

Oznaczanie metali ciężkich metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)

Ćwiczenie nr 1

Chemia analityczna (analiza chemiczna, analityka) jest dyscypliną naukową zajmującą się ustalaniem składu jakościowego i ilościowego substancji występujących w przyrodzie oraz wytwarzanych przez człowieka. Trudno sobie wyobrazić rozwój różnych dziedzin nauki, przemysłu, medycyny itd. bez możliwości uzyskiwania informacji zarówno jakościowych jak i ilościowych o otaczających nas materiałach.

Analityka ma charakter interdyscyplinarny, obejmuje chemię (zwłaszcza analityczną), fizykę, informatykę, elektronikę i instrumentację (naukę o budowie aparatury analitycznej). Uzyskiwane w trakcie analiz informacje dotyczą: rodzaju i ilości składników, przestrzennego uporządkowania i rozmieszczenia składników oraz zmian zachodzących w próbce w czasie.

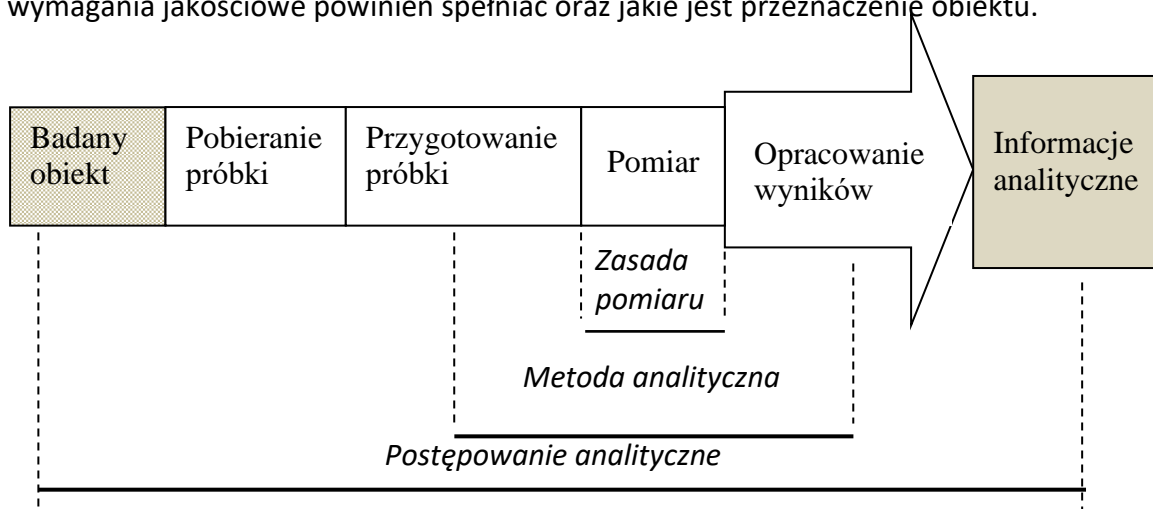
W związku z tym analitykę dzieli się na:

- **analitykę składu** obejmującą analizę jakościową i analizę ilościową.
Analiza jakościowa służy do identyfikacji pierwiastków i związków obecnych w próbce. *Analiza ilościowa* ma na celu oznaczenie zawartości składników badanego materiału; aby ją wykonać konieczna jest znajomość składu jakościowego próbki.
- **Analitykę procesową**, w ramach której można rozpatrywać *właściwą analizę procesową* zajmującą się kontrolą makroskopowych przepływów materiałów lub przebiegów procesów technologicznych oraz *cząsteczkową analizę procesową*. Cząsteczkowa analiza procesowa obejmuje dynamiczną analizę przemian zachodzących w obrębie cząsteczek; ustala rodzaj, mechanizmy i szybkość przegrupowań oraz podobnych procesów w odniesieniu do cząsteczek.
- **Analitykę rozmieszczenia**, w której stosowane metody pozwalają na określenie rodzaju i/lub ilości składnika w określonym punkcie badanej próbki – umożliwia to ustalenie niejednorodności ciał stałych.
- **Analitykę strukturalną** zajmującą się ustaleniem rozkładu i połączeń elementarnych „cegiełek” (pierwiastków, jonów, cząsteczek) w materiale. Ten rodzaj analityki opiera się na matematycznym opisie jakościowym i ilościowym próbki za pomocą macierzy struktury. W ramach analityki strukturalnej wyróżnia się: *analitykę strukturalną jakościową*, która określa rodzaj połączeń elementów struktury, wyjaśnia budowę cząsteczek lub komórek elementarnych, pozwala na znalezienie wzoru strukturalnego ustalając rodzaj i liczbę elementów struktury, a następnie doświadczalnie – ich położenie względem

siebie oraz *analitikę strukturalną ilościową* pozwalającą określić symetrię, konfigurację i konformację (stereoizomerię) cząsteczek.

Kolejne, równoważne etapy, w których uzyskuje się informacje o badanym obiekcie i jego właściwościach w ramach nadrzędnego, sformułowanego wcześniej problemu nazywa się *procesem analitycznym*. Schemat 1 przedstawia kolejne jego etapy.

Każde zlecenie wykonania analizy to postawienie PROBLEMU ANALITYCZNEGO czyli wskazanie, czy należy oznaczyć rodzaj czy ilość składników próbki. Te oznaczane składniki nazywane są **analitami**. W celu właściwego dostosowania postępowania do danego problemu, zwłaszcza etapu pobierania próbki i interpretacji wyników, ważne jest uzyskanie optymalnych informacji dotyczących badanego obiektu, np.: w jakim procesie produkcyjnym powstaje, jakie właściwości materiału są niepożądane lub postulowane, jakie wymagania jakościowe powinien spełniać oraz jakie jest przeznaczenie obiektu.



Schemat 1. Podstawowe etapy procesu analitycznego

Zastosowanie określonych zjawisk przyrodniczych w celu uzyskania informacji analitycznych określane jest jako ZASADA POMIARU.

Z kolei METODA ANALITYCZNA to sposób uzyskania optymalnych informacji o obiekcie badań przy założonej zasadzie pomiaru. Ten etap określa główne zarysy przebiegu analiz (przygotowania próbek, pomiaru i opracowania wyników).

POSTĘPOWANIE ANALITYCZNE – ustala szczegółowo ostateczny tok analizy. Jest określone przepisami roboczymi zawierającymi jednoznaczne instrukcje dotyczące:

- pobierania próbek i zakresu ich wielkości,
- przygotowania próbek (stosowane odczynniki, materiały pomocnicze, sprzęt laboratoryjny),
- układu pomiarowego (przyrządy, parametry pomiarów, np. temperatura, napięcie i natężenie pól, długość fali),
- wzorcowania,
- zakresu stosowania (oznaczalności, selektywności i specyficzności),

- sposobów eliminacji błędów systematycznych i przypadkowych,
- czasu i kosztów jednej analizy.

Właściwie pobrana i przygotowana próbka jest źródłem sygnałów o znaczeniu analitycznym, a tym samym źródłem informacji. Takimi sygnałami są:

- występowanie, barwa i morfologia osadów w reakcjach chemicznych,
- zmiana zabarwienia roztworu lub płomienia,
- absorpcja promieniowania, linie spektralne,
- różnice temperatur topnienia lub wrzenia, itp.

Z analityką związane jest szereg pojęć, które zostały wymienione i krótko zdefiniowane w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe pojęcia z zakresu analityki.

Metoda analityczna	Sposób wykrywania lub oznaczania składników próbki.
Analit	Analizowany składnik próbki.
Próbka	Podzbiór populacji podlegający badaniu.
Próbka reprezentatywna	Próbka nieróżniąca się istotnie pod względem badanej cechy od populacji generalnej.
Próbka laboratoryjna	Część próbki reprezentatywnej przeznaczona do prowadzenia analiz.
Próbka analityczna	Część próbki laboratoryjnej wykorzystana do pojedynczego oznaczenia.
Próba ślepa (zerowa)	Próbka porównawcza, posiadająca cechy próbki analitycznej, nie zawierająca analitu.
Oznaczanie	Ilościowe określenie zawartości analitu w badanej próbce.
Wykrywanie	Określenie obecności lub nieobecności analitu w badanej próbce.
Wykrywalność (granica detekcji)	Najmniejsza ilość (stężenie) analitu wykrywalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem.
Oznaczalność (granica oznaczalności)	Najmniejsza ilość (stężenie) analitu oznaczalna daną metodą z określonym prawdopodobieństwem.

Czułość metody analitycznej	Zdolność metody do rozróżnienia zbliżonych zawartości (stężeń) analitu – stosunek przyrostu sygnału analitycznego towarzyszący przyrostowi stężenia.
Selektywność metody	Cecha, umożliwiająca zastosowanie metody do analizy pewnej niewielkiej liczby analitów.
Specyficzność metody	Cecha, umożliwiająca zastosowanie metody do analizy tylko jednego analitu.

Analiza ilościowa

Analiza różnorodnych analitów zawartych w różnych matrycach wymusza stosowanie wielu metod oznaczania. Ogólnie można je podzielić na metody klasyczne (chemiczne) oraz instrumentalne.

Metody klasyczne opierają się na reakcjach chemicznych:

- zobojętniania (alkacymetria),
- utleniania i redukcji (redoksometria),
- tworzenia kompleksów (kompleksometria),
- strącania osadów (analiza strąceniowa, analiza wagowa).

Metody instrumentalne wykorzystują zależność pomiędzy stężeniem oznaczanej substancji a mierzoną właściwością fizyczną lub fizykochemiczną charakterystyczną dla danej metody. W większości tych metod stosuje się kalibrację za pomocą próbek wzorcowych (metody porównawcze lub względne). Istnieje jedynie niewielka grupa metod instrumentalnych, które nie wymagają wzorcowania; oparte są one na reakcjach chemicznych przebiegających całkowicie i zgodnie ze znaną stechiometrią. Do metod tych zaliczyć można m.in.:

- termograwimetrię, w której ilość substancji określa się poprzez ubytek masy (ważenie);
- elektrogravimetrię, w której mierzy się masę substancji wydzielonej na elektrodzie;
- kulometrię, gdzie wielkością mierzoną jest ładunek.

Natomiast chemiczne metody analizy są metodami absolutnymi (bezwzględny), które nie wymagają wzorcowania.

Bezsporną zaletą metod instrumentalnych jest szybkość wykonania analizy oraz możliwość stosunkowo łatwego zautomatyzowania oznaczeń.

Podstawowy podział metod instrumentalnych wiąże się z rodzajem zjawisk stanowiących podział metody:

- metody elektrochemiczne – przepływ prądu przez badany roztwór, reakcje na elektrodach,
- metody spektroskopowe – oddziaływanie z materią promieniowania o różnej częstotliwości drgań,

- metody radiometryczne – promieniotwórczość naturalna lub sztuczna; działanie promieniowania jonizującego,
- metody chromatograficzne – służące głównie do metod rozdzielania mieszanin w układzie faza stacjonarna – faza ruchoma.

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) jest techniką analityczną, której zadaniem jest oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków chemicznych (głównie metali) w próbkach ciekłych, gazowych oraz stałych. Zasada pomiaru opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy pierwiastka. Zastosowanie atomowej spektrometrii absorpcyjnej jest bardzo szerokie, od ochrony środowiska, poprzez analizę składu, chemię sądową do szeroko pojętych badań biologicznych, biochemicznych i medycznych. Podstawy teoretyczne metody ASA, aparaturę i zastosowania analityczne po raz pierwszy opisał w latach 1953-55 Sir Alan Walsh.

Podstawy metody i aparatura

Absorpcyjna spektrometria atomowa jest oparta na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez swobodne atomy. Podstawę metody można opisać następująco:

1. Źródłem analizowanych linii absorpcyjnych są atomy swobodne.
2. Swobodne atomy mogą absorbować promieniowanie o długościach fali, które mogą emitować (prawo Kirchhoffa).
3. Otrzymane widmo absorpcyjne jest charakterystyczne dla danego rodzaju atomów.
4. Zależność wykorzystywana do oznaczeń ilościowych: absorbancja jest wprost proporcjonalna do liczby atomów w jednostce objętości, czyli do ich stężenia oraz do grubości warstwy absorbującej. W metodzie ASA badając absorpcję promieniowania przez swobodne atomy wykorzystuje się tzw. plazmę niskotemperaturową (do 4000 K). Stosowaną do oznaczeń ilościowych zależność można wyrazić wzorem:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot N, \quad (1)$$

gdzie:

ϵ - molowy współczynnik absorpcji (wielkość charakterystyczna dla danego rodzaju atomów i określonej długości fali),

b - długość drogi optycznej,

N - ilość wolnych atomów na drodze promieniowania, którą można zamienić na proporcjonalnie z nią związane stężenie atomów (c) w próbce, co w stałych warunkach pomiaru dla określonej długości fali daje liniową zależność:

$$A = a \cdot c, \quad (2)$$

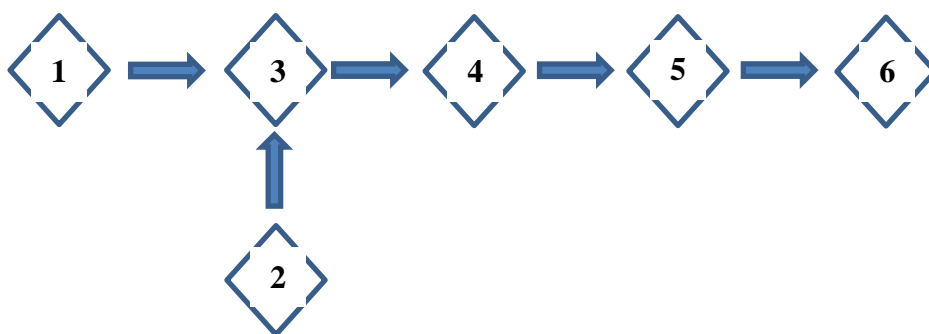
gdzie:

a – współczynnik proporcjonalności.

Wykorzystując liniową zależność (2) w metodzie ASA pomiary ilościowe prowadzi się zazwyczaj metodą serii wzorców, jak również metodą dodatku wzorca.

Zasadniczymi elementami spektrometru absorpcji atomowej są (rys.1):

- źródło promieniowania (1) ,
- układ wprowadzania próbki (2),
- atomizer (3),
- monochromator (4),
- detektor i wzmacniacz (5),
- rejestrator (komputer) (6).



▪ Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej.

▪
Jako źródła promieniowania stosuje się dwa rodzaje lamp:

1. lampy z katodą wnątkową (HCL),

2. lampy z wyładowaniem bezelektrodowym (EDL).

- Lampa HCL jest rurką wypełnioną neonem lub argonem, w której znajduje się anoda wykonana z wolframu oraz katoda wnątkowa wykonana z metalu, którego linie rezonansowe lampa ma emitować. W lampie takiej wzbudzone dodatnio naładowane jony gazu szlachetnego bombardują katodę i wybijają z niej atomy metalu. Wybite atomy w stanie gazowym ulegają wzbudzeniu, emitując następnie charakterystyczne promieniowanie.
- W przypadku kilku pierwiastków, jak As, Sb, Se, Te, nie można zbudować lampy HCL, dlatego stosuje się lampy EDL, gdzie wzbudzenie atomów metalu następuje na skutek działania pola elektromagnetycznego o dużej częstotliwości.
- Zadaniem atomizerów jest wytworzenie swobodnych atomów danego pierwiastka z próbki analitycznej. Najważniejszymi rodzajami atomizerów są:
 - atomizery płomieniowe,
 - atomizery elektrotermiczne,
 - atomizery wodorkowe,
 - atomizery wykorzystujące zimne pary rtęci.

W atomizerach płomieniowych przejście od roztworu do gazu atomowego odbywa się poprzez nebulizację, czyli rozpylenie analizowanego roztworu i doprowadzenie go w postaci mgły do płomienia;

atomizację w płomieniu palnika, gdzie gazem utleniającym jest powietrze, tlen lub N_2O a gazem palnym acetylen, gaz świetlny lub propan-butan. W najczęściej stosowanym układzie powietrze-acetylen, temperatura płomienia wynosi ok. 2300 °C.

W atomizerach elektrotermicznych stosuje się kuwety grafitowe. Podczas ogrzewania próbki następuje jej osuszenie, spopielenie i w fazie trzeciej – atomizacja.

W technice atomizacji wodorkowej wytwarza się lotne wodorki metali, które ulegają rozkładowi termicznemu do swobodnych atomów w kuwecie absorpcyjnej. Technikę tę stosuje się do pierwiastków, które trudno przeprowadzić w stan pary, przede wszystkim grup 14-16 układu okresowego pierwiastków, takich jak Sn, Se, As.

Szczególnym przypadkiem pod względem atomizacji jest rtęć. Jest ona jedynym metalem charakteryzującym się wyraźną prężnością pary w temperaturze pokojowej, nie reagując jednocześnie praktycznie z tlenem atmosferycznym. Dzięki temu, po redukcji do rtęci metalicznej, można oznaczać ją w postaci pary w kuwecie przepływowej. Technika ta zwana jest techniką zimnych par.

- Monochromator umożliwia wydzielenie promieniowania o jednej długości fali zwanej linią rezonansową i przepuszczenie jej do detektora. W metodzie ASA jest to zazwyczaj układ szczelin i ruchomych zwierciadeł, dzięki którym można wyizolować z widma szukaną długość fali.
- Detektory to zazwyczaj fotopowielacze, które służą do pomiaru natężenia promieniowania, wzmocnienia i przekształcenia sygnału w postać cyfrową, w której trafia on do komputera.

Zalety metody ASA to: •

- bardzo wysoka czułość (poziom od setnych części ppb),
- bardzo wysoka selektywność, a także powtarzalność oznaczeń.

Ograniczeniami są natomiast:

- liczne interferencje,
- konieczność posiadania wielu lamp – jedna lampka stosowana jest na ogół do oznaczania jednego pierwiastka (dostępne są na rynku lampy wielopierwiastkowe, są one jednak mniej popularne w stosowaniu),
- możliwość analizy tylko jednego pierwiastka podczas jednej analizy,
- problemy z wykonywaniem bezpośrednich oznaczeń w przypadku wysokich stężeń oznaczanego pierwiastka w próbce.

Metale ciężkie

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 niemetali (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 (ołów, kadm, rtęć, tal). 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. Natomiast w przypadku wzrostu stężenia relacje „dawka - efekt” stają się niepożądane przez działanie inhibituujące procesy życiowe lub wręcz działanie toksyczne. W komórkach zwierzęcych stężenia podstawowych jonów metali regulują mechanizmy homeostatyczne, a dzięki działaniu tzw. pomp jonowych związanych z błonami biologicznymi metale mogą być magazynowane w określonych przedziałach komórki lub z niej usuwane. Zwiększona tolerancja danego organizmu na działania niepożądane może być cechą osobniczą wynikającą z selekcji genetycznej i lepszego przystosowania do warunków środowiskowych.

Dla powstania efektu toksycznego konieczne jest podanie lub wchłonięcie trucizny przez ustrój. Określenie **podawanie trucizny** odnosi się do warunków doświadczalnych, gdy celowo wprowadza się substancję toksyczną do organizmu. **Wchłanianie trucizny** jest natomiast procesem przejścia substancji ze środowiska zewnętrznego do krwioobiegu. Rozróżnia się wchłanianie na drodze pokarmowej, wchłanianie drogą inhalacyjną i przez skórę.

KADM

Kadm stosuje się do otrzymywania niskotopliwych stopów, do zabezpieczania przed korozją, do produkcji baterii niklowo-kadmowych. Związek $CdCl_2$ używany jest jako pestycyd, do produkcji błon filmowych i barwienia tkanin; natomiast $CdSO_4$ to stabilizator do produkcji tworzyw sztucznych i pigmentów. Najpoważniejsze skażenia środowiska kadmem związane są z przemysłem metali nieżelaznych, zwłaszcza Zn, Pb i Cu oraz ze spalaniem węgla. Narażenie ludzi na kadm związane jest z pożywieniem i wodą. Źródłem kadmu jest też dym papierosowy. Jeden papieros zawiera ok. 2 μg Cd, z czego 70% przechodzi do dymu, a stąd od 0,1 do 0,2 μg Cd przedostaje się do płuc palacza, reszta trafia do płuc niepalących.

W przypadku ekspozycji zawodowej związku kadmu wchłaniane są głównie inhalacyjnie, przy czym ocenia się, że 13-19% Cd dostającego się z powietrza do płuc ulega wchłonięciu. Drogą pokarmową absorbowane jest ok. 10% Cd i ma to miejsce głównie w jelicie cienkim. We krwi kadm wiązany jest przede wszystkim przez krwinki czerwone, natomiast w osoczu występuje w kompleksach z białkami. Kadm obecny w żołądku, pod wpływem kwasu solnego tworzy $CdCl_2$, który wywołuje ostre stany zapalne przewodu pokarmowego. W wątrobie kadm łączy się z metalotioneiną. Metal tak wiązany jest nietoksyczny, natomiast jego wolne jony łączą się ze składnikami komórek i zmieniają metabolizm biopierwiastków, np. Zn, Cu, Mg, Fe, Ca, co powoduje zmiany morfologiczne i czynnościowe w narządach.

W zatruciach ostrych kadmem skutkami są uszkodzenia układu oddechowego i nerek. Zatrucia przewlekłe prowadzą do rozedmy płuc, upośledzenia czynności nerek, zmian w układzie kostnym (osteoporoza z pęknięciami kości i spontanicznymi złamaniami), trudności w chodzeniu, niedokrwistość.

Objawy charakterystyczne dla zatruc zawodowych zaobserwowano w 1964 r. u mieszkańców prowincji Toyama w Japonii, u których stwierdzono chorobę *itai-itai*. Mieszkańcy uprawiali ryż na polach nawożonych mułami ze ścieków zakładu przemysłowego. Dzielne spożycie kadmu wynosiło ponad 140 µg, podczas gdy za normę przyjmuje się ok. 70 µg. Typowymi objawami choroby było zniekształcenie kręgosłupa, bóle mięśni nóg, łamliwość kości.

Stwierdzono kancerogenny wpływ kadmu na płuca i prostatę. Rak płuc występuje zwłaszcza tam, gdzie ludzie są narażeni jednocześnie na kontakt z kadmem i arsenem. W badaniach na zwierzętach stwierdzono również indukowane kadmem uszkodzenie narządów rozrodczych.

OŁÓW

Ołów i jego związki znane były już w starożytności. Tlenki ołowiu używane były m. in. do wyrobu szminek, farb i do barwienia włosów.

W toksykologii bardzo rzadko spotyka się zatrucia ostre, powszechne są niestety przewlekłe, najczęściej zawodowe zatrucia ołowiem (ołowica), związane z pracą w hutnictwie, przy produkcji akumulatorów, w przemyśle gumowym, chemicznym (masy plastyczne, środki wybuchowe, owadobójcze). Ze względu na duże rozpowszechnienie farb ołowiowych, jak biel ołowiowa ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), minia ($\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$), glejta (PbO), żółcień (PbCrO_4) i in., były one i są przyczyną zatruc przewlekłych zarówno przy ich otrzymywaniu jak i stosowaniu. Przyczyną zatruc poza przemysłowych, oprócz farb, są kosmetyki oraz dodawany do benzyny tetraetylek ołowiu.

Działanie toksyczne ołowiu zależy od rodzaju i ilości związku oraz drogi wchłaniania. Przez układ oddechowy wchłaniają się nawet nierozpuszczalne związki ołowiu, a dzieje się tak prawdopodobnie na zasadzie fagocytozy. Natomiast wchłanianie ołowiu z przewodu pokarmowego jest bardzo wolne i niekompletne nawet dla związków dobrze rozpuszczalnych, tak że praktycznie cała ilość metalu podana doustnie, zostaje wydalona z kałem.

Wchłanianie nieorganicznych związków ołowiu przez skórę praktycznie nie ma żadnego znaczenia w zatruciach przemysłowych; dobrze wchłaniają się jedynie tą drogą farby ołowiowe rozpuszczone w olejach i tłuszczach. Skóra jest jednak podstawową drogą wchłaniania dla organicznego połączenia ołowiu – tetraetylku ołowiu (C_2H_5)₄Pb, który jest silną trucizną układu nerwowego. W skrajnych przypadkach zatruc tym związkiem następuje śmierć na skutek obrzęku mózgu i niewydolności krążenia. Tetraetylek ołowiu ulega w organizmie rozkładowi, a głównymi metabolitami odpowiedzialnymi za działanie toksyczne są według różnych źródeł jony Et_3Pb^+ lub $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$.

Innym popularnym w przemyśle organicznym połączeniem ołowiu jest stearynian ołowiu, stosowany jako stabilizator termiczny tworzyw sztucznych i dodatek do smarów łożyskowych. Związek ten występuje w postaci drobnoziarnistego proszku i łatwo przenika do dróg oddechowych powodując zatrucia z objawami

charakterystycznymi także dla nieorganicznych połączeń ołowiu: niedokrwistością, bólami głowy i mięśni, pobudliwością, zaburzeniami snu, kolką ołowiczą.

Ołów jest metalem wydalającym się powoli, następuje więc jego kumulacja, a proces ten rozpoczyna się już w okresie płodowym, gdyż metal ten łatwo przenika przez łożysko.

Gospodarka ołowiu w ustroju człowieka podobna jest do gospodarki wapnia. Depozyty ołowiu mogą być uruchamiane z układu kostnego pod wpływem różnych czynników, jak głód, kwasica, zaburzenia przemiany materii, choroby zakaźne, niedobór wit. D itp., powodując wtórne objawy zatrucia.

Ołów wchłonięty do krwioobiegu pozostaje w nim przez kilkanaście godzin i osadza się na powierzchni krwinek czerwonych powodując ich stwardnienie i kruchość. Metal ten utrudnia prawidłowe wbudowywanie żelaza do pierścienia porfiryнового uniemożliwiając prawidłową syntezę hemu. Ołów działa również na układ nerwowy, na obwodowe neurony ruchowe oraz na ośrodkowy układ nerwowy (encefalopatia); przy czym stwierdza się, że objawy mózgowie częściej występują u dzieci które są szczególnie wrażliwe na zatrucie ołowiem. Powstałe uszkodzenia pozostawiają trwałe upośledzenie umysłowe, zaburzenia psychiczne i trudności w nauce. Przez nerwowy układ wegetatywny, ołów wywołuje nadciśnienie tętnicze i uszkodzenie nerek oraz zaburzenia jelitowe (kolki, zaparcia i owrzodzenia). Dodatkowo, jako działanie toksyczne ołowiu podawana jest bezpłodność wywołana zanikiem jąder i jajników.

Interakcje między pierwiastkami

Zjawisko interakcji polega na wzajemnym oddziaływaniu jonów lub związków chemicznych, w wyniku którego biologiczny efekt działania określonego pierwiastka jest uzależniony od występowania i stężenia innych substancji. Interakcje mogą prowadzić do efektu zwiększonego (**synergizm**) lub zmniejszonego (**antagonizm**). Efekty interakcji stwierdzono zarówno w organizmach roślin, zwierząt jak i ludzi, przy czym rośliny reagują najszybciej na zmiany chemiczne w środowisku.

Ponieważ interakcje między pierwiastkami mogą częściowo modyfikować toksyczne działanie metali ciężkich, zjawisko to można traktować jako rodzaj antidotum przy długotrwałej ekspozycji na trucizny metaliczne. Należy jednak zaznaczyć, że interakcje prowadzą także do powstawania chorób będących wynikiem wprowadzania do organizmu metalu toksycznego, z jednoczesnym zmniejszeniem przyswajania niezbędnych mikroelementów.

W literaturze opisano następujące interakcje w środowisku biologicznym:

Cd – Cu Kadm działa antagonistycznie na przyswajalność miedzi i jest to związane z blokowaniem miejsc w białkach ułatwiających sorpcję miedzi z jelit. Wystąpienie tego antagonizmu prowadzi do niedoborów miedzi w organizmie. Kadm wpływa także ujemnie na proces tworzenia się ceruloplazminy, która jest jednym z podstawowych enzymów łączących metabolizm miedzi i żelaza.

Cd – Zn Metale te wykazują zbliżoną zdolność do tworzenia związków metaloproteinowych, co skutkuje ich antagonistycznym działaniem fizjologicznym. Przy wprowadzaniu wysokich dawek kadmu do

ustroju stwierdzono wyraźną interakcję z cynkiem polegającą na obniżeniu toksycznego działania kadmu. Dodatkowo biochemiczne procesy antagonizmu Cd - Zn są powiązane z metabolizmem miedzi i żelaza; uważa się je za jedne z przyczyn choroby nadciśnieniowej i zaburzeń w układzie krążenia. Kadm hamuje transport cynku przez łożysko, wynikiem czego jest zmniejszony wzrost płodu. Niedobór cynku w warunkach narażenia matki na kadm jest przyczyną teratogennego działania kadmu.

Metale ciężkie - Se

Zaobserwowano zapobiegawcze działanie selenu przy zatruciach kadmem polegające na złagodzeniu stopnia toksyczności kadmu, obniżeniu jego akumulacji w narządach i przyśpieszeniu wydalania. Rola selenu polega na tworzeniu selenku kadmu i wyłączeniu go z cyklu biologicznego, stąd często w zatruciach kadmem obserwuje się wtórny niedobór selenu w organizmie.

Opisano również ochronne właściwości selenu w stosunku do związków arsenu, organicznych związków rtęci oraz związków ołowiu. Suplementacja diety w związku selenu ma znaczenie zarówno profilaktyczne, jak i terapeutyczne. Zaobserwowano dla różnych grup pacjentów z nowotworami, że poziom selenu był znacznie obniżony. Zjawisko to dotyczyło m. in. osób ekspozowanych zawodowo na arsen a zmarłych z powodu nowotworu. Autor pracy sugeruje, że deficyt selenu zwiększył ryzyko pojawienia się zmian chorobowych.

Cd – Ca Kadm zmniejsza wchłanianie wapnia z przewodu pokarmowego i podwyższa wydalanie tego pierwiastka. Aby w warunkach fizjologicznych utrzymać poziom wapnia w surowicy krwi musi on być uwalniany z tkanki kostnej, co prowadzi do odwapnienia kości i zmian osteoporotycznych. Dieta bogata w wapń działa natomiast ochronnie.

Cd – Fe Kadm wywołuje anemię przez zmniejszenie wchłaniania żelaza. Niedobór żelaza w organizmie sprzyja większej absorpcji i retencji kadmu w nerkach, wątrobie, kościach i erytrocytach. Natomiast podanie żelaza, zwłaszcza z kwasem askorbinowym, obniża toksyczność kadmu.

Cd – Hg Synergiczna zależność między tymi pierwiastkami powoduje wzrost akumulacji rtęci w organizmie pod wpływem kadmu. Kadm stymuluje produkcję metalotioneiny, która wykazuje silne powinowactwo do Hg i przyczynia się do jej akumulacji w nerkach i wątrobie.

Hg – I Długotrwała ekspozycja na rtęć prowadzi do jej nagromadzenia w przysadce mózgowej oraz w tarczycy, w której obniża się zawartość jodu.

Hg – Zn Cynk ogranicza szkodliwe działanie rtęci na płód.

Pb – Fe, Cu Mechanizm interakcji tych metali nie jest wyjaśniony. Ołów, podobnie jak kadm, hamuje powstawanie ceruloplazminy. Wzrost zawartości ołowiu przyśpiesza wydalanie żelaza i miedzi z organizmu, natomiast dieta bogata w żelazo podnosi poziom ołowiu we krwi, a bogata w miedź obniża sorpcję ołowiu.

Pb – Ca, P Obniżenie poziomu wapnia i fosforu w diecie powoduje większą, zwłaszcza w kościach kumulację ołowiu.

As – I Przy podwyższonej zawartości arsenu w diecie wzrasta zapotrzebowanie na jod.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura

azotan(V) kadmu(II), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cz.d.a., POCh Gliwice,

azotan(V) ołowiu(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, cz.d.a., POCh Gliwice,

azotan(V) kadmu(II), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, roztwór wzorcowy do ASA o stężeniu 1000 ppm, Fluka,

azotan(V) ołowiu(II), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, roztwór wzorcowy do ASA o stężeniu 1000 ppm, Fluka,

Pomiary wykonać na aparacie do absorpcji atomowej Perkin Elmer 3100 z atomizacją płomieniową.

Gaz utleniający - powietrze, gaz palny – acetylen.

Wykonanie

Roztwory do wzorcowania spektrometru sporządzono przez rozcieńczenie odpowiednich roztworów wzorcowych o zawartości metalu 1 g/dm^3 (1000 ppm). Zmierzone absorbancję tych roztworów sprawdzając poprawność odczytu na aparacie. Następnie zmierzono roztwory badane. Warunki pomiaru i stężenia stosowanych wzorców podano poniżej:

Oznaczany metal	Pb	Cd
Analityczna długość fali, nm	217,0	228,8
Szczelina	0,7	0,7
Czułość, mg/dm^3	0,190	0,028
Zakres liniowy, mg/dm^3	20,0	2,0
Stężenia stosowanych roztworów wzorcowych, mg/dm^3	5; 9; 15	0,5; 1,0; 1,5; 2,0

Średnie wartości wyników oznaczenia zawartości Pb, Cd w badanych związkach należy przedstawić w sprawozdaniu.

Literatura

1. Migula P., Kiedy metale ciężkie są szkodliwe, Biblioteczka Fundacji Ekologicznej „Silesia”, t. VII, Katowice 1993.
2. Hanke J., Piotrowski J. K., Biochemiczne podstawy toksykologii, Biblioteka Lekarza Przemysłowego Tom 30, PZWL, Warszawa 1980.
3. Toksykologia, pod red. W. Seńczuka, PZWL, Warszawa 1994.
4. Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa 1993.
5. Skinder N. W., Chemia a ochrona środowiska, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1995.
6. Myślak Z., Starzyński Z., Zarys kliniki i leczenia ostrych zatruc, Biblioteka Lekarza Przemysłowego, Tom 21, PZWL, Warszawa 1976.
7. Bibudhendra S., Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker Inc., New York 2002.
8. Bondariew L. G., Pierwiastki śladowe - dobre i złe zarazem, Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych NOT-SIGMA, Warszawa 1989.
9. Dutkiewicz T., Chemia toksykologiczna, PZWL, Warszawa 1974.
10. Toksykologia kliniczna, praca po red. T. Bogdanika, PZWL, Warszawa 1988.
11. Rusiecki W., Kubikowski P., Toksykologia współczesna, PZWL, Warszawa 1969.
12. Kabata-Pendias A., Pendias H., Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1979.
13. Kopacz M., Kuźniar A., Zesz. Nauk. PRz, Nr 169, Chemia z. 15, 27, (1998).
14. Brzóska M. M., Moniuszko-Jakoniuk J., Skutki zdrowotne narażenia na kadm, Materiały I Międzynarodowej Konferencji nt. „Obieg pierwiastków w przyrodzie – bioakumulacja – toksyczność – przeciwdziałanie – integracja europejska”, Warszawa 1995.
15. Dobrowolski J. W., Selen w ekologicznej profilaktyce środowiskowych zagrożeń zdrowia, Materiały I Międzynarodowej Konferencji nt. „Obieg pierwiastków w przyrodzie – bioakumulacja – toksyczność – przeciwdziałanie – integracja europejska”, Warszawa 1995.
16. Miśkowiec P, Oznaczanie metali ciężkich w glebie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) materiały pomocnicze dla studentów, Wydział Chemii UJ.
17. Kopacz M, Chemia analityczna podstawy teoretyczne, Oficyna Wydawnicza PRz, Rzeszów 2002.
18. Szał M., Lipiec T., Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL Warszawa 1996.
19. Kuźniar A., Chemia analityczna. Wykład, laboratorium, Oficyna Wydawnicza PRz, Rzeszów 2011.

Zespół wykonujący ćwiczenie:

Data wykonania ćwiczenia

.....
.....
.....
.....

.....

Sprawozdanie z ćwiczenia nr 1

Oznaczanie metali ciężkich metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)

1. Oznaczany metal:
2. Analityczna długość fali, nm
3. Szczelina.....
4. Czułość, mg/dm^3
5. Zakres liniowy, mg/dm^3
6. Stężenia stosowanych roztworów wzorcowych, mg/dm^3
7. Średnie wartości wyników oznaczenia

Obliczenia