

Oznaczanie wybranych metali toksycznych

Spektrofotometryczne oznaczanie jonów baru

Metale obecne w ekosystemie uwalniane są głównie na skutek naturalnych procesów wietrzenia skał rudonośnych i działalności człowieka. W toksykologii środowiska wymienia się między innymi takie pojęcia jak: metale ciężkie i metaloidy. Do grupy **metaloidów** zalicza się te pierwiastki, które mają właściwości fizyczne metali i właściwości chemiczne charakterystyczne dla niemetalu (Sb, As, Se, Te). Natomiast za **metale ciężkie**, uznaje się te, których ciężar atomowy jest większy niż sodu (22,99) i dlatego do tej grupy zalicza się często również metaloidy. Z punktu widzenia biochemicznego można podzielić metale ciężkie na dwie zasadnicze grupy: metale niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych, np. żelazo, miedź, chrom(III), cynk, oraz trucizny zagrażające życiu: bar, ołów, kadm, rtęć, tal i chrom(VI). Pojęcie trucizny i pierwiastka życia jest jednak względne, zależy bowiem od stężenia metalu w środowisku. Większość metali śladowych jest chemicznie bardzo aktywna i przy niskich stężeniach, jako biopierwiastki wykazują pozytywne działanie.

Toksyczne działanie metali ciężkich

Podstawowymi działaniami szkodliwymi wywoływanymi przez metale są zmiany w syntezie białek i zaburzenia wytwarzania ATP. Wynikiem zatruc ostrych i przewlekłych są uszkodzenia układów: pokarmowego, oddechowego, nerwowego, krążenia i krwiotwórczego, a także nerek. Większość metali i metaloidów reaguje z aktywnymi grupami różnych ligandów biologicznych, a interakcje te zależą od ilości i stopnia powinowactwa metalu do liganda. Niektóre pierwiastki wykazują także działanie rakotwórcze i zdarza się, że są to odległe skutki działania. Efekt toksyczny wywołany przez metal zależy od dawki, drogi wchłaniania, szybkości wydalania, a także od sposobu odżywiania człowieka. We wchłanianiu i rozmieszczeniu metali ważną rolę odgrywa także stopień rozdrobnienia cząstek w powietrzu oraz ich stopień utlenienia.

BAR

Bar jest najbardziej toksycznym pierwiastkiem ziem alkalicznych. Działanie szkodliwe jego związków zależy od rozpuszczalności w wodzie. Doustna dawka śmiertelna dla człowieka wynosi 0,8 – 0,9 g $BaCl_2$, 1 – 2 g $BaCO_3$ i 2 – 4 g dla pozostałych związków rozpuszczalnych. Bar działa trująco głównie po dostaniu się do ustroju przez przewód pokarmowy; niezmiernie rzadko spotyka się zatrucia przez drogi oddechowe, zanotowano jednak przypadki pylicy barytowej u robotników zatrudnionych przy mieleniu barytów. Związki baru (węglan lub fluorokrzemian) są zawarte w trutce na szczury, która jest najczęstszym źródłem zatruc barem. W przemyśle stosuje się organiczne związki baru jako stabilizatory do wyrobu tworzyw sztucznych; siarczan(VI) baru, jako związek bardzo słabo rozpuszczalny i dzięki temu nietoksyczny, stosuje się w rentgenodiagnostyce

przewodu pokarmowego jako środek cieniujący oraz jako wypełniacz w kosmetykach (różach, cieniach do powiek).

Jako minerał baryt (BaSO_4), bar wchodzi w skład barytobetonu, jednej z odmian betonu ciężkiego o gęstości $\geq 2,7 \text{ g/cm}^3$ stosowanego do budowy ścian ochronnych przed promieniowaniem jonizującym.

Objawami zatrucia barem są ślinotok, wielokrotne wymioty, bóle brzucha, biegunka, zaburzenia równowagi. Zostaje zwolniona akcja serca, podwyższone ciśnienie tętnicze, postępuje niedowład kończyn. Bezpośrednią przyczyną śmierci w zatruciach barem jest porażenie mięśni oddechowych.

Bar wprowadzany do ustroju w niewielkich dawkach, dzięki metabolizmowi zbliżonemu do wapnia, zostaje wbudowany w tkankę kostną.

CHROM

Chrom należy do tych metali które są niezbędne dla życia ludzi i zwierząt, ale jego nadmiar jest niezwykle szkodliwy. Toksyczność chromu zależy od stopnia utlenienia jego jonów. Jony chromu(VI) są bardziej toksyczne niż jony chromu(III).

Chrom trójwartościowy jest niezbędny do zachowania prawidłowego metabolizmu glukozy u ludzi i zwierząt – wchodzi w skład „czynnika tolerancji glukozy” (GTF, glucose tolerance factor).

Metal ten odgrywa ważną rolę w metabolizmie niektórych białek i lipidów (cholesterol), wchodzi w skład enzymów, np. trypsyny, i pobudza ich aktywność. Chrom występuje także w niektórych kwasach rybonukleinowych, przyspiesza krzepnięcie krwi. Niedobory Cr(III) prowadzą do osłabienia aktywności insuliny, ogólnego osłabienia i zmian w układzie krążenia. Przyjmuje się, że dzienne zapotrzebowanie dorosłego człowieka na chrom(III) wynosi 60 - 290 μg .

Chrom(III) słabo wchłania się z przewodu pokarmowego (ok. 1%), co jest związane z małą przepuszczalnością błon biologicznych. Chrom(VI) wprowadzany doustnie jest redukowany przez sok żołądkowy do jonów Cr(III), następnie wiązany z makrocząsteczkami i gromadzony w wątrobie i nerkach.

Wiązanie chromu z elementami krwi i jego transport zależy od wartościowości. Chrom(VI) łatwo przenika przez błony krwinek czerwonych i po zredukowaniu do Cr(III) łączy się z hemoglobina. Rozpuszczalne w wodzie chromiany mogą być transportowane z krwinkami bez wcześniejszej redukcji. Związki Cr(VI) i Cr(III) łatwo przenikają przez skórę.

Związki chromu(VI) powodują uszkodzenia układu oddechowego (perforacja przegrody nosowej, dychawica oskrzelowa, marskość płuc), przewodu pokarmowego (owrzodzenie żołądka, uszkodzenie wątroby i nerek, wrzodziejące zapalenie jelit) oraz zmiany skórne (wrzody, tzw. „dziury chromowe”, rumień).

Najgroźniejsze jest jednak działanie rakotwórcze, mutagenne, embriotoksyczne i teratogenne związków chromu(VI). Działanie toksyczne i genetyczne jest ściśle związane z utleniającymi właściwościami jonów Cr(VI).

Podstawowymi użytkownikami chromu są: przemysł metalurgiczny (stale o dużej twardości i odporności na korozję), chemiczny i garbarski. Chrom jest wszędzie tam, gdzie używa się farb i barwników chromowych, gazów spawalniczych, płynów antykorozyjnych, cementu, smarów i olejów przemysłowych. Związki chromu(VI) również w życiu codziennym są częstym źródłem uczuleń osób mających kontakt z chromowaną skórą, zapalkami, popiołami, klejami, farbami, środkami wybielającymi i piorącymi.

Wykonanie oznaczenia

Oznaczanie jonów baru polega na przeprowadzeniu ich w trudno rozpuszczalny chromian(VI) baru, rozpuszczeniu wytrąconego osadu i spektrofotometrycznym oznaczeniu jonów chromu(VI) za pomocą difenylokarbazydu. Metoda ta pozwala równocześnie na ilościowe oznaczenie jonów chromu.

Jony baru reagują z jonami dichromianowymi(VI) według równania:



BaCrO₄ rozpuszcza się w mocnych kwasach, natomiast nie rozpuszcza się w kwasie octowym.

Dodany w trakcie oznaczania CH₃COONH₄ wiąże powstający w reakcji (1) HCl według równania:



I. Strącanie chromianu(VI) baru

1. Otrzymaną w kolbce miarowej o poj. 100 cm³ próbkę zawierającą jony baru rozcieńczyć do kreski wodą destylowaną. Odpipetować dwie próbki po 25,0 cm³ do zlewki o poj. 250 cm³.
2. Do każdej próbki dodać cylindrem miarowym 4 cm³ 30% roztworu octanu amonu i kroplę stęż. CH₃COOH. Próbki zagotować. Do gorącego roztworu dodawać po kropli 10% roztwór K₂Cr₂O₇ w ilości 5 cm³.
3. Wytrącony osad pozostawić na 1 godz. do całkowitego ostygnięcia i zdekantować przez twardy sączek tak, aby możliwie cały osad pozostał na dnie zlewki.
4. Osad przemywać przez dekantację 6% CH₃COONH₄ w ilości 40 cm³. Sączek z osadem rozłożyć na ściankach zlewki z osadem i spłukać osad niewielką ilością wody z tryskawki.
5. Pod wyciągiem dodać cylindrem 5 cm³ HNO₃ (1:1) i ogrzewać do rozpuszczenia osadu. Ostudzić i przenieść ilościowo do kolb miarowych o poj. 500 cm³ uzupełniając wodą destylowaną do kreski. Tak przygotowane próbki stanowią **roztwór A1 i A2**.

II. Spektrofotometryczne oznaczenie jonów chromu(VI) za pomocą difenylokarbazydu

Roztwór wzorcowy jonów Cr(VI) o stężeniu $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

Roztwór roboczy jonów Cr(VI) o stężeniu $1,0 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ sporządzić przez rozcieńczenie 10 cm³ roztworu wzorcowego do objętości 200 cm³.

Roztwór **difenylokarbazydu** o stężeniu 0,2% przygotowano przez rozpuszczenie 0,1 g związku w 50,0 cm³ acetonu z dodatkiem 0,5 cm³ HNO₃ (1+9).

Roztwór HNO₃ o stężeniu 1 mol/dm³.

Wyznaczanie krzywej wzorcowej

1. Do kolejnych kolbek miarowych o pojemności 50 cm³ odmierzyć pipetą 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 cm³ roztworu roboczego (roztwór nie może zawierać więcej niż 40 µg jonów chromu).
2. Do każdego roztworu dodać cylindrem 5 cm³ 1M HNO₃, a następnie pipetą 1,0 cm³ difenylokarbazydu. Rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski.
3. Pomiary absorbancji wykonać przy długości fali $\lambda = 546$ nm względem wody jako odnośnika i grubości warstwy $l = 1$ cm.
4. Wykreślić zależność $A = f(c)$.

Oznaczenie chromu(VI) w badanych próbkach

1. Pobrać pipetą 10 cm³ **roztworu A1** do kolbki o poj. 100 cm³ i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Tak sporządzony roztwór stanowi **roztwór B1**.
2. Do dwóch kolbek miarowych o poj. 50 cm³ odpipetować po 1 cm³ **roztworu B1**, dodać cylindrem 5 cm³ 1M HNO₃, a następnie pipetą 1,0 cm³ difenylokarbazydu. Rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski.
3. Wykonać pomiary absorbancji przy długości fali $\lambda = 546$ nm względem wody jako odnośnika i grubości warstwy $l = 1$ cm.
4. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać zawartości jonów Cr(VI) w badanych roztworach i przeliczyć na zawartość jonów Ba²⁺ w otrzymanej analizie.

Analogicznie postąpić z roztworem A2.