

О.М. Щербина , канд. фарм. наук, доцент
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ІДЕНТИФІКАЦІЯ І ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ В РОСЛИННІЙ СИРОВИНІ

Розглянуто шляхи надходження до довкілля та шкідлива дія на здоров'я людини сполук купруму (міді) і продуктів їх розкладу. Серед хімічних речовин, що забруднюють різні об'єкти навколишнього середовища, значну групу токсикантів становлять метали та їх сполуки. Метали відіграють важливу роль у фізіологічних процесах живих організмів. Однак потрапляння в організм великих кількостей металів призводить до отруєнь. Предметом досліджень став Купрум і його сполуки. В незначних кількостях він міститься в клітинах майже всіх органів людини. Вміст Купруму поповнюється завдяки харчовим продуктам, особливо крупам, гороху, грибам, м'ясу та ін. Широке застосування міді в промисловості, сільському господарстві, побуті потребує детальних досліджень його наявності в різних об'єктах. Запропоновано методику виділення, очистки, виявлення і кількісного визначення сполук купруму в біологічних об'єктах (насіння бобових рослин). Ідентифікацію проводили якісними реакціями, а кількісне визначення – фотоелектроколориметричним методом на основі реакції з дитизоном. Розробленим методом можна визначити від 2 до 10 мг Купруму в 100 г досліджуваного об'єкта. Межа виявлення – 0,5 мг.

Ключові слова : якісний і кількісний аналіз, сполуки купруму, фотоелектроколориметрія, харчові продукти.

O. Scherbyna

IDENTIFICATION AND DETERMINATION OF CUPRUM IN VEGETABLE RAW MATERIALS

The ways of entering the environment and harmful effects on human health of copper compounds (copper) and products of their decomposition are considered. Among the chemicals that pollute different objects of the environment, a significant group of toxicants are metals and their compounds. Metals play an important role in the physiological processes of living organisms. However, the ingestion of large quantities of metals into the body leads to poisoning. The subject of research was copper and its compounds. In insignificant quantities it is contained in the cells of almost all human organs. The content of copper is replenished at the expense of food products, especially cereals, peas, mushrooms, meat, and others. Widespread use of copper in industry, agriculture, everyday life requires detailed research in various objects. The method of separation, purification, detection and quantitative determination of copper compounds in biological objects (seeds of leguminous plants) is proposed. The identification was carried out by qualitative reactions, and the quantitative determination - by the photoelectrocolorimetric method on the basis of the reaction with dithionite. The developed method can be determined from 2 to 10 mg of Cuprum in 100 g of the object under study. Detection limit is 0.5 mg.

Key words: qualitative and quantitative analysis, compounds of copper, photoelectrocolorimetry, food products.

Постановка проблеми. В хіміко-токсикологічному аналізі виділяється група сполук, які називаються «металеві отрути». До них відносяться сполуки барію, плумбуму, купруму, марганцю, гідраргірису, хрому, цинку, бісмуту, кадмію, деяких інших металів і неметалів (арсену і сібію). Елементи важких металів, до яких належить Купрум, характеризуються високою біологічною активністю, тому проблема профілактики впливу сполук купруму на здоров'я людини потребує знань про їх токсичність, допустимий вміст в харчових продуктах, довкіллі і організмі людини.

Впровадження в народне господарство новітніх технологій з використанням важких металів забезпечує перспективи зростання темпів і масштабів виробництва. Втім, це має і негативні наслідки. Висока токсичність сполук таких металів, їхня здатність нагромаджуватися в організмі людини, шкідливий вплив на екологічний стан довкілля, робить ці забруднювачі небезпечними для людини. Практично всі метали здатні окиснюватись і, навіть, горіти [1]. Токсичні продукти їх горіння розсіюються у довкіллі, створюючи небезпеку здоров'ю та життю людини.

Метали відіграють важливу роль у фізіологічних процесах живих організмів. Однак потрапляння в організм великих кількостей металів призводить до отруєнь, оскільки вони зв'язуються з деякими фізіологічно активними речовинами організму, порушують нормальне протікання фізіологічних процесів, спричиняють отруєння, яке в ряді випадків закінчується летально. Причину отруєнь сполуками металів довгий час пояснювали утворенням в організмі альбумінатів. В останні десятиліття встановлено, що в організмі з металами зв'язуються не тільки білкові речовини, але й продукти їх гідролізу (пептиди, амінокислоти). Тому для ізолювання металів із біологічного матеріалу застосовують методи засновані на руйнуванні білкових речовин [2].

Предметом наших досліджень став Купрум (мідь). Цей елемент в незначних кількостях міститься в клітинах майже всіх органів людини, проте переважно концентрується в печінці і головному мозку. Загальна потреба дорослої людини в цьому біоелементі становить 2 мг на добу. Вміст Купруму поповнюється завдяки харчовим продуктам, особливо крупам, гороху, хлібу, грибам, журавлині, м'ясу тощо. При надлишку Купруму в організмі, одержаному за один прийом, спостерігається токсикоз (хвороба Вільямса), переродження клітин печінки, виникнення церозів та панкреатитів [3,4].

В промисловості застосовуються сполуки купруму: CuO , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахіт) – для одержання фарб і в виробництві ситцевих тканин. Купрум сульфат застосовується в гальванопластиці, для просочування деревини, у виробництві чорнила. Ряд сполук купруму застосовується в сільському господарстві в якості інсектицидів (CuO , CuCl_2 , $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , $\text{Cu}_2(\text{OCl})_2$, сполуки міді і миш'яку (зеленка Шееле ($\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$), паризька зеленка $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$). В медицині застосовується $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ (купрум цитрат) [5].

Отруєння міддю в більшості випадків є комбінованими (мідь зі свинцем, мідь з цинком тощо). Об'єктами хіміко-токсикологічного дослідження можуть бути різні харчові продукти, в які мідь потрапляє при приготуванні їжі в погано лудженому посуді, приготуванні варення в мідному посуді. Нормальний вміст Купруму в організмі людини становить 0,56-1,12 мг в печінці, 0,25-0,40 мг в нирках, 0,31-0,34 мг в головному мозку [5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. З літературних джерел відомо, що для виявлення сполук купруму застосовуються реакції утворення осадів, мікрокристалоскопічні і кольорові реакції [6,7]. Описані реакції з плюмбум діетилдітіокарбаматом (попередня проба на нормальний вміст купруму в органах людини), реакція з цинк сульфатом і амоній тетрароданомеркуріатом (рожево-ліловий осад), реакція з кадмій хлоридом і калій гексаціанофератом (II) (ліловий осад), з піридин-роданідним реактивом (смарагдово-зелений колір хлороформного шару [6,8].

Для кількісного визначення Купруму в його сполуках використовувався об'ємний метод (комплексометричне визначення в виді комплексу діетилдітіокарбамату купруму (індикатор мурексид) [5].

Враховуючи постійно зростаючі масштаби виробництва і застосування важких металів, високу їх токсичність, здатність до нагромадження в організмі людини, шкідливий вплив, навіть в порівняно низьких концентраціях або дозах, необхідне детальне дослідження цих хімічних забруднювачів в різних об'єктах.

Мета дослідження. Вибір умов виділення і очистки та розробка методик виявлення і кількісного визначення Купруму в його сполуках, зокрема, в купрум сульфаті. Повести аналіз в харчових продуктах (насіння бобових рослин), використовуючи для ідентифікації якісні реакції, а для кількісного визначення – метод фотоелектроколориметрії.

Виклад основного матеріалу. Основним джерелом забруднення продуктів харчування рослинного походження є залишки хімічних засобів захисту рослин. Продукти харчування, в свою чергу, є основним джерелом забруднення організму людини. Для ізолювання «металевих отрут» з біологічних об'єктів використовують методи мінералізації з метою руйнування комплексів металів з білками, амінокислотами, після чого «металеві отрути» переходять у розчин в йонному вигляді, де їх досліджують [5].

Мінералізація. 100 г насіння гороху, яке містить купрум сульфат, подрібнюють і вносять в колбу Кьельдаля ємністю 500-800 мл, заливають сумішшю рівних об'ємів (по 20 мл) дистильованої води, концентрованої сульфатної і нітратної кислот. Над колбою закріплюють краплинну лійку з розведеною (1:1) нітратною кислотою. На слабкому вогні проводять деструкцію насіння гороху. Потім нагрівання посилюють і періодично додають розчин нітратної кислоти з краплинної лійки. Мінералізація вважається повною тоді, коли при нагріванні (без додавання нітратної кислоти) під час виділення над рідиною білої пари сульфатної кислоти, мінералізація перестане темніти. Мінералізація нейтралізується амоній гідроксидом до рН 3 і об'єм доводять водою до 50 см³.

Дослідження мінералізату. Якщо в мінералізаті є осад, то його відділяють центрифугуванням. За наявності йонів купруму (II) мінералізація має голубе забарвлення. Для ізолювання з мінералізату йонів купруму до 10 мл мінералізату додають діетилдитіокарбамат плюмбуму і екстрагують хлороформом. Утворений при цьому комплекс купруму розкладають плюмбум (II) хлоридом і йони купруму переходять у водну фазу (правило «рядів» Таннанаєва Н.А.). Водну фазу ділять на 2 частини. В одній частині проводять якісні реакції, в другій – кількісне визначення.

Якісні реакції. У водній фазі проводять якісні реакції виявлення купруму як описано у [7,8,9], з амоній тетрароданомеркуріатом, з калій гексаціанофератом (II), з піридинроданідним реактивом.

Крім описаних в літературі якісних реакцій ми провели реакції в одержаному мінералізаті з такими реактивами:

- з сірководнем (чорний осад, розчинний в розведеній нітратній кислоті і нерозчинний в хлоридній кислоті);
- з натрій тіосульфатом при нагріванні (чорний осад);
- з натрій гідрогенфосфатом (блідо-голубий осад);
- з калій бромідом в присутності сульфатної кислоти (карміново-червоне забарвлення). Реакція дуже чутлива;
- з гідроксидами лужних металів (голубий осад, який при нагріванні розкладається з виділенням чорного осаду купрум (II) оксиду).

Кількісне визначення. При виявленні «металевих отрут» на більшість з них необхідно проводити кількісне визначення, що обумовлено природним вмістом багатьох елементів в організмі чи накопиченням в процесі життєдіяльності. Досить чутливим і доступним методом кількісного визначення є фотоелектроколориметричний. Він дає змогу проаналізувати рівень природних кількостей «металевих отрут». За одержаними результатами роблять висновок про природний вміст металів чи їх кількість, введену ззовні. В одержаному мінералізаті провести кількісне визначення йонів купруму фотоелектроколориметричним методом не вдалося через низьку інтенсивність забарвленого розчину.

Опрацьована нами методика кількісного визначення йонів купруму, виділеного з біологічних об'єктів (насіння гороху) фотоелектроколориметричним методом, базується на основі реакції з дитизоном. Дитизон (дифенілтіокарбазон) у воді практично не розчинний, але легко розчиняється в органічних розчинниках. Він містить домішки (продукти окиснення дитизону), тому його необхідно перед використанням очистити, як описано в літературі [6]. Виготовлений розчин дитизону в хлороформі має зелене забарвлення.

Методика. При виборі умов фотоелектроколориметричного визначення йонів купруму виникла необхідність вибору кількості реактивів, світлофільтра, робочої довжини кювети, кінцевого об'єму розчину і перевірка стійкості забарвлення в часі.

Для вивчення впливу кількості реактивів до 10 мл мінералізату додавали різні кількості 0,01%-ного **свіжовиготовленого** розчину дитизону. Одержані реагуючі суміші кожен раз екстрагували хлороформом і доводили до певних об'ємів. Оптичну густину забарвлених розчинів вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-М при різних світлофільтрах і в кюветах з різною товщиною поглинаючого шару. Розчином порівняння в цьому випадку і при всіх подальших вимірюваннях слугувала суміш розчину дитизону і хлороформу.

При виборі світлофільтра одержані дані показали, що найбільше значення оптичної густини є при використанні зеленого світлофільтра.

Як відомо, підвищити оптичну густину розчинів можна шляхом збільшення робочої довжини кювети або зменшення кінцевого об'єму забарвленого розчину. Керуючись теоретичними положеннями, що оптична густина забарвлених розчинів при колориметруванні повинна бути у межах 0,3-0,7, ми вибрали кювету з товщиною шару рідини 10 мм, а кінцевий об'єм 20 см³.

Для вивчення стійкості забарвлення в часі інтенсивність одержаних забарвлених розчинів вимірювали через різний час стояння цих розчинів. Ці досліди показали, що забарвлення стійке і протягом 40 хв практично не змінюється.

Проведені досліди дали змогу (після остаточного вибору умов одержання інтенсивного і стійкого забарвлення) запропонувати методіку фотоелектро-колориметричного визначення йонів купруму, виділеного із біологічних об'єктів. Для цього до 10 мл мінералізату, доведеного до рН 3, додають 5 крапель 0,01% **свіжовиготовленого** розчину дитизону і хлороформ. Якщо йони купруму наявні у розчині, то зелене забарвлення дитизону переходить у фіолетове, внаслідок утворення дитизонату купруму (в лужному середовищі утворюється інша форма дитизонату купруму – червоно-бурого кольору). Екстракцію хлороформом проводять 3 рази. Хлороформний шар доводять до об'єму 20 см³ і вимірюють оптичну густину з допомогою фотоелектроколориметра ФЕК-М в кюветі з товщиною поглинаючого шару 10 мм, світлофільтр зелений.

Для побудови калібрувального графіка в ділильні лійки вносять певні кількості розчину купрум (II) сульфату, додають розчин сульфатної кислоти до рН 3 та 5 крапель 0,01 % розчину дитизону в хлороформі і проводять дослідження як описано вище. За калібрувальним графіком розраховують вміст препарату, виділеного з біологічного об'єкта. При цьому встановлено, що фотоелектроколориметричним методом можна визначити від 2 до 10 мг Купруму в досліджуваній пробі. Межа виявлення – 0,5 мг.

Ми також встановили, що домішки, які можуть виділятися із насіння бобових рослин (разом з йонами купруму) не впливають на результати фотоелектроколориметричного визначення за запропонованою нами методикою. Відносно висока чутливість, а в певних випадках і специфічність фотоколориметричного методу, дає змогу визначати малі кількості йонів купруму, що дуже важливо в судово-хімічному та хіміко-токсикологічному аналізі.

Висновки. Опрацьовано методіку виділення, очистки, виявлення і кількісного визначення Купруму в його сполуках в об'єктах біологічного походження. Ідентифікацію проводять якісними реакціями, а кількісне визначення – фотоелектроколориметричним методом на основі реакції з дитизоном. Запропонованим методом можна визначити від 2 до 10 мг Купруму в 100 г досліджуваного об'єкта. Межа виявлення – 0,5 мг. Методіка може бути використана для проведення діагностики отруєнь сполуками купруму.

Список літератури

1. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справочник – М.: Химия, 1990.—Ч.1. – 496 с.; 1990. – Ч.2. –388 с.
2. Крылова А.Н. Исследование биологического материала на «металлические яды» дробным методом. – М. : Медицина, 1975.– 100 с.
3. Мороз А.С., Луцевич Д.Д., Яворська Л.П. Медична хімія. – Вінниця: НОВА КНИГА, 2006.– 776 с.
4. Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.П. Тяжелые металлы во внешней среде. – Минск : Наука и техника, 1994.– 288 с.
5. Швайкова М.Д. Токсикологическая химия. – М.: Медицина, 1975.– 376 с.
6. Крамаренко В.Ф. Химико-токсикологический анализ. Практикум.– Київ : Вища школа. Головное изд-во, 1982.– 272 с.
7. Гадаскина И.Д., Гадаскина Н.Д., Филов В.А. Определение промышленных неорганических ядов в организме. – Л. : Медицина, 1975.– 288 с.
8. Болотов В.В., Стадніченко В.І., Бондар В.С. Посібник до практичних занять з токсикологічної хімії. – Харків : Основа, 1997.– 169 с.

References:

1. Baratov A.N., Korolchenko A.Ya. Fire and explosion hazard of substances and materials and their extinguishing agents: Handbook – M.: Chemistry, 1990. –P.1. – 496 p. 1990. – Part 2. – 388 p.
2. Krylova A.N. Study of biological material on "metallic poisons" by fractional method .- M.: Medicine, 1975. – 100 p.
3. Moroz A.S, Lutsevich D.D., Yavorska L.P. Medicinal chemistry .- Vinnitsa: NOVA BOOK, 2006. – 776 p.
4. Trakhtenberg I.M., Kolesnikov V.S., Lukovenko V.P. Heavy metals in the external environment. – Minsk: Science and Technology, 1994. – 288 p.
5. Shvaykova M.D. Toxicological chemistry. – Moscow: Medicine, 1975. – 376 p.
6. Kramarenko V.F. Chemical-toxicological analysis. Workshop. – Київ: Вища школа. Head Publishing House, 1982. – 272 p.
7. Gadaskina I.D., Gadaskina ND, Filov V.A. Definition of industrial inorganic poisons in the body. – L.: Medicine, 1975. – 288 p.
8. Bolotov V.V., Stadnichenko V.I., Bondar V.S. Posobnik to practical to occupy toxicological hymns. – Khar'kov: Osnova, 1997. – 169 p.

