

JERZY JANKOWSKI, JANUSZ GRZYBOWSKI, MIROSŁAW SZUBIŃSKI

POLAROGRAFICZNE OZNACZANIE CHROMU W MOCZU

Z Pracowni Diagnostyki Laboratoryjnej Szpitala Powiatowego w Koźlu
Kierownik Pracowni: dr med. J. Grzybowski
Dyrektor Szpitala: dr med. M. Szubiński

Opracowano prostą polarograficzną metodę ilościowego oznaczania chromu w moczu. Metoda oparta jest na wykorzystaniu katalitycznej fali chromu trójwartościowego w środowisku alkalicznym, co pozwala również na oznaczanie chromu w obecności ołowiu. Względna precyzja metody wynosi $\pm 0,4\%$.

Działanie nieorganicznych związków chromu na ustrój w warunkach przemysłowych można określić jako działanie toksyczne, pierwotnie drażniące i uczulające. Przewlekłe wchłanianie chromu sprzyja też zwiększonej zapadalności na nowotwory złośliwe płuc (1).

Połączenia kwasu chromowego zawieszone w powietrzu w postaci pyłu lub mgły przedostają się do organizmu ludzkiego poprzez drogi oddechowe i skórę. W doświadczeniach na świnkach morskich wykazano, że po upływie 24 godzin od chwili podania chlorku chromowego i chromianu potasowego odzyskuje się w moczu odpowiednio 6% i 13% z wprowadzonych do ustroju ilości. Spostrzeżenia te podkreślają konieczność częstego określania ilości wydalonego z moczem chromu u eksponowanych na związki chromu pracowników.

Dostępne publikacje na temat ilościowego oznaczania chromu w materiale biologicznym są raczej nieliczne i dotyczą najczęściej metod skomplikowanych i pracochłonnych (2, 8, 4).

Poszukując prostej, łatwej i powtarzalnej metody umożliwiającej oznaczanie chromu w materiale biologicznym zwróciliśmy uwagę na metody polarograficzne, coraz szerzej stosowane obecnie w nieorganicznej analizie ilościowej.

Do oznaczania niewielkich ilości chromu w wapniu metalicznym Stage i Banks (6) wykorzystali falę katalityczną powstającą w 1 M roztworze chlorku wapniowego przy potencjale półfali — 1,0 V względem N.E.K. Lingane i Kerlinger (5) zaobserwowali, że w 0,1 M roztworze chlorku pirydyniowego i 0,1 M roztworze pirydyny jony chromowe tworzą trwałe kompleksy redukujący się do jonów chromawych przy potencjale półfali względem N.E.K. wynoszącym 0,95 V. Stwierdzono też, że jony chromowe dają dobrze wykształcone zapisy w nasyconym roztworze kwaśnego wianianu o potencjale półfali równym 1,0 V (7). Można również wykorzystać fale chromu trójwartościowego powstające w 1 M amoniaku i w 1 M roztworze chlorku amonowego (9).

Zastosowana przez nas rejestracja fali chromu trójwartościowego w 5 M roztworze wodorotlenku potasowego wydaje się być szczególnie dogodna, ponieważ użycie KOH jako elektrolitu podstawowego pozwala na usunięcie wielu interferujących pierwiastków w postaci nierozpuszczalnych wodorotlenków. Natomiast aniony wanadu, wolframu, molibdenu i krzemu pozostające w tych warunkach w roztworze redukują się trudniej od jo-

nów chromowych i nie zakłócają przebiegu fali katalitycznej. Metoda nasza umożliwia też oznaczanie chromu w moczu w obecności ołowiu, co wobec częstego występowania przewlekłych zatrueń tym metalem posiada również duże znaczenie praktyczne.

OPIS METODY

Związki chromu zawarte w badanym moczu redukuje się do chromu trójwartościowego (3). Redukcja ta zapobiega także tworzeniu się lotnego chlorku chromylu i utracie chromu z próbki w czasie jej mineralizacji stężonym kwasem azotowym.

Odczynniki

1. Perhydrol cz.d.a. produkcji krajowej.
2. Kwas azotowy stężony cz.d.a.
3. Roztwór wodny wodorotlenku potasowego 5 M.
4. Roztwór wodny żelatyny 0,5%.
5. Siarczyny sodowej bezwodny cz.d.a.
6. Macierzysty roztwór wzorcowy: 0,283 g dwuchromianu potasowego cz.d.a. wysuszonego do stałej wagi w temp. 140° rozpuszczano w wodzie podwójnie destylowanej, uzupełniając do objętości 1000 ml. W jednym mililitrze tego roztworu znajdowało się 0,1 mg chromu.
7. Roboczy roztwór wzorcowy chromu: roztwór macierzysty rozcieńczano dziesięciokrotnie wodą podwójnie destylowaną (1,0 ml = 0,01 mg chromu).

Postępowanie

50 ml moczu ze zbiórki dobowej przenoszono do zlewki odpornej na działanie wysokiej temperatury (pojemności ok. 150 ml), dodawano 10 kropli perhydrolu (1), 2,5 ml kwasu azotowego (2) a następnie zawartość zlewki ostrożnie odparowywano do sucha pod wyciągiem. Dodawanie kwasu oraz odparowywanie powtarzano do momentu uzyskania białego osadu. Osad rozpuszczano w 10 ml wodorotlenku potasowego 5 M (3) i przenoszono ilościowo do kolby miarowej o poj. 25 ml, a następnie dodawano 1 ml roztworu żelatyny (4), 0,5 siarczyny sodowej (5) i uzupełniano do objętości 25 ml roztworem wodorotlenku potasowego (3).

Po upływie 5 minut rejestrowano krzywą polarograficzną wobec elektrody rtęciowej jako elektrody odniesienia. Posługiwano się polarografem typu OH — 101 w zakresie potencjałów —0,8 do 1,4 V i przy czułości 10^{-8} A/mm. Znajdujący się w roztworze tlen usuwano za pomocą uprzednio dodanego siarczyny sodowej (5). Czas kroplenia ustalono na $t = 2,69$ sek. przy potencjale 0,0 V. Wydajność kapilary: $m = 5,092$ mg Hg/sek., a wysokość słupa rtęci = 85 mm.

Kalibrowanie metody

Do 50 ml porcji moczu zdrowego osobnika dodawano znanych, wzrastających ilości roboczego roztworu wzorcowego chromu, postępując zgodnie z opisanym wyżej tokiem analizy. W zakresie stężeń 0,001—0,016 mg uzyskano prostolinijną zależność wysokości fali polarograficznej od stężenia chromu. Nie stwierdzono istotnego wpływu używanych do oznaczania odczynników na wysokość i kształt otrzymywanej fali polarograficznej.

Z oznaczenia 7 próbek moczu zawierających po 0,005 mg chromu wyliczono współczynnik względnej precyzji pomiarów, który wyniósł 0,4% (tabela I).

Tabela I
Oznaczanie chromu w równoległych próbkach moczu

Nr	Ilość dodanego chromu w mg w 50 ml moczu	Wysokość fali w 1/l cm	Ilość chromu odczyt. z krzywej wzorcowej w mg
1	0,005	1,5	0,0050
2	0,005	1,4	0,0047
3	0,005	1,5	0,0050
4	0,005	1,5	0,0050
5	0,005	1,5	0,0050
6	0,005	1,5	0,0050
7	0,005	1,6	0,0052

Opracowana przez nas metoda ilościowego oznaczania chromu w moczu jako metoda prosta, łatwa do wykonania i stosunkowo szybka w pełni nadaje się do rutynowego stosowania w diagnostyce laboratoryjnej.

Й. Янковски, Й. Гжибовски, М. Шубиньски

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В МОЧИ

Содержание

Разработан простой полярографический метод количественного определения хрома в моче. Метод опирается на использовании каталитической волны трехвалентного хрома в щелочной среде, что позволяет также определять хром в присутствии свинца. Относительная точность метода составляет $\pm 0,4\%$.

J. Jankowski, J. Grzybowski, M. Szubiński

DETERMINATION OF CHROMIUM CONTENTS IN URINE BY MEANS OF POLAROGRAPHY

Summary

A simple polarographic method of the quantitative determination of chromium in urine was worked out. The described method is based upon the utilization of catalytic wave of trivalent chromium in an alkaline medium. Owing to this fact, chromium can also be detected at the presence of lead.

The relative precision of the method presented here amounts ± 0.4 percent.

PIŚMIENNICTWO

1. Baetier A. M., Domron C., Budacz V.: AMA Arch. Indust. Health, 1959, 20, 136. — 2. Dutkiewicz T., Piotrowski J., Kęsy-Dąbrowska J.: Chemiczne metody badania materiału biologicznego w toksykologii przemysłowej, PZWL, Warszawa 1964, str. 120. — 3. Grogan H., Cahnmann H. J., Lethes E.: Anal. Chem., 1953, 27, 983. — 4. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 852. — 5. Lingane J. J., Kerlinger H.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 77. — 6. Stage D. V., Banks C. V.: Anal. Chim. Acta, 1950, 4, 551. — 7. Strubel R.: Coll. Chem. Commun., 1938, 10, 490. — 8. Urone P. F., Anders H. K.: Anal. Chem., 1950, 22, 1317. — 9. Zagórski Z.: Metoda polarograficzna w analizie chemicznej, PWN, Warszawa 1956, 261.

Wpłynęło dnia: 7. XII. 1966 r.

Adres autorów: Koźle, Szpital Powiatowy, Pracownia Diagnostyki Laboratoryjnej,