

ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ІОНІВ КАДМІЮ ТА ПЛЮМБУМУ ІЗ ПЛАЗМИ З ВИКОРИСТАННЯМ Н-КЛИНОПТИЛОЛІТУ

© М. Б. Калитовська, І. Й. Галькевич

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

Резюме: досліджено умови твердофазної екстракції іонів кадмію та плюмбуму із плазми з використанням твердофазної екстракції Н-клинотилолітом. Встановлено оптимальні умови їх концентрування та десорбції на модифікованому цеоліті.

Ключові слова: кадмій, плюмбум, плазма, клинотилоліт, твердофазна екстракція.

Вступ. Сполуки важких металів, зокрема кадмію та плюмбуму, що потрапляють в організм людини через шлунок або органи дихання, здатні до накопичення і викликають ураження таких важливих органів, як серце, легені, нирки, печінка, головний мозок. Зокрема вони утворюють комплекси з високомолекулярними сполуками (білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами), блокують сульфідні, карбоксильні і аміногрупи, спричиняють зниження вмісту окремих фракцій білків крові [1, 2]. Інші хімічні реакції, в яких беруть участь іони цих металів, можуть призводити до зміни ферментативних процесів та рН середовища, накопичення продуктів обміну, порушення окисно-відновних процесів у клітинах та транспорту мікроелементів в організмі. Наслідком їх впливу може бути алергічна, мутагенна та канцерогенна дії [3, 4].

Для визначення вмісту важких металів у біологічних об'єктах необхідно проводити руйнування їх органічної матриці, яке є довготривалим процесом. Тому розробка методів експресного визначення токсикантів у біологічних зразках є актуальною проблемою на даний час.

В останні роки зростає інтерес до дослідження природних цеолітів, які є ефективними сорбентами для одно- та двозарядних катіонів металів. До їх класу належить клинотилоліт – алюмосилікат із скелетною структурою. У будові каркасу цеоліту кремній-алюмінієві тетраедри зв'язані між собою атомами кисню, які утворюють 8- та 10-членні кільця, так звані вхідні «вікна» в канали, в яких містяться вода у зв'язаному і вільному стані та одно- і двозарядні іони металів (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), які компенсують негативний заряд каркасу. Завдяки молекулярно-ситовому ефекту клинотилоліт здатний вилучати із розчину досить великі за розмірами катіони [5–8].

Мета роботи – дослідження твердофазної екстракції іонів кадмію та плюмбуму із плазми з використанням Н-клинотилоліту.

Методи дослідження. В роботі використовували клинотилоліт із родовища с. Сокирниця Хустського р-ну Закарпатської області. Для дослідження відібрана фракція із розміром зерен 0,2 мм. Н-форма сорбенту отримана обробкою клинотилоліту 1М НСІ протягом 24 год з наступним промиванням дистильованою водою та просушуванням при 40 °С.

Стандартні розчини із вмістом 207 мкг/мл іонів плюмбуму та 112 мкг/мл іонів кадмію готували із точних наважок 0,0325 г плюмбуму (ІІ) ацетату і 0,0366 г кадмію (ІІ) йодиду, які розчиняли у дистильованій воді в мірних колбах ємністю 100 мл. Модельні розчини, що містили плазму та катіони металів, готували введенням у плазму відповідного об'єму стандартних розчинів металів.

Для кількісного визначення іонів металів використовували 0,05 % розчин сульфарсазону, який готували розчиненням 50 мг барвника у дистильованій воді в присутності 1,01 г натрію тетраборату. При розчиненні 750 мг амонію хлориду, 5 мл 25 % розчину амонію гідроксиду та додаванні дистильованої води до 100 мл одержували аміачний буферний розчин з рН 9,8. Буферний розчин з рН 10 отримували додаванням до попереднього розчину амонію гідроксиду.

Сорбційні властивості вивчали у динамічних умовах, для чого готували патрони, що містили по 0,6 г підготовленого клинотилоліту. Через сорбент пропускали 1 мл модельного розчину плазми із швидкістю 5 крапель за хвилину з рН, що відповідає максимальній сорбції металу. Десорбцію проводили у статичних умовах, сорбент настоювали при збовтуванні з 10 мл відповідного елюенту (для десорбції іонів плюмбуму). Десорбцію іонів кадмію проводили у статичних умовах при нагріванні сорбенту із елюентом на водяній бані 10 хв. Кількісне визначення сорбованих та десорбованих іонів металу здійснювали фотометрично за реакцією із сульф-

фарсазеном ($C_{18}H_{14}O_8N_6SAsNa$) при рН 9,8 (для іонів плумбуму) та при рН 10 (для іонів кадмію), яке створювали аміачним буферним розчином. Вимірювання оптичної густини проводили на приладі СФ-46 (при довжині хвилі 500 нм – для визначення іонів плумбуму та 510 нм – для визначення іонів кадмію, товщина робочого шару кювети – 10 мм). Лінійна залежність оптичної густини розчину від концентрації іонів металу знаходиться в межах 5-60 мкг іонів плумбуму та 1-30 мкг іонів кадмію в 10 мл кінцевого об'єму.

Визначення кількості загального білку та його фракцій, що сорбується цеолітом, проводили методом електрофорузу на ацетат-целюлозній плівці.

Результати й обговорення. У попередніх дослідженнях ми встановили, що іони кадмію сорбуються Н-клинотилолітом при рН 5,2, а плумбуму – при рН 8,5 із сумішей, що містять катіони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Саме ці іони є основними мікроелементами біологічних рідин, зокрема цільної крові та плазми. У їх присутності кадмій десорбується із цеоліту 0,1 М КСl (рН 6,5),

а плумбум – 0,1 М NH_4Cl (рН 4). Тому дослідження плазми ми проводили у цих умовах.

Оскільки катіони важких металів у плазмі утворюють комплексні сполуки із білками, то нас цікавило питання можливості їх сорбції цеолітом у такому стані. Визначення вмісту білків у плазмі, в яку введено катіони важких металів, до моменту сорбції та після неї показало, що сорбується 61–72 % білків плазми. Це дає можливість вилучати із досліджуваного розчину іони металів, зв'язані із білками. Також у вибраних умовах адсорбуються катіони металів, що не зв'язані із білками, тобто у вигляді неорганічних сполук (плумбуму дигідрофосфат). Встановлено, що сорбція іонів кадмію із плазми, пропущеної через сорбент, промитий 1 мл 1М НСl та 2 мл універсальної буферної суміші Бріттона-Робінсона із рН 5,2, становила 95,2 %. Сорбція іонів плумбуму із плазми, пропущеної через сорбент, промитий 1 мл 1М НСl та 2 мл універсальної буферної суміші Бріттона-Робінсона із рН 8,5, становила в середньому 94,6 % (табл. 1).

Таблиця 1. Результати сорбції іонів плумбуму із плазми

m _{Pb} ²⁺ введ. в плазму, мкг/мл	Сорбція, %	Метрологічні характеристики			
		x±Δx	S _x	S ²	ε
1	2	3	4	5	6
51,8	89,3	89,4±0,5	0,165	0,140	0,56
	88,9				
	89,9				
	89,6				
	89,3				
103,6	92,8	92,8±0,6	0,210	0,225	0,65
	92,8				
	92,9				
	93,0				
	92,6				
259,0	89,2	91,1±2,2	0,599	1,790	2,41
	93,0				
	91,1				
	91,0				
	90,6				
518,0	97,2	97,8±0,8	0,273	0,370	0,82
	98,0				
	98,2				
	97,4				
	98,2				
575,0	97,0	96,0±1,3	0,474	1,130	1,35
	96,0				
	96,5				
	95,5				
	95,0				

1	2	3	4	5	6
777,0	96,6	96,6±0,7	0,242	0,293	0,72
	96,0				
	97,3				
	97,0				
	96,2				
1036,0	97,7	98,2±0,5	0,166	0,140	0,51
	98,7				
	98,1				
	98,1				
	98,4				

Десорбція іонів кадмію 10 мл 0,1 М КСІ (рН 6,5) становила 28,6 % при контакті сорбенту та елюенту 10 хв. Наступна порція елюенту об'ємом 10 мл призводить до збільшення загального відсотку десорбції до 42 % (у плазму вводили 311 мкг іонів кадмію). Тому в подальших дослі-

дженнях десорбцію проводили двома порціями елюенту по 10 мл, при нагріванні на водяній бані. Розчинами кислот (HNO₃ та HCl) іони кадмію не десорбуються. Результати дослідження твердофазної екстракції іонів кадмію із плазми представлені у таблиці 2.

Таблиця 2. Результати твердофазної екстракції іонів кадмію із плазми

m _{Cd²⁺} введ. в плазму, МКГ/МЛ	Сорбція, %	Метрологічні характеристики				Десорбція, %	Метрологічні характеристики			
		x±Δx	S _x	S ²	ε		x±Δx	S _x	S ²	ε
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
56,2	97,0	97,3±0,3	0,095	0,045	0,31	42,2	42,2±0,3	0,103	0,053	0,71
	97,3					42,4				
	97,6					41,9				
	97,3					42,4				
	97,3					42,0				
112,4	96,7	96,9±0,3	0,107	0,055	0,31	44,0	43,5±0,7	0,241	0,288	1,65
	97,1					43,7				
	97,1					42,9				
	96,6					44,0				
	96,8					43,0				
140,5	91,0	91,2±0,3	0,089	0,040	0,33	47,5	47,8±0,4	0,157	0,123	0,84
	91,2					48,0				
	91,4					48,0				
	91,4					48,2				
	91,0					47,4				
181,0	92,8	93,0±0,3	0,116	0,065	0,32	42,0	42,0±0,4	0,157	0,125	0,95
	93,0					42,4				
	93,2					41,6				
	92,7					42,2				
	93,3					41,7				
281,0	94,2	94,3±0,3	0,103	0,053	0,32	47,6	47,8±0,5	0,170	0,130	1,05
	94,2					47,6				
	94,4					48,2				
	94,6					48,2				
	94,0					47,4				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
311,0	94,5	95,0±1,0	0,353	0,625	1,01	42,0	42,0±0,4	0,157	0,125	0,95
	96,0					42,4				
	95,5					41,6				
	95,0					42,3				
	94,0					41,7				
411,0	96,0	96,0±0,4	0,152	0,118	0,42	45,0	45,7±0,7	0,242	0,290	1,53
	96,1					46,4				
	95,9					45,7				
	95,6					46,4				
	96,3					45,0				
421,0	95,8	96,1±0,3	0,112	0,065	0,31	45,4	45,4±0,1	0,031	0,005	0,22
	96,3					45,4				
	96,1					45,3				
	96,3					45,5				
	95,8					45,4				
562,0	96,5	96,8±0,4	0,139	0,098	0,41	45,8	45,4±0,7	0,233	0,270	1,54
	97,1					44,8				
	97,0					45,6				
	96,4					46,0				
	96,9					44,8				

Для десорбції іонів плумбуму цеоліт заливали 10 мл 0,1 М NH₄Cl (рН 4) та збовтували 10 хв. Десорбувалося 38 % іонів металу (у плазмі вносили 575 мкг іонів плумбуму). Наступні 10 мл елюенту збільшили загальну десорбцію до 57,5 %. Отже, загальний об'єм елюенту ста-

новить 20 мл. Десорбцію проводили двічі, порціями елюента по 10 мл. При аналізі зразків плазми через 1 добу одержано такі ж результати. Відсоток десорбції зменшується, при збільшенні кількості введених іонів плумбуму (табл. 3).

Таблиця 3. Результати десорбції іонів плумбуму із клиноптилоліту

m _{Pb} ²⁺ введ. в плазму, мкг/мл	Десорбція, %	Метрологічні характеристики			
		x±Δx	S _x	S ²	ε
1	2	3	4	5	6
51,8	100	100±0,8	0,291	0,420	0,80
	101				
	99,2				
	99,8				
	100				
103,6	97,0	97,2±0,9	0,309	0,478	0,93
	96,5				
	98,0				
	97,9				
	96,7				
259,0	86,4	85,4±1,0	0,349	0,603	1,17
	84,4				
	85,4				
	85,9				
	85,0				

1	2	3	4	5	6
518,0	59,8	59,8±0,4	0,143	0,100	0,67
	59,6				
	60,0				
	60,2				
	59,4				
575,0	57,5	57,5±0,6	0,201	0,205	1,04
	58,0				
	57,0				
	57,9				
	57,1				
777,0	54,3	54,5±0,7	0,251	0,308	1,28
	53,9				
	55,2				
	55,0				
	54,2				
1036,0	48,3	47,8±0,6	0,201	0,205	1,26
	47,8				
	47,3				
	48,2				
	47,4				

Висновки. 1. Використання модифіковано-го клиноптилоліту дозволяє вилучати важкі метали, зв'язані із білками плазми крові без проведення мінералізації біологічних рідин. Сорбція іонів кадмію і плумбуму із плазми даним сорбентом становить 94–95 %.

2. Вивчено процеси десорбції іонів кадмію та плумбуму із цеоліту, через який було пропуше-

но плазму. Для десорбції іонів кадмію доцільно застосовувати 0,1 М калію хлорид (рН 6,5), а для іонів плумбуму – 0,1 М амонію хлорид (рН 4).

3. Встановлено, що збільшення концентрації іонів плумбуму в плазмі призводить до зменшення їх десорбції із сорбенту.

4. Зміна концентрації іонів кадмію у плазмі не впливає на відсоток десорбції і становить 45 %.

Література

1. Буцяк Г. А. Вплив солей свинцю та цинку на біохімічні показники крові щурів / Г. А. Буцяк, І. М. Курляк, В. І. Буцяк // Зб. матеріалів міжнародної конф. «Сучасні проблеми біохімії, екології та хімії». – Запоріжжя, 2007. – Ч. 2. – С. 522–524.
2. Мельничук Д. О. Токсикологічний вплив солей свинцю та кадмію на біохімічні показники у лабораторних тварин / Д. О. Мельничук, І. М. Трахтенберг // Науковий вісник НАУ. – 2002. – Вип. 55. – С. 117–120.
3. Кадмій в організмі людини і тварин. І. Надходження до клітин і акумуляція / Г. Л. Антоняк, Л. П. Білецька, Н. О. Бабич [та ін.] // Біологічні Студії. – 2010. – Т. 4, № 2. – С. 127–140.
4. Хопта Н. Вплив хлориду кадмію на елементний склад печінки та кісток тварин / Н. Хопта, Х. Данилюк, Л. Нечитайло // XV Міжнародний конгрес студентів та молодих вчених: всеукр. наук.-практ. конф., 27-29 квітн. 2011р.: матеріали конф.– Тернопіль: ТДМУ, 2011. – С. 283.
5. Строение и диффузная подвижность внекарасной

- подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита / Н. К. Мороз, Ю. В. Сереткин, И. С. Афанасьев [и др.] // Журнал структурной химии. – 2002. –Т. 43, № 4. – С. 642–648.
6. Faghihian H., Kabiri-Tadi M. Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite / H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi // J Hazard Mater. – 2010. – Vol. 178, № 1-3. – P. 66–73.
7. Адсорбція Tb(III) на кислотно модифікованому Закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, О. Вивюрська, Г. Гришук [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія хімія. – 2010. – Вип. 51. – С. 151–160.
8. Ahmed I. A. Ageing and structural effects on the sorption characteristics of Cd²⁺ by clinoptilolite and Y-type zeolite studied using isotope exchange technique / I. A. Ahmed, S. D. Young, N. M. Crout / I. A. Ahmed, S. D. Young, N. M. Crout // J. Hazard Mater. –2010. – Vol. 184, № 1–3. – P. 574–584.

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ И ПЛЮМБУМА ИЗ ПЛАЗМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Н-КЛИНОПТИЛОЛИТА

М. Б. Калытовская, И. И. Галькевич

Львовский национальный медицинский университет имени Данила Галицкого

Резюме: изучено условия твердофазной экстракции ионов кадмия и плюмбума из плазмы с использованием Н-клиноптилолита. Определены оптимальные условия их концентрирования и десорбции модифицированным цеолитом.

Ключевые слова: кадмий, плюмбум, плазма, клиноптилолит, твердофазная экстракция.

RESEARCH OF SOLID-PHASE EXTRACTION ON CADMIUM AND LEAD IONS BY H-CLINOPTILOLITE IN PLASMA

М. В. Kalytovska, I. Y. Halkevych

Lviv National Medical University by Danylo Halytskyi

Summary: conditions of H-clinoptilolite solid-phase extraction of cadmium and lead ions from plasma were researched. The optimal conditions of their concentration and desorption on modified zeolite were determined.

Key words: cadmium, lead, plasma, clinoptilolite, solid-phase extraction.