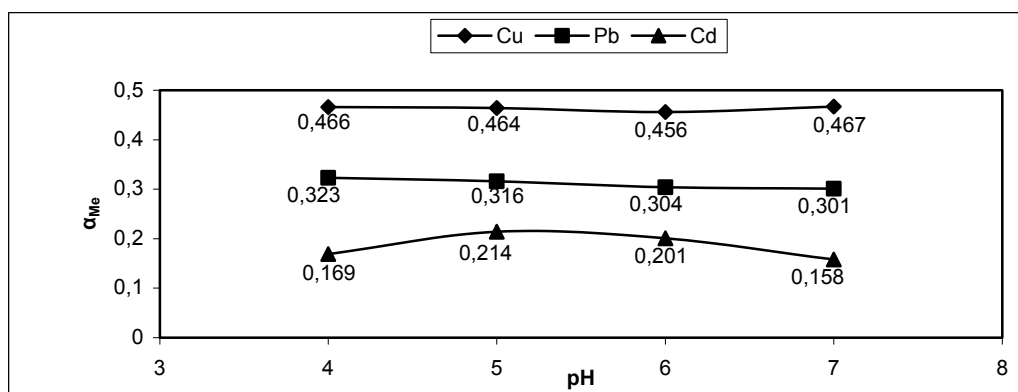
Prvok	Extrakčná doba [hod]		
	0.5	1	3
Cu	61	74	87
Pb	47	65	81
Cd	49	70	95



Obr. 1. Závislosť stupňov extrakcie Cu, Pb a Cd na dobe extrakcie.
Fig. 1. The dependency of extraction degrees of Cu, Pb, and Cd on the extraction time.



Obr. 2. Závislosť stupňov extrakcie Cr a Fe na dobe extrakcie.
Fig. 2. The dependency of extraction degrees of Cr and Fe on the extraction time.



Obr. 3. Závislosť stupňov extrakcie na pH 0,05 M EDTA.
Fig. 3. The dependence of extraction degrees on the pH of 0,05 M EDTA.

Záver

Vo frakcionačnej analýze využívajúcej extrakčné postupy je potrebná analýza východiskovej vzorky ako aj jednotlivých extraktov. Obsah sledovaných prvkov vo vzorke prašného spadú klesá v poradí Fe, Cu, Pb, Cr, Cd a ich stupne extrakcie kyselinou EDTA (pH=7) klesajú v poradí Cu, Pb, Cd, Cr, Fe. Experimenty preukázali vhodnosť použitia kyseliny EDTA v oblasti pH = (4 – 7) ako extrakčného činidla pre Cu, Pb a Cd. Nízke obsahy Fe a Cr v extraktoch kyseliny EDTA s pH = 7 zodpovedajú obsahu týchto prvkov vo vodorozpustných alebo iónovymeniteľných formách, nakoľko tieto prvky vytvárajú s kyselinou EDTA stabilné komplexy v inej oblasti pH. Nakoľko výraznejší vplyv pH roztoku kyseliny EDTA na extrahovateľnosť Cu, Pb a Cd nebol zistený, je možné normou odporúčané pH 0,05 M roztoku kyseliny EDTA rovné 7 použiť aj pri extrakcii prašných spadov.

Jedno hodinová extrakcia vzorky prašného spadú 0,05 M EDTA nepostačuje na vyextrahovanie celého obsahu prvkov v mobilizovateľných formách, nakoľko s rastúcou dobou extrakcie obsah všetkých sledovaných prvkov v extraktoch vzrastá.

Literatúra - References

- Garaj, J., Bustin, D., Hladký, Z.: Analytická chémia; *ALFA, Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1987.*
- Makovníková, J.: Distribúcia Cd, Pb, Cu a Zn v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín, *Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, BRATISLAVA, 2000.*
- Příbil, R.: Komplexony v chemické analýze, *Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1957.*
- Remeteiová, D., Krakovská, E., Sminčáková, E., Tomko, J.: Štúdium charakteru foriem Cu, Cd, Ni a Pb v prašnom spade., *HUTNÍ ANALYTIKA 2002, Sborník přednášek, Luhačovice, 2002.*
- Templeton, D., M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., G., Muntau, H., van Leeuwen, H., P., Łobiński R.: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. *Definitions, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC Recommendations 2000, Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 8, 2000, p. 1453-1470.*
- Ure, A., M., Davidson, C., M., Thomas, R., P.: Quality Assurance for Environmental Analysis, *Ch. 20, 1995, s. 506 – 507, Elsevier Science B.V., England,*
- Vojteková, V., Mackových, D., Krakovská, E., Remeteiová, D., Tomko, J.: Chem Pap. 57, No. 3, 2003, p. 188-191.