

УДК 666.295

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, Л. Ф. ПАПКО, Н. И. ЗАЯЦ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИГРАЦИИ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЦВЕТНЫХ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 08.04.2008)

В последнее время в связи с расширением сведений о вредном воздействии микро- и токсичных элементов на организм человека установлены более строгие санитарные нормы по допустимым количествам их миграции из глазурных покрытий изделий бытового назначения с целью обеспечения безопасности. К нормируемым санитарными нормами вредным веществам отнесены бор, алюминий, барий, хром, медь, марганец, кобальт и др. Широкое применение цветных глазурей для декорирования изделий бытового и хозяйственного назначения, в состав которых входят указанные вещества, обусловило необходимость проведения санитарно-химических исследований по установлению их миграции из глазурных покрытий в модельную среду, имитирующую пищевые продукты. В качестве такой среды использовали 4%-ный раствор уксусной кислоты. Установленные СанПиН 13-3 РБ 01 допустимые количества миграции (ДКМ) бора должны быть не более 4 мг/л; алюминия – не более 0,5; кобальта, хрома, марганца – не более 0,1; меди – не более 1,0 мг/л.

При длительном воздействии соединений бора может возникнуть борная интоксикация с поражением печени, почек, центральной нервной системы. Алюминий приводит к потере памяти и хрупкости костей, снижает умственную активность. Хром оказывает иммуотропное влияние, на фоне которого происходит перестройка иммунной системы. Марганец оказывает токсичное действие на центральную нервную систему, при этом Mn^{2+} в 2,5–3 раза токсичнее Mn^{3+} . При критическом уровне содержания кобальта возникают биохимические изменения в организме и нарушение его функционального состояния. При избыточном поступлении меди в организм в связи с ее высокой биохимической активностью происходят серьезные нарушения в обмене веществ, проявляющиеся в токсических эффектах [1, 2].

При исследовании закономерностей миграции ионов бора и алюминия из глазурей, синтезированных на основе стеклообразующей системы $Na_2O-K_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, где $RO-CaO$ или SrO , установлено, что низкий уровень миграции (не более 0,5 мг/л) обеспечивается при содержании B_2O_3 12–16% (здесь и далее мас.%) [3].

Однако снижение количеств миграции ионов бора по мере уменьшения содержания B_2O_3 в составе глазурей отмечается лишь в случае формирования прозрачных покрытий, содержащих 4–5% Al_2O_3 . По данным электронной микроскопии, для них характерна ликвация бинодального типа с размером микронсоднородностей менее 0,1 мкм. Снижение количества Al_2O_3 за счет увеличения содержания оксидов группы RO приводит к развитию процессов ликвационного разделения, что обуславливает увеличение объема малостойкой стекловидной фазы и, как следствие, рост показателей миграции ионов бора. При этом увеличение объема капельной фазы обуславливает показатели миграции ионов бора, составляющие 2,5–5,0 мг/л. Если же формируется ликвационная структура каркасного типа, то концентрация ионов бора в уксуснокислых вытяжках многократно превышает ДКМ. Следовательно, глазури ликвационного типа не отвечают показателям безопасности и соответственно не могут применяться для декорирования изделий бытовой керамики.

Экспериментальные данные, полученные при исследовании миграции ионов бора и алюминия из покрытий, сформированных на основе системы $Na_2O-K_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, позво-

лили выделить составы прозрачных глазурей для формирования на их основе цветных глазурных покрытий. В частности, оптимальные показатели технологических и термических свойств обеспечиваются при использовании состава, включающего (%) ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) – 10; RO – 5; B_2O_3 – 12,8; Al_2O_3 – 3,9; SiO_2 – 68,8. Данная глазурь имеет следующие показатели миграции в 4%-ный раствор уксусной кислоты: концентрация ионов алюминия в уксуснокислых вытяжках составляет в среднем 0,03 мг/л, ионов бора – менее 0,5 мг/л, что ниже ДКМ.

Красители Cr_2O_3 , CuO , CoO , Mn_2O_3 , которые наиболее часто используются при получении цветных глазурей, в количестве 1–5%, 1–10, 1–6, 1–8% соответственно (сверх 100%) вводились в шихту при варке фритт (1-я серия глазурей), а также при их помоле (2-я серия глазурей). В нумерации составов латинскими символами показаны вводимые красители: Cr – оксид хрома; Cu – оксид меди; Mn – оксид марганца; Co – оксид кобальта; цифры означают концентрацию красителей, % (сверх 100%). При добавке красителей к фритте прозрачной глазури и их совместном помолу указывается символ «f».

Глазурные покрытия готовили мокрым помолом цветных и прозрачных фритт, содержащих красящие оксиды, с добавкой 7% (сверх 100) огнеупорной глины «Веско-Керамик». Наплавление глазурей осуществляли при температуре 1000 °С в условиях ОАО «Белхудожкерамика» в электрических печах.

При формировании цветных глазурных покрытий на основе боросиликатных стекол хромофорные центры представлены группами $[\text{Cr}^{2+}\text{O}_4]$ (синь-фиолетовое окрашивание), $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ (зеленое), $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$ (синь-зеленое), $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ (коричневое окрашивание). Состав хромофорных центров определен по результатам анализа спектров отражения глазурных покрытий, снятых в спектральном диапазоне 200–1100 нм на спектрофотометре МС 122.

Миграцию ионов бора, алюминия, хрома (VI), хрома (III) и марганца определяли фотометрическим методом, а ионов меди и кобальта – методом инверсионной вольтамперометрии, основанном на получении вольтамперограмм после предварительного накопления анализируемого компонента на поверхности индикаторного (рабочего) электрода. Результаты определения миграции ионов бора и красителей представлены на рис. 1, 2.

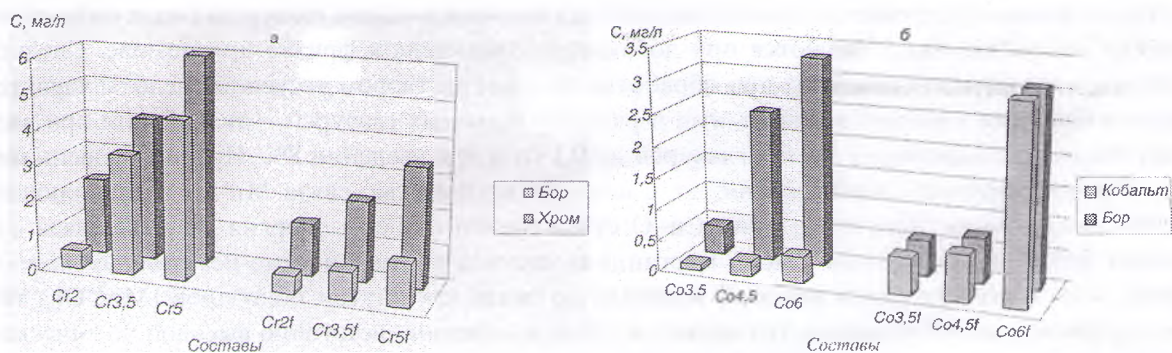


Рис. 1. Миграция вредных веществ из хром- (а) и кобальтсодержащих (б) глазурей

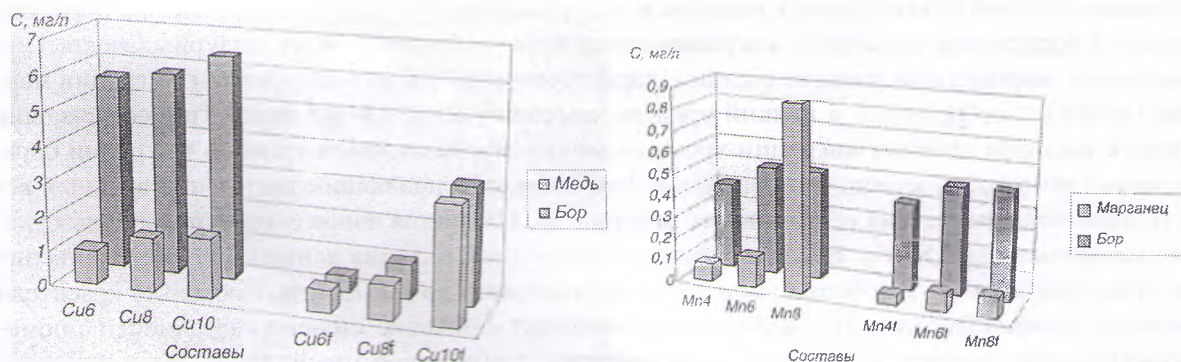


Рис. 2. Миграция вредных веществ из медь- (а) и марганцесодержащих (б) глазурей

Установлено активное выделение ионов хрома из глазурных покрытий – миграция составляет от 2,2 до 6 мг/л при введении Cr_2O_3 в состав шихты до 1,5–3,4 мг/л при добавке на помол, что существенно выше ДКМ. Поскольку соединения шестивалентного хрома наиболее ядовиты, проведена оценка уровня миграции ионов Cr^{6+} . Установлено, что содержание Cr^{6+} в уксуснокислых вытяжках невелико и составляет 0,001–0,003 мг/л при ДКМ 0,05 мг/л.

Исследование хромсодержащих глазурных покрытий методом сканирующей электронной микроскопии показало низкую растворимость оксида хрома в глазурных расплавах: неоднородности в глазурном слое представлены не растворившимся оксидом хрома.

Прочность единичной связи $\text{Cr}-\text{O}$ высока: энергия разрыва связи составляет 461 ± 9 кДж/моль [4]. Однако оксид хрома является поверхностно-активным компонентом стекла. При сильной связи внутри анионов $(\text{CrO}_4)^{2-}$ взаимодействие между анионами слабое. Они стремятся сконцентрироваться на поверхности, образуя устойчивый слой. В результате поверхностное натяжение расплава снижается, что благоприятно сказывается на качестве глазурного покрытия. Однако концентрация ионов хрома на поверхности, слабые связи между анионами приводят к повышенному уровню миграции хрома из глазурей. Таким образом, использование оксида хрома в качестве красителя не обеспечивает показателей безопасности цветных глазурей и следует исключить их использование для декорирования керамической посуды, контактирующей с пищевыми продуктами. Такие глазури могут использоваться лишь для декорирования внешних поверхностей изделий.

ДКМ кобальта обеспечиваются при введении CoO в состав шихты в количестве 3,5%. С повышением содержания оксида кобальта концентрация его в вытяжках возрастает, причем наиболее существенно при введении красителя на помол. Введение 0,5–1% CoO в состав глазурей приводит к снижению показателей миграции до допустимых значений (менее 0,1 мг/л), однако этого количества красителя недостаточно для маскировки цвета керамического черепка.

При введении в глазури CuO в количестве 6–8% концентрация ионов меди в уксуснокислых вытяжках не превышает 1,0 мг/л, что соответствует нормативным требованиям. Более низкие показатели миграции обеспечиваются при добавлении CuO к фритте при помоле – соответственно 0,64 и 1 мг/л для составов $\text{Cu}6\text{f}$ и $\text{Cu}8\text{f}$. Следовательно, медьсодержащие глазури отвечают требованиям пищевой безопасности.

Аналогичные зависимости характерны для марганецсодержащих глазурей: более низкие показатели миграции обеспечиваются при добавлении красителя к фритте при помоле. Следует отметить, что миграция марганца при обработке 4%-ным раствором уксусной кислоты характеризуется наиболее низкими показателями в ряду исследуемых глазурей – от 0,05 мг/л при введении 4% оксида марганца в состав глазурей до 0,1 мг/л при введении 8%. Низкий уровень миграции ионов марганца связан, очевидно, с высокой прочностью связи $\text{Mn}-\text{O}$, составляющей $402,9 \pm 41,8$ кДж/моль. Например, связь $\text{Cu}-\text{O}$ существенно слабее – энергия разрыва связи составляет $269,0 \pm 20,9$ кДж/моль. Оксид марганца относится к поверхностно-неактивным компонентам, т. е. характеризуется высокой прочностью связи как внутри полиэдров $[\text{Mn}^{3+}\text{O}]_6$, так и между полиэдрами. Очевидно, это является одной из причин достаточно высокой химической устойчивости марганецсодержащих глазурей.

Рост содержания оксидов-красителей в составе цветных глазурей закономерно обуславливает увеличение концентрации вредных веществ в уксуснокислых вытяжках, в том числе и бора. Наблюдается корреляция количеств миграции ионов бора и *d*-элементов из глазурных покрытий. В частности, марганецсодержащие составы, характеризующиеся низким уровнем миграции марганца (менее 0,1 мг/л), имеют и низкий уровень миграции бора (0,4–0,5 мг/л). Хромсодержащие глазури с высоким уровнем миграции хрома отличаются повышенным уровнем миграции бора. Это позволяет сделать вывод, что основным фактором, определяющим выделение вредных веществ, является химическая устойчивость материалов. Миграция ионов бора из прозрачных глазурей не превышает 0,5 мг/л. Введение оксидов-красителей в состав данных глазурей приводит к росту концентрации ионов бора в уксуснокислых вытяжках до 1,0–7,7 мг/л. Поскольку красители являются модификаторами, их введение обуславливает снижение степени связанности алюмосиликатного каркаса и, как следствие, снижение химической устойчивости стекловидных покрытий.

Таким образом, в результате исследования миграции вредных веществ из цветных глазурных покрытий установлена существенная роль структурных факторов в данном процессе. Характерное для боросиликатных стекол и покрытий ликвационное разделение приводит к усилению миграции вредных веществ, в частности ионов бора, в модельные среды, имитирующие свойства пищевых продуктов. Закономерности миграции красителей – ионов хрома, меди, кобальта, марганца – связаны как с прочностью единичных связей Me–O, так и связей между координационными полиэдрами.

Литература

1. Позняковский В. М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров. Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1999. С. 134–142.
2. Трахтенберг И. М., Колесников В. С., Луковенко В. П. Тяжелые металлы во внешней среде: Современные гигиенические и токсикологические аспекты. Минск: Наука і техника, 1994. С. 76–80.
3. Битель И. С., Левицкий И. А., Заяц Н. И. // Стекло и керамика. 2006. № 7. С. 20–24.
4. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. С. 68–74.

I. A. LEVITSKY, L. F. PAPKO, N. I. ZAYATS

REGULARITIES ON MIGRATION OF HARMFUL COMPOUNDS FROM COLORED GLASS COATINGS

Summary

Regularities of boron, aluminium and *d*-elements (Cr, Mn, Cu, Co) ions from colored glaze coatings into 4% acetic acid solution have been established. It has been shown that introduction of *d*-element oxides increases boron migration. Low levels of harmful species migration are typical for Mn- and Cu-containing glaze coatings.