

УДК 541.183.5:543.43:546.45

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF LEAD IONS IN BIOLOGIC FLUIDS

G. Zaitseva, T. Reva, V. Kalibabchuk, S. Gojdzinsky, O. Tretevych
Bogomolets National Medical University

Key words:

Modified silicon (IV) oxides
Sorption
Lead

ABSTRACT

Chemical and analytical properties of 6-propylamido-2-pyridinecarboxylic acid bonded on highly dispersed silica are investigated. The sorption-photometric procedures of lead ions determination in urine are offered.

Article history:

Received 03.07.2014
Received in revised form
19.07.2014
Accepted 26.07.2014

Corresponding author:

G. Zaitseva
E-mail:
gzaitseva@univ.kiev.ua

СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ПЛЮМБУМУ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ

Г.М. Зайцева, Т.Д. Рева, В.О. Калібабчук, С.М. Гождзінський, О.Ю.Третєвич
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

У статті оцінено хіміко-аналітичні властивості 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти, ковалентно закріпленої на поверхні високодисперсного силіцій (IV) оксиду. Розроблено сорбційно-фотометричні методики визначення іонів плумбуму в сечі.

Ключові слова: *модифікований силіцій (IV) оксид, сорбція, плумбум.*

Свинець являє собою токсичний метал, широке використання якого у різних галузях промисловості призвело до значного забруднення навколишнього середовища і виникненню проблем зі здоров'ям у дітей і дорослих. Людина може зазнавати впливу плумбуму через професійні й екологічні джерела: внаслідок вдихання частинок Pb при ненормативній переробці вторинної сировини (деталі комп'ютерів і батарейки), використанні свинецьвмісної фарби, тетраетилсвинцю як антидетонатора в автомобільному паливі, або при вживанні забрудненої води (свинцеві труби) чи їжі (з контейнерів, які виготовлені з використанням свинцевої припайки).

Потрапляючи в організм, Pb акумулюється у головному мозку, нирках, печінці і кістках, викликаючи хронічну інтоксикацію (анорексія, анемія, атаксія)

[1,2]. У дітей свинець викликає затримку загального розвитку та зниження рівня інтелекту [2]. Високі дози (800—1000 мкг/л) пригнічують синтез порфіринів, хворі помирають від генералізованого набряку мозку [1,3]. В основі дії свинцю лежить порушення третинної структури внутрішньоклітинних білків унаслідок зв'язування металу із дисульфідними групами.

Накопичення важких металів в організмі людини контролюють за вмістом їх у сечі. Наприклад, норма виділення плумбуму з сечею становить 11 мкг/л (верхня межа — 30—40 мкг/л), кадмію — 10—50 мкг/л [3]. Відомі методики аналізу цих металів досить складні та довготривалі [4,5], тому розробка експресних і дешевих методів для кількісного визначення іонів токсичних металів у фізіологічних рідинах є актуальною. Низькі значення ГДК токсичних елементів у водах і біологічних рідинах, складність матриці вимагають попереднього концентрування мікрокомпонентів для їх визначення. Найбільш зручний для таких цілей метод сорбційного концентрування [6—8], а модифіковані кремнеземи, завдяки високим кінетичним характеристикам, є пріоритетними серед сорбентів [6,7,9].

У [9,10] зазначається, що вискодисперсний кремнезем, модифікований функціональними групами 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти (PyCOONa — CX), є селективним до іонів плумбуму, тому варто дослідити хіміко-аналітичні властивості PyCOONa — CX та можливості його застосування як твердофазного екстрагента іонів плумбуму з розчинів різної природи з метою розробки методики їх визначення в біологічних рідинах.

Експериментальна частина

Об'єкти і методи дослідження. PyCOONa — CX отримували за методикою [10]. Концентрація закріплених груп піридин карбонової кислоти складала 0,16 мМ/г [10]. 0,1М розчини нітратів металів готували за [11]. Точну концентрацію іонів металів у розчині встановлювали комплексонометрично. Більш розбавлені розчини готували розведенням вихідних.

Оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі Specol-11 чи СФ-16, рН контролювали на приладі «Иономер ЭВ — 74». Лабораторний посуд витримували протягом 24 годин у розчині 10 % HNO₃.

Методика експерименту. Сорбційні властивості PyCOONa — CX досліджували стосовно іонів Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ у динамічному режимі: 10 мл 1,0·10⁻⁴ М розчину солі металу із значеннями рН оптимальної сорбції для статичного режиму пропускали через хроматографічну колонку діаметром 5мм і масою сорбенту 0,5 г за допомогою перистальтичного насоса зі швидкістю 1 мл/хв. Хроматографічну колонку перед використанням промивали 50 мл 0,1 М розчину нітратної кислоти та 50 мл дистильованої води. Ступінь сорбції іону металу контролювали за остаточною концентрацією фотометрично [9] шляхом визначення його вмісту у кожних 2 мл пропущеного через колонку розчину.

Десорбцію металів вивчали у динамічному режимі шляхом пропускання 0,1 М розчину нітратної кислоти через колонку з сорбентом і методом градієнтного елюювання. Елюат збирали порціями по 0,5 мл і визначали у кожній порції вміст іонів металу фотометрично. Методика градієнтного елюювання полягала в

пропусканні через колонку розчину нітратної кислоти з постійно змінною концентрацією. Для цього використовували систему «сполучених посудин». Елюат збирали порціями по 2,0 мл і визначали вміст іонів металу як описано вище.

Залежність кількісного вилучення іонів п्लомбуму від кратності проведення процесу «сорбція — десорбція» досліджували у динамічному режимі ($C_M = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $\text{pH} = 5,5$). Перед кожним повторним проведенням процедури «сорбція — десорбція» колонку промивали 10 мл 0,1 М розчину нітратної кислоти та 50 мл дистильованої води.

Сорбційне концентрування іонів металів з водних і модельного розчинів на основі мінеральної води «Поляна подільська» вивчали шляхом пропускання 0,01 — 0,05 мг/л розчину п्लомбуму через хроматографічну колонку зі швидкістю 5 мл/хв. Іони п्लомбуму елюювали 2 мл 0,1М розчину нітратної кислоти.

Кількісні характеристики сорбенту розраховували згідно з [9].

Результати та їх обговорення

Сорбційна рівновага у системі $\text{PbCOONa} - \text{CX} - \text{іон металу } \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ встановлюється протягом 5—10 хв. Значення D_g для вивчених систем залежать від pH розчину: при зменшенні кислотності водної фази коефіцієнти розподілу збільшуються. Максимальні значення D_g спостерігаються в умовах, які відповідають кількісному вилученню металів і досягають значень $10^5 - 10^3$ мл/г, що вказує на високу ефективність $\text{PbCOONa} - \text{CX}$ і можливість вилучення іонів з розведених розчинів невеликими наванженнями цього ХМК. В інтервалі pH , де значення $D_g \leq 100$ мл/г, сорбент може знайти застосування для хроматографічного розділення іонів. Кількісне розділення суміші елементів методом селективної сорбції досягається, якщо $D_{M_1} / D_{M_2} \geq 10 - 30$. Коефіцієнти концентрування для вивчених систем залежать від природи металу та pH розчину. Показано, наприклад, що при $\text{pH} 0,5$ можна сконцентрувати та відокремити іони Hg^{2+} від решти іонів вивчених металів, іони Pb^{2+} можна відокремити від іонів $\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ в інтервалі $\text{pH} 2 - 3,5$.

Встановлено, що у динамічному режимі $\text{PbCOONa} - \text{CX}$ кількісно вилучає іони металів з $1,0 \cdot 10^{-4}$ М розчинів. Для кількісної десорбції іонів $\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ та Ni^{2+} достатньо 2 мл 0,1 М розчину нітратної кислоти. Іони ртуті частково вилучаються з поверхні сорбенту, ймовірно, Hg^{2+} утворює досить стійкі комплекси, які не руйнуються в умовах експерименту. На рис. 1 наведено хроматограми $\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ та Ni^{2+} . Так, іони Ni^{2+} десорбуються в інтервалі $\text{pH} 5,0 - 2,0$. Іони Cd^{2+} вилучаються з фази сорбенту при $\text{pH} 4,0 - 2,2$, а іони Zn^{2+} — при $\text{pH} 3,2 - 1,6$. Оптимальна область десорбції іонів Pb^{2+} — $\text{pH} = 3,3 - 1,6$; Fe^{3+} — $\text{pH} = 2,1 - 1,1$; Cu^{2+} — $\text{pH} = 1,3 - 0,5$. Таким чином, метод градієнтного елюювання надає можливість відокремити іони один від одного й оцінити склад аналіту при груповому концентруванні іонів вивчених металів.

Результати вивчення залежності кількісного вилучення іонів п्लомбуму від кратності проведення процесу «сорбція — десорбція» показали, що сорбційна ємність хроматографічної колонки не змінюється до 5 циклів, далі спостерігається поступове зниження ємності сорбенту, і, після 9 циклу, сорбційна ємність складає половину від початкової.

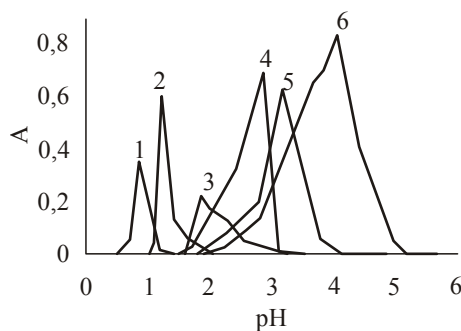


Рис. 1. Хроматограма градієнтного елювання іонів Cu^{2+} — 1, Fe^{2+} — 2, Pb^{2+} — 3, Zn^{2+} — 4, Cd^{2+} — 5, Ni^{2+} — 6 залежно від рН середовища

Результати сорбційного концентрування іонів свинцю з водних розчинів показують, що в умовах рівноваги забезпечується кількісна сорбція-десорбція іонів металів з 1 л водного розчину (таблиця). Коефіцієнти концентрування досягають значень $5 \cdot 10^2$.

Проведено сорбційно-фотометричне визначення іонів свинцю в модельних розчинах і в сечі (таблиця). Модельний розчин на основі мінеральної води «Поляна подільська» містить такі супутні іони, мг/л: HCO_3^- — 300—600, SO_4^{2-} — <100, Cl^- — <100, Ca^{2+} — <25, Mg^{2+} — <25, Na^+ , K^+ — 150—300, Ag^+ — 0,2.

Методики визначення

Мінеральна вода. До 1 л мінеральної води додають 10—50 мкг свинцю, пропускають розчин через колонку, що містить сорбент PuCOONa — СХ ($m = 0,5$ г, висота шару сорбенту 16 мм, внутрішній діаметр 5 мм). Потім колонку промивають 20 — 30 мл дистильованої води та елюють свинець 2 мл 0,1М розчину нітратної кислоти. Елюат переносять у мірну колбу на 25 мл, додають 5 мл 0,5 М розчину $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 1 мл 0,06%-ого розчину сульфарсазену та доводять до позначки дистильованою водою. Розчини фотометрують при 510 нм і товщині шару 10 мм. Вміст свинцю визначають за калібрувальним графіком.

Сеча. До 200 мл розчину сечі додають 200 мл дистильованої води, створюють кислотність розчину рН 2,9 шляхом додавання ацетатного буферного розчину та проводять концентрування іонів свинцю. Для цього зразки, підготовлені для аналізу, пропускають через колонку, що містить сорбент PuCOONa — СХ ($m = 0,5$ г, висота шару сорбенту 16 мм, внутрішній діаметр 5 мм), зі швидкістю 5 мл/хв. Потім колонку промивають 20 — 30 мл дистильованої води та елюють свинець 2 мл розчину нітратної кислоти з рН 1,5. Промивні води переносять у мірну колбу на 25 мл, додають 3 мл 0,05 М розчину $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, 1 мл 0,06%-ого розчину сульфарсазену та доводять до позначки дистильованою водою. Розчини фотометрують при 510 нм та товщині шару 10 мм. Вміст свинцю визначають за калібрувальним графіком. Паралельно проводять холостий дослід.

Результати сорбційно-фотометричного визначення свинцю (таблиця) свідчать про достатньо задовільну точність і відтворюваність запропонованих методик.

Тривалість виконання визначення іонів свинцю у сечі 40 хв, тоді як за методикою, яка використовується у клінічних лабораторіях, близько двох робочих днів.

Таблиця **Визначення іонів плумбуму з водних і модельних розчинів на основі мінеральних вод ($V = 1$ л) та сечі ($V = 0,2$ л): $m_c = 0,5$ г, $pH = 5,0$, $n = 3$, елюент 2 мл $0,1M HNO_3$, $S_r = 0,02-0,07$**

Pb ²⁺	Об'єкт аналізу		
	Дистильована вода	Модельний розчин на основі «Поляна подільська»	Сеча
Введено, мкг/ л	50,3	30,2	50,3
	20,1	20,1	40,2
	10,0	10,0	30,2
			20,1
Знайдено, мкг/ л	49,1±0,5	29,6±0,5	49,2±1,2
	19,9±0,2	19,9±0,2	39,7±0,3
	9,9±0,1	9,9±0,2	29,4±0,4
			19,6±0,2
			9,9±0,2

Висновки

За розробленою методикою можна визначати вміст плумбуму в інтервалі від допустимої норми до патологічного вмісту при хронічних отруєннях токсичним металом. Визначення не потребує спеціального обладнання, просте у виконанні і має низьку собівартість. Запропонована методика дозволяє визначати плумбум у сечі, використовуючи обладнання лабораторій, які виконують клінічні аналізи у лікарнях і поліклініках.

Література

1. *Ильченко И. П., Вялков. И. А., Сырцова Л. Е. и др.* // Гигиена и санитария. — 2007. — № 6. — С. 70 — 74.
2. *Шубина О. С., Киреева Ю. В.* // Вестник ОГУ. — 2008. — № 6 (88). — С. 118—121.
3. *Меньшиков В. В., Делекторская Л. Н., Золотницкая Р. П. и др.* Лабораторные методы исследования в клинике: Справочник / Под ред. В. В. Меньшикова. — М.: Медицина, 1987. — 368 с.
4. *Вредные вещества в промышленности. Т.3.* Справочник для химиков, инженеров и врачей /под редакцией Н.В. Лазарева. — М.: Химия, 1977. — 435 с.
5. *Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий (СН—245—71)* Приложение 4. Изд. Официальное. — М., Стройиздат, 1972. — 96 с.
6. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземи: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. — Харьков: Фолио, 1997. — 240 с.
7. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. — М.: Наука, 1988. — 267 с.
8. *Мицуике А. М.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. — М.: Химия, 1986. — 151 с.
9. *Зайцева Г.М., Рева Т.Д., Зайцев В.М., Калибачук В.О.* Синтез та властивості кремнеземів з ковалентно закріпленими фосфінсульфідними групами // Укр.хім.журн. — 2001. — Т. 67, № 2. — С. 94—98.

10. Заявка на винахід № 20031110242, рішення про видачу патенту від 21.01.2004, МПКВ01J20/10/ Зайцев В.М., Алексеев С.О., Рева Т.Д., Зайцева Г.М., Гождзінський С.М. — Заявлено 13.11.2003.

11. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1974. — 399 с.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПЛЮМБУМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Г.Н. Зайцева, Т.Д. Рева, В.А. Калибачук, С.М. Гождинский, О.Ю. Третьевич
Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца

В статье оценены физико-химические свойства 6-пропиламино-2-пиридиндикарбоновой кислоты, ковалентно закрепленной на поверхности высокодисперсного оксида кремния (IV). Разработаны сорбционно-фотометрические методики определения ионов свинца в моче.

Ключевые слова: модифицированный силиций (IV) оксид, сорбция, плюмбум.