

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

УДК 543.42.062: 546.267

В.Б. Дорогова, Л.А. Дедкова

К ВОПРОСУ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИАНИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРАМИНА И ПИРИДИН – БАРБИТУРОВОГО РЕАКТИВА

Ангарский филиал ФГБУ «ВСНЦ ЭЧ» СО РАМН – НИИ медицины труда и экологии человека (Ангарск)

Проведено физико-химическое исследование влияния различных концентраций барбитуровой кислоты, используемой в фотометрических методиках по количественному определению цианидов. Материалом для исследований явились известные методы по определению цианидов в воздухе рабочей зоны, в атмосферном воздухе, и в питьевой воде. В данных методиках фотометрическое определение цианидов основывается на реакции Кенига. Этой же реакцией определяют количественно и роданиды.

Анализ методик показал, что исследователи для проведения реакции по количественному определению цианидов в различных средах применяют 6 % и 3 % растворы барбитуровой кислоты. Экспериментально установлено, что при использовании в реакции 3 % раствора барбитуровой кислоты окраска раствора цианида калия достигает максимального значения через 5 минут от начала эксперимента и устойчива в течение 40 минут. При использовании в реакции 6 % раствора барбитуровой кислоты окраска раствора цианида калия еще более не устойчива.

В результате экспериментов, которые проводились в соответствии с методическими указаниями по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, подобрана концентрация барбитуровой кислоты, обеспечивающая оптимальные условия для развития окраски и устойчивости образующегося окрашенного комплекса. Правильность полученных результатов подтверждена расчетами среднеквадратического отклонения (S) и молярного коэффициента светопоглощения (E). Определена спектроскопическая характеристика окрашенного раствора цианида калия. Установлено, что оптическую плотность окрашенного раствора цианида при его фотометрическом определении с хлорамином, пиридином и барбитуровой кислотой рекомендуется измерять на одной из трех длин волн — это 584, 586 и 588 нм.

Предложен другой состав пиридин — барбитурового реактива, в котором применяется 1 % раствор барбитуровой кислоты. Данная модификация в составе пиридин — барбитурового реактива привела к тому, что окраска конечного продукта реакции устойчива в течение двух часов, что положительно сказалось на количественном определении цианида в пробе и на экономии реактива.

Ключевые слова: фотометрия, цианиды, роданиды

ABOUT PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CYANIDES USING CHLOROAMINE AND PYRIDINE-BARBITURIC REAGENT

V.B. Dorogova, L.A. Dedkova

FSBE «ESSC HE» SB RAMS – Research Institute of Occupational Medicine and Human Ecology, Angarsk

The physical-chemical investigation on studying the influence of different concentrations of the barbituric acid used in the photometric procedures on determining the cyanides, on the development and stability of the potassium cyanide solution dyeing has been performed. The well-known methods on determining the cyanides in the air of the working zones, in the atmospheric air and in the drinking water were used as the material for studying. In these methods the photometric determination of the cyanides is based on the Kennig reaction. This reaction is also used to quantitative determining the rhodanides.

The procedure analysis has shown that the researchers used the 6 % and 3 % solutions of barbituric acid to perform the reaction for the quantitative measurement of the cyanides in different media. It was experimentally revealed that using the 3 % solution of barbituric acid for the reaction, painting the potassium cyanide solution may reach the maximal value 5 minutes after the experiment start and it was found to be stable for 40 minutes. Using the 6 % solution of barbituric acid, the potassium cyanide solution color was more found to be unstable. As a result of the experiments which were performed according to the methodical instructions on measuring the concentrations of the harmful substances in the air of the working zone, the concentration was chosen which would provide the optimal conditions for developing the color and stability of the painted complex formed. The trueness of the results obtained was confirmed by the calculations of the average quadratic declination (S) and the molar coefficient of the light absorption (E).

The spectroscopic character of potassium cyanide solution painted was assessed. It was found that the optical density of the cyanide solution painted is recommended to measure at one of three wave lengths — 584, 586 and 588 nm in its photometric determination with the use of chloramine, pyridine and barbituric acid. The other composition of the pyridine — barbituric reagent in which the 1 % barbituric acid solution is used was offered. This modification in the composition of the pyridine — barbituric reagent may provide the condition in which the colour of the final reaction product may be stable for 2 hours, which may exert the positive influence on both the quantitative measurements of cyanide in the sample and in the reagent economy.

Key words: photometry, cyanides, rhodanides

Цианиды — неорганические соединения, содержащие группу CN^- , в дальнейшем цианид — ион. Различают простые цианиды — это синильная кислота и ее соли (цианиды калия и натрия) и комплексные [4].

Простые цианиды с одной стороны — сильные яды, с другой — являются обычными продуктами обмена человека и многих видов животных. Попадая в организм, цианиды в процессе метаболизма образуют свободный цианид — ион, который и является токсическим агентом. Не случайно в печени человека и животных имеется строго специфический фермент роданеза, предназначенный для нейтрализации цианида. Суть нейтрализации заключается в его переводе в менее токсическую форму — роданиды (за счет реакции с серосодержащими соединениями), которые выводятся из организма с мочой [6, 7].

Известно, что синильная кислота и ее соли способны проникать через неповрежденную кожу, а также обладают кожно-резорбтивным действием, вызывая различные высыпания на коже, ее шелушение и сухость [4, 11].

Основными источниками загрязнения объектов окружающей и рабочей среды, а также воды водоемов цианидами являются золотоизвлекательные фабрики с ионнообменной технологией извлечения золота из вмещающих пород (месторождение Асачинское, Ачинское, Светлинское и др.), где в технологическом процессе применяют слабые растворы цианида калия и натрия; сельское хозяйство, где для протравливания семян, обеззараживания мельничных предприятий, фумигации различных сельскохозяйственных культур, для борьбы с грызунами применяют цианплав — смесь цианидов и хлоридов натрия и кальция; химическая и фармацевтическая промышленность, где синильная кислота применяется для производства цианидов, хлорциана, акрилонитрила, аминокислот; фабрики радиоприемников и микроэлектроники, где цианиды применяются при гальванических покрытиях деталей и др. [4, 11].

Синильная кислота отнесена к 1-му классу опасности (чрезвычайно опасные), поэтому контролировать содержание цианидов исключительно важно в порядке охраны труда на рабочих местах соответствующих производств и мест их применения.

Известные методики по фотометрическому определению цианидов в воздухе рабочей зоны [5], в атмосферном воздухе [8], в питьевой воде [1] основываются на реакции Кенига. Надо отметить, что этой же реакцией определяют количественно и роданиды, вещества содержащие группу SCN^- . Суть реакции заключается во взаимодействии цианид-иона с активным хлором хлорамина, ведущего к образованию хлористого циана, который взаимодействует с пиридином и барбитуровой кислотой с образованием полиметинового красителя [9].

В литературе встречаются высказывания о том, что методы фотометрического определения цианидов с применением хлорамина, пиридина и

барбитуровой кислоты характеризуются хорошей чувствительностью, но у них есть существенный недостаток, заключающийся в нестабильности окраски. Причиной вышесказанного является неправильно подобранная концентрация барбитуровой кислоты (чем больше концентрация, тем менее устойчива окраска конечного продукта реакции). Авторы данного исследования предлагают применять в реакции 0,1% раствор барбитуровой кислоты, но при этом окраска конечного продукта реакции развивается в течение трех часов, что делает анализ недопустимо длительным [12].

Целью данного исследования является подбор концентрации барбитуровой кислоты, при которой будет оптимальное условие развития окраски и устойчивости образующегося комплекса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований явились утвержденные методы по определению цианидов в воздухе рабочей зоны [5], в атмосферном воздухе [8], и в питьевой воде [1]. Экспериментальная часть проводилась в соответствии с методическими указаниями по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны [5]. Замеры оптической плотности окрашенных растворов цианида калия проводились на спектрофотометре «СФ-26». Для подтверждения правильности полученных результатов были рассчитаны среднее квадратическое отклонение (S) и молярный коэффициент светопоглощения ($E_{1\%}^1$) [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ фотометрических методов по определению цианидов показал, что в методике по определению цианидов в питьевой воде [1] в реакции применяют 6% раствор барбитуровой кислоты. Оптическую плотность окрашенного раствора цианида измеряют через 10 минут после добавления в пробу всех реактивов в диапазоне длин волн 570 — 580 нм (при использовании спектрофотометра — при длине волны 578 нм).

В методиках по определению цианидов в воздухе рабочей зоны [5] и атмосферном воздухе [8] в реакции применяют 3% раствор барбитуровой кислоты, а оптическую плотность окрашенного раствора цианида измеряют через 15 — 20 минут после добавления в пробу всех реактивов на длине волны 584 нм.

При апробации данных методик, для определения максимума поглощения окрашенного раствора цианида калия, снимали показания оптической плотности в диапазоне длин волн от 578 до 590 нм. Максимальный и одинаковый отклик был получен на длинах волн 584, 586 и 588 нм (рис. 1). Следовательно, оптическую плотность (A) окрашенного раствора цианида калия можно снимать на любой из указанных длин волн, и результат будет одинаковый.

В условиях лабораторного эксперимента показана устойчивость окраски конечного продукта реакции при использовании в анализе 3% раствора барбитуровой кислоты. Для этого в три пробирки наливали по 0,1 см³ стандартного раствора циани-

да калия с концентрацией 1,0 мкг/см³ и доводили объем до 3,0 см³ дистиллированной водой. Далее добавляли во все пробирки по 1,0 см³ 1% раствора хлорамина и 1,0 см³ пиридин — барбитурового реактива, приготовленного по методике определения цианидов в воздухе рабочей зоны [5]. Оптическую плотность замеряли на спектрофотометре на длине волны (λ), равной 584 нм. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что окраска раствора цианида калия достигает максимального значения через 5 минут от начала эксперимента и устойчива в течение 40 минут.

Учитывая данные литературы [12], проводить эксперимент по измерению устойчивости окраски раствора цианида калия, с использованием в анализе 6 % раствора барбитуровой кислоты, мы не сочли нужным, т.к. окраска конечного продукта реакции будет еще более неустойчива во времени. Исходя из наших данных, мы предлагаем использовать в реакции Кенига 1 % раствор барбитуровой кислоты. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Анализ результатов эксперимента показал, что максимум окраски раствора цианида калия регистрируется через 10 минут от начала эксперимента, и остается устойчивой в течение двух часов.

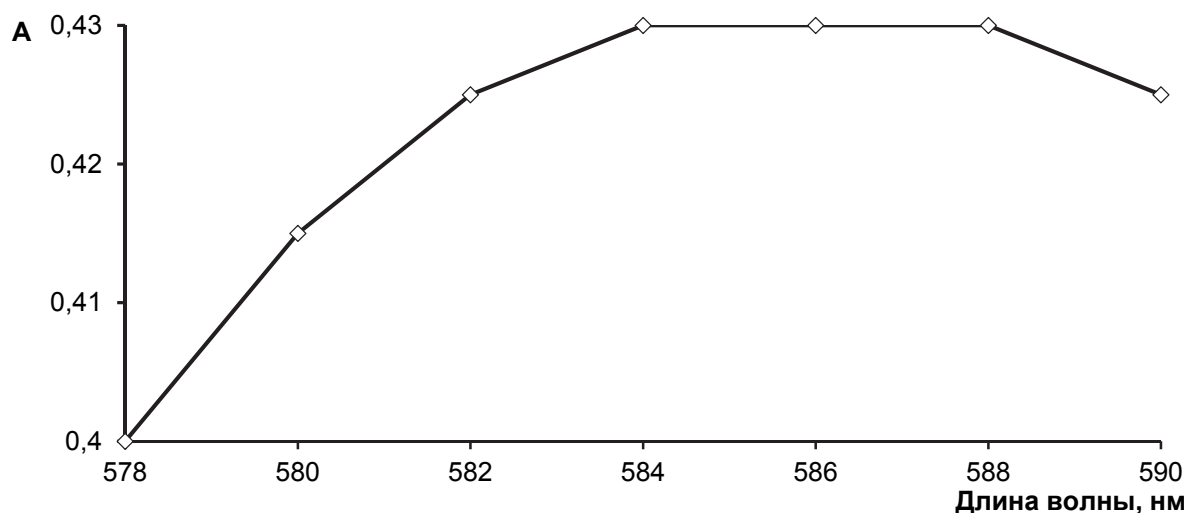


Рис. 1. Спектральная характеристика окрашенного раствора цианида калия (содержание цианид-иона 0,4 мкг в 3,0 см³ пробы).

Таблица 1
Устойчивость окраски раствора цианида калия с использованием в реакции 3% раствора барбитуровой кислоты (содержание цианид-иона 0,1 мкг/в 3,0 см³ пробы)

Время (мин)	Величина аналитического сигнала, X_i	Среднее арифметическое, $X_{ср}$	Среднее квадратическое отклонение, S	Молярный коэффициент светопоглощения, $E_{\lambda} \times 10^4$
5,0	0,080; 0,078; 0,082	0,080	0,0020	2,1
10,0	0,077; 0,074; 0,082	0,079	0,0030	2,0
20,0	0,078; 0,079; 0,080	0,079	0,0010	2,1
40,0	0,078; 0,077; 0,078	0,078	0,0007	2,0
60,0	0,051; 0,053; 0,050	0,051	0,0020	1,3

Таблица 2
Устойчивость окраски раствора цианида калия, с использованием в реакции 1 % раствора барбитуровой кислоты (содержание цианид-иона 0,1 мкг/в 3,0 см³ пробы)

Время (мин)	Величина аналитического сигнала, X_i	Среднее арифметическое, $X_{ср}$	Среднее квадратическое отклонение, S	Молярный коэффициент светопоглощения, $E_{\lambda} \times 10^4$
5,000	0,061; 0,063; 0,063	0,062	0,0010	1,6
10,00	0,080; 0,082; 0,080	0,081	0,0010	2,1
30,00	0,081; 0,079; 0,080	0,080	0,0010	2,1
60,00	0,080; 0,079; 0,079	0,079	0,0007	2,1
120,0	0,079; 0,078; 0,079	0,079	0,0007	2,1
150,0	0,057; 0,059; 0,056	0,057	0,0020	1,5

На основании проведенных исследований был предложен следующий состав пиридин — барбитурового реактива: 1 г барбитуровой кислоты растворяют в колбе на 100 см³ в небольшом количестве дистиллированной воды. Добавляют 15,0 см³ свежеперегнанного пиридина, 3,0 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки дистиллированной водой. Реактив хранят в холодильнике в темной посуде в течение недели.

С целью санитарно-гигиенического контроля цианидов в различных отраслях народного хозяйства, а также для изучения их влияния на организм человека и животных были разработаны метод спектрофотометрического определения цианидов в смывах с кожных покровов, где диапазон определяемых концентраций цианида калия при смыве с площади 25 см² составляет от 0,000013 до 0,00018 мг/см² (по CN⁻) [2] и способ определения роданидов в биологических средах (моча, сыворотка крови) [3]. В данных разработках был применен предложенный состав пиридин-барбитурового реактива. Методики обеспечивают выполнение измерений при доверительной вероятности $p = 0,95$ с суммарной погрешностью не превышающей $\pm 25\%$. Разработанные методы апробированы в токсикологическом эксперименте при установлении предельно допустимого уровня загрязнения кожных покровов цианидами ($ПДУ_{зкл.} = 6,0 \times 10^{-5}$ мг/см²) и на работниках Нижне-Куранахской золотоизвлекательной фабрики с ионообменной технологией извлечения золота из вмещающих пород, где в условиях ведения технологического процесса применяется ручная труд, что и приводит к загрязнению открытых участков тела, в первую очередь кистей рук. В смывах с ладонной поверхности кистей рук работников были найдены концентрации цианидов от $(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-5}$ до $(5,1 \pm 0,6) \times 10^{-5}$ мг/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптическую плотность окрашенного раствора цианида при его фотометрическом определении с хлорамином, пиридином и барбитуровой кислотой рекомендуется замерять на одной из трех длин волн — это 584, 586 и 588 нм.

Для проведения реакции по фотометрическому определению цианидов предложен другой состав

пиридин — барбитурового реактива, в котором применяется 1% раствор барбитуровой кислоты. Предложенная модификация в составе пиридин-барбитурового реактива привела к большей устойчивости во времени окраски конечного продукта реакции (в течение двух часов), что положительно сказалось на количественном определении цианида в пробе и к экономии реактива.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р. 51680-2000. Вода питьевая. Метод определения содержания цианида. — М., Госстандарт России, 2000
2. Дорогова В.Б., Хомутова В.А., Дедкова Л.А. Метод спектрофотометрического измерения концентрации цианида калия в смывах с кожных покровов. МУ МУК 4.1.977-00. — М., 2000. — 11 с.
3. Дедкова Л.А. Спектрофотометрический способ раздельного определения тиоцианатов и цианидов в сыворотке крови и роданидов в моче // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. — 2002. — № 2. — С. 31–32.
4. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. — Л.: Химия, 1977. — Т. 3. — С. 260–266.
5. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — М., 1986. — Вып. XXI. — С. 288–297.
6. Оксегендлер Г.И. Яды и противоядия. — Л., Наука, 1982. — С. 135–150.
7. Оксегендлер Г.И. Биологическая роль и токсические свойства цианидов // Природа. — 1989. — № 12. — С. 13–20.
8. Руководство по загрязнению атмосферы РД 52.04.186-89. — М., 1991. — С. 222–228.
9. Уильямс У.Дж. Определение анионов. — М.: Химия, 1982. — С. 77–81.
10. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство // под ред. чл.-корр. АН СССР, проф., д.хим.наук В.Б. Алесковского. — Л.: Химия, 1988. — С. 179–180.
11. Breitstadt Dr. Uber den Umgang mit Cyanid und Blausaure // Galvanotechnik. — 1989. — Vol. 80, N 4. — P. 1235–1238.
12. Sharma A., Thibert R.J. The effect of barbituric acid concentration in the spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanide by the pyridine-barbituric acid method // Microchem Acta, 1985. — Vol. 1, N 5–6. — P. 357–363.

Сведения об авторах

Дорогова Варвара Борисовна — доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Ангарского филиала ФГБУ «ВСНЦ экологии человека» СО РАМН (665827, г. Ангарск, 12а мкр., д. 3, а/я 1170; тел.: 8 (3955) 55-40-88; e-mail: imt@irmail.ru)

Дедкова Лариса Александровна — кандидат биологических наук, инженер-исследователь лаборатории физико-химических методов исследования Ангарского филиала ФГБУ «ВСНЦ экологии человека» СО РАМН