

## СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ БІОТОКСИКАНТІВ З МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА СЕЧІ ЛЮДИНИ

Т.Д. Рева, В.Л. Сліпчук, Н.Є. Чумак\*

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, м. Київ

\*Інститут екогігієни і токсикології ім. Л.І. Медведя МОЗ України, м. Київ

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено хіміко-аналітичні властивості 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти, ковалентно закріпленої на поверхні високодисперсного оксиду кремнію. Показано ефективність сорбенту для концентрування іонів біотоксикантів з мінералізованих водних розчинів. Запропоновано методику визначення іонів свинцю в сечі, що ґрунтується на його вилученні з рідин за допомогою модифікованого кремнезему та наступним визначенням фотометричним методом.

Ключові слова: мінералізовані води, біотоксиканти, концентрування.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы химико-аналитические свойства 6-пропиламидо-2-пиридиндикарбоновой кислоты, ковалентно закрепленной на поверхности высокодисперсного оксида кремния. Показана эффективность сорбента для концентрирования ионов биотоксикантов из минерализованных водных растворов. Предложена методика определения ионов свинца в моче, основанная на извлечении из жидкостей с помощью модифицированного кремнезема и последующим определением свинца фотометрическим методом.

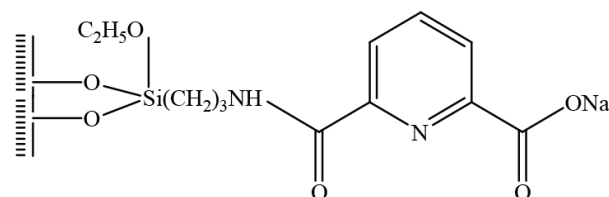
Ключевые слова: минерализованные воды, биотоксиканты, концентрирование.

**SUMMARY.** Chemical-analytical properties of 6-propylamido-2-pyridinecarboxylic acid bonded on highly dispersed silica are investigated. The efficiency of adsorbent for the biotoxic metals concentration from mineralized water solutions was achieved. The procedure of lead determination and estimation of lead content in urine based on extraction of metal ion using modified silica with following photometric test is offered.

Key words: mineralized waters, biotoksykants, concentration.

Антропогенне забруднення навколишнього середовища багато в чому пов'язане з мікроелементами із групи важких металів і викликає серйозну занепокоєність через негативні наслідки для здоров'я нації в цілому. Відомо, що в безпосередній близькості від багатьох промислових підприємств утворюються зони з підвищеним вмістом свинцю, ртуті, кадмію, нікелю та інших токсичних мікроелементів, результатом цього є збільшення їх вмісту в природних ґрунтових водах та вірогідності накопичення в організмі людини, що представляє загрозу для здоров'я і навіть життя [1-2]. Накопичення важких металів в організмі людини контролюють за вмістом їх у сечі. Наприклад, норма виділення свинцю з сечею становить 11 мкг/л (верхня межа — 30-40 мкг/л), кадмію — 10 — 50 мкг/л [3]. Відомі на даний час методики аналізу цих металів — досить складні та довготривалі [2]. Тому розробка експресних та дешевих методів для кількісного визначення іонів токсичних металів у фізіологічних рідинах є актуальною. Низькі значення ГДК токсичних елементів у водах та біологічних рідинах, складність матриці вимагають попереднього концентрування мікрокомпонентів для їх визначення. Метод сорбційного концентрування найбільш зручний для таких цілей [4-5], а модифіковані кремнезему, завдяки високим кінетичним характеристикам, є пріоритетними серед сорбентів [4 — 7].

У попередніх дослідженнях [8-9] нами було показано, що високодисперсний кремнезем, модифікований функціональними групами 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти (PyCOONa — CX)



є селективним до деяких важких металів. Тому було цікаво дослідити можливості застосування PyCOONa — CX як твердофазного екстрагента іонів важких металів із розчинів різної природи з метою розробки методики визначення токсичних іонів металів у сечі людини.

**Об'єкти та методи дослідження.** 0,1М розчини нітратів металів готували за [10]. Точну концентрацію іонів металів у розчині встановлювали комплексонометрично [9]. Більш розбавлені розчини готували розведенням вихідних.

Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі Spacol-11 чи СФ-16, рН контролювали на приладі "Иономер ЭВ — 74".

**Методика експерименту.** Сорбційне концентрування іонів металів з водних та модельних розчинів на основі мінеральних вод "Поляна подільська" та "Оболонська мінеральна" ЗАТ "Оболонь" вивчали шляхом пропускання 0,01

— 0,05 мг/л розчину п्लомбуму та 0,05 — 1,0 мг/л розчину кадмію через хроматографічну колонку зі швидкістю 5 мл/хв. Іони кадмію та п्लомбуму елюювали 2 мл 0,1М розчину нітратної кислоти.

**Результати та обговорення.** Проведено сорбційно-фотометричне визначення іонів п्लомбуму та кадмію в модельних розчинах та в сечі (таблиця). Модельні розчини на основі мінеральних вод містять наступні супутні іони, мг/л: "Поляна подільська":  $\text{HCO}_3^-$  — 300-600,  $\text{SO}_4^{2-}$  — <100,  $\text{Cl}^-$  — <100,  $\text{Ca}^{2+}$  — <25,  $\text{Mg}^{2+}$  — <25,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  — 150-300,  $\text{Ag}^+$  — 0,2; "Оболонська мінеральна":  $\text{HCO}_3^-$  — 200-450,  $\text{SO}_4^{2-}$  — <50,  $\text{Cl}^-$  — <60,  $\text{Ca}^{2+}$  — 20-80,  $\text{Mg}^{2+}$  — 15-30,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  — 30-100.

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

чення іонів кадмію проводять аналогічно, додаючи 10-50 мкг кадмію. До елюату додають 5 мл буферного розчину з  $\text{pH} = 8,9$ , 3 мл 0,02%-ого розчину сульфарсазону.

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

Результати сорбційно-фотометричного визначення п्लомбуму та кадмію (таблиця) свідчать про задовільну точність та відтворюваність запропонованих методик.

Тривалість виконання визначення п्लомбуму у сечі 40 хв, тоді як за методикою, яка використовується у клінічних лабораторіях, близь-

Таблиця

**Визначення іонів п्लомбуму та кадмію з водних і модельних розчинів на основі мінеральних вод ( $V = 1\text{ л}$ ) та сечі ( $V = 0,2\text{ л}$ ).  $m_c = 0,5\text{ г}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ;  $n = 3$ ; елюент 2 мл 0,1М  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Sr} = 0,02-0,07$**

Об'єкт аналізу	$\text{Cd}^{2+}$ , мкг/л		$\text{Pb}^{2+}$ , мкг/л	
	введено	знайдено	введено	знайдено
Дистильована вода	200,0	198,3±2,4	100,5	99,8±0,6
	100,0	99,1±1,9	50,3	49,1±0,5
	50,0	49,4±0,4	20,1	19,9±0,2
	10,0	9,7±0,2	10,0	9,9±0,1
"Поляна подільська"	100,0	99,6±1,4	50,3	49,1±1,3
	50,0	48,8±0,9	40,2	39,4±0,7
	20,0	19,8±0,4	30,2	29,6±0,5
	10,0	9,7±0,3	20,1	19,9±0,2
	5,0	4,8±0,1	10,0	9,9±0,2
"Оболонська мінеральна"	100,0	99,7±1,5	50,3	49,2±0,9
	50,0	49,0±0,7	40,2	39,5±0,7
	20,0	19,9±0,2	30,2	29,5±0,6
	10,0	9,9±0,2	20,1	19,9±0,2
	5,0	4,9±0,1	10,0	9,9±0,2
Сеча	-	-	50,3	49,2±1,2
	-	-	40,2	39,7±0,3
	-	-	30,2	29,4±0,4
	-	-	20,1	19,6±0,2
	-	-	10,0	9,9±0,2

ко двох робочих днів.

**Висновки.** Таким чином, за розробленою методикою можна визначати вміст плюмбуму в інтервалі від допустимої норми до патологічного вмісту при хронічних отруєннях токсичним металом. Визначення не потребує спеціального обладнання, що дорого коштує,

просто у виконанні і має низьку собівартість. Запропонована методика дозволяє визначати плюбум у сечі, використовуючи обладнання лабораторій, які виконують клінічні аналізи у лікарнях та поліклініках.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання", №383 від 23.12.96. Затверджено МОЗ України.
2. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий (СН-245-71). Приложение 4. Изд. Официальное. М., Стройиздат, 1972. 96 с.
3. Вредные вещества в промышленности. Т.3. Справочник для химиков, инженеров и врачей; [под редакцией Н.В. Лазарева]. — Издательство "Химия", 1977.
4. Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов./ Н.М. Кузьмин, Ю.А. Зологов — .:Наука, 1988. — 267с.
5. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. /А. Мицуике. — М.:Химия, 1986. — 151с.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. — Харьков: Фолио, 1997. — 240 с.
7. Синтез та властивості кремнеземів з ковалентно закріпленими фосфінсульфідними групами / [Г.М. Зайцева, Т.Д. Рева, В.М.Зайцев, В.О. Калібабчук] //Укр.хім.журн.-2001. — т. 67, № 2. — С.94—98.
8. Пат. 65482 Україна МПК 7 ВОІJ 20/10 Модифікований сорбент для вилучення іонів металів із розчинів/ В.М.Зайцев, С.О. Алексеев, Т.Д. Рева, Г.М.Зайцева, С.М. Гождзінський Заявник і патентовласник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. — № 65482 , 2003 1110242; заявл. 13.11.2003; опубл. 15.03.2004, Бюл № 3. — 3 с.
9. Reva T.D. Chelating silicas for preconcentration and column chromatography of metal ions indrinking artesian water / T.D. Reva, V.A. Kalibabchuk // Short abstracts. Second International Conference On Silica Science And Technology. 3-6 September, 2001, France. — P. 121.
10. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. / П.П. Коростылев — М.:Наука, 1974. — 399с.

Надійшла до редакції 26.04.2012 р.