

Ф. Ф. Кадыров, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов,
М. Ф. Шаехов

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА Cr (VI) В ВОДНЫХ СРЕДАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ РФА

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, Cr (VI), вода.

Разработана методика анализа Cr (VI) и рассчитаны метрологические характеристики градуировочных функций для Cr (VI) ($P = 0.95$, $r = 3\%$) в диапазоне концентраций $1.6 \cdot 10^{-4}$ - $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Данная методика использована для контроля процесса вымывания хрома из имплантатов, изготовленных из нержавеющей стали, в ткани организма в процессе длительной эксплуатации.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, Cr (VI), water

A method of analysis of Cr (VI) and the metrological characteristics calculated calibration functions for Cr (VI) ($P = 0.95$, $R = 3\%$). Concentration range of $1.6 \cdot 10^{-4}$ - $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol / l. This technique is used to control the process of leaching of chromium implants made of stainless steel in the tissue during long-term operation.

Введение

В современной травматологии и ортопедии эндопротезы и имплантаты изготавливаются из различных материалов и сплавов на их основе. Однако, несмотря на все многообразие материалов, несомненно, лидирующую позицию в производстве эндопротезов и имплантатов занимает чистый, или легированный другими металлами титан. В работах [1,2] изложена методика рентгенофлуоресцентного анализа Cr (VI) в водных растворах в области концентраций $2,1 \cdot 10^{-7}$ – $8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Несмотря на серьезную конкуренцию со стороны титана, свою нишу в производстве эндопротезов и имплантатов заняла нержавеющая сталь (12X18H9T), из которой изготавливают детали и комплектующие эндопротезов и имплантатов.

Как и любое инородное тело, имплантат, выполненный из нержавеющей стали, подвержен биологической коррозии, продукты которой, находясь долгое время в организме, могут вызвать металлоз. Связи с этим, актуальным является проверка организма на ПДК тяжелых металлов.

Разработанный в настоящей работе метод измерения концентрации ионов Cr (VI) в водных растворах необходим для измерения концентрации ионов Cr (VI), мигрировавших из опытных пластин из нержавеющей стали в водную вытяжку [3].

По данным эксперимента будет построен градуировочный график, позволяющий в дальнейшем определять концентрацию ионов Cr (VI) в биологических объектах.

Экспериментальная часть

Оборудование

1. Автоматические микропипетки объемом 0,50-5,00 мл; 25-250 мкл; 0,5-10 мкл.
2. Стаканы с меткой объемом 10,0 мл, 25,0 мл, 50 мл.
3. Весы аналитические марки OHAUS Adventurer Pro AV264.
4. Рентгенофлуоресцентный спектрометр S2 Picofox.
5. Воронка

Реактивы

1. Государственный стандартный образец состава водного раствора ионов хрома (VI) (7К-1).
2. Дистиллированная вода (кафедра ПНТБМ)

Растворы

1. Рабочий раствор 50.0 мл ($1.00 \cdot 0,005 / 52.0 / 0,05 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Методика подготовки образцов для проведения анализа на спектрометре S2 Picofox

1. В колбу объемом 50 мл переносится содержимое реактива 1. Далее содержимое колбы разбавляется дистиллированной водой до метки. Получается рабочий раствор Cr (VI) с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Далее рабочий раствор разбавляется до концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рабочий раствор 1).

2. В качестве внутреннего стандарта для определения концентрации ионов Cr (VI) использован раствор KCl. Готовится раствор внутреннего стандарта KCl путем растворения 0,067 г KCl в медицинской склянке до метки 200 мл. 250 мкл этого раствора будет в дальнейшем добавляться в мерную колбу 10,0 мл при приготовлении градуировочных растворов.

Точная концентрация KCl большого значения не имеет, т. к. при смешивании с раствором Cr (VI) его концентрация будет постоянной.

3. Далее автоматической пипеткой отбираются пробы из рабочего раствора в мерную колбу на 10,0 мл и до метки добавляется дистиллированная вода (см. таблицу 1).

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. Методика высушивания изложена в работе [4]. После этого высушенная капля анализируется на рентгенофлуоресцентном спектрометре. Время измерения каждого образца составляет 200 с. Параметры рентгеновской трубки: 50

кВ, 600 мкА. рентгеновская трубка с анодом из молибдена.

Таблица 1 – Приготовление растворов Cr (VI) в мерной колбе на 10.0 мл. Диапазон (0.2 – 1.6*10⁻⁵ моль/л)

Код раствора	Аликвота рабочего раствора Cr (VI), мл	Концентрация Cr (VI), моль/л	Концентрация Cr (VI), г/л	Сигнал Cr (VI), имп/с	Приведенный сигнал Cr (VI)
1.1	1.00	2.0*10 ⁻⁵	1*10 ⁻⁴	5292	5164
1.2	1.50	3.0*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁴	13003	12229
1.3	2.00	4.0*10 ⁻⁵	2.0*10 ⁻⁴	12729	13192
1.4	2.50	5.0*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁴	13154	17990
1.5	4.00	8.0*10 ⁻⁵	4.0*10 ⁻⁴	23972	27594
1.6	5.00 (3.00+3.00)	12.0*10 ⁻⁵	6.0*10 ⁻⁴	33897	40047
1.7	8.00 (4.00+4.00)	16.0*10 ⁻⁵	8.0*10 ⁻⁴	68260	47579
1.8	Дистиллят (кафедра ПНТВМ)	0	0	200	-

Для нормировки градуировочного графика используется приведенный сигнал. Он представляется в следующем виде:

$$Net_{Cr(VI) \text{ прив.}} = Net_{Cr(VI) \text{ реал.}} * Net_{K(I) \text{ ср.}} / Net_{K(I) \text{ реал.}}$$

В таблице 2 представлены сигналы хрома и калия.

Таблица 2 - Концентрации стандартных растворов Cr (VI) и сигналы хрома и калия

№	C(Cr(VI)), моль/л *10 ⁻⁵	Сигнал Cr (VI), имп/сек	Сигнал K(I), имп/сек	Приведенный Сигнал Cr (VI), имп/сек
1	2.0	5292	51235	5164
2	3.0	13003	53164	12229
3	4.0	12729	48245	13192
4	5.0	13154	36560	17990
5	8.0	23972	43437	27594
6	12.0	33897	42322	40047
7	16.0	68260	71733	47579

По этим данным рассчитаны метрологические характеристики градуировочной функции представленные на рисунке 1.

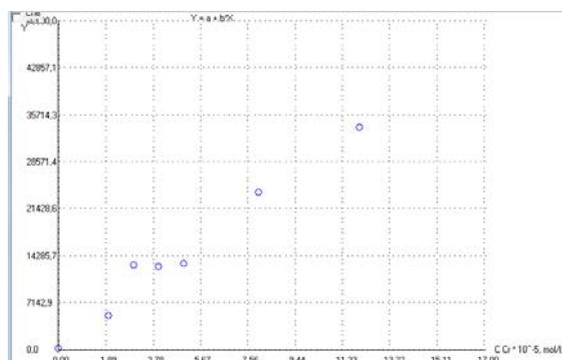


Рис. 1 - Зависимость сигнала Cr (VI) от концентрации

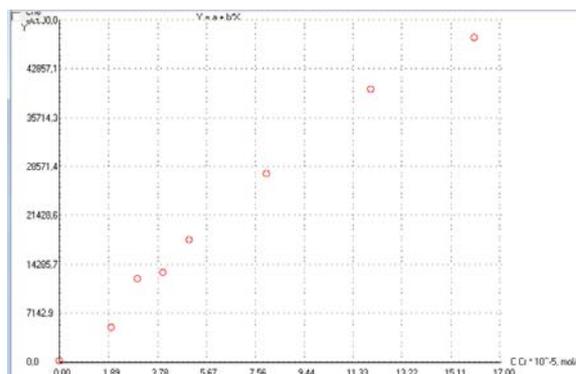


Рис. 2 - Зависимость приведенного сигнала Cr (VI) от концентрации

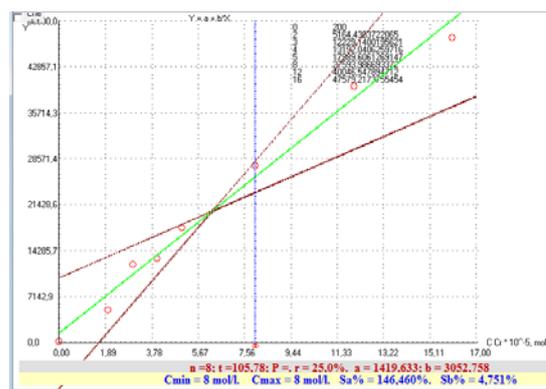


Рис. 3 - Градуировочные характеристики приведенного сигнала Cr (VI)

Заключение

Разработана методика анализа ионов Cr (VI) в водных растворах в области концентраций Cr (VI) = 1.6*10⁻⁴ - 2.0*10⁻⁵ моль/л без предварительного концентрирования и разделения элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060

Литература

1. Ф.Ф.Кадыров, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов, М.Ф. Шаехов. *Вестник Казанского технологического университета*, 24, 40-42 (2012).
2. Ф.Ф.Кадыров, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов, М.Ф. Шаехов. *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 148-150 (2013).
3. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009.
4. Р.А. Юсупов, С.А. Бахтеев, И.Р. Гатиятуллин. *Вестник Казанского технологического университета*, 19, 306-308 (2011).

© Ф. Ф. Кадыров - асп. каф. ПНТВМ КНИТУ, kadyrovff@yandex.ru; С. А. Бахтеев – к.х.н., асс. каф. АХСМК КНИТУ, saidbah@yandex.ru; Р. А. Юсупов – д.х.н., проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru; М. Ф. Шаехов - д.т.н., проф. каф. ПНТВМ КНИТУ, shaechov@kstu.ru.