

М. М. Гребенщикова, Е. А. Ванюкова, И. Ш. Абдуллин

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЫМЫВАНИЯ ИЗ НАТУРАЛЬНОЙ КОЖИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ФАЗЫ

Ключевые слова: натуральная кожа, миграция ионов, концентрация хрома, биологическая безопасность, ортопедические изделия.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа проведено количественное определение Cr (III) вымываемого из натуральной кожи, используемой для изготовления ортопедических изделий. Установлено, что содержание Cr (III) не отвечает нормам биологической безопасности. Предложены рекомендации по снижению количества хрома.

Keywords: leather, migration of ions, the concentration of chromium, biosafety, orthopedic products.

The method of X-ray fluorescence analysis was used to quantify the Cr (III) eluted from the leather used in orthopedic products. It is established that the content of Cr (III) does not meet the standards of biosecurity. Recommendations on reduction of content of chromium are offered.

Целью работы являлось количественное определение ионов хрома, мигрировавших из натуральной кожи хромового дубления в полярный растворитель (воду).

Материалы изделий медицинского назначения, тесно контактирующие с тканями организма человека, выстилающие приемник протезов, стельки, подкладка ортопедической обуви, вызывают локальные реакции на контакт и трение и включают естественные механизмы защиты от проникновения чужеродных тел, к которым относятся развитие воспалительного и репарационного процессов, активация системы иммунитета.

При тесном контакте ортопедических изделий с незащищенной кожей человека возникают потертости, опрелости, открытые раневые поверхности на коже. Поэтому актуальной задачей является качественное и количественное установление химических элементов, вымываемых из изделий, находящихся в контакте с кожей человека.

Для изготовления изделий для ортопедии применяется натуральная кожа хромового дубления по ГОСТ 3674-74 [1]. В процессе получения этой кожи из сырья применяется хромовый дубитель, поэтому важной задачей является установление прочности связывания хрома в толще дермы [2].

В работе исследована кожа из козылки хромового дубления по ГОСТ 3674-74. Для количественного определения ионов хрома, вымываемых из нее при контакте с жидкостями организма, разработана методика получения водных экстрактов из натуральной кожи [3]. За основу взяты рекомендации Международного стандарта ГОСТ Р ИСО 10993. Экстракты из медицинских изделий готовят с целью получения приемлемой пробы, необходимой для определения биологической активности любых вымываемых веществ в биологической системе, а также для оценки потенциального риска при использовании изделия человеком, а также для демонстрации потенциальной опасности вымываемого вещества и

для использования при проведении оценки риска для здоровья человека [4].

При приготовлении экстрактов из изделий модельная среда и условия экстракции должны соответствовать свойствам и применению готового изделия, а также прогнозируемым характеристикам метода исследования или быть более жесткими. Экстракция является сложным процессом, на который оказывают влияние время, температура, соотношение площади поверхности и объема, экстрагирующая среда.

Размеры, площадь поверхности образцов также оказывают непосредственное влияние на результаты тестирования. Стандартами установлены размеры объектов подвергающихся экстрагированию и имплантации. При изменении площади поверхности результаты тестирования оказываются недостоверными из-за более высокой или низкой концентрации исследуемых материалов. Соотношение площади поверхности изделия и объема модельной среды или растворителя при приготовлении экстрактов должно быть достаточным для:

а) достижения максимального количества экстрагируемых веществ в приемлемом для химического анализа или для биологических исследований дозируемом объеме (т.е. дозируемый объем внутри физиологических пределов);

б) демонстрации потенциальной опасности применения человеком;

в) полного погружения материала в растворитель.

При отсутствии параметров экстракции для конкретного изделия стандартом рекомендуется использовать стандартные площадь поверхности и объем растворителя (таблица 1).

Материалы необходимо разрезать на мелкие части перед экстракцией для улучшения погружения в экстрагирующую среду, кроме тех случаев, когда это неприемлемо [5].

В соответствии с методикой, образцы натуральной кожи измельчались, взвешивались и помещались в сосуды с притертыми крышками. В соответствии с рекомендациями, сосуды

заполнялись дистиллированной водой. Экстракция проводилась в условиях комнатной температуры в течение 10 и 30 суток.

Таблица 1 - Стандартные площади поверхности и объемы экстрагирующей жидкости

Толщина, мм	Соотношение при экстракции (площадь поверхности или масса/объем) +/- 10%	Примеры материалов
< 0,5	6 кв. см ² /мл	Пленка, листы и стенки трубок
от 0,5 до 1,0	3 кв. см/мл	Стенки трубок, пластины, небольшие литые изделия
> 1,0	3 см ² /мл	Крупные литые изделия
> 1,0	1,25 см ² /мл	Эластомерные покрытия
Цельные изделия неправильной формы	0,2 образца/мл	Порошок, гранулы, пена, литые изделия/не абсорбенты
Пористые изделия неправильной формы	0,1 г/мл	Мембраны

Полученные водные вытяжки исследовались на рентгенофлуоресцентном спектрометре типа S2 PICOFOX. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементного анализа. Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. Рентгенофлуоресцентный спектроскоп типа S2 PICOFOX состоит из основных частей: 1 – блок регулировки спектрометра, 2 – спектрометр S2 PICOFOX, 3 – компьютер, 4 – мышь, 5 - переключатель электропитания, 6 - Индикатор для рентгеновского излучения (X-RAY), электропитания (Power), а также индикатор, отвечающий за загрузку пробы в положение измерения (Sample), 7 - блок устройства загрузки проб (пробозагрузчика) [6].

Для количественного определения миграции ионов хрома из кожи отработана методика определения чувствительности рентгенофлуоресцентного спектроскопа по хрому Cr(III). Для этого готовят рабочий раствор PP1 с концентрацией хрома 0,00052 г/л. Далее готовится раствор внутреннего стандарта Pb(II) концентрации 0,025 г/л. Готовятся градуировочные растворы серии 1

согласно таблице 2 в мерной колбе 10,0 мл. Капля градуировочного раствора наносится с помощью автопипетки на кювету для РФА, после чего высушивается и анализируется на спектрометре S2 PICOFOX.

Таблица 2 - Рецепт приготовления градуировочных растворов хрома из PP1

Код раствора	V _{PP1} , мл	C _{Cr(III)} , г/л	V _{Pb(NO3)2} , мл
1.1	1,0	0,000052	2,0
1.2	2,0	0,000104	
1.3	3,0	0,000156	
1.4	4,0	0,000208	
1.5	5,0	0,00026	

Далее из рабочего раствора PP1 готовят рабочий раствор PP2 с концентрацией хрома 0,0000052 г/л и градуировочные растворы серии 2 согласно таблице 3 в мерной колбе 10,0 мл. Капля градуировочного раствора наносится с помощью автопипетки на кювету для РФА, после чего высушивается и анализируется на спектрометре S2 PICOFOX.

Таблица 3 - Рецепт приготовления градуировочных растворов хрома из PP2

Код раствора	V _{PP2} , мл	C _{Cr(III)} , г/л	V _{Pb(NO3)2} , мл
1.1	1,0	0,00000052	2,0
1.2	2,0	0,00000104	
1.3	3,0	0,00000156	
1.4	4,0	0,00000208	
1.5	5,0	0,0000026	

Параметры рентгеновской трубки: 50 кВ, 600 мкА, рентгеновская трубка с анодом из молибдена.

По результатам строится градуировочный график зависимости сигнала от концентрации (рис.1).

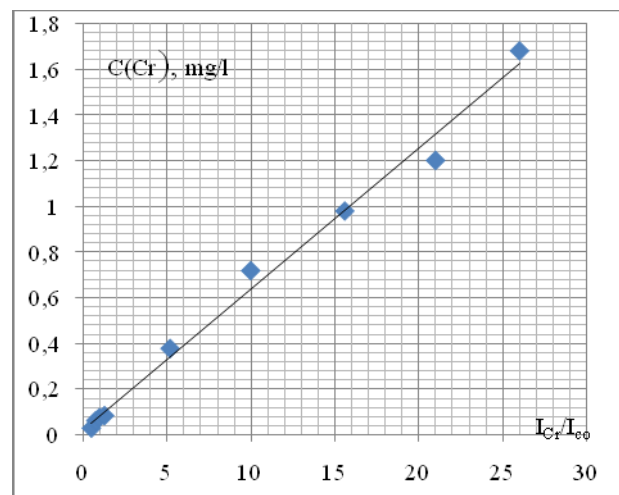


Рис. 1 – Зависимость нормированного сигнала Cr(III) от концентрации

С помощью автоматической микропипетки последовательно отбирается 2.0 мкл раствора, начиная с максимальной концентрации, и помещается на диск из кварцевого стекла (диски из акрилового полимера плохо очищаются после проведения анализа). Далее капля высушивается с помощью теплого воздушного потока. После этого высушенная капля анализируется на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Время измерения каждого образца составляет 500 с. Водные вытяжки из исследуемых материалов готовились согласно ГОСТ Р ИСО 10993.12 – 99. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание ионов Cr(III) в водных вытяжках

Образцы	10-ти сут. водная выт., г/л	30-ти сут. водная выт., г/л	Нормы питьевой воды (содержан. Cr(III)), г/л	Нормы сточных вод, сбрасываемых в водоем после очистки, г/л
Кожа без покрытия	0,00105	0,0015	0,0005	0,0001

Из таблицы 4 видно, что содержание ионов Cr(III) в водных вытяжках после 10 суток выдерживания в 20 раз превышает СанПин 2.1.4.1074-01 принятый для питьевой воды и примерно равен по хрому. А в водных вытяжках после 30 суток выдерживания в 30 раз превышает СанПин.

По результатам исследований можно сделать вывод о том, что натуральная кожа хромового дубления на поверхности не отвечает требованиям биологической безопасности по содержанию хрома.

Выводы

1) Методами тонкого физического анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре определена концентрация ионов металлов, после выдержки натуральной кожи в воде. Проведена

тарировка прибора до предела его чувствительности. Предел чувствительности по хрому составляет 0,95 мг/л. Соединения хрома брались из готовых фиксаналов по концентрациям и навескам соли семивалентного хрома ($K_2Cr_2O_7$).

2) Экспериментально установлено, что миграция ионов хрома в воду изменяется с течением времени. В 10-ти суточной водной вытяжке количество ионов хрома составляет 0,00105 г/л. В 30-ти суточной водной вытяжке количество ионов хрома составляет 0,0015 г/л, что превышает нормы СанПин по питьевой воде в 20 и 30 раз соответственно, т.е. такая кожа может быть объектом биологической опасности и необходимо уменьшить концентрацию ионов хрома, которые мигрируют из натуральной кожи в воду.

3) Рекомендации по уменьшению концентрации хрома:

✓ Замена хромового дубителя на другие дубящие реагенты (титановое, циркониевое, растительное и синтетическое);

✓ Нанесение покрытий на поверхность натуральной кожи для уменьшения миграции ионов, при этом сам материал покрытия не должен быть токсичным и миграция ионов от материала покрытия должна быть меньше, чем миграция ионов хрома.

Литература

- ГОСТ 3674-74 Кожа хромовая для протезов и деталей музыкальных изделий. Технические условия
- Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления /А.Н.Михайлов// ГИЗЛегпром., 1953., с.: 795
- Гребенщикова М.М. Технология получения кожевенного материала для изделий протезно-ортопедического назначения с биологически совместимыми свойствами/ М.М. Гребенщикова, И.Ш. Абдуллин, Р.А. Кайдриков, Э.Б. Гатина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012.- №3 – С.101-103.
- ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 12. Приготовление проб и контрольные образцы
- ГОСТ Р ИСО 10993.99 Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 1. Оценка и исследования. Госстандарт России.
- S2 PICOFOX Рентгенфлуоресцентный анализ с полным внешним отражением – основные принципы.

© М. М. Гребенщикова – к.т.н., асс. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов, grebenshikova.marina@yandex.ru; Е. А. Ванюкова - магистр факультета наноматериалов и нанотехнологий КНИТУ; И. Ш. Абдуллин – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ.