

НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ГИГИЕНЫ

И. А. Абдуллин, И. Б. Ситдиков, И. А. Рязанов

*Кафедра бионеорганической химии (зав.— проф. И. А. Абдуллин)
Казанского медицинского университета*

Начиная с 1950 г. в различных городах СССР были созданы научные центры по исследованию микроэлементов, изучению их биологической роли и содержания в объектах внешней среды, тканях, органах, жидких средах живого организма в норме и патологии, выяснению их роли в этиологии и патогенезе различных заболеваний, в профилактике и лечении болезней.

Татарстан является эндемичным по зобу регионом. Общеизвестно, что эндемический зоб возникает в связи с недостатком йода в природе. Почва служит «поставщиком» йода для растений, животных и человека, поэтому ее роль в йодном круговороте в природе можно считать ведущей. Следовательно, организация успешной борьбы с эндемическим зобом немыслима без комплексных исследований биогеохимической ситуации в эндемичных очагах и в целом по республике, в особенности без учета содержания в почвах различных форм йода [13].

Мы изучали количественное содержание валовых и подвижных форм йода в пахотных слоях и по генетическим горизонтам основных типов почв Татарстана, а также в некоторых водоносчиках и пищевых продуктах эндемичных по зобу районов республики. Установлено, что уровень йода в почвах, пищевых продуктах и питьевых водах Предкамья и юго-восточного Закамья характерен для эндемичных мест и соответствует пониженному содержанию элемента во внешней среде, то есть эндемия зоба в республике протекает в условиях относительной йодной недостаточности. Исследования показали, что уровень подвижного йода в почвах основных агропочвенных районов республики приблизительно одинаков, хотя содержание валового йода в черноземах юго-восточного Закамья примерно в 2 раза больше, чем в почвах Предкамья. На основании полученных данных нами составлены картосхемы содержания валового и подвижного йода с выделением ряда

групп почв с различной обеспеченностью этим элементом. Установлена несбалансированность других микроэлементов (марганца, кобальта, меди, цинка, бора, молибдена, брома, железа, стронция) в почвах республики [13, 16]. В разных агропочвенных районах содержание указанных микроэлементов различно.

Натурными исследованиями выявлено возможное значение стронция в комплексе с рядом других микроэлементов (йода, марганца, железа, меди, молибдена) в развитии эндемичного зоба в условиях Татарстана. Между содержанием стронция в питьевой воде, рационах питания и заболеваемостью населения эндемическим зобом корреляции не наблюдается.

В очагах сильной зобной эндемии вода и пищевые рационы характеризуются относительно пониженным содержанием молибдена, меди, железа и повышенным — марганца. На фоне примерно одинакового содержания йода в воде и пищевых продуктах интенсивность зобной эндемии выражена сильнее при более высоких значениях соотношений в воде Mn/Mo , Mn/Cu , Mn/Fe , Fe/Mo , Sr/Mo , Cu/Mo . Такие микроэлементы, как молибден, медь, железо, население сильно эндемичных очагов получает с пищей и водой меньше суточной потребности, а марганца — больше. Это свидетельствует о существенной роли в профилактике эндемического зоба комплекса изученных микроэлементов, их сбалансированности. Во внутренних органах людей (щитовидная железа, почки, селезенка, печень), проживающих в эндемичных по зобу местностях, наблюдается повышенное содержание марганца и пониженное — молибдена.

Нашими исследованиями установлена обратная корреляция между распространенностью кариеса зубов у населения республики и содержанием в питьевой воде стронция, молибдена, железа. При очень низкой концентрации фтора ($<0,5$ мг/л) во всех исследованных водах меньшей

распространенности кариеса зубов сопутствуют более высокие соотношения Sr/F , Sr/Fe , Sr/Mn и пониженное Ca/Sr . Высказано предположение, что вода, содержащая 1,0 мг/л и больше стронция в сочетании с молибденом и железом, может способствовать предупреждению развития кариеса зубов [14].

Разработан метод спектрографического определения стронция в природных водах. Метод апробирован в Московском научно-исследовательском институте гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, лабораториях других научных учреждений и утвержден лабораторным советом Министерства здравоохранения РСФСР.

На кафедре разработаны физико-химические методы определения микроколичеств йодидов, бромидов и роданидов в биологических объектах. Изучены условия полярографического определения содержания йодидов и бромидов при совместном присутствии по волнам восстановления йодатов и броматов на ртутном капельном электроде. Предложен новый вариант кинетического выявления йодидов и роданидов с чувствительностью $4 \cdot 10^{-8}$ М. Разработан метод обнаружения йодидов на основе йодат-арсенитной реакции с точностью $\pm 10\%$. Рекомендован новый фотометрический метод оценки микроколичеств бромидов с чувствительностью 10^{-7} М для анализа природных вод и пищевых продуктов [17].

Нашими исследованиями подкреплено теоретическое представление о необходимости учета многофакторного воздействия на организм не отдельно взятого элемента, а комплекса микроэлементов с учетом их количественной сбалансированности в объектах внешней среды. Такие комплексные исследования позволили успешнее решать задачу по ликвидации эндемического зоба как массового заболевания.

Другим научным направлением в работе кафедры являются фундаментальные исследования в области разработки теории и практики получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих уникальными свойствами: повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью, твердостью и другими функциональными параметрами.

Нами установлена взаимосвязь между поверхностными свойствами частиц дисперсной фазы (ДФ) и металла матрицы с условиями электролиза при формировании КЭП [4]. Показаны вероятность прогнозирования включений дисперсных частиц в матрицу за счет адсорбции компонентов электролита на поверхности соосаждаемых веществ [11], а также возможность управления объемным распределением частиц второй фазы в КЭП составами электролитов-суспензий (ЭС) и режимами периодического тока [8, 9, 12].

На основе экспериментальных данных и теоретических заключений разработаны пути совершенствования технологии нанесения КЭП за счет изменения поверхностных свойств дисперсных частиц и условий электрокристаллизации металла матрицы путем подбора состава электролитов и параметров периодического тока [7]. Для этого разработаны и внедрены промышленный вариант источника периодического тока [10], установка виброгидравлического перемешивания и метод оценки степени суспендирования [6], трилонатный электролит свинцевания [3]. С целью модификации свойств КЭП предложены новые составы химико-термической обработки [5].

Обзор материалов, в том числе и своих, по теории и практике получения КЭП позволил в качестве обобщения и примера комплексного подхода к проблеме предложить схему модели формирования КЭП, отображающую особенности и пути решения детальных вопросов этого сложного процесса.

Помимо основных разработок по защите и упрочению композиционными покрытиями деталей химической аппаратуры были проведены работы и по улучшению функциональных свойств ряда медицинских инструментов. В частности, разработаны полуматовые КЭП взамен блестящих хромовых для защиты наконечников зубо врачебных инструментов [2]. Композиционные электрохимические покрытия осаждали из электролита блестящего никелирования состава (кг/м): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — 300, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 40, H_3BO_3 — 35, 1,4-бутиндиол — 0,4, сахарин — 0,8, pH 4,9—5,2; $t=50-55^\circ C$; $ik=0,5$ кА/м². В

качестве частиц второй фазы использованы диоксид циркония и оксид хрома с размерами от 1 до 5 мкм, концентрация — 50 мг/м². Осаждение проводилось на стальные и латунные образцы, имитировавшие материал изделий, а также на непокрытые наконечники. Подготовка поверхности перед нанесением покрытий была общепринятой. Микроструктуру покрытий изучали металлографическим микроскопом МИМ-8 М (х 500), микротвердость — твердомером ПМТ-3 при нагрузке 500 мН; частоту поверхности оценивали профилометром модели 201 завода «Калибр». Коррозионные испытания выполняли в климатической камере типа 3001 (ГДР).

При принятой концентрации ДФ в электролите содержание их в КЭП составило от 5 до 6 масс. %. В сравнении с «чистыми» никелевыми покрытиями твердость композиций Ni—ZrO₂ и Ni—Cr₂O₃ в 1,5—2 раза выше (5,5—6,2 ГПа). Металлографические исследования подтвердили высокую равномерность распределения частиц в металлической матрице. Класс чистоты поверхности КЭП меньше исходной на одну единицу. Коррозионные испытания наконечников с блестящими хромовыми и композиционными покрытиями в течение 10 суток при 25°C и 100%-ной влажности показали высокую устойчивость всех покрытий.

Композиционные полуматовые покрытия имеют хороший товарный вид и рекомендованы для замены блестящих двухслойных хромовых покрытий, что позволяет значительно сократить стоимость и время их нанесения, а также избежать световых бликов при работе. Дополнительная химикотермическая обработка КЭП улучшает их функциональные свойства [1].

Покрытия с включениями грубодispersных частиц до 200 мкм применяются для получения абразивных инструментов, упрочнения зубных боров, повышения удерживающих свойств иглодержателей, шипцов и другого медицинского инструментария аналогичного назначения. Подобные покрытия наносят в два этапа: на первом — в ячейке с пористым дном частицы прикрепляются к основе в густой суспензии при $i_k=1-3$ кА/м² в течение 30—100 минут, на втором — они зарастаются в «чистых» электролитах никелирования ($i_k=2$ кА/м², $\tau=2$ ч) или хромирования ($i_k=$

$=30$ кА/м², $\tau=4$ ч). Износ и удерживающую способность КЭП типа Ni—алмаз—Ni, Ni—B₄C—Ni, Ni—Al₂O₃—Ni определяли протяжкой проволоки или трением в паре сплавом ЖС-6 КП под нагрузкой 0,14 МПа. Испытания протяжкой проволоки композиций, нанесенных на медицинские иглодержатели, показали, что износостойкость покрытий увеличивается в 1,5—3 раза. Твердость составляет $\approx 50-60$ единиц HRC. Медицинские инструменты с композиционными покрытиями прошли 20-кратную стерилизацию в 6% растворе H₂O₂ с предварительной «мойкой» в 10% растворе MgSO₄ и в смеси 0,5% H₂O₂ с добавкой 5 кг/м³ ПАВ. Покрытия выдержали испытания в соответствии с ОСТом [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин И. А., Сайфуллин Р. С. // Новости мед. техн.— М., 1977.— Вып. 5.— С. 68—71.
2. Абдуллин И. А., Сайфуллин Р. С., Касимова А. Б. Прикладная электрохимия.— Казань, 1977.
3. Абдуллин И. А., Ильин В. А. Прикладная электрохимия.— Казань, 1980.
4. Абдуллин И. А., Головин В. А. // Защита металлов.— 1983.— № 1.— С. 161—163.
5. Абдуллин И. А., Рязанов И. А. Диффузионное насыщение и покрытия на металлах.— Киев, 1988.
6. Абдуллин И. А., Ахметов М. Ш. и др. Инф. листок Тат. ЦНТИ.— Казань, 1989.— № 159-83.
7. Абдуллин И. А., Ларионов В. Е., Тимкин В. В. // Вестн. машиностр.— 1922.— № 6—7.— С. 61—62.
8. Абдуллин И. А. // Электрон. обраб. матер.— 1993.— № 5(173)— С. 75—76.
9. Абдуллин И. А. // Электрон. обраб. матер.— 1993.— № 6(174)— С. 63—65.
10. Валеев И. М., Абдуллин И. А., Горячев А. Н. // Вестн. машиностр.— 1981.— № 6.— С. 71—72.
11. Давлиев М. М., Абдуллин И. А. и др. // Прикл. электрохим.— Казань, 1986.— С. 117—121.
12. Давлиев М. М., Абдуллин И. А., Головин В. А. // Защита метал.— 1989.— № 5.— С. 868—870.
13. Даутов Р. К., Юнусова А. Н., Ситдилов И. Б. и др. Эндемические болезни и микрорезультаты.— Казань, 1972.
14. Рязанов И. А., Иванов А. В. Тезисы II научной конференции по медицинской географии ТАССР.— Казань, 1982.— Т. 1.— С. 47—50.
15. Сайфуллин Р. С., Надеева Ф. И., Абдуллин И. А. и др. // Прикл. электрохим.— Казань, 1977.
16. Ситдилов И. Б. Труды геохимической лаборатории им. В. И. Вернадского.— М., 1977.— С. 15—17.
17. Тамарченко Л. М., Кильматова С. Р. Эндемические болезни и микроэлементы.— Казань, 1972.