Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 34–37.

Фотометричне визначення кадмію в крові з використанням сорбційного концентрування на кислотномодифікованому клиноптилоліті

М. Б. Калитовська, І. Й.Ґалькевич

Львівський національний медичний університет ім. Данила Ґалицького,
кафедра токсикологічної та аналітичної хімії
вул. Пекарська, 69, 79010, м. Львів; e-mail: galkirin@meduniv.lviv.ua

Надійшла: 28 січня 2009 / Прийнята до друку: 19 березня 2009

Вивчені оптимальні умови сорбції та десорбції іонів Cd (II) з використанням Н-модифікованого клиноптилоліту. Вивчено вплив іонів Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} на процеси сорбції та десорбції іонів Cd (II) із сорбента. Розроблені оптимальні умови кількісного визначення Cd (II) в крові шляхом концентрування на модифікованому клиноптилоліті, що дозволяє визначати до 88,6% кадмію в цій біологічній рідині.

M.B. Kalytovska, I.J.Halkevych. Application of trans-carpathian acid-modified klinoptilolit for determination of cadmium in blood *– The optimal conditions of sorption and desorption of Cd(II) ions on H-modified klinoptilolit are studied. Influence of Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} ions on sorption and desorption of Cd(II) ions processes from sorbent is studied. The optimal conditions of quantitative determination of Cd(II) in blood by concentration on modified klinoptilolit are developed. It allows to determine at 88,6% of cadmium in this biological liquid.*

Ключові слова: *клиноптилоліт, сорбція, десорбція, кадмій, кров*
Keywords: *klinoptilolit, sorption, desorption, cadmium, blood*

Проблема забруднення навколишнього середовища важкими металами, зокрема Кадмієм, є досить актуальною в теперішній час. Потрапляючи в організм, його сполуки викликають ураження центральної нервової системи та внутрішніх органів [1]. Характерними симптомами отруєння є золотисте забарвлення ясен на ділянці зубних шийок, головокружіння, головний біль, порушення апетиту і сну [2].

Вміст мікроелементів, в тому числі і Кадмію, в біологічних рідинах є досить низький, тому при їх кількісному визначенні необхідне попереднє концентрування досліджуваних проб [3].

В останні роки для концентрування слідових кількостей металу і для відокремлення близьких за властивостями елементів, найчастіше використовують природні цеоліти [4, 5]. Представляло інтерес вивчити сорбційні властивості клиноптилоліту, що являє собою висококремнезований гейландит з відношенням $SiO_2 : Al_2O_3$ в межах 8,6–10,1. Типова оксидна формула: $(Na, K, 1/2Ca)_2O{:}Al_2O_3{\times}10SiO_2{\times}{\times}6H_2O$. За природою клиноптилоліт є екологічно безпечною сировиною для роботи із ним.

Як мікропористий природній цеоліт, клиноптилоліт використовується як сорбент для рідких систем при концентруванні азоту, парів метанолу, бензолу, Cs-137 [6]. Відомо, що при обробці цеолітів кислими розчинами, можна отримати їх Н-форми, які відзначаються термодинамічною стабільністю та високими адсорбційними властивостями [7]. Обмін лужного катіону кристалів проходить за схемою:

$$МеЦ + H^+ \rightarrow НЦ + Me^+,$$

де: МеЦ – цеоліт, НЦ – Н-форма сорбенту.

Клиноптилоліт належить до кислотостійких сорбентів (pH руйнування 1). При обробці цеоліта кислотою його мікропори розширюються, що приводить до збільшення адсорбційної здатності [8].

Мета роботи полягала у розробці оптимальних умов концентрування Кадмію на модифікованому кислотою клиноптилоліті, та вивченні умов десорбції із сорбенту і впровадження цієї методики для визначення Cd^{2+} в біологічних рідинах (кров, сеча).

Об'єкти та методи дослідження

В експериментах, як сорбент, використовували клиноптилоліт с. Сокирниця, розміщеному в Хустському р-ні Закарпатської обл. Відібрана партія цеоліта була роздроблена на кульовому млині. Для дос-

© М.Б. Калитовська, І.Й.Ґалькевич

ліджень взятий сорбент із розміром зерна 0,2 мм. Модифікація проводилася 1 М HCl. Для чого сорбент заливали розчином кислоти і залишали на 24 год, потім промивали дистильованою водою і просушували його при кімнатній температурі. Сорбент зберігається в ексикаторі над шаром концентрованої сульфатної кислоти.

У дослідах застосовували стандартний розчин із вмістом Кадмію 112 мкг/мл, приготовлений з наважки 0,0366 г йодиду кадмію, яку кількісно переносили в мірну колбу місткістю 100 мл, розчиняли в невеликій кількості води і доводили до pH 5,2, додаючи по краплях 0,1 М розчин нітратної кислоти, після чого об'єм розчину доводили водою до позначки.

Для кількісного визначення Cd^{2+} використовували його кольорову реакцію із сульфарсазеном ($C_{18}H_{14}O_8N_6SAsNa$, λ_{max} = 510 нм) при pH 10, яке створювали аміачним буферним розчином. Вимірювання оптичної густини проводили на приладі КФК-2МП (світлофільтр з ефективною довжиною хвилі 490 нм, товщина робочого шару кювети – 10 мм). В межах концентрацій 0,1–30 мкг зберігається лінійна залежність оптичної густини від концентрації розчину, тому серію стандартних розчинів для калібрувального графіка готували саме із таким вмістом Кадмію. Ці умови застосовували і в подальших дослідженнях для кількісного визначення Кадмію.

Результати досліджень і їх обговорення

Вивчення умов сорбції Cd^{2+} на клиноптилоліті.

Попередніми експериментальними дослідженнями встановлено, що оптимальна наважка цеоліта для сорбційного патрону становить 0,60 г, а pH, при якому максимально сорбується Cd^{2+}, відповідає значенню 5,2.

Для вивчення сорбції Кадмію з водного розчину в сорбційний патрон вносили клиноптилоліт 0,60 г із розміром зерна 0,2 мм. Через заповнений патрон пропускали 1 мл стандартного розчину йодиду кадмію (із вмістом іонів кадмію 112 мкг/мл, pH 5,2), змінюючи швидкість пропускання розчину через патрон, а далі промивали сорбційний патрон 2 мл дистильованої води. Кількість Кадмію, що не сорбувався, в пропущеному розчині визначали фотометрично по реакції із сульфарсазеном (0,05% р-н в 0,05 М розчинуі $Na_2B_4O_7$) в середовищі аміачного буфера (pH 10). Для цього до 2 мл елюату додавали 0,3 мл 0,05% розчину сульфарсазену, 5 мл аміачного буферного розчину (pH 10), 2,7 мл дистильованої води і вимірювали оптичну густину розчину. Залежність сорбції від швидкості пропускання розчину Кадмію наведено на рисунку 1.

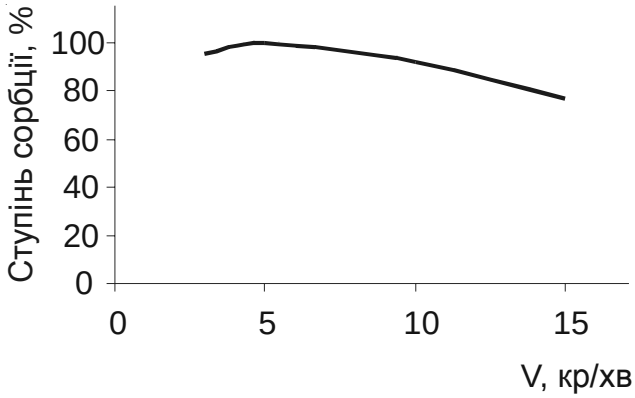

Рис. 1. Залежність ступеня сорбції іонів Кадмію від швидкості пропускання розчину через цеоліт

З даних, представлених у вигляді кривої на рисунку 1, видно, що, при швидкості пропускання 5 крапель на хвилину практично весь Кадмій сорбується з розчину, тому надалі застосовувалася саме така швидкість пропускання досліджуваної суміші.

Вивчення умов реекстракції іонів Cd^{2+} із сорбента.

Вимивання сорбованих клиноптилолітом іонів Cd^{2+} проводили розчинами електролів та кислот. Об'єм десорбента становив 5 мл. Результати наведені на рисунку 2.

Представлені на рисунку 2 дані свідчать, що Кадмій найкраще десорбується із природного цеоліту 0,1 М KCl, оскільки іони Калію, як відомо з літературних даних, характеризуються високою обмінною селективністю щодо клиноптилоліту [7].

Вплив іонного складу на процеси сорбції і десорбції.

Характер сорбції і десорбції Кадмію на клиноптилоліті різко змінюється у присутності основних елементів – іонів калію, натрію, кальцію, магнію, які входять до складу плазми крові. Уведення іонів калію, натрію, кальцію та магнію у модельну суміш знизило величину сорбції до 54,7% у порівнянні з водним розчином Cd^{2+} (99,64 %) в описаних вище умовах проведення експерименту. Тому для покращення сорбції слід провести додаткову підготовку сорбента.

Стабілізація сорбента Трилоном Б не привела до бажаних результатів. Сорбція модельної суміші через промитий 1 М HCl патрон із сорбентом, зросла лише до 67%. Найкращі результати отримано при наступній підготовці сорбента: через патрон із шаром клиноптилоліту пропускали 2 мл 1 М HCl , а потім 1 мл універсальної буферної суміші Бріттона-

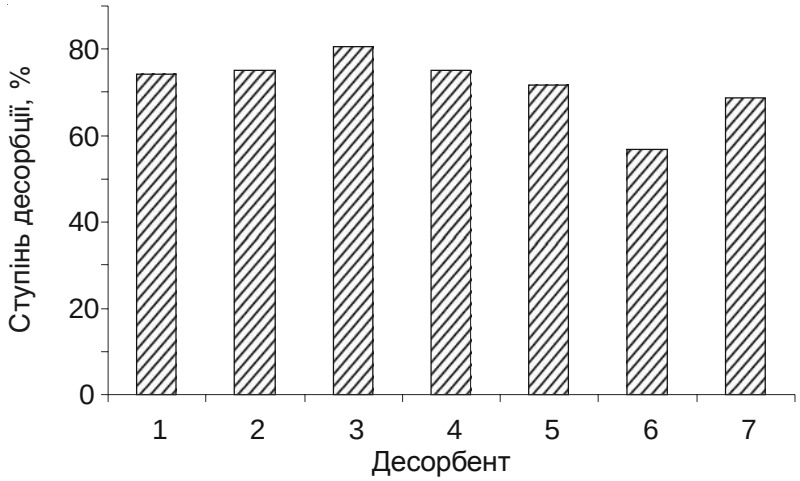

Рис. 2. Залежність ступеня десорбції іонів Кадмію з клиноптилоліту від природи і концентрації десорбенту 1 – NaCl (0,5 моль/л); 2 – NaCl (0,1 моль/л); 3 – KCl (0,1 моль/л); 4 – KNO_3 (0,1 моль/л); 5 – HCl (0,1 моль/л); 6 – HNO_3 (0,1 моль/л); 7 – $HCl_{(к)}$ + $HNO_{3\,(к)}$ (14:1)

Робінсона з pH 5,2. В цих умовах сорбується 75% Кадмію. Отож, надалі застосовували саме таким чином підготовлений сорбент.

Під впливом іонів калію, натрію, кальцію та магнію значно погіршилася і десорбція іонів Кадмію з клиноптилоліту. Об'єм елюата становив 10 мл. За звичайних умов десорбції 0,1 М KCl з клиноптилоліту елююється лише 5% Кадмію. Розчини кислот різної концентрації (0,05 М; 0,1 М; 1 М $H_2C_2O_4$, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, CH_3COOH) та їх суміші практично не десорбують Кадмій. При контакті сорбента із кислотами та електролітами протягом 24 годин десорбція становила лише 10%. Розчин сульфарсазену в аміачному середовищі теж не десорбує даний елемент.

Лише завдяки нагріванню клиноптилоліту, на якому сорбований Кадмій з елюатом, вдалося збільшити десорбцію. Резутьтати наведені в таблиці 1.

Отже, нагріваючи клиноптилоліт впродовж 10 хв. із 10 мл 0,1 М KCl досягається 42% десорбції Кадмію в присутності іонів K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, тому при проведенні розрахунків буде використовуватися коефіцієнт поправки на десорбцію.

Таблиця 1. Десорбція Cd^{2+} (у %) з клиноптилоліту в присутності іонів K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}

Тривалість нагрівання, хв	Десорбент	
	0,1М KCl	0,1М HNO_3
60	12,8	1
30	40	1
20	41	25
15	41	27
10	42	27
5	35,5	23

Методика визначення Кадмію в крові. У фарфорові тиглі вносять по 2 мл досліджуваних зразків крові і холосту пробу, додають в кожну пробу по 0,5 г NH_4NO_3 та озолюють в муфельній печі при 350°С протягом 6 год.

Залишок золи розчиняють в 4 мл 0,1 М HNO_3 і нагрівають проби протягом 5 хв, охолоджують, нейтралізують до pH 5,2 з допомогою 0,1 М HNO_3.

Відбирають по 1 мл з кожної проби і пропускають через сорбційний патрон, який попередньо підготовляють наступним чином: через шар клиноптилоліту пропускають 2 мл 1 М HCl, потім 1 мл універсальної буферної суміші Бріттона-Робінсона з pH 5,2. Швидкість пропускання розчину 5 крапель за хвилину.

Десорбцію проводять 0,1 М KCl, для чого кількісно переносять цеоліт із сорбційного патрона в конічну колбу і вливають туди 10 мл 1 М KCl. На водяній бані нагрівають колбу протягом 10 хв, охолоджують, відфільтровують. В одержаному фільтраті визначають вміст Кадмію фотометрично за реакцією із сульфарсазеном. Для цього до 2 мл елюату додають 0,3 мл 0,05% розчину сульфарсазену, 5 мл аміачного буферного розчину (pH 10), доводять розчин до об'єму 10 мл дистильованою водою. Вимірювання оптичної густини проводять на приладі КФК-2МП при довжині хвилі 490 нм, товщина робочого шару кювети –10 мм. Розраховують кількість Кадмію у зразку, використовуючи коефіцієнти перерахунку на сорбцію (a_c) – 0,75, на десорбцію ($a_д$) – 0,42. Результати проведених експериментальних досліджень у наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Результати визначення Кадмію в крові

№ п/п	m_{Cd}^{2+}, мкг		Метрологічні характеристики			
	Введено	Знайдено	$x \pm \Delta x$	S_x	S^2	ε
1	500	442,5	443,2 ±3,4	2,7	7,3	0,76
2	500	445				
3	500	441,5				
4	500	443				
5	500	444				

Отже, в середньому 88,6% (443 ± 3 мкг) Кадмію можна визначити в крові, застосовуючи для його концентрування модифікований клиноптилоліт. Відносна похибка результату (ε) становить 0,76 %.

Висновки

1. Запропоновані умови концентрування та десорбції іонів Cd^{2+} на модифікованому клиноптилоліті. Встановлено, що сорбція іонів Cd^{2+} із досліджуваних розчинів досягає 99% , а десорбція – 80%.

2. Розроблено умови сорбції та десорбції Кадмію на модифікованому клиноптилоліті для кількісного визначення в крові. Експериментально визначено 88,6% Кадмію.

3. Вивчено вплив іонів крові на процес сорбції та десорбції іонів Cd^{2+} на модифікованому клиноптилоліті. Встановлено, що в присутності іонів K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} крові сорбується до 75% Кадмію. Десорбцію слід проводити 1 М KCl при нагріванні, при цьому десорбується до 42 % Кадмію.

Література

1. *Гончарук В. В., Балакіна М. М., Кучерук Д. Д., Скубченко В. Ф.* Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів // Доп. Нац. АН України . – 2002. – № 12. – С. 164–168.
2. *Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С.* Сорбционная доочистка сточных вод // Журн. "Экология и промышленность России". – 2007. – № 11. – С. 53–55.
3. *Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В*. Адсорбция ионов меди(II), кадмия (II) и свинца на минеральном сорбенте, модифицированном растворами щелочи // Промышленная экология. – 2002. – № 2. – С. 20–25.
4. *Сендеров Э.Э., Петрова В.В.* Современное состояние проблемы природных цеолитов. – М.: ВИНИТИ, 1990. – 140 с.
5. *Шкатов В.Ю.* Влияние активации на сорбционные свойства гранулированных глинистых минералов угольных месторождений Забайкалья // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 12. – С. 104–107.
6. *Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я.* Оптимальные условия концентрирования Pd(II) на Закарпатском мордените // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 9–13.
7. *Валькин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А.* Ионний обмен / Под ред. *М.М. Сенявина.* – М.: Наука, 1981. – С. 25.
8. *Kozlowski C., Apostoluk W., Walkowiak W., Kita A*. Removal of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2002. – № 36. – P. 115–122.