

- mining palladium, platinum, and rhodium in the production of nitric acid sludge] N 11-06. — Moscow: OAO "Giredmet", 2006. — 10 p. [in Russian].
43. Filichkina V. A., Alekseeva T. Yu., Chemleva T. A., et al. Razrabotka metodiki atomno-émissionnogo s induktivno svyazannoi plazmoi opredeleniya platinovykh metallov v shamotnykh otkhodakh s avtoklavnoi probopodgotovkoi i planirovaniem éksperimenta [Development of the atomic emission technique with inductively coupled plasma for determination of platinum metals in the chamotte waste using autoclave sample preparation and experiment design] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 2. P. 11 – 15 [in Russian].
 44. Metodika atomno-émissionnogo s induktivno svyazannoi plazmoi opredeleniya palladiya v otrabotannykh palladiisoderzhashchikh katalizatorakh i produktakh ikh pererabotki [Methods of atomic emission with inductively coupled plasma determination of palladium in the exhaust palladium catalysts and products of their processing]. — Moscow: OAO "Giredmet", 2011. — 10 p. [in Russian].
 45. Golubova E. A., Loseva M. P. Ispol'zovanie atomno-émissionnogo plazmennogo spektrometra SPECTRO CIROS v analize materialov, soderzhashchikh platinovye metally [The use of a plasma atomic emission spectrometer SPECTRO CIROS in the analysis of materials containing platinum metals] / Analit. Kontrol'. 2003. Vol. 7. N 2. P. 182 – 183 [in Russian].
 46. Doidge P. S. Determination of Trace Impurities in High-Purity Copper by Sequential ICP-OES with Axial Viewing / Agilent Technologies, Inc., USA, 2010. ICPE-25. — 4 p.
 47. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2002. Vol. 468. P. 71 – 79.
 48. Savkina V. N., Dolganyuk I. M., Peikhvasser N. N., et al. Ispol'zovanie atomno-émissionnogo metoda s induktivno svyazannoi plazmoi dlya kontrolya primesnykh élementov v produktakh metallurgicheskogo proizvodstva OÉMK [Using atomic-emission method with inductively coupled plasma to control the impurity elements in the products of metallurgical production OEMK] / Analit. Kontrol'. 2004. Vol. 8. N 1. P. 51 – 55 [in Russian].
 49. Glinskaya I. V., Gorbunov V. B., Podgorodetskii G. S., Teselkina A. É. Analiticheskii kontrol' metallurgicheskogo protsessa pererabotki krasnogo shlama [Analytical control of the metallurgical process of processing of red mud] / Izv. Vuzov. Cher. Met. 2013. N 9. P. 17 – 21 [in Russian].
 50. Khil'ko A. A., Simonyan L. M., Glinskaya I. V., Teselkina A. É. Osobennosti izucheniya sostava élektrostaleplavil'noi pyli [Features of studying the composition of electric steel dust] / Izv. Vuzov. Cher. Met. 2014. N 1. P. 9 – 13 [in Russian].
 51. Chan G. C.-Y., Hieftje G. M. Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials — identification of the secondary factor / Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. P. 642 – 659.
 52. Price W. Analytical atomic absorption spectroscopy. — Moscow: Mir, 1976. — 358 p. [Russian translation].
 53. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy). New York, Basel: Marcel Dekker, 2004. — 336 p.
 54. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. — Moscow: Nedra, 1978. — 400 p. [in Russian].
 55. Duan T., Kang J., Chen H., Zeng X. Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after Fe(OH)₃ coprecipitation / Spectrochim. Acta. Part B. 2003. Vol. 58. P. 1679.
 56. Baranovskaya V. B., Shiryaeva O. A., Filatova D. G. Issledovanie vozmozhnostei primeneniya sorbentov dlya opredeleniya platinovykh metallov metodom mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Research of possibilities of application of sorbents for the determination of platinum metals by mass spectrometry with inductively coupled plasma] / Proc. XVIII Mendelev Cong. on Gen. and Appl. Chem., 2007. P. 19 [in Russian].

УДК 543.421:546.47:546.81

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И СВИНЦА В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

© В. Н. Лосев¹, Н. В. Мазняк¹, А. П. Верхотурова¹, В. А. Кутяков², А. Б. Салмина²

Статья поступила 1 июля 2015 г.

Предложены методики атомно-абсорбционного определения общего содержания свинца и цинка в биологических образцах (биосреды, ткани внутренних органов, шерсть лабораторных крыс) с микроволновой пробоподготовкой при оценке токсического воздействия этих элементов на организм. Диапазон определяемых содержаний свинца составляет от 0,005 до 2500 мкг/г, цинка — от 1 до 300 мкг/г с относительным стандартным отклонением, не превышающим 0,15 и 0,07 соответственно.

Ключевые слова: цинк; свинец; биологические образцы; атомно-абсорбционная спектрометрия.

В условиях глобального техногенеза большой интерес вызывают вопросы химической чувствительности

¹ Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Россия; e-mail: losevvn@gmail.com

² Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого, г. Красноярск, Россия.

живых систем к различным дозам токсических веществ, а также вызванные ими эффекты. Свинец, попадая в живой организм, обладает способностью аккумулироваться в любых тканях и органах, блокирует активные центры белков, нарушает обменные и метаболические процессы, вызывает нефро- и общую интоксикацию [1].

Антагонистами свинца в организме выступают серосодержащие аминокислоты, витамины, Mg, Se, Zn и другие компоненты. Цинк относят к биогенным микроэлементам, его активность в живом организме полифункциональна и связана в основном с действием многих ферментов и гормонов. Принимая участие в иммунном ответе организма на токсикологический стресс, цинк снижает риск реализации токсического эффекта многих тяжелых металлов [2].

Для определения макро- и микроконцентраций элементов в биологических материалах в последнее время просматриваются перспективы развития и совершенствования атомно-спектрометрических, масс-спектрометрических, рентгеноспектральных и других методов анализа [3, 4].

Наиболее доступным и селективным методом элементного анализа является метод атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) или электротермической атомизацией (ЭТААС) [5 – 7]. До настоящего времени этот метод динамично развивается и является одним из наиболее востребованных.

Основным недостатком метода считается его одноэлементность. Однако при проведении небольшого числа определений (одного или нескольких элементов) из малых навесок и объемов проб соотношение «производительность — затраты» ААС много ниже, чем в методах атомно-эмиссионной (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрии (МС-ИСП) с индуктивно связанной плазмой. Достоинства этих методов очевидны и бесспорны, но при их использовании для анализа сложных биологических проб на практике аналитики часто сталкиваются со множественными спектральными и матричными интерференциями, особенно на уровне пределов обнаружения, что существенно повышает нижнюю границу определяемых содержаний [3].

ЭТААС с зеемановской коррекцией фона является объективным и высокочувствительным методом анализа, который превосходит АЭС-ИСП по пределам обнаружения многих элементов и сопоставим с МС-ИСП. Малые количества пробы, необходимые для прямого анализа, делают метод незаменимым для определения микроэлементов в биологических объектах, а широкое применение оптических корректоров и химических модификаторов расширяет возможности применения [8, 9].

При атомно-спектрометрическом определении металлов — токсичных агентов в биологических объектах — необходимо полное разложение пробы. В зависимости от типа, состава проб и свойств определяемого элемента применяют способы «сухой» или «мокрой» минерализации. Наиболее эффективны способы «мокрой» минерализации в закрытых системах в микроволновом поле, обеспечивающие высокую производительность, полное и быстрое разрушение органических соединений и перевод элементов в пригодную

для последующего определения форму без потерь их следовых количеств в виде легколетучих соединений [10, 11].

Цель настоящей работы — разработка методик атомно-абсорбционного определения общего содержания свинца и цинка в биологических образцах при моделировании процесса экзогенной интоксикации.

Объекты анализа. В качестве объектов анализа использовали цельную кровь, ткани органов (головного мозга, печени, почек, селезенки) и шерсть лабораторных крыс линии Вистар. Исследовали образцы контрольной (без введения в организм токсичного элемента) и экспериментальной групп с внутрибрюшинным введением различных доз (1, 5, 10, 25, 50, 100 мкг на 1 г массы живого веса) свинца или цинка в виде водных растворов их уксусно-кислых солей в качестве токсикантов после 72-часового воздействия. Во избежание процессов ферментативного и бактериального окисления образцы замораживали при температуре до -18°C .

Реагенты. Исходные растворы ионов металлов готовили из ГСО № 7256 и ГСО № 7778 водных растворов состава ионов цинка и свинца.

В работе использовали: азотную кислоту квалификации осч, дополнительно очищенную перегонкой на установке distillacid™ BSB-939-IR «BERGHOF» (рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением очищенной кислоты деионизованной водой); стандартный образец состава крови животных IAEA-A-13.

Деионизованную воду ($18,1\text{ M}\Omega/\text{cm}$) получали с помощью установки E-pure D4642-33 (Barnstead International).

Раствор нитрата палладия (II) с концентрацией 10 г/л в 15 %-ной азотной кислоте (PerkinElmer) использовали в качестве модификатора при ЭТАА-определении свинца (2 мкл/1 мл раствора пробы).

Оборудование. Для атомно-абсорбционного определения цинка и свинца в растворах после разложения биологических образцов применяли спектрометры Solaar M6 (Thermo Electron Corp.) и AAnalyst 600 (PerkinElmer) (табл. 1), а для определения методом АЭС-ИСП — спектрометр iCAP 6500 (Thermo Electron Corp.).

Разложение образцов проводили в микроволновой печи MARS-5 (CEM Corp.) с набором автоклавов XP-500.

Образцы взвешивали на аналитических весах Mettler Toledo XP 205.

Подготовка проб для определения общего содержания свинца и цинка. Биологические образцы имеют неоднородный и сложный многокомпонентный состав, поэтому для анализа отбирали целые органы лабораторных крыс после препарирования, которые измельчали и усредняли.

Навеску шерсти (0,05 – 0,10 г), крови и внутренних органов (0,25 – 0,50 г) взвешивали во фторопла-

Таблица 1. Оптимальные аппаратурные параметры атомно-абсорбционных спектрометров при определении свинца и цинка

Параметры	Спектрометр	
	AAnalyst 600	Solaar M6
Определяемый элемент	Pb	Zn
Атомизатор	Графитовая печь «EndCaps» поперечного нагрева (THGA) с интегрированной платформой Львова	Пламя ацетилен (0,8 л/мин) — воздух, высота горелки — 7 мм
Источник излучения (кодированный)	Высоочастотная безэлектродная лампа	Лампа с полым катодом
Ток лампы, мА	440	5
Ширина щели монохроматора, нм	0,7	0,2
Коррекция фона	Зеemanовская	Quadline (усиленная дейтериевая)

стовом вкладыше автоклава, добавляли 1 мл горячей (50 – 60 °С) конц. HNO_3 и выдерживали при комнатной температуре 10 мин. После частичного окисления белков и аминокислот автоклав герметизировали и проводили микроволновое разложение образцов при оптимальном режиме работы печи. Автоклавы охлаждали, раствор разбавляли деионизованной водой до объема 5 мл. При необходимости анализируемый раствор дополнительно разбавляли перед измерением. При определении элементов методом ПААС содержание азотной кислоты в анализируемом растворе составляло порядка 1 %, а при ЭТААС-определении — 0,1 %.

Человеческий организм в среднем содержит 0,02 мг/кг цинка и 1,7 мкг/кг свинца, распределение которых между различными тканями и органами неравномерно и может изменяться в зависимости от пола, статуса и степени техногенного воздействия на организм. В крови содержание цинка и свинца находится в диапазоне 4 – 8,6 и 0,008 – 0,3 мг/л соответственно [12]. Содержание элементов в организмах животных находится в этих же пределах. Исходя из приведенных данных, концентрации цинка и свинца в растворах после разложения навески массой 0,25 – 0,5 г и перевода ее в раствор объемом 5 мл должны составлять 0,1 – 20 мкг/мл и 0,1 – 6 нг/мл соответственно. Это позволяет использовать ПААС для определения цинка, а для определения свинца — ЭТААС с поперечным нагревом графитовой печи и интегрированной платформой Львова (STPF-концепция), обеспечивающей наиболее благоприятные условия атомизации элементов и позволяющей получить максимальную точность определения, что особенно важно при анализе биологических объектов [13].

Для минерализации биологических объектов в качестве окислителей исследовали азотную кислоту, ее смесь с пероксидом водорода и ряд других окислительных систем [11]. Использование азотной кислоты для разложения биообъектов в микроволновом поле (мощность — 400 Вт; время — 20 мин; давление — 106 psi, температура — 210 °С; время выдерживания — 5 мин) упрощает пробоподготовку, снижает погрешность, обусловленную контрольным опытом, и обеспечивает полное окисление органи-

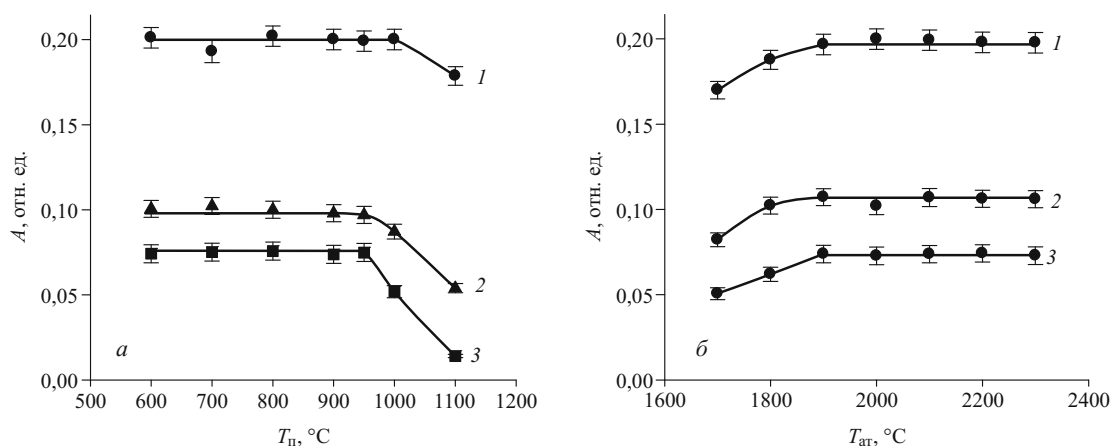
ческой основы пробы и переводение цинка, свинца и других элементов в раствор.

Линейность градуировочных зависимостей при атомно-абсорбционном определении цинка в пламени ацетилен — воздух сохраняется до 1 мкг/мл, а свинца в графитовой печи — до 0,04 мкг/мл.

В условиях окислительного пламени при определении цинка наблюдаются незначительные влияния основы пробы, вызванные высоким солевым фоном (Ca, P до 1000 мкг/мл, Na, K, Mg до 500 мкг/мл), которые полностью нивелируются коррекцией фона. При определении цинка по линии 213,856 нм возможно спектральное наложение лишь малоинтенсивной линии железа 213,859 нм. Известно [12], что в организме человека и животных 2/3 от общего содержания железа находится в крови и 1/3 — в печени и селезенке. Содержание железа в крови колеблется в пределах 7 – 20 мкмоль/л, что в пересчете на используемую навеску и объем анализируемого раствора не превышает 2,0 мг/мл. Исследовано влияние железа и установлено, что присутствие в растворе до 2 мг/мл железа не влияет на результаты определения цинка.

При анализе биообъектов сложная основа пробы может оказывать влияние на процессы формирования аналитического сигнала при ЭТААС-определении свинца, образующего в газовой фазе легколетучие соединения. Для устранения этого влияния в работе использовали модификатор — нитрат палладия (II), который предварительно наносили на стенку графитовой печи или вводили в анализируемые растворы. Показано, что способ введения модификатора не оказывает влияния на получаемые результаты, поэтому в дальнейшем для упрощения процедуры определения свинца модификатор вводили в анализируемые растворы. Введение модификатора позволило максимально увеличить температуру на стадии пиролиза с 600 до 900 °С (рисунок, а) без потерь свинца и получить аналитический сигнал правильной гауссовой формы, свободный от двойных пиков оксидных форм свинца, имеющих различную кинетику испарения и атомизации.

При увеличении температуры атомизации с 1700 до 2100 °С как для стандартных растворов, так и для растворов проб происходит уменьшение ширины абсорбционного сигнала свинца и увеличение высоты



Влияние температур пиролиза ($T_{ат} = 2100$ °C) (а) и атомизации ($T_{п} = 900$ °C) (б) на атомное поглощение свинца в графитовой печи поперечного нагрева в присутствии $Pd(NO_3)_2$ для стандартного раствора $C_{Pb} = 20$ мкг/л (1), проб мозга (2) и печени (3) после микроволнового вскрытия (объем дозирования — 20 мкл)

Таблица 2. ТВП нагрева печи при ЭТААС-определении свинца

Стадия	Температура, °C	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Поток аргона, мл/мин
Сушка 1	100	15	30	250
Сушка 2	130	15	20	250
Пиролиз	900	5	20	250
Атомизация	2100	0	4	0
Очистка	2450	1	3	250

пика при постоянном значении абсорбционного сигнала. Атомизация свинца с платформы из чистого стандартного раствора характеризуется практически теми же кинетическими параметрами, что и в случае реальных проб после микроволнового разложения (рисунок, б).

На основании полученных данных предложена температурно-временная программа (ТВП) нагрева графитовой печи (табл. 2).

Использование модификатора и предлагаемой ТВП позволяет измерять аналитический сигнал свинца по высоте или площади пика. Последний интегральный способ регистрации сигнала позволяет исключить погрешность определения, связанную с различием кинетики испарения элементов из стандартного образца и проб [13].

Полученные данные по атомно-абсорбционному определению цинка и свинца позволяют использовать чистые водные растворы в качестве градуировочных. Для проверки данного предположения проанализировали стандартный образец состава крови IAEA-A-13 на содержание цинка и свинца: аттестованное содержание цинка — 13 мг/кг, свинца — 0,18 мг/кг; найдено цинка — $13,2 \pm 0,4$ мг/кг и свинца $0,20 \pm 0,05$ мг/кг.

Разработанные методики атомно-абсорбционного определения цинка и свинца использованы при определении их общего содержания в органах контрольной

Таблица 3. Результаты атомно-абсорбционного определения цинка и свинца в биологических образцах контрольной группы крыс ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Содержание элемента, мкг/г	
	Zn	Pb
Головной мозг	14 ± 1	$0,007 \pm 0,003$
Кровь	$3,9 \pm 0,5$	$<0,001$
Почка	23 ± 2	$0,013 \pm 0,003$
Печень	25 ± 4	$0,009 \pm 0,001$
Селезенка	22 ± 3	$0,009 \pm 0,002$
Шерсть	198 ± 24	$0,011 \pm 0,005$

ной группы крыс (табл. 3) и крыс, подвергшихся токсикологическому воздействию (табл. 4).

Правильность методики определения общего содержания цинка и свинца в органах крыс после токсикологического воздействия проверяли методом варьирования массы навески образца (для навесок 0,25 и 0,5 г введено 10 мкг/г Pb, найдено Pb $0,7 \pm 0,2$ и $0,7 \pm 0,2$ мкг/г соответственно; Zn — $3,3 \pm 0,2$ и $3,2 \pm 0,2$ мкг/г соответственно, $n = 3$; $P = 0,95$). Видно, что увеличение массы навески не приводит к изменению результатов определения цинка и свинца. Результаты определения цинка также сравнили с полученными независимым методом АЭС-ИСП (табл. 5).

Сравнение средних значений результатов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного определения цинка, а также стандартных отклонений по t -критерию свидетельствует, что результаты, полученные

Таблица 4. Результаты атомно-абсорбционного определения цинка и свинца в биологических образцах экспериментальной группы крыс ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Найдено Zn, мкг/г				Найдено Pb, мкг/г			
	Введено Zn, мкг на 1 г живого веса				Введено Pb, мкг на 1 г живого веса			
	1	5	10	100	1	5	10	100
Головной мозг	13,8 ± 0,4	14,0 ± 0,5	14,6 ± 0,7	16 ± 1	0,014 ± 0,005	0,18 ± 0,05	0,21 ± 0,04	0,8 ± 0,2
Кровь	3,2 ± 0,6	3,1 ± 0,4	—	6,1 ± 0,7	0,06 ± 0,02	0,16 ± 0,06	0,7 ± 0,2	3,4 ± 0,4
Почка	24 ± 4	23 ± 2	27 ± 5	50 ± 5	1,3 ± 0,4	15 ± 3	21 ± 7	48 ± 8
Печень	33 ± 3	38 ± 5	44 ± 3	116 ± 9	0,6 ± 0,2	5 ± 1	108 ± 19	130 ± 23
Селезенка	26 ± 3	23 ± 2	25 ± 5	34 ± 5	0,19 ± 0,07	7,6 ± 0,9	90 ± 13	921 ± 100
Шерсть	228 ± 17	226 ± 22	234 ± 6	226 ± 11	—	0,12 ± 0,03	0,9 ± 0,2	20 ± 4

Таблица 5. Результаты определения цинка в биологических образцах экспериментальных групп крыс методами ПААС и АЭС-ИСП при длинах волн 206,200 нм и 213,856 (радиальный обзор плазмы, мощность генератора — 1150 Вт, $n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Найдено цинка, мкг/г	
	ПААС	АЭС-ИСП
Головной мозг	18 ± 3	20 ± 3
Почка	26 ± 4	29 ± 5
Печень	31 ± 5	35 ± 6
Селезенка	22 ± 4	25 ± 4

этимися методами, принадлежат к одной выборочной совокупности.

Таким образом, разработанные методики атомно-абсорбционного определения общего содержания цинка и свинца с микроволновой пробоподготовкой характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью и позволяют определять общее содержание свинца в диапазоне от 0,005 до 2500 мкг/г и цинка — от 1 до 300 мкг/г с относительным стандартным отклонением не более 0,15 для цинка и 0,07 для свинца при определении их содержаний, в 10 раз превышающих предел обнаружения.

Методика может быть рекомендована для использования при анализе различных биологических образцов, в том числе при токсикологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Корбакова А. И., Сорокина Н. С., Молодкина Н. Н. и др. Свинец и его действие на организм человека / Медицина труда и промышленная экология. 2001. № 5. С. 29 – 34.
- Кудрин А. В., Скальный А. В., Жаворонков А. А. и др. Иммунофармакология микроэлементов. — М.: КМК, 2000. — 537 с.
- Зверева В. В., Трунова В. А. Определение элементного состава тканей сердечно-сосудистой системы атомно-спектрометрическими, масс-спектрометрическими и рентгеноспектральными методами / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 677 – 696.
- Серегина И. Ф., Ланская С. Ю., Окина О. И., Большов М. А., Ляпунов С. М., Чугунова О. Л., Фоктова А. С. Определение химических элементов в биологических жидкостях и диагностических субстратах детей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 986 – 994.
- Ганеев А. А., Вергизова В. С., Дробышев А. И., Погарев С. Е., Рыжов В. В., Шолупов С. Е. Прямое определение марганца, меди, свинца и ртути в биопробах методом Зеемановской атомно-абсорбционной спектроскопии с высокочастотной модуляцией поляризации / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 69 – 77.
- Седых Э. М., Лябушева О. А., Тамбиев А. Х., Банньких Л. Н. Определение элементного состава клеток цианобактерий и отдельных клеточных фракций методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии / Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 1. С. 35 – 40.
- Иваненко Н. Б., Ганеев А. А., Соловьев Н. Д., Москвин Л. Н. Определение микроэлементов в биологических жидкостях / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 9. С. 900 – 915.
- Пупышев А. А. Механизм действия неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Укр. хим. журн. 2005. Т. 71. № 9 – 10. С. 17 – 25.
- Волошин А. В., Гильмутдинов А. Х., Захаров Ю. А., Севастьянов А. А. Влияние Pd-Mg модификатора, магнитного поля и газовых потоков на динамику паров матрицы в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 267 – 276.
- Кубракова И. В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
- Чмиленко Ф. А., Саевич О. В. Особенности пробоподготовки образцов мягких тканей при определении металлов / Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 1. С. 14 – 18.
- Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. — М.: Мир, 2004. — 216 с.
- Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- Korbakova A. I., Sorokina N. S., Molodkina N. N., et al. Svinets i ego deistvie na organizm cheloveka [Lead and its effects on the human body (review)] / Med. Truda Promyshl. Ékol. 2001. N 5. P. 29 – 34 [in Russian].
- Kudrin A. V., Skal'nyi A. V., Zhavoronkov A. A., et al. Immunofarmakologiya mikroelementov [Immunopharmacology of microelements]. — Moscow: KMK, 2000. — 537 p. [in Russian].
- Zvereva V. V., Trunova V. A. Determination of the elemental composition of tissues of the cardiovascular system by atomic spectrometry, mass spectrometry, and x-ray spectrometry methods / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 613 – 631.
- Seregina I. F., Lanskaya S. Yu., Okina O. I., Bol'shov M. A., Lyapunov S. M., Chugunova O. L., Foktova A. S. Determination of chemical elements in biological fluids and diagnostic substrates from children by inductively coupled plasma mass spectrometry / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 9. P. 986 – 994.
- Ganeev A. A., Vergizova V. S., Drobyshev A. I., Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Sholupov S. E. Direct determination of manganese, copper, lead, and mercury in bioassays by Zeeman atomic absorption spectrometry with a high-frequency modulation of the polarization / J. Anal. Chem. 1999. Vol. 54. N 1. P. 69 – 77.
- Sedykh É. M., Lyabusheva O. A., Tambiev A. Kh., Bannykh L. N. Determination of the elemental composition of cyanobacteria cells and cell fractions by atomic emission and atomic absorption spectrometry / J. Anal. Chem. 2005. Vol. 60. N 1. P. 35 – 40.
- Ivanenko N. B., Ganeev A. A., Solov'ev N. D., Moskvina L. N. Determination of trace elements in biological fluids / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 9. P. 784 – 799.
- Pupyshev A. A. Mekhanizm deistviya neorganicheskikh khimicheskikh modifikatorov v élektrotermicheskoi atomno-absorbtsionnoi spektro-

REFERENCES

- metrii [Mechanism of the action of inorganic chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry] / Ukr. Khim. Zh. 2005. Vol. 71. N 9 – 10. P. 17 – 25 [in Russian].
9. Voloshin A. V., Gil'mutdinov A. Kh., Zakharov Yu. A., Sevast'yanov A. A. Effect of the Pd-Mg modifier, magnetic field, and gas flows on the dynamics of matrix vapors in a transversely heated graphite furnace atomizer / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. N 3. P. 267 – 276.
 10. Kubrakova I. V. Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application / Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
 11. Chmilenko F. A., Saevich O. V. Osobennosti probopodgotovki obraztsov myagkikh tkanei pri opredelenii metallov [Features Sample Preparation soft tissue in determining metals] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2010. Vol. 5. N 1. P. 14 – 18 [in Russian].
 12. Skal'nyi A. V. Khimicheskie élementy v fiziologii i ékologii cheloveka [Chemical elements in human physiology and ecology]. — Moscow: Mir, 2004. — 216 p. [in Russian].
 13. Pupyshv A. A. Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectroscopic analysis]. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].

УДК 534.552.054.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Т-2 ТОКСИНА НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ¹

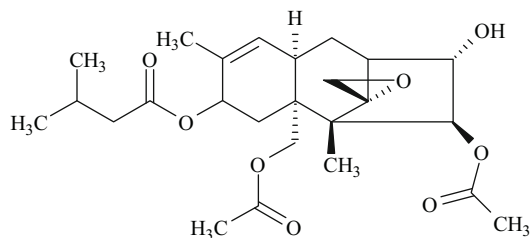
© М. А. Гаврилова, Г. Б. Слепченко²

Статья поступила 22 апреля 2015 г.

Изучено вольтамперометрическое поведение Т-2 токсина на углеродсодержащих электродах, а также влияние состава и рН фонового электролита на значение аналитического сигнала Т-2 токсина, для регистрации которого определен оптимальный диапазон рН (3,5 – 5,5). Оценено влияние химической адсорбции на значение тока пика электровосстановления Т-2 токсина (доля химической адсорбции — порядка 70 %), выбраны условия вольтамперометрического определения Т-2 токсина. Правильность результатов подтверждена методом «введено – найдено», погрешность определения в диапазоне концентраций 0,05 – 60 мг/дм³ составляет 15 – 20 %.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия; стеклоуглеродный электрод; Т-2 токсин; фоновый электролит; химическая адсорбция; методика; правильность.

Т-2 токсин — 8-(3-метилбутирилокси)-4,15-диацетокси-12,13-эпокситрихотец-9-ен-3-ол — представитель группы А трихотеценовых микотоксинов, включающих более 80 соединений [1]. Его структурная формула приведена ниже:



Т-2 токсин образуется в результате жизнедеятельности различных грибов рода *Fusarium* (*F. sporotrichioides*, *F. solani* и др.), наиболее часто им поражаются зерновые культуры (кукуруза, пшеница, ячмень, овес и рожь). Т-2 токсин привлекает особое внимание из-за высокой токсичности, хотя обнаруживается в кормах реже, чем другие трихотецены.

Токсическое действие Т-2 токсина обусловлено ингибированием синтеза белка и характеризуется поражением кроветворных и иммунокомпетентных органов, развитием геморрагического синдрома, поражением желудочно-кишечного тракта [2]. ПДК Т-2 токсина в зерне составляет 0,1 мг/кг.

Для определения Т-2 токсина в настоящее время используют методы высоко-, сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии [3, 5], жидкостной [6 – 9], газожидкостной [10] хроматографии в сочетании с tandemной масс-спектрометрией, оптической эллисометрии [11] и другие современные методы [12]. На стадии пробоподготовки часто используют метод дисперсионной твердофазной экстракции [13], предел обнаружения обычно составляет $0,3 \cdot 10^{-3}$ – 0,4 мг/кг [3, 5].

Идентификация трихотеценов и, в частности, Т-2 токсина представляет определенные трудности, хотя к настоящему времени уже разработана система подходов, обеспечивающая контроль за содержанием трихотеценов в продуктах сельскохозяйственного производства растительного происхождения [14].

В качестве альтернативных для определения органических веществ наряду с жидкостной хроматогра-

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 1.1343.2014.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия; e-mail: Microlab@tpu.ru