

ПОЛАРОГРАФСКО ИСПИТУВАЊЕ НА РЕАКЦИЈАТА НА ПАЛАДИУМ ХЛОРИД СО УРИНА

К. Стојанова**, Б. Топузовски** Љ. Стојадиновиќ*, Д. Јовановиќ*

** Хемиски факултет Универзитет „Кирил и Методиј“ Скопје

* Војно-медицинска академија, Београд

При реакцијата на паладиумхлорид со урина доаѓа до намалување на концентрацијата на паладиумовите јони што е следено со поларографска метода при стандардни услови. Квантитативно е определено количеството на редуцираниот паладиум. Утврдено е дека реакцијата практично е завршена за околу 60 минути.

Паладиумхлоридот е доста употребуван реагенс во квалитативната и квантитативната аналитичка хемија. Се употребува за развивање на боите при идентификација на органо-тио-фосфатните (ОТФ) пестициди, во тенкослојната хроматографија (ТСН), /1/, како квантитативен реагенс при образување на обоени комплекси и нивно спектрофотометриско /2/, и полариметриско /3/ определување. Тој, исто така, се употребува и како квантитативен реагенс кај спектрофотометриското определување на некои ОТФ — пестициди во продуктите за исхрана /4/.

Нас посебно не привлече фактот дека паладиумхлоридот може успешно да се употреби како квантитативен реагенс при испитување на материјали од биолошка средина. Така на пример, Д. Јовановиќ и Љ. Стојадиновиќ /5/ го забележале феноменот дека хемолизирана крв врзува определено количество на Pd (II)-јон. Тие, исто така, утврдиле дека при одредени услови, Pd (II)-јонот може поларографски да се одредува и во средина каква што е крвта. Целта на нашите испитувања беше да утврдиме дали и урината како биолошка средина реагира со паладиумхлоридот и дали тој и во овој случај може да се употреби како квантитативен реагенс.

Нашите испитувања покажаа дека PdCl₂ навистина реагира со урината и дека тој е употреблив реагенс за следење на некои биолошки промени во урината.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Раствори и реагенси За подготовка на волен раствор, на PdCl_2 со концентрација $c = 2,5 \text{ mmol/dm}^3$ беше употребен PdCl_2 ра, производ на фирмата „Мегск“. За да се спречи процесот на хидролиза растворот беше третиран со додавање 10 капки концентрирана HCl со густина 1190 kg/m^3 . Основниот електролит се состои од смеса раствори на NH_4OH и NH_4Cl со концентрација $c = 1 \text{ mol/dm}^3$.

Апаратура Мерењата се извршени со поларограф „РО 4“ при употреба на радиометар поларографска капилара. Употребена е поларографска ќелија /6/ и каломедова електрода со заситен раствор на NaCl . Поларографската капилара ги имаше следниве карактеристики: брзина на истекување на живина капка $m = 2,76 \text{ mg/s}$ и времетраење $t = 3,29 \text{ s/капка}$. Производот $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2,4 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Образувањето на капката настанува под притисок $p = 6,4 \text{ kPa}$. Испитуваните раствори беа термостатирани на температура од $298 \pm 0,1 \text{ K}$, а сите поларограми беа снимани при работен напон од $-0,4 \text{ V}$ до $-1,0 \text{ V}$ при осетливост на апаратурата $6 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{A}$.

Метод: Во одмерна тиквица од 10 cm^3 внесуваме 2 cm^3 урина и 5 cm^3 раствор на паладиумхлорид со концентрација $c = 2,5 \text{ mmol/dm}^3$. До назначената марка тиквичката се дополнува со релестилирана вода (раствор А). Потоа од растворот А се зема 1 cm^3 , се внесува во тиквица со волумен од 10 cm^3 и се дополнува со основниот електролит. Овој раствор се внесува во поларографски сад, се воведува 5 минути водород, а веднаш потоа се поларографира. Работниот напон се менуваше од $-0,4 \text{ V}$ до $-1,0 \text{ V}$, а полубрановиот потенцијал за Pd (II) јонот во оваа средина изнесува $E_{1/2} = -0,73 \text{ V}$.

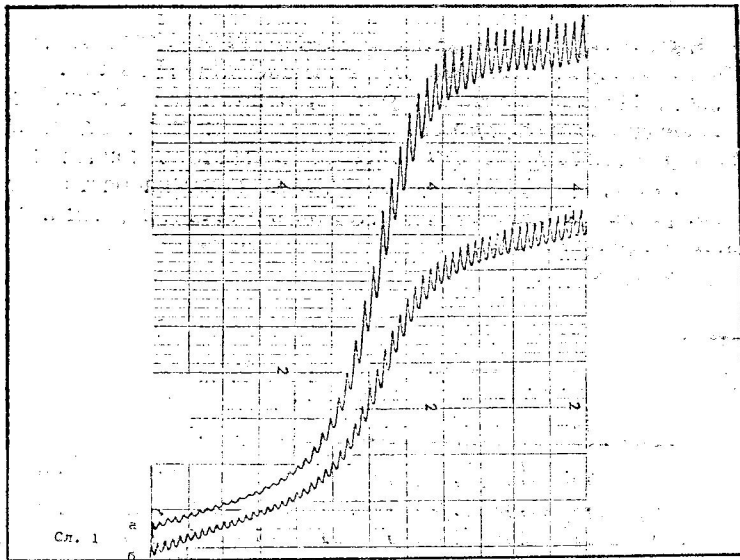
Добиениот поларограм се обработува по методата пресек на тангенти /7/ при што се добива вредноста на дифузиската струја која е пропорционална со концентрацијата на Pd (II) јон. Правиме калибрациона крива на зависноста на дифузиската струја од концентрацијата на Pd (II) јонот присутен во стандардниот раствор на паладиумхлоридот. При позната почетна концентрација на Pd (II) јонот може да се најде масата на Pd јонот (II) кој во тек на реакцијата се врзал со урината.

Резултати.

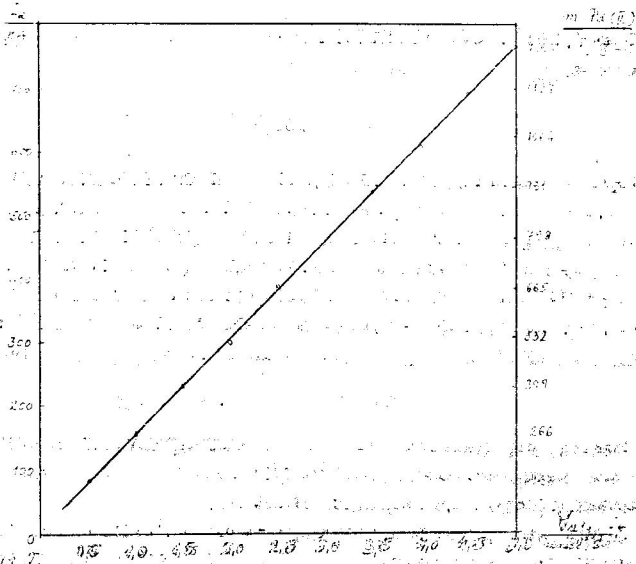
Стандардизиран раствор од паладиумхлорид, при одредени експериментални услови, во отсуство на урина, дава поларографски бран со одредена вредност на дифузиската струја (сл. 1-а). Бранот е константно репродуцибилен и не зависи од времето на растворот.

Урината при исти експериментални услови, во отсуство на паладиумхлорид, не дава поларографски бран.

Со додавање на паладиумхлорид во урина, при исти експериментални услови, доаѓа до намалување на вредноста на дифузиската струја, односно до намалување на концентрацијата на Pd (II) јонот (Сл. 1-б).



Ова намалување на концентрацијата на Pd (II) јонот покажува дека настанала реакција помеѓу урината и Pd (II) јонот. Разликата на дифузииските струи како во првиот така и во вториот случај е пропорционална со масата на Pd (II) јонот што се врзал со урината.



Експерименталните резултати за зависноста на дифузииската струја од волуменот на растворот на паладиумхлорид дадени се на табелата 1. Поларографското одредување на масата m' на Pd (II) -јоните, при одредени експериментални услови, е извршено базирајќи се врз резултатите добиени од десетте серии раствори со различни волумени од раствор на паладиумхлорид. Притоа, калибрационата крива за зависноста на дифузииската струја од волуменот на растворот на паладиумхлорид е добиена по методата на најмали квадрати а графички е прикажана на сл. 2.

Табела 1

$\frac{V}{\text{cm}^3}$	I_d nA											\bar{I}_d nA
0,5	72	78	84	84	87	72	756	80	78	78	78	
1,0	138	150	138	174	156	162	144	156	186	156	154,2	
1,5	228	240	234	222	216	234	234	240	228	222	229,8	
2,0	300	288	312	288	300	300	306	306	300	294	299,4	
2,5	390	392	388	390	386	394x	390	386	392	390	389,8	
3,0	456	456	458	456	453	3459	456	457	455	456	456	
3,5	534	538	530	532	536	534	539	529	529	536	534,2	
4,0	606	600	612	5608	604x	607	605	606	609	603	606	
4,5	690	692	688	691	694	690	693	690	691	690	690,9	
5,0	768	6776	770	766	770	768	768	767	769	768	768	

Најдобрата калибрациона крива добиена по методата на најмали квадрати е дадена со равенката:

$$I_d = -0,4 + 153,7 V \text{ /nA/} \quad (1)$$

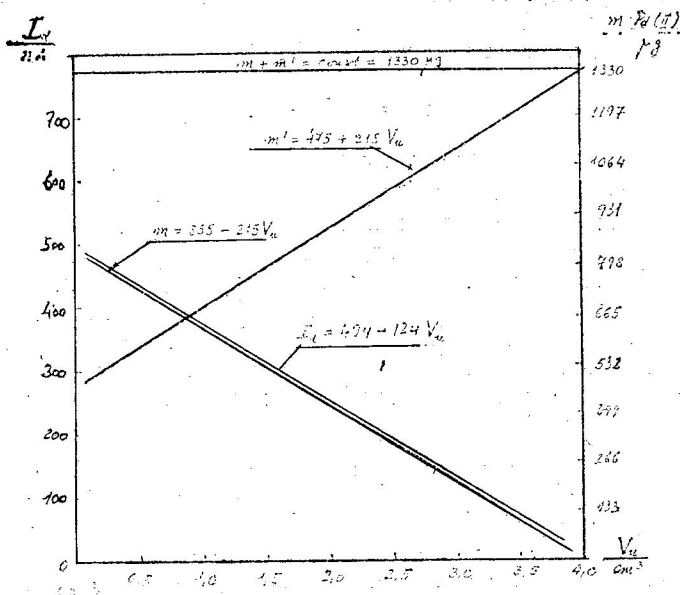
Заради линеарната зависност на дифузииската струја и волуменот на растворот на паладиумхлорид, постои секако, линеарна зависност и помеѓу дифузииската струја и масата на Pd (II) јонот. Најдено е дека врската помеѓу I_d изразена во наноампери (nA) и масата на неизреагираниот Pd (II) јон изразена во микрограми (μg), изнесува: $1,73 \mu\text{g/nA}$. Ако со m ја означиме масата на неизреагираниот Pd (II) јон и имајќи го предвид односот $m/I_d = 1,73 \mu\text{g/nA}$, равенката (1) станува:

$$m = 0,7 + 266 V \text{ /}\mu\text{g/} \quad (2)$$

Затоа, на десната страна од калибрационата крива е дадена и скала на микрограмите на Pd (II) јонот присутни во растворот на паладиумхлоридот се зададен волумен.

Понатаму е следна промената на дифузииската струја со променлив волумен на урината ($V = 0,5 - 4,0 \text{ cm}^3$) во присуство на ист волумен (5 cm^3) на раствор од паладиумхлорид со концентрација $c =$

12,5 mmol/dm³. Притоа е констатирано дека во „шесеттата минута“ реакцијата помеѓу Pd (II) јоните и урината со волумен 4,0 cm³ практично е завршена. Калибрационата крива што ја дава зависноста $I_d = f(V_u)$ е добиена од 8 мерења, а за секој волумен урина извршени се по 5 повторени мерења. Резултатите се дадени на табела 2, а графички се прикажани на сл. 3.



Сл. 3

Табела 2

V cm ³	I_d nA					\bar{I}_d nA	S_{I_d} nA
0,5	430	449	430	449	439,5	439,5	7,2
1,0	352	386	364	356	360	360	4,8
1,5	305	298	312	302	308	305	4,1
2,0	256	245	265	252	258	255,2	5,6
2,5	160	180	163	177	170	170	6,5
3,0	125	142	133	132	135	133,4	4,6
3,5	45	46	59	47	53	50	4,5
4,0	0	0	0	0	0	0	

Најдобрата калибрациона крива добиена по методата на најмали квадрати гласи;

$$I_d = 494 - 124 V_u \quad (3)$$

Ако со m ја означиме масата на неизреагираниот Pd (II) јон а имајќи предвид дека важи односот $m/I_d = 1,73 \mu\text{g}/\text{nA}$, тогаш зависноста на масата на неизреагираниот Pd (II) јон од волуменот на урината може да се изрази со равенката:

$$m = 855 - 215 V_u \quad (4)$$

Ако со m' ја означиме масата на Pd (II) јон што изреагирал, тогаш согласно законот за запазување на масата $m + m' = \text{const} = 1330 \mu\text{g}$, за масата на изреагираниот Pd (II) јон, ќе важи равенкаа:

$$m' = 457 + 215 V_u \quad (5)$$

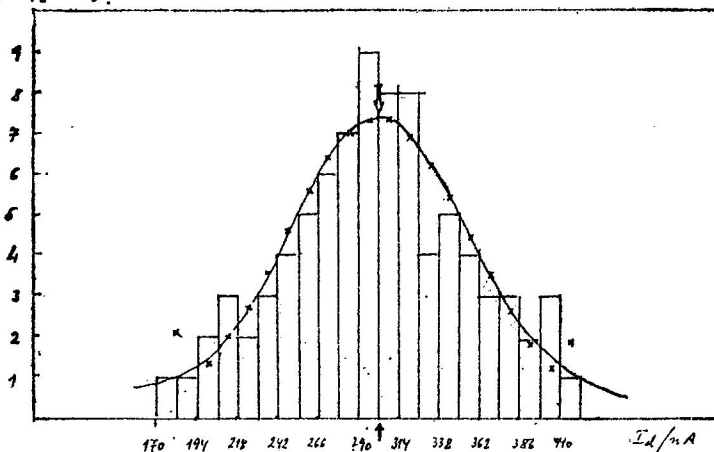
На сл. 3 истовремено графички се прикажани сите три зависности дадени со равенките (3), (4) и (5).

При планирањето на нашава експериментална работа ние си поставивме за задача да извршиме поларографско следење на реакцијата помеѓу паладиумхлорид и урина земена од 84 клинички здрави лица. Сите мерења беа извршени при исти експериментални услови, но вредностите на дифузиската струја варираа помеѓу една минимална и една максимална вредност. Затоа дифузиската струја во овој случај можеме да ја третираме за случајна големина која, покорувајќи се на математичката статистика мора да има некоја најверојатна вредност.

Врз основа на калибрационите криви за зависноста на дифузиската струја I_d од волуменот V_u на урината најдовме дека е најпогодно ако работниот волумен на урината изнесува $V_u = 2 \text{ cm}^3$ а растворот на PdCl_2 да биде со концентрација $c = 12,5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$.

Практично, сите статистички разгледувања на варијациите на една случајна големина се базираат врз претпоставката на така наречената Гаусова нормална распределба. Заради тоа и ние сакавме да провериме до колкава мера таквата распределба може да се претпостави и за нашите експериментално измерени вредности за дифузиската струја I_d , односно, за масата m' на изреагираниот Pd (II) јон. Ние извршивме детална статистичка обработка на резултатите, но овде ќе ги презентираме само крајните резултати.

Наједноставен (но и апроксимативен) начин, за да се види карактерот на распределбата, е да се констатира хистограм. Бидејќи ние располагаваме со доволно голем број податоци ($n = 84$), имавме можност да ја пресметаме и Гаусовата крива на распределба. Поради тоа, на сл. 4 заедно со хистограмот графички е прикажана и зависноста на теоретската фреквенција на јавување на дифузиска струја со континуирана крива на распределба. Забележуваме, дека максимумот на кривата припаѓа на дифузиска струја (најверојатна вредност) со износ $I_d = 301 \text{ nA}$. Преведено во маса m неизреагиран Pd (II) јон изнесува $\bar{m} = 1,73 \cdot 301 = 521 \mu\text{g}$, односно, во маса на изреагиран Pd (II) јон која изнесува $\bar{m}' = 809 \mu\text{g}$. Според тоа, од $1330 \mu\text{g}$ на Pd (II) јон со исто количество урина изреагирале $809 \mu\text{g}$, односно, $61,0\%$.

$$f_i = f_i'(teor):$$


Сл. 4 Гаусова крива на распределба пресметана врз основа на експерименталните податоци

Од другите поважни карактеристики на хистограмот, односно на кривата на распределба, ќе ги презентираме уште само вредностите на стандардната девијација σ за која е добиена вредноста $\sigma = 94 \mu\text{g}$ и интервалот на сигурност. Имено, интервалот на сигурност, односно веројатноста дека при даден степен на слобода и избрано ниво на сигурност вистинската средна вредност, μ , ќе се најде меѓу две определени гранични вредности е даден со изразот /8/:

$$\bar{m}' - \frac{t_{v,p} \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{m}' + \frac{t_{v,p} \cdot \sigma}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

каде што $t_{v,p}$ е таблична вредност на таканаречениот критериум на Стјудент за дадена вредност на степени на слобода v и соодветна вредност на сигурност p . Во нашиов случај $v = n - 1 = 83$, а $p = 95\%$, така што $t_{83,95} = 1,664$. Според тоа, вистинската вредност на изреагираната маса на јонот Pd (II) со веројатност од 95% ќе се движи во границите:

$$(809 - 17) \mu\text{g} \leq \mu \leq (809 + 17) \mu\text{g}$$

Наша натамошна задача е идентификување на соединенијата од составот на урината кои реагираат со Pd (II)-јоните и по можност да го определиме и нивниот квантитативен придонес во реакцијата.

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE REACTION OF PALLADIUM CHLORIDE WITH URINE

K. Stojanova**, B. Topuzovski**, L. Stojadinović*, D. Jovanović*

** *Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje*
* *Military Medical Academy, Beograd*

When palladium chloride reacts with urine, a decrease in the concentration of palladium ions takes place and is followed polarographically, working under standardized conditions. The amount of the reduced palladium is quantitatively determined. It is found that the reaction is practically completed in about 60 minutes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- /1/ Bäumlér J., S. Rippstein, *Helv. Chim. Acta* 44, 1162, 1961
- /2/ Zeigler M., H. Schroeder, *Z. Analyt. Chem.* 226, 405, 1966
- /3/ Overholser G., E. Yoe, *Industr. Engng. Chem. (Anal. Ed)* 14, 646, 1942
- /4/ Jovanović D., Ž. Prošić, *Acta Pharam. Jugoslav.* 22, 91, 1972
- /5/ E. Stojadinović, doktorska disertacija, 1976 Beograd VMA
- /6/ Topuzovski B., *god. zbornik PMF*, 17. 18, (1966/67)
- /7/ Filipović I., Sabiončelo P., *Laboratoriški priručnik I dio, knjiga II*, Zagreb 1960
- /8/ Laitinen H. A., *Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1960