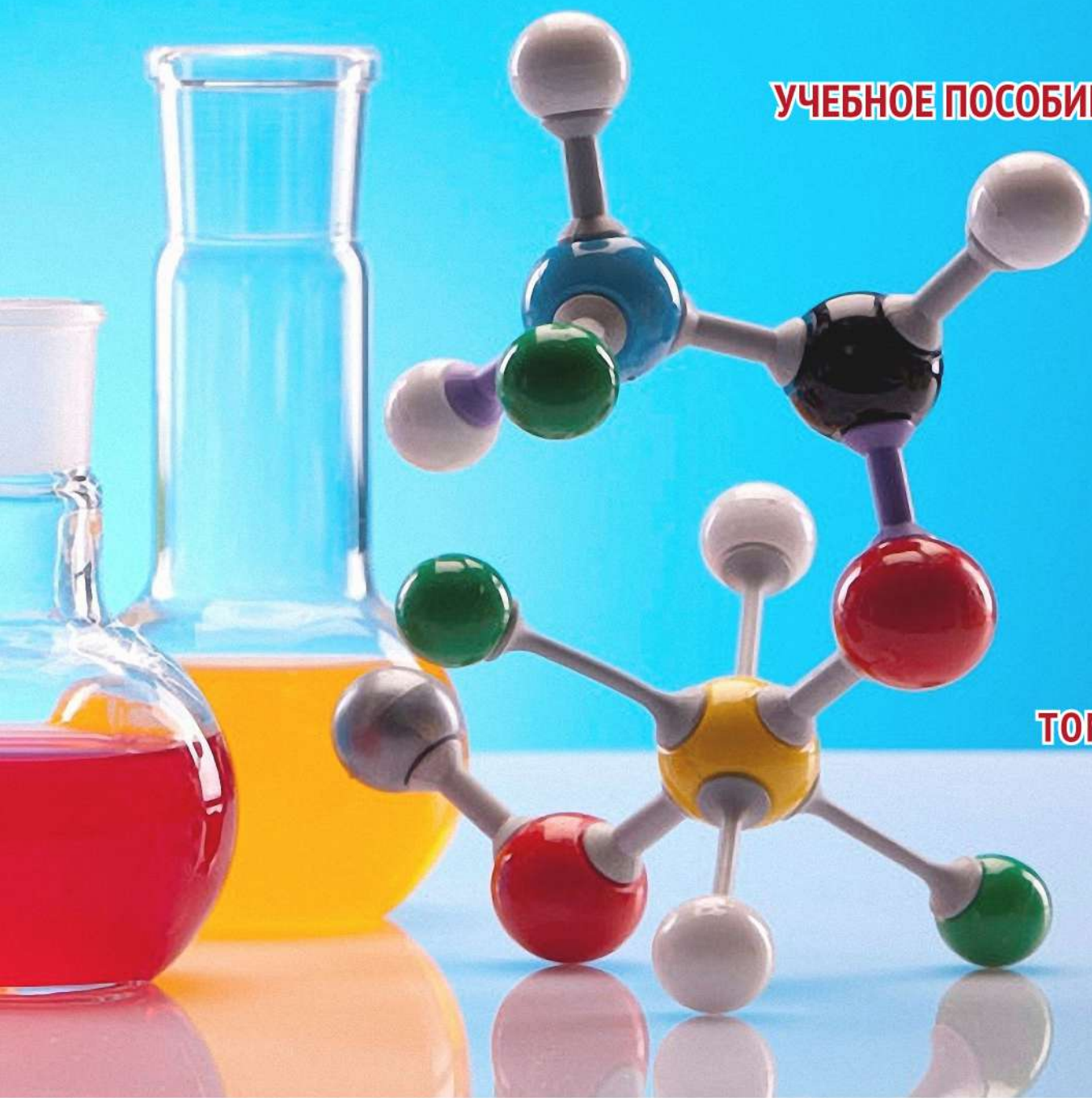


Л.Н. Прибыткова, И.П. Каминский, М.В. Белоусов

# ГРУППА ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ. «МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЯДЫ»

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

ТОМСК



Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Л.Н. Прибыткова, И.П. Каминский, М.В. Белоусов**

**ГРУППА ВЕЩЕСТВ,  
ИЗОЛИРУЕМЫХ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ.  
«МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЯДЫ»**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Томск  
Издательство СибГМУ  
2021

УДК 615.9(075.8)

ББК 52.841я73

**Прибыткова, Л.Н.**

П 751 Группа веществ, изолируемых минерализацией. «Металлические яды»: учебное пособие / Л.Н. Прибыткова, И.П. Каминский, М.В. Белоусов. – Томск: Изд-во СибГМУ, 2021. – 90 с.

Учебное пособие подготовлено по дисциплине «Токсикологическая химия» в соответствии с ФГОС ВПО для студентов, обучающихся по основным образовательным программам по специальности «Фармация».

В соответствии с рабочей программой по токсикологической химии, изложен материал о методах изолирования, свойствах и определении «металлических ядов». В пособие представлена информация о катионах, которые в настоящее время имеют наибольший токсикологический интерес, изложены основы дробного исследования, его особенности. При описании большинства методик анализа приведены уравнения химических реакций, применяемых для выявления этих катионов. Кратко представлена информация, необходимая по данной группе веществ.

Издание предназначено для студентов 4 курса фармацевтического факультета медицинских вузов, также может быть использовано врачами судебно-медицинскими экспертами судебно-химических отделений, судебными экспертами-химиками.

**УДК 615.9(075.8)**

**ББК 52.841я73**

**Рецензент:**

**Т.Л. Малкова** – доктор фармацевтических наук, профессор, заведующая кафедрой токсикологической химии ФГБОУ ВО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Минздрава России.

*Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией Фармацевтического факультета ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 07 от 04 сентября 2018 г.).*

© Издательство СибГМУ, 2021

© Прибыткова Л.Н., Каминский И.П., Белоусов М.В., 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
<b>1. МЕТОДЫ МИНЕРАЛИЗАЦИИ .....</b>	<b>5</b>
1.1. Минерализация смесью концентрированных серной, азотной кислот и воды (1:1:1) .....	6
1.2. Метод минерализации смесью серной, азотной и хлорной кислот (1:1:1) .....	11
1.3. Разрушение биологического материала методом «сухого» озоления .....	12
<b>2. ДРОБНЫЙ МЕТОД (ХИМИЧЕСКИЙ) АНАЛИЗА «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯДОВ» В МИНЕРАЛИЗАТЕ .....</b>	<b>15</b>
2.1. Исследование осадка .....	20
2.1.1. Свинец .....	20
2.1.2. Барий .....	25
2.2. Исследование минерализата после отделения осадка ....	30
2.2.1. Марганец .....	30
2.2.2. Хром .....	33
2.2.3. Серебро .....	36
2.2.4. Цинк .....	41
2.2.5. Кадмий .....	44
2.2.6. Медь .....	48
2.2.7. Висмут .....	50
2.2.8. Таллий .....	55
2.2.9. Сурьма .....	58
2.2.10. Мышьяк .....	61
2.2.11. Ртуть .....	73
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ .....	78
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ .....	79
ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ .....	88
ЛИТЕРАТУРА .....	89



## ВВЕДЕНИЕ

Арсенал потенциально опасных для человека химических соединений постоянно расширяется, отравления возможны при использовании химических средств в промышленности, медицине, быту. Во всех развитых странах мира отмечается постоянное увеличение числа отравлений, на рост которых существенное влияние оказывает загрязнение окружающей среды отходами производства, накопление большого количества токсических веществ, которые при определенных условиях становятся причиной отравления.

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами («металлические яды»), изолируемых минерализацией, является одним из наиболее неблагоприятных факторов. К соединениям тяжелых металлов, которые имеют наибольшее токсикологическое значение, относятся соединения бария (Ba), висмута (Bi), кадмия (Cd), марганца (Mn), меди (Cu), ртути (Hg), свинца (Pb), серебра (Ag), таллия (Tl), хрома (Cr), цинка (Zn), а также соединения мышьяка (As) и сурьмы (Sb), которые, попадая в организм человека, вызывают отравления. Правилами судебно-химического исследования при проведении ненаправленного анализа предусмотрено обязательное исследование на указанные элементы.

Токсическое действие «металлических ядов» обеспечивается способностью ионов металлов образовывать прочные комплексы с реакционноспособными функциональными группами и структурными фрагментами аминокислот, пептидов, белков и других жизненно важных веществ, в результате чего нарушаются нормальные функции клеток и тканей. Образующиеся в организме комплексы металлов очень прочные, поэтому изолировать металлы и обнаружить их невозможно без предварительного разрушения органического вещества, с которыми они связаны. Для этого применяются методы минерализации.

## 1. МЕТОДЫ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

*Минерализация* – это окисление (сжигание) органического вещества (объекта) для высвобождения металлов из комплексов с белками и др. соединениями. Наиболее широко распространенные методы минерализации можно разделить на 2 большие группы:

1. Общие методы (методы «*мокрой минерализации*») применяются при общем исследовании на группу металлических ядов, пригодны для изолирования всех катионов металлов, кроме ртути. Для минерализации используют смеси кислот – окислителей: серной и азотной; серной, азотной и хлорной.

2. Частные методы (методы «*сухого озоления*») – метод простого сжигания, метод сплавления со смесью нитратов и карбонатов щелочных металлов. К числу частных методов относится и метод частичной минерализации (деструкция), служащих для изолирования соединений неорганической ртути из биологических объектов.

### *Меры предосторожности при минерализации*

- При минерализации следует соблюдать меры предосторожности и работать в вытяжных шкафах с хорошей тягой, так как возможны термические ожоги, выбрасывание горячих кислот из колб и взрывы.

- Необходимо пользоваться защитными очками, предохраняющими глаза от попадания горячих кислот и осколков стекла при взрыве содержимого колб.

- Кислоты и другие используемые для этой цели жидкости не должны содержать примеси соединений металлов, имеющих токсикологическое значение.

*Объекты исследования* при отравлении «металлическими ядами»: печень, почки, желудок, моча (особенно при хронических отравлениях), кровь, слюна, волосы, ногти, промывные воды желудка и др. После получения объекта исследования необходимо провести тщательный наружный осмотр, проверить pH среды объекта, измельчить его и подвергнуть дальнейшему исследованию. Количество исследуемого материала зависит от общей массы объекта, от обстоятельств дела и других факторов, обычно навеска биоматериала составляет 100 г. Для получения объективных результатов анализа и правильной судебно-

медицинской оценки, минерализацию разнохарактерных объектов проводят *отдельно*, не смешивая.

- Если на исследование поступили относительно большие навески органов трупов или пищевых продуктов, то в таких случаях целесообразно, а иногда даже необходимо, брать несколько порций каждого объекта массой по 100 г. При этом разрушение каждой порции проводят раздельно, а затем минерализаты, полученные из одного и того же объекта, соединяют.

- Если объекты биологического происхождения, поступившие на анализ, содержат определенное количество жидкости, препятствующее успешному протеканию процесса минерализации, тогда избыток воды из биологического материала перед минерализацией удаляют упариванием на водяной бане.

- Если биологический материал консервирован этиловым спиртом, его слабо подщелачивают раствором карбоната натрия, помещают в фарфоровую чашку и отгоняют спирт на водяной бане при температуре не выше 50 °С.

### **1.1. Минерализация смесью концентрированных серной, азотной кислот и воды (1:1:1)**

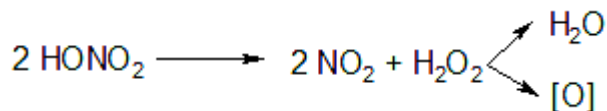
Метод минерализации концентрированными азотной и серной кислотами пригоден для анализа объектов исследования на наличие подавляющего большинства «металлических ядов» и рассматривается как общий метод минерализации. Процесс разрушения биологического объекта протекает в 2 стадии:

1 стадия – деструкция,

2 стадия – глубокое жидкофазное окисление.

- *Деструкция* осуществляется при слабом нагревании, поэтому термоустойчивую колбу закрепляют над плиткой на расстоянии 1–2 см; температура не должна превышать 110 °С, чтобы избежать подгорания объекта или сильного пенообразования и выброса частиц объекта из колбы. Происходит окисление аминокислот, пептидов и белков, в результате чего биокомплексы деструктируются, а ионы металлов переходят в раствор – деструктат. Первая стадия непродолжительна по времени, длится от 15 до 40 мин, по окончании деструкции получается прозрачная желтовато-бурая жидкость, иногда с пленкой жира, так как на этой стадии все элементы объекта разрушены, кроме жиров.

Роль окислителя на первой стадии выполняет кислота азотная концентрированная, часть которой в процессе окисления биоматериала разлагается до кислоты азотистой и оксидов азота, являющихся катализаторами окисления. Под их влиянием и с повышением температуры кислота азотная проявляет себя как сильный окислитель.

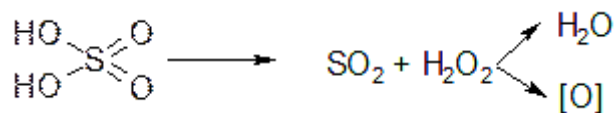


Кислота серная концентрированная на стадии деструкции выполняет роль водоотнимающего средства, что приводит к деформации структуры клеток и тканей, также способствует повышению температуры кипения смеси и тем самым повышает окислительное действие кислоты азотной концентрированной.

▪ *Стадия глубокого жидкофазного окисления* проводится при более сильном нагревании, термоустойчивую колбу опускают на плитку и усиливают нагревание. В процессе окисления необходимо по каплям постоянно добавлять в колбу разведенную кислоту азотную из капельной воронки, но при этом скорость добавления реактива должна быть такова, чтобы бурые пары окислов азота, образующиеся при минерализации, не выходили из колбы.

Эта стадия длится 3–4 ч, на минерализацию жирного объекта требуется 6–8 ч. Происходит полное окисление органических веществ в составе биологического материала, включая наиболее медленно реагирующие жиры, до простых неорганических веществ. Эта стадия считается законченной, когда: начинает выделяться белый туман (пары  $\text{SO}_2$ ); жидкость остается бесцветной; минерализат не темнеет в течение 30 мин без добавления кислоты азотной.

Кислота серная концентрированная на этой стадии выполняет роль окислителя, разлагается с выделением серы оксида (IV) и активного кислорода.



В конце минерализации проводят *ксантопротеиновую реакцию* на наиболее трудно окисляемые аминокислоты (фенилаланин, тирозин, триптофан). К капле охлажденного до 50–70 °С минерализата, разбавленной 1–2 каплями воды очищенной, добавляют 25 % рас-

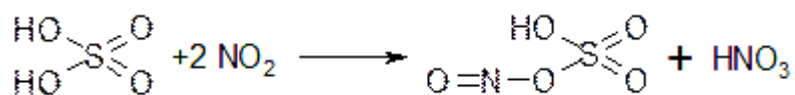
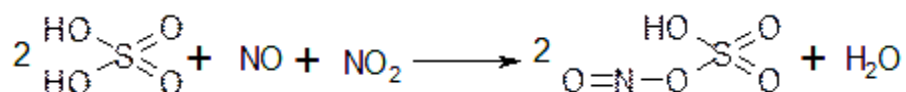


твор аммиака, минерализат может окрашиваться, лишь в слабо-желтый цвет, но не в оранжевый.

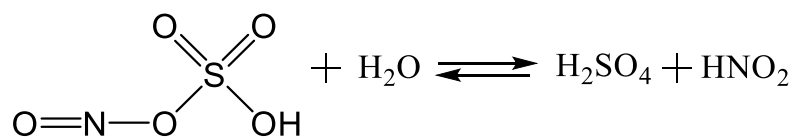
### *Побочные реакции в процессе минерализации*

- При наличии в биологическом материале ароматических веществ происходят побочные процессы сульфирования и нитрования, которые затрудняют минерализацию. Сульфо- и нитросоединения очень прочные, трудно поддаются воздействию окислителей, что влечет за собой неполное разрушение биообъекта. Влияние указанных негативных процессов уменьшают добавлением в окислительную смесь воды, при этом соотношение реагентов в окислительной смеси становится: кислота серная концентрированная, кислота азотная концентрированная и вода (1:1:1).

- При взаимодействии оксидов азота с кислотой серной концентрированной образуется нитрозилсерная кислота, которая является источником окислителей в минерализате, что мешает в дальнейшем обнаружению некоторых катионов металлов.



Нитрозилсерная кислота устойчива к температуре, но легко гидролизуется (реакция гидролиза обратима).



### *Методы денитрации*

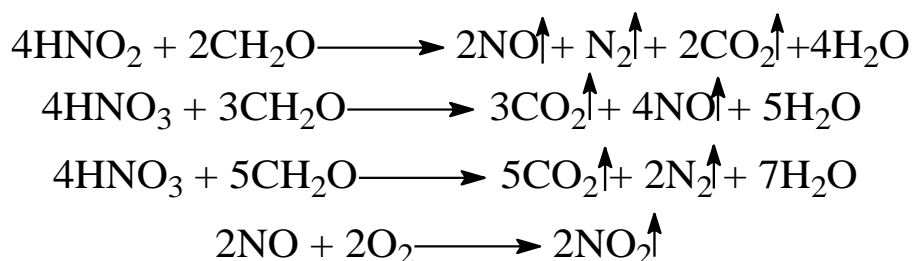
Так как анализу полученного минерализата на наличие ионов металлов мешают окислители, то их удаляют с помощью денитрации. **Денитрация** (от латинского слова De – отмена, устранение и Nitr (ogenium) – азот) представляет собой процесс освобождения минерализата от остатков оксидов азота, азотистой, азотной и нитрозилсерной кислот, образовавшихся в процессе минерализации. С этой целью можно использовать:

- гидролизный метод,
- метод с использованием восстановителей.

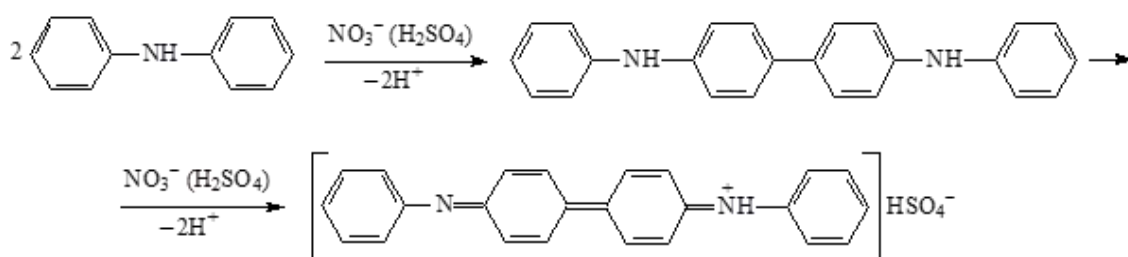
Гидролизный метод. Минерализат разбавляют водой, кипятят в течение 10–12 ч, за это время происходит полный гидролиз (разложение) кислоты нитрозилсерной и экскреция продуктов гидролиза. Метод длительный, практически полностью удаляются соединения ртути и мышьяка.

Метод с использованием восстановителей. Для денитрации минерализата используют формальдегид, мочевины, натрия сульфит и ряд других химических реактивов. Процесс денитрации формальдегидом является основным, поскольку завершается за 1–2 мин, а избыток непрореагировавшего формальдегида легко удаляется при нагревании в течение 5–10 мин.

*Химизм денитрации формальдегидом:*



Контроль полноты денитрации минерализата определяют по отсутствию синего окрашивания с раствором дифениламина в кислоте серной концентрированной.



Полученную после минерализации жидкость, в которой металлы находятся в виде сернокислых солей, разбавляют водой до определенного объема в мерной колбе (200 мл) и используют для проведения качественного анализа «дробным» методом и количественного определения

*Методика изолирования металлических ядов из биологического материала смесью концентрированных серной, азотной кислот*

Материалы и оборудование:

1. Термоустойчивая колба Кьельдаля.

2. Капельная воронка.
3. Штатив.
4. Горелка.
5. Исследуемый биологический материал.
6. Кислота азотная.
7. Кислота серная.
8. Вода очищенная.
9. Формалин.
10. Дифениламин.

100 г биологического объекта в колбе Кьельдаля заливают 75 мл окислительной смеси (кислоты серной концентрированной, кислоты азотной концентрированной, воды очищенной в соотношении 1:1:1). Колбу с исследуемым объектом закрепляют в штатив так, чтобы дно ее находилось на расстоянии 1–2 см от асбестированной сетки. Над колбой закрепляют капельную воронку, в которую наливают концентрированную кислоту азотную, разбавленную равным объемом воды. После этого, начинают осторожно нагревать колбу. В течение 30–40 мин происходит деструкция биологического материала. При этом прозрачная жидкость в колбе приобретает желтую или бурую окраску. Затем колбу опускают на сетку, усиливают нагревание и из капельной воронки по каплям вносят в нее разбавленную азотную кислоту. Прибавление азотной кислоты регулируют так, чтобы бурые пары оксидов азота, образующиеся при минерализации, не выходили из нее. Процесс минерализации прекращают тогда, когда жидкость просветлеет и при нагревании колбы (без прибавления азотной кислоты) начнут обильно выделяться белые пары серной кислоты. После разрушения и охлаждения минерализат обычно прозрачен и бесцветен или окрашен в слегка желтый цвет. В присутствии окрашенных ионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) минерализат может быть окрашен. В конце минерализации проводят *ксантопротеиновую реакцию*.

Охлажденный минерализат осторожно выливают в химический стакан, содержащий 30 мл воды очищенной, термоустойчивую колбу ополаскивают два раза по 10 мл водой очищенной и присоединяют промывные воды к разбавленному минерализату. Разбавление минерализата способствует затем более легкому протеканию процесса денитрации.

В маленькой фарфоровой чашке в 2–3 каплях кислоты концентрированной серной растворяют 2–3 кристалла дифениламина и к полученному бесцветному раствору прибавляют одну каплю разбавлен-

ного минерализата. В случае появления сине-голубого окрашивания проводят денитрацию раствора.

Стакан с содержимым ставят на плитку, нагревают до кипения и вносят одну каплю формалина, при этом может выделяться диоксид азота (продукт окисления NO кислородом воздуха в NO<sub>2</sub>) – пары оранжевого цвета.

После прекращения выделения газов жидкость нагревают в течение 1–2 мин и снова испытывают на наличие окислителей реакцией с раствором дифениламина. В случае отсутствия голубого окрашивания в результате реакции с дифениламином жидкость кипятят до исчезновения запаха формалина, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят водой до метки. Жидкость из мерной колбы переносят в чистую склянку и используют для обнаружения катионов (100 мл) и количественного определения (100 мл). Если при разбавлении минерализата водой очищенной выпадает осадок, то независимо от того, проводилась денитрация или нет, жидкость в стакане нагревают до кипения, кипятят 10 мин и оставляют стоять на сутки для получения более плотного осадка. На второй день белый кристаллический осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр, промывают несколько раз холодной водой очищенной, промывные воды присоединяют к фильтрату и доводят его водой до 200 мл в мерной колбе.

*Достоинства и недостатки метода:* сравнительно быстрое достижение полноты разрушения органических веществ, что обуславливает большую чувствительность методов анализа катионов металлов. Малый объем получаемого минерализата, что также повышает чувствительность методов анализа.

Основным недостатком метода являются большие потери ртути за счет её летучести (до 90–98 %).

## **1.2. Метод минерализации смесью серной, азотной и хлорной кислот (1:1:1)**

Метод минерализации серной, азотной и хлорной кислотами впервые был предложен в 1932 г. французским химиком Кааном для токсикологического исследования биологического материала на наличие соединений мышьяка и тяжелых металлов. Этот метод широко применяется за рубежом наряду с методом минерализации серной и азотной кислотами. В нашей стране в качестве окислительной

смеси при изолировании этим методом используют смесь из равных объемов кислоты серной концентрированной, кислоты азотной концентрированной и 37 % или 42 % кислоты хлорной. Методика выполнения изолирования аналогична методу минерализации серной и азотной кислотами.

Метод минерализации серной, азотной и хлорной кислотами имеет ряд **достоинств**:

1. Высокая скорость минерализации, сокращение в 2–3 раза затрат времени в сравнении с первым методом.
2. Очень высокая полнота окисления органических веществ (до 99 %), что обусловлено способностью кислота хлорной разрушать вещества, стойкие или медленно разлагающиеся другими окислителями.
3. Окисление большинства поливалентных металлов до высших степеней окисления.
4. Небольшой расход окислителей.
5. Малый объем получаемого минерализата, что повышает чувствительность методов анализа.

Основной **недостаток** тот же, что и у первого метода – возможность практически полной потери ртути. Однако есть еще одна опасность при использовании кислоты хлорной в составе окислителей – её взрывоопасность и токсичность. Безводная кислота хлорная нестойкая, может взрываться при хранении при повышенной температуре или при соприкосновении с некоторыми органическими соединениями. Это требует соблюдения особых мер предосторожности при работе с кислотой хлорной.

### **1.3. Разрушение биологического материала методом «сухого» озоления**

Метод «сухого» озоления основан на нагревании органических веществ до высокой температуры при доступе воздуха. «Сухое» озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях. При разрушении органических веществ с помощью этого метода на исследование берут относительно небольшие навески объектов (1–10 г) и нагревают их в тигле до 300–400 °С.

«Сухое» озоление органических веществ должно производиться в вытяжном шкафу с хорошей тягой.



**Сжигание.** Метод применяют при специальном задании исследовать объекты биологического происхождения на наличие марганца, меди и некоторых других металлов

Объекты исследования (части органов, консервы и т.д.) измельчают, вносят в фарфоровую чашку, которую помещают на песчаную баню, высушивают. При дальнейшем осторожном нагревании песчаной бани пробу обугливают. Обуглившийся или превращенный в пепел биологический материал охлаждают, смачивают раствором аммония нитрата концентрированным или кислотой азотной концентрированной. Фарфоровую чашку помещают на кипящую водяную баню и выпаривают ее содержимое, которое переносят в фарфоровый тигель вместимостью 30–50 мл, осторожно нагревают на слабом пламени, при этом пламя не должно соприкасаться с дном тигля. Тигель нагревают так, чтобы его содержимое постепенно превращалось в золу (без вспышки). При неполном сгорании органических веществ зола в тигле имеет черный или серый цвет.

Содержимое тигля для полноты сгорания смачивают раствором аммония нитрата концентрированным, высушивают на водяной бане и прокалывают. После этого тигель охлаждают и прибавляют раствор кислоты хлористоводородной (при исследовании на марганец) или азотной (при исследовании на медь), фильтруют. Полученный фильтрат выпаривают на кипящей водяной бане досуха. Сухой остаток растворяют в 3–5 мл воды очищенной, полученные растворы исследуют на наличие катионов соответствующих металлов.

Метод может быть использован при анализе биологического материала на наличие ионов цинка и висмута.

*Недостатки метода простого сжигания:*

- При нагревании возможно улетучивание металлов в виде солей или в индивидуальном виде, так как при нагревании в условиях проведения сухого озоления не всегда удаётся контролировать температуру. Даже при относительно невысокой температуре улетучиваются соединения ртути и таллия, а при температуре свыше 400 °С – хлориды кадмия, свинца, серебра, цинка, марганца, мышьяка.
- Возможно взаимодействие некоторых металлов с материалом тигля, например, цинк, свинец, серебро могут реагировать с кварцем и фарфором, а кобальт может сплавляться с платиной.

**Метод сплавления.** Применяется при специальных заданиях исследовать соответствующие объекты (пилюли, органические со-

единения, содержащие металлы, остатки после выпаривания мочи, волосы, ногти и др.) на наличие мышьяка, серебра и некоторых других металлов.

1–2 г исследуемого объекта вносят в фарфоровую чашку, прибавляют 4–6 г смеси, состоящей из двух частей натрия карбоната и одной части натрия нитрата, перемешивают, смачивают водой и при нагревании на водяной бане высушивают досуха. В фарфоровый тигель, вместимостью 30–50 мл, вносят 5–6 г натрия нитрата, осторожно нагревают до полного расплавления натрия нитрата. Затем уменьшают пламя и в тигель небольшими порциями вносят указанную выше высушенную в фарфоровой чашке смесь исследуемого объекта, нитрата и карбоната натрия. Каждую новую порцию этой смеси вносят в тигель после сгорания предыдущей и перехода ее в расплавленное состояние.

После сжигания последней порции смеси в фарфоровую чашку, в которой находилась эта смесь, вносят 2–3 г натрия карбоната, хорошо перемешивают, чтобы остатки исследуемого объекта, оставшиеся на стенках фарфоровой чашки, хорошо смешались с натрия карбонатом, вносят в тигель для сжигания исследуемой смеси. При сплавлении смеси пламя горелки регулируют так, чтобы в тигле не вспыхивало пламя и с выделяющимися газами не удалялось исследуемое вещество.

После сжигания всей смеси тигель охлаждают, а его содержимое обрабатывают кипящей водой. Полученный раствор применяют для обнаружения и количественного определения «металлических ядов».

Метод непригоден для исследования объектов биологического происхождения на наличие соединений ртути, так как они улетучиваются при нагревании с нитратом и карбонатом натрия.

Для обнаружения в извлечениях из объектов «металлических ядов» используют химические методы анализа и атомно-абсорбционный.

## 2. ДРОБНЫЙ МЕТОД (ХИМИЧЕСКИЙ) АНАЛИЗА «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯДОВ» В МИНЕРАЛИЗАТЕ

Над созданием качественного анализа дробным методом в течение многих лет работал профессор Николай Александрович Тананаев. Он разработал теоретические основы **дробного метода** анализа в аналитической химии в 30-е годы XX века.



**Николай Александрович Тананаев**  
(1878–1959 гг.)

— советский химик-аналитик,  
профессор,  
доктор химических наук

Дробный метод предусматривает определение одних ионов металлов в присутствии других без их предварительного разделения, что достигается использованием соответствующих аналитических приёмов и проведением анализа по схеме, в которой обозначена определенная последовательность обнаружения ионов.

Дробный метод анализа, разработанный профессором Н.А. Тананаевым для металлургических лабораторий, невозможно было перенести в токсикологическую химию, в связи с особенностями химико-токсикологического анализа, которые состоят в следующем:

1) необходимость выделения из большого количества биологического объекта малых количеств (мг, мкг) веществ, которые могли послужить причиной отравления;

2) необходимость исследования на сравнительно большую группу ядов (13 элементов), обладающих некоторой общностью химических свойств;

3) специфический характер объектов химико-токсикологического анализа, например, внутренние органы трупа человека содержат большинство известных в настоящее время химических элементов, в том числе и те, которые должен обнаружить судебный химик. Поэтому всегда встает вопрос о количественном определении.

Крылова Александра Николаевна разработала и внедрила дробный метод для целей судебно-химического анализа. Разработав методики дробного анализа на мышьяк и соединения металлов, А.Н. Крылова внесла теоретически и практически ценный вклад в токсикологическую химию. До её работ в химико-токсикологическом анализе использовали классический систематический или, как его часто называют, сероводородный метод анализа.

Учитывая специфические особенности судебно-химического анализа, А.Н. Крылова при разработке дробного метода предъявила к нему ряд требований, обеспечивающих *быстроту, надежность и экономичность* исследований:

1. Возможность *сочетания* качественного и количественного определения в одной навеске исследуемого органа на все токсикологически важные элементы (за исключением ртути, которая определяется в отдельной навеске деструктивным методом).

2. Высокая *доказательность* и *надежность* метода. Это достигается применением для каждого катиона, как правило, не одной, а, по меньшей мере, двух реакций: основной и подтверждающей.

3. Высокая *специфичность* реакций, чтобы определять искомый катион в присутствии других. Однако абсолютно специфических реакций очень мало, поэтому создаются селективные условия и устраняется мешающее влияние других ионов, для чего разработаны специальные приемы.

4. Высокая *чувствительность* реакций (но, в то же время, они не должны открывать естественно содержащиеся количества элементов).

5. Простота, *доступность* методик обнаружения «металлических» ядов, их проведение не должно требовать больших затрат времени на анализ и дорогостоящего оборудования и реагентов.

Дробный анализ на катионы можно проводить в любой последовательности, но необходимо учитывать специфичность отдельных ре-

акций. Для повышения надежности обнаружения «металлических ядов» А.Н. Крылова предлагает определенный порядок их анализа в минерализате: свинец, барий, марганец, хром, серебро, медь, сурьма, таллий, мышьяк, висмут, кадмий, цинк. Параллельно проводится анализ на ртуть после деструкции отдельной навески органов (печень, почки).

В дробном анализе широко применяются органические реагенты для выделения, обнаружения, количественного определения металлических ядов, а также с целью маскирования посторонних веществ.

*Маскировка* ионов – одна из важнейших операций в дробном анализе. Это процесс устранения мешающих ионов при обнаружении искоемых.

Существует несколько способов маскировки ионов:

***1. Мешающие ионы переводят в устойчивые комплексы.***

В качестве маскирантов применяют: цианиды, фосфаты, фториды, тиосульфаты, тиомочевину, гидроксиламин, глицерин, трилон Б (эдетат натрия), лимонную кислоту и её соли, аскорбиновую кислоту и другие вещества.

*Цианиды.* С мешающими ионами образуют комплексы состава  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Цианиды широко применяют, потому что при необходимости ими можно легко демаскировать катионы соответствующих металлов. Довольно токсичны – нельзя прибавлять к кислым растворам, так как выделяется синильная кислота (очень ядовита). Поэтому их применение имеет ограничение.

*Фториды, фосфаты* в дробном анализе часто применяют для маскировки ионов железа III, с которыми они образуют бесцветные устойчивые комплексы.

*Тиосульфаты* применяют для маскировки ионов серебра, свинца, железа III, меди и других катионов.

*Тиомочевина.* Используется для маскировки ионов висмута, железа III, сурьмы III, кадмия, ртути, серебра и других катионов. С указанными ионами тиомочевина образует прочные внутрикомплексные соединения.

*Винная кислота* и её соли (тарtrate) со многими металлами образуют прочные растворимые в воде комплексы. Используются для маскировки ионов меди, железа III, алюминия, висмута, кадмия, ртути, свинца, цинка и др.

*Глицерин.* Образует глицераты с катионами висмута, свинца, кадмия и другими. С некоторыми ионами глицерин образует окра-



шенные соединения, что используется в анализе и для идентификации ионов.

Процесс освобождения ранее замаскированных ионов от маскирующих реактивов называют *демаскировкой*.

**2. Селективная экстракция определяемого иона.** При экстракции металлических ядов в виде дитизонатов необходимо соблюдать определенное значение pH: серебро (исходный кислый раствор), свинец (pH 8-10), цинк (pH 4,6-5). Экстракция диэтилдитиокарбаматов (ДДТК) также зависит от pH: медь (pH 3), кадмий (pH 12-13), цинк (pH 8,5), висмут (pH 12-14).

Для тех ДДТК металлов, которые устойчивы в широком интервале pH (медь), выделение катиона в водную фазу основано на использовании правила рядов Тананаева Н.А. Согласно этому правилу, каждый предшествующий катион, находящийся в водной фазе, вытесняет последующие катионы из их комплексов, растворенных в хлороформе. Ряд ДДТК токсикологически важных катионов можно представить следующим образом:



### **3. Применение окислительно-восстановительных реакций.**

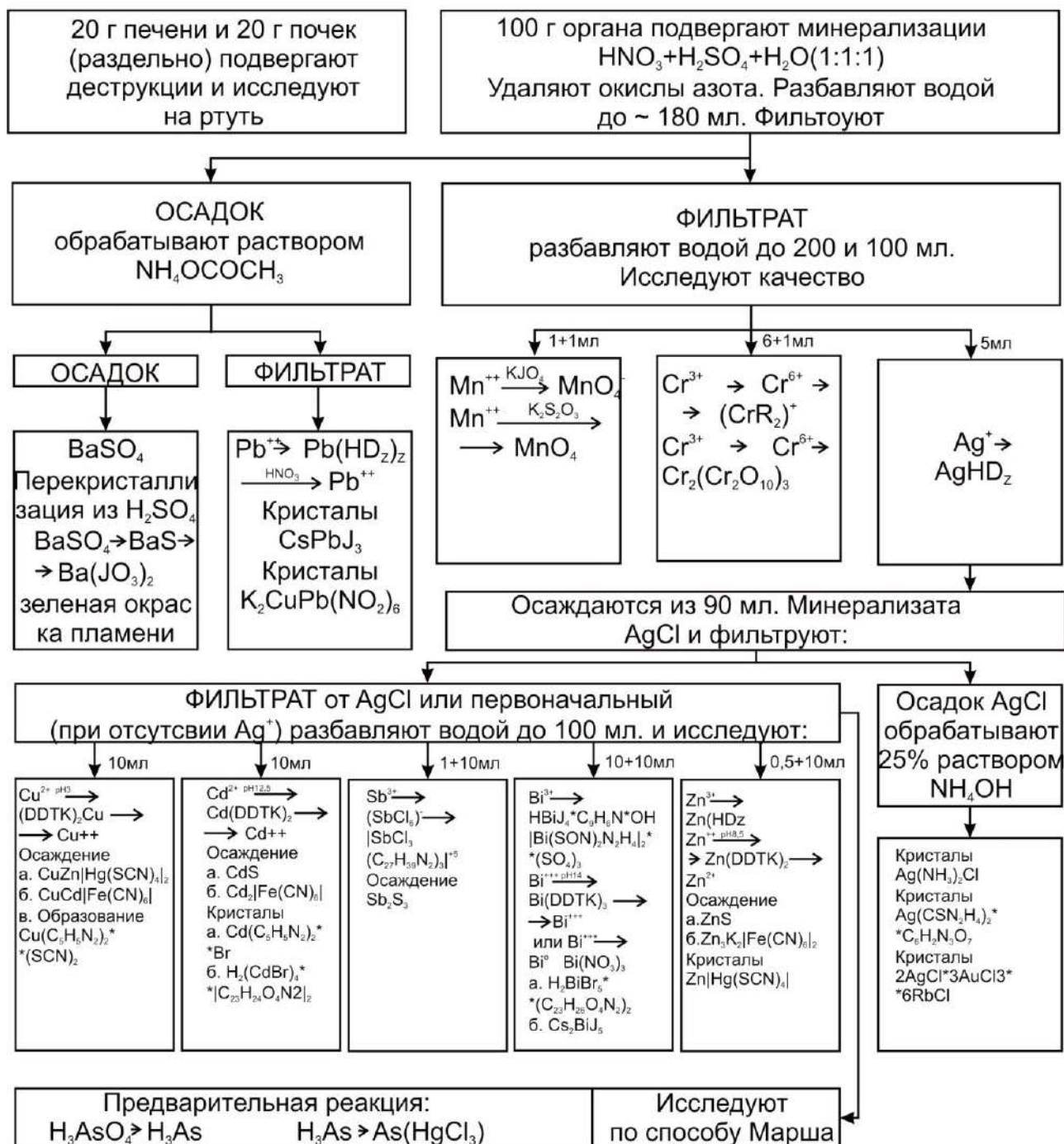
При определении висмута в виде гидроксихинолината для маскирования катиона железа (III) прибавляют кислоту аскорбиновую.

Реакции перекристаллизации бария сульфата мешает свинца сульфат. Поэтому вначале ведут исследования на наличие катионов свинца, а затем определяют катионы бария.

Анализ фильтрата начинают с обнаружения марганца, так как он мешает обнаружению хрома. Чувствительность реакций на хром и марганец снижается при большем количестве хлоридов. Поэтому исследование на марганец и хром ведется раньше, чем на серебро, для выделения которого используется кислота хлористоводородная или натрия хлорид. Обнаружению сурьмы по реакции образования сурьмы сульфида (оранжевая окраска) мешает наличие меди, так как меди сульфид имеет черную окраску, которая маскирует оранжевую сурьмы сульфида. Поэтому вначале определяют медь. Сурьма, в свою очередь, мешает определению мышьяка, так как он дает летучий гидрид мышьяка (III). Затем определяют мышьяк, висмут, цинк, кадмий.

Схема дробного анализа на «металлические яды» представлена на рисунке 1.

## СХЕМА ДРОБНОГО АНАЛИЗА НА “МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЯДЫ”

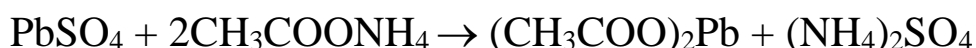


Обозначение остатков  
R - дифения карбазона  
Dz - дитизона  
DDTK - диэтилдитикарбаминовой кислоты  
C5H5NOH - орто-оксикинолина  
C27H39N2 - бриллиантового зеленого  
C23H26O4N2 - бруцина  
C5H5N - пиридина

**Рис. 1.** Схема анализа минерализата на металлические яды  
по А.Н. Крыловой

## 2.1. Исследование осадка

В результате соосаждения осадки сульфатов свинца и бария могут быть загрязнены ионами кальция, хрома, железа и др. При наличии хрома в осадке он имеет грязно-зеленую окраску. Для освобождения осадков сульфатов свинца и бария от примесей, осадок на фильтре еще раз промывают водой, подкисленной 1 % раствором кислоты серной (эти промывные воды отбрасывают). Затем осадок на фильтре обрабатывают 5 мл горячего раствора аммония ацетата.



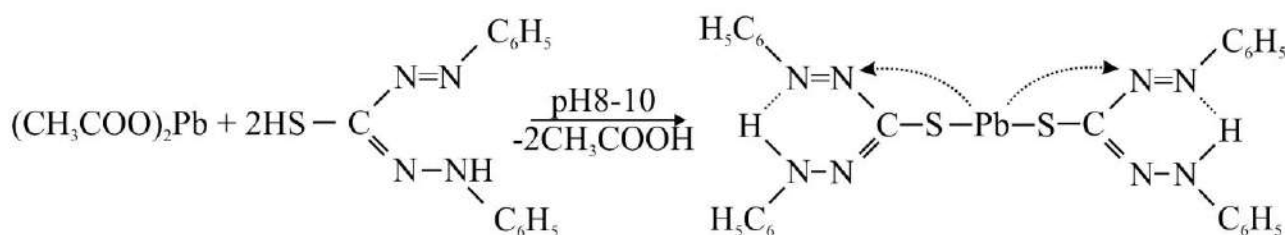
Полученный раствор используют для проведения качественных реакций на катион свинца и для количественного определения.

Осадок на фильтре после обработки аммония ацетатом исследуют на катион бария сначала количественно (по указанию преподавателя), а затем проводят качественные реакции.

### 2.1.1. С В И Н Е Ц

#### *Реакции обнаружения свинца*

**1. Реакция образования свинца дитизоната (предварительная):**



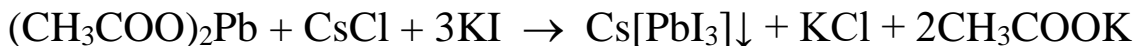
Выполнение реакции: к 0,5 мл исследуемого раствора добавляют 10 % раствор аммиака до pH 8 (по универсальному индикатору), 3 мл хлороформа, содержащего 0,1 % раствора дитизона (зеленого цвета) и встряхивают. После встряхивания хлороформный слой окрашивается в **яркий карминово-красный цвет**.

Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,02 мг.

При *положительном* результате реакции с дитизоном выполняют микрокристаллоскопические реакции и макрохимические реакции на свинец.

## 2. Реакция образования йодида цезия и свинца:



Выполнение реакции: к 2–3 каплям исследуемого раствора на предметном стекле добавляют несколько кристалликов калия йодида с одного края и 1–2 кристалла цезия хлорида с другого. В поле зрения микроскопа наблюдают **зеленовато-желтые игольчатые** кристаллы, часто собранные в **пучки** или **сфероиды** (рис. 2).

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,015 мг.

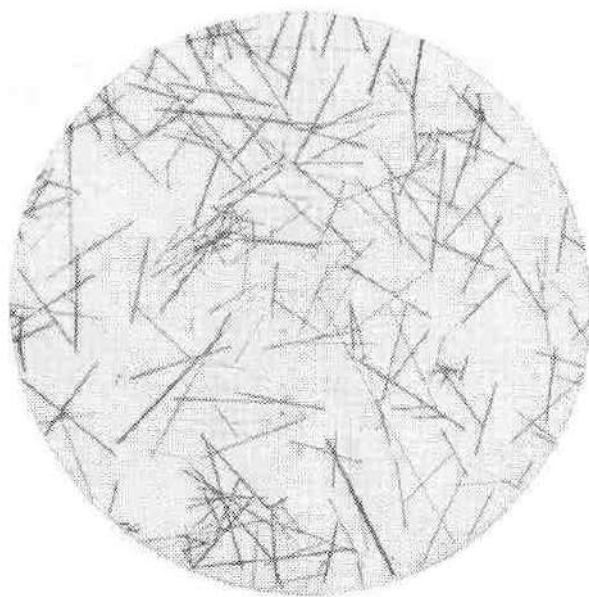
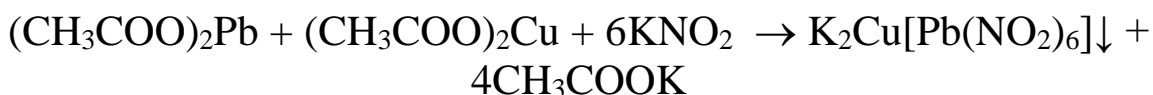


Рис. 2. Кристаллы свинца с калия йодидом и цезия хлоридом

## 3. Реакция образования гексанитрита калия, свинца и меди:



Выполнение реакции: к 2–3 каплям исследуемого раствора на предметном стекле добавляют две капли насыщенного раствора меди ацетата и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2–3 каплях 30 % раствора кислоты уксусной и на край капли помещают несколько кристаллов калия нитрита. Через 5–10 минут под микроскопом наблюдают кристаллы в виде **чёрных** или **коричневых кубов** (рис. 3).

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,015 мг.



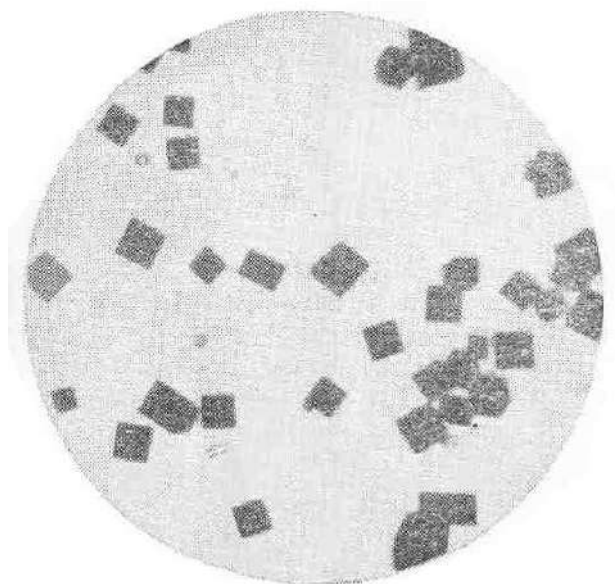
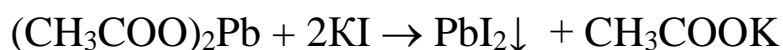


Рис. 3. Кристаллы гексанитрита калия, свинца и меди

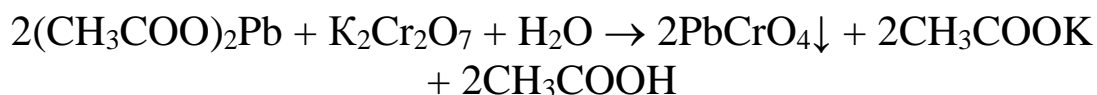
#### 4. Реакция с калия йодидом:



Выполнение реакции: к 0,5 мл исследуемого раствора в пробирке добавляют 2–3 капли 5 % раствора калия йодида. В присутствии ионов свинца выпадает **жёлтый осадок**, который при нагревании растворяется и появляется вновь при охлаждении раствора в виде жёлтых пластинок. Следует избегать избытка реактива, в котором свинца йодид растворяется.

Граница обнаружения – 60 мкг.

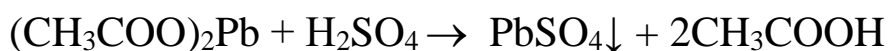
#### 5. Реакция с калия дихроматом:



Выполнение реакции: к 0,5 мл исследуемого раствора в пробирке добавляют 3–5 капель 5 % раствора калия бихромата. В присутствии ионов свинца появляется **осадок оранжевого** цвета.

Граница обнаружения – 2 мкг.

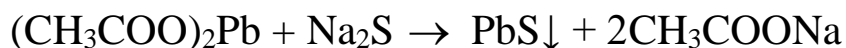
#### 6. Реакция с кислотой серной:





Выполнение реакции: к 0,5 мл исследуемого раствора в пробирке добавляют 5 капель 10 % раствора кислоты серной. В присутствии ионов свинца появляется *белый осадок*.

## 7. Реакция с натрия сульфидом:

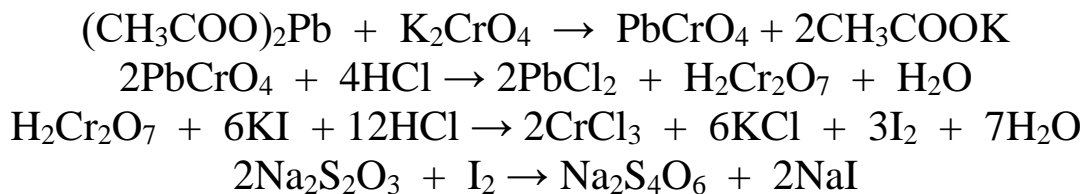


Выполнение реакции: к 0,5 мл исследуемого раствора в пробирке добавляют 3–5 капель 5 % раствора натрия сульфида. В присутствии ионов свинца появляется *чёрный осадок* или *муть*.

### *Методы количественного определения свинца*

1. Экстракционно-фотоколориметрический метод. Основан на получении окрашенного соединения свинца с дитизоном и экстракции образовавшегося комплекса по соответствующей методике. Хлороформный слой пурпурно-красного цвета отделяют, доводят до определенного объема и, с помощью фотоэлектроколориметра, измеряют оптическую плотность при длине волны 520 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет концентрации производят по калибровочному графику, построенному в интервале концентраций от 1 до 20 мкг/мл. Стандартный раствор готовят путём растворения солей свинца (например, свинца хлорида) в воде очищенной, подкисленной кислотой хлористоводородной. Этот метод позволяет определить до 94,5 % свинца.

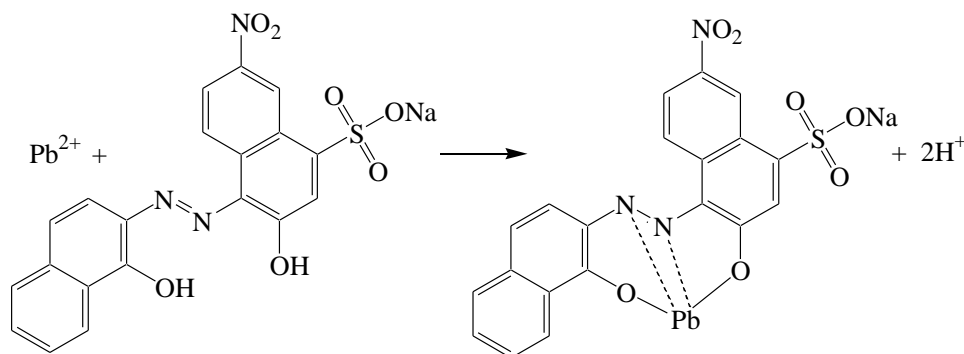
2. Йодометрический метод (используют при значительных количествах ионов свинца в объекте исследования). Метод основан на осаждении ионов свинца титрованным раствором калия бихромата в виде  $\text{PbCrO}_4$  с последующим йодометрическим определением избытка калия бихромата. Для количественного определения используют раствор полученный, после обработки осадка горячим раствором ацетата аммония. Граница определения – 2 мг свинца в 100 г объекта.



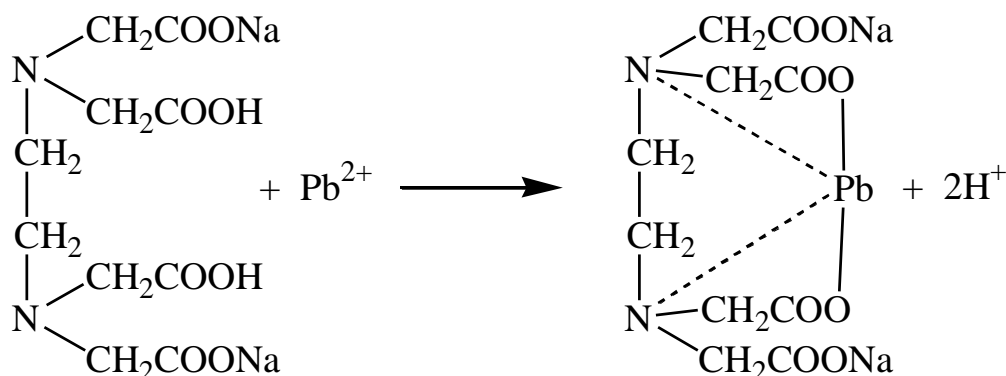
### 3. Метод комплексонометрического титрования.

3.1. Взаимодействие свинец-ионов с индикатором (эриохром черный Т). В свободном состоянии этот индикатор окрашен в синий

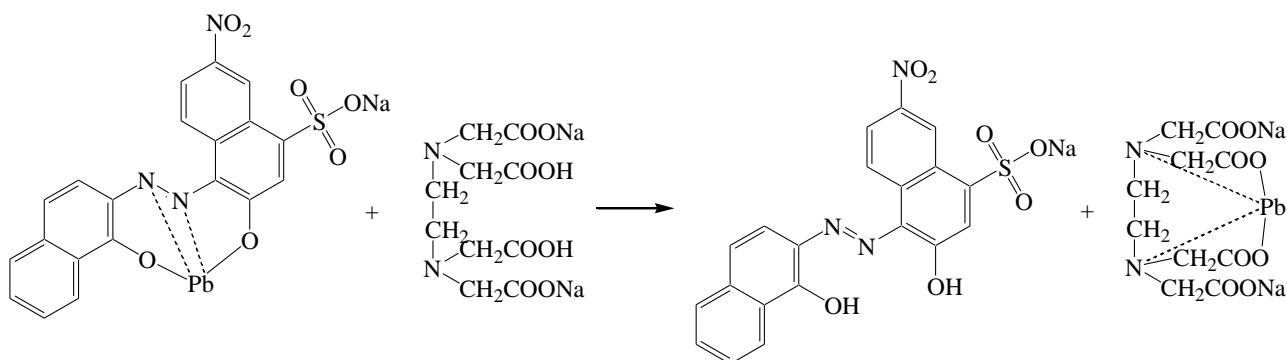
цвет. Комплекс индикатора с катионом двухвалентного металла окрашен в красно-фиолетовый цвет



### 3.2. Взаимодействие свинец-ионов с титрантом (эдетат натрия).



3.3. Взаимодействие свинец-ионов в составе комплекса с индикатором с титрантом (свинец-ион образует комплексное соединение с эдетатом натрия, в результате чего высвобождается свободный индикатор, и реакционная среда окрашивается в синий цвет).



### Токсикологическое значение

Свинец вызывает профессиональные отравления и в быту. Основным источником загрязнения свинцом окружающей среды являются: металлургические предприятия, сточные воды промышленных предприятий и др. Сатурнизм – это условно профессиональная ин-

токсикация, развивающаяся вследствие производственного контакта со свинцом и его соединениями, характеризующаяся поражением кроветворения, нервной, сердечно-сосудистой, пищеварительной и других систем и органов. Наибольшее токсикологическое значение имеют арсенат, ацетат, хромат, карбонат, хлорид, нитрат и ряд других солей свинца. Свинец и его соединения поступают в организм человека через желудочно-кишечный тракт, ингаляционно и кожные покровы.

Свинец поражает все отделы головного мозга, особенно гипоталамические отделы и ретикулярную формацию ствола; ингибирует в костном мозге ряд ферментов, определяющих синтез гема. Одним из симптомов хронического отравления свинцом является анемия. *Основные проявления отравления свинцом:* поражение зубов – темно-серая кайма по краю десны (в основном у передних зубов); изменение цвета лица – сероватый цвет лица с желтушным оттенком; головная боль в области затылка; общая слабость; снижение памяти; нестабильное эмоциональное настроение, быстрая утомляемость, нарушение сна; снижение аппетита, сладкий вкус во рту, боли в животе по типу колики; судороги и нарушение чувствительности в конечностях; повышенная потливость, замедление сердцебиения и снижение артериального давления.

### 2.1.2. БАРИЙ

#### *Реакции обнаружения бария*

После отделения свинца сульфата в результате обработки аммония ацетатом, не растворившийся осадок исследуют на барий. Кроме бария в осадке могут присутствовать соосаждающиеся с ним примеси, особенно кальций и железо.

Для качественного доказательства присутствия бария используют микрокристаллические реакции, которые позволяют анализировать непосредственно осадок бария сульфата без предварительного перевода его в растворимое состояние.

К числу таких реакций относится реакция перекристаллизации бария сульфата из кислоты серной концентрированной и реакция образования бария йодата в кислоте хлористоводородной в сочетании с реакцией окрашивания пламени при восстановлении бария сульфата до сульфида, растворимого в кислоте хлористоводородной.

## 1. Реакция перекристаллизации бария сульфата

Выполнение реакции: часть осадка с фильтра стеклянной палочкой переносят на предметное стекло, добавляют 1–2 капли кислоты серной концентрированной и нагревают на пламени горелки до появления белых паров серы диоксида, не допуская растекания капли. При последующем охлаждении (20–30) под микроскопом наблюдают бесцветные чечевицеобразные кристаллы в виде **крестов** (рис. 4).

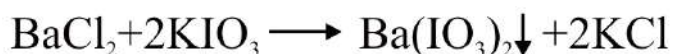
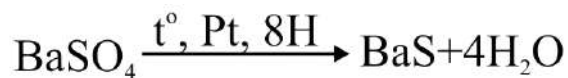
Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,015 мг.



**Рис. 4.** Кристаллы бария сульфата после перекристаллизации из кислоты серной

## 2. Реакция образования бария йодата

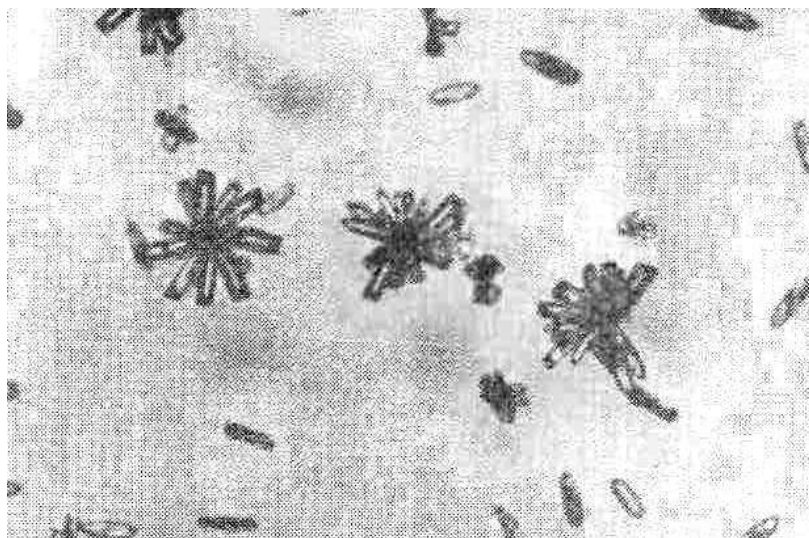


Выполнение реакции: часть осадка бария сульфата нагревают в петле платиновой иглы в восстановительной части пламени (нижняя треть) горелки, периодически смачивая проволоку в 10 % растворе кислоты хлористоводородной, помещенной на предметное стекло. В присутствии бария наружный конус пламени окрашивается в зелёный



цвет. По окончании восстановления бария сульфата в барий сульфид (о чём можно судить по затуханию интенсивности окрашивания пламени в зелёный цвет), каплю кислоты хлороводородной используют для проведения микрокристаллической реакции, для чего вводят в неё кристаллик калия йодата. Образуется бария йодат в виде бесцветных призматических кристаллов, часто собранных в сфероиды (рис. 5).

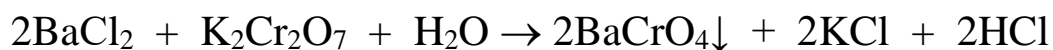
Граница обнаружения – 0,5 мг.



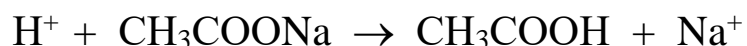
**Рис. 5.** Кристаллы бария йодата

При поступлении на химико-токсикологический анализ химических соединений бария и исследовании больших количеств осадка возможно проведение дополнительных подтверждающих реакций с калия бихроматом, кислотой серной, натрия родизонатом и др.

### **3. Реакция с калия бихроматом**



Поскольку осадок бария хромата растворим в минеральных кислотах, то прибавляют натрия ацетат:



Образовавшаяся кислота уксусная не растворяет осадок бария хромата.

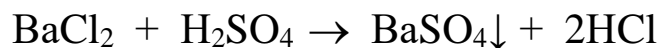
Выполнение реакции: к 1–2 каплям раствора соли бария прибавляют 2–3 капли 1 % раствора калия бихромата, потом добавляют



2–3 капли 1 % раствора натрия ацетата. Выпадает жёлтый кристаллический осадок.

#### 4. Реакция с кислотой серной

При добавлении к ионам бария кислоты серной или растворимых в воде сульфатов выпадает белый осадок бария сульфата.

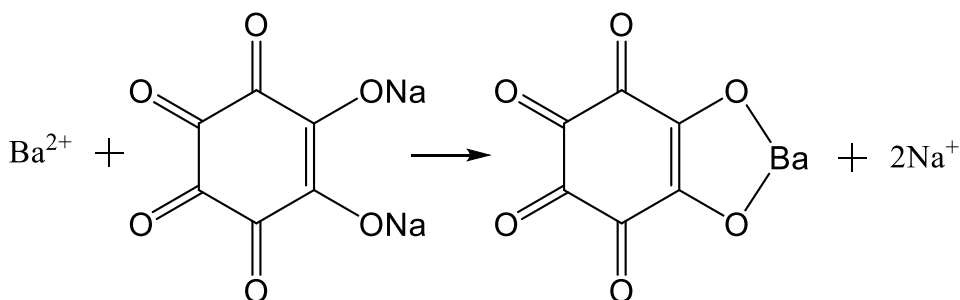


Выполнение реакции: к 1–2 каплям раствора соли бария прибавляют 2–3 капли разведённой кислоты серной. Выпадает белый кристаллический осадок.

Реакции мешают ионы стронция, которые в этих условиях также дают белый осадок стронция сульфата.

#### 5. Реакция с натрия родизонатом

Натрия родизонат с ионами бария образует красновато-коричневый осадок.



Выполнение реакции: На фильтровальную бумагу наносят каплю нейтрального или слегка кислого раствора анализируемого вещества и добавляют каплю 0,2 % водного раствора натрия родизоната. При наличии катиона бария появляется пятно интенсивного **красновато-коричневого** цвета. От прибавления капли разведенной кислоты хлористоводородной пятно бария родизоната приобретает **ярко-красную** окраску, а красновато-коричневое пятно стронция родизоната исчезает.

Граница обнаружения – 0,25 мкг.

#### *Методы количественного определения бария*

1. Гравиметрический метод. Количественное определение бария при содержании его 5 и более мг в 100 г объекта производят с применением весового метода по сульфату. Для освобождения от сооса-

ждающихся с бария сульфатом примесей (ионов кальция и железа, которые естественно содержатся в органах человека в значительных количествах), его переосаждают из аммиачного раствора трилона Б (эдетата натрия).

2. Комплексонометрическое титрование. Определение бария в малых количествах (менее 5 мг) основано на использовании обратного комплексонометрического титрования.

После предварительной обработки осадка сульфатов горячим раствором аммония ацетата определению бария по комплексонометрическому методу не мешает ни один элемент. Этим методом можно определить 0,5–10 мг бария в 100 г объекта.

### **Токсикологическое значение**

Соединения бария применяют при рентгенологических исследованиях, в керамическом и стекольном производстве ( $\text{BaCO}_3$ ), в текстильной и резиновой промышленности, в сельском хозяйстве ( $\text{BaCl}_2$ ) для борьбы с вредителями растений; селенит бария ( $\text{BaSeO}_3$ ) и бария карбонат применяют для дератизации. Некоторые препараты бария, например, бария хлорид, гидрат окиси бария, имеют применение в аналитических лабораториях.

Из соединений бария токсикологическое значение имеют его гидроксид, хлорид, нитрат, карбонат, хлорат и др.

С момента внедрения бария сульфата в медицинскую практику, отравления солями бария стали встречаться чаще. Причиной этих интоксикаций, как правило, является не бария сульфат, нерастворимый в воде и в жидкостях организма, а его растворимые соли, содержащиеся в бария сульфате в виде примесей, или ошибочное применение растворимых солей бария вместо бария сульфата.

Известны случаи отравления бария карбонатом, находящимся в бария сульфате в виде примесей. Такие отравления объясняются тем, что для рентгеноскопии используют большие (до 100 г и более) количества бария сульфата, который по способу своего получения может содержать бария карбонат, переходящий в организме (под влиянием кислоты хлористоводородной желудочного сока) в растворимый бария хлорид.

Барий и его соединения оказывают нейротоксическое (паралитическое), кардиотоксическое и гемотоксическое действие.

*Баритоз* – заболевание лёгких, обусловленное действием пыли, содержащей барий и его соединения. Болезнь может развиваться в ре-

зультате систематического вдыхания пыли бария сульфата (барита) при его добыче и переработке. Обычно симптомы болезни проявляются через несколько месяцев после систематического вдыхания пыли сульфата бария. При этом может возникнуть одышка, развиваться фиброз легких, а также могут пострадать и другие органы: глаза, желудочно-кишечный тракт, кровь, кожа.

Основные симптомы острого отравления барием: жжение во рту и пищеводе, боли в животе, тошнота, рвота, диарея, головокружение; кожные покровы бледные, покрыты холодным потом, пульс медленный, слабый, экстрасистолия, мерцание предсердий. Возможна остановка сердца, снижение артериального давления, одышка, цианоз.

## **2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗАТА ПОСЛЕ ОТДЕЛЕНИЯ ОСАДКА**

Из 200 мл минерализата 100 мл используют для качественного исследования и 100 мл для количественного определения. Как было отмечено выше, исследование по схеме анализа минерализата начинают с обнаружения катионов марганца и хрома.

### **2.2.1. М А Р Г А Н Е Ц**

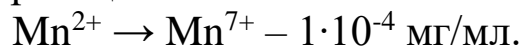
#### ***Реакции обнаружения марганца***

После разрушения тканей марганец в минерализате находится только в двухвалентном состоянии. Обнаружение и определение марганца основано на реакции окисления двухвалентного марганца до перманганат-иона, производимой непосредственно в минерализате.

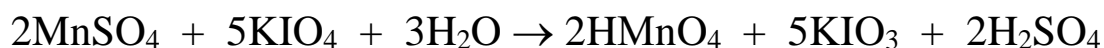
Реакция окисления  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{7+}$  специфична – ни один элемент, имеющий значение в химико-токсикологическом анализе, не дает окраски, подобной перманганат-иону.

Влияние железа (III) устраняют добавлением фосфат-иона. Присутствие ионов, не имеющих собственной окраски, не мешает реакции. Окрашенные ионы в естественных количествах также не мешают определению.

Чувствительность реакции окисления



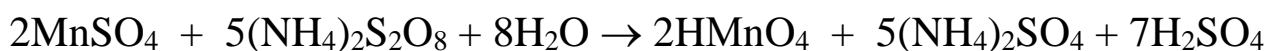
#### **1. Реакция окисления калия периодатом:**



Выполнение реакции: к 1 мл минерализата в пробирке прибавляют 4 мл воды, 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата, 0,2 г калия периодата и нагревают в кипящей водяной бане в течение 20 мин. В присутствии марганца появляется окраска от *розового до красно-фиолетового* цвета за счет образования марганцовой кислоты.

Граница обнаружения – 0,02 мг.

## 2. Реакция окисления аммония персульфатом:

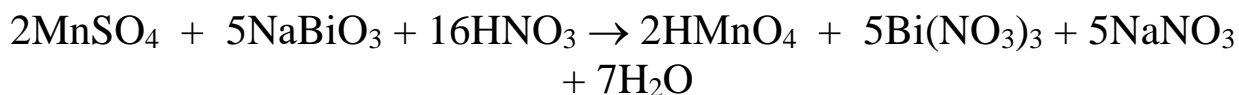


Выполнение реакции: 1 мл минерализата в пробирке разбавляют 4 мл воды, добавляют 1 мл насыщенного раствора натрия фосфата однозамещенного и нагревают 5–6 мин. В горячий раствор добавляют 1 каплю 10 % серебра нитрата (катализатор) и 0,5 г аммония персульфата и вновь нагревают до полного разложения персульфата.

В присутствии марганца появляется окраска от *розового до красно-фиолетового* цвета.

Граница обнаружения – 0,1 мг.

## 3. Реакция окисления натрия висмутатом:



Выполнение реакции: к 1 мл минерализата в пробирке прибавляют 0,5 мл кислоты азотной концентрированной и 50–100 мг натрия висмутата, жидкость тщательно перемешивают. В присутствии марганца появляется *розовое* окрашивание.

Граница обнаружения – 0,02 мг.

Появление окрашивания только по реакции с калия периодатом может указать на обнаружение естественно содержащегося марганца. Появление окрашивания при проведении трех реакций окисления является доказательством содержания в объекте марганца в количестве выше естественной нормы, и требует проведения количественного определения.

### ***Методы количественного определения марганца***

**Фотоколориметрический метод.** Окраску пермангат-иона, полученную при качественном обнаружении марганца окислением калия или натрия периодатом, используют для измерения светопоглощения на фотоэлектроколориметре при длине волны 525 нм. Фотометрическим методом марганец может быть определен в количестве 0,02–20 мг и более в 100 г объекта.

### **Токсикологическое значение**

Марганец широко распространен в природе в виде различных минералов и руд. Марганец присутствует в растительных и животных тканях. В организме человека его содержится около 12 мг, 43 % – в костях, остальное в мягких тканях, в том числе в мозге.

Отравление марганцем обычно связано с хроническим поступлением его в организм через дыхательные пути, пищеварительный тракт либо в виде примеси в наркотических средствах. Впервые «*марганизм*» был описан в 1837 г. Джеймсом Купером. Головной мозг наиболее чувствителен к избытку марганца, поэтому уже на начальных стадиях отмечается замедленная реакция, раздражительность, перемены настроения, компульсии.

В основном, отравление людей наблюдается в случаях хронической ингаляции больших количеств марганца на производстве. Оно проявляется в виде тяжёлых нарушений психики, включая гиперраздражительность, гипермоторику и галлюцинации – «*марганцевое безумие*». В дальнейшем развиваются изменения в экстрапирамидной системе, подобные симптомам *болезни Паркинсона* (тремор, атаксия, потеря памяти, уплощенный аффект, мышечная ригидность и нарушение походки).

В промышленности марганец применяется: при изготовлении легированной стали, для получения различных сплавов, в электро-сварке, в изготовлении электрических элементов и т.д. При перемалывании пиролюзита на мельницах образуется пыль, которая через легкие может проникать в организм людей и вызывать отравления. Отравления металлическим марганцем и его солями происходят при вдыхании воздуха близ промышленных предприятий. Содержание марганца в пыли крупных автомагистралей достигает 243 мг/кг.

Перманганаты обладают более высокой токсичностью по сравнению с ионами  $Mn^{2+}$ . Избыток Mn (II) в пище (2 мг/г) мешает аб-



сорбции и метаболизму железа, а, следовательно, уменьшает образование гемоглобина (марганец действует как антагонист железа).

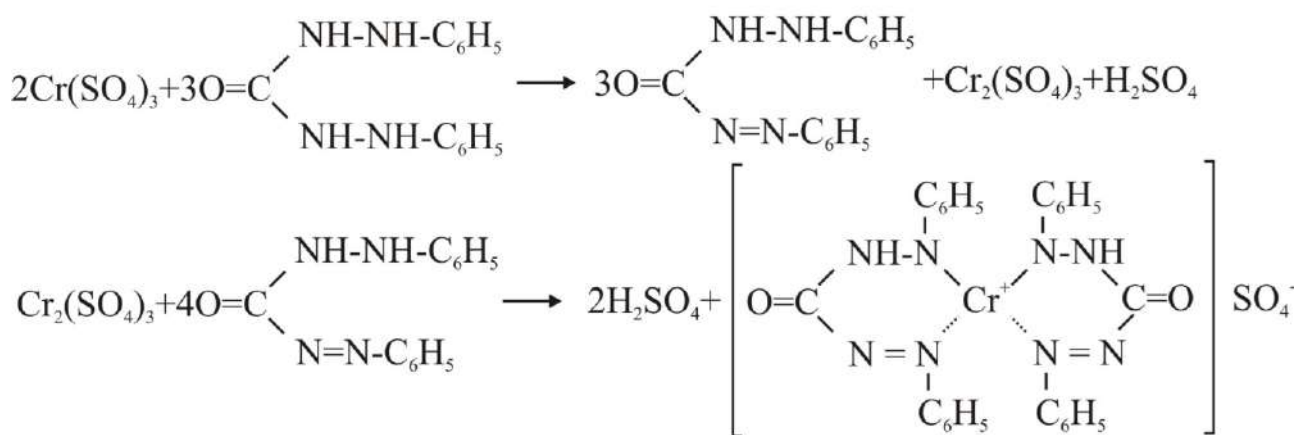
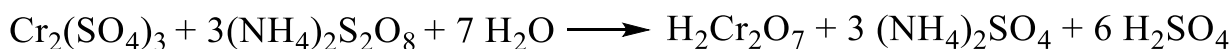
Соединения марганца являются сильными протоплазматическими ядами, особенно действуют на центральную нервную систему, поражают также почки, органы кровообращения. Прием внутрь концентрированных растворов соединений марганца может быть причиной перфорации желудка. Соединения марганца могут вызвать отек голосовых связок и т.д. Депонируется марганец в костях, в головном мозге, паренхиматозных органах в виде малорастворимых фосфатов.

## 2.2.2. Х Р О М

### *Реакции обнаружения хрома*

#### 1. Реакция с дифенилкарбазидом (предварительная)

Хром в минерализате находится в основном в трехвалентном состоянии. Перед проведением реакций  $\text{Cr}^{3+}$  окисляют до  $\text{Cr}^{6+}$  аммония персульфатом. В качестве основной реакции используется реакция взаимодействия  $\text{Cr}^{6+}$  с дифенилкарбазидом.



Выполнение реакции: 1 мл минерализата в пробирке разбавляют 4 мл воды, добавляют 0,5 г аммония персульфата, 1 каплю 10 % раствора серебра нитрата и нагревают в кипящей водяной бане в течение 20 мин. К остывшему раствору прибавляют 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата. Затем доводят pH до 1,5–1,7 10 % раствором натрия гидроксида (по универсальному индикатору) и добавляют 10 капель 0,25 % раствора дифенилкарбазида. При нали-

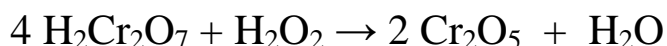
чий хрома жидкость в пробирке приобретает **розовое** или **красно-фиолетовое окрашивание**.

Чувствительность –  $6 \cdot 10^{-6}$  мг/мл.

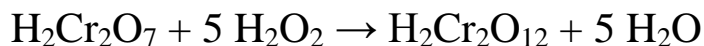
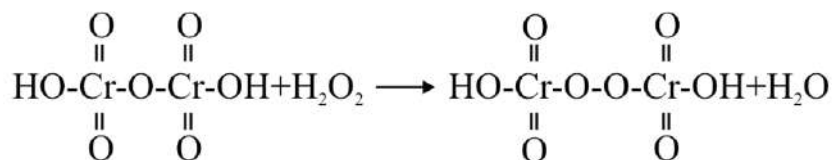
Граница обнаружения – 0,1 мг.

При положительном результате этой реакции на хром проделывают подтверждающую реакцию.

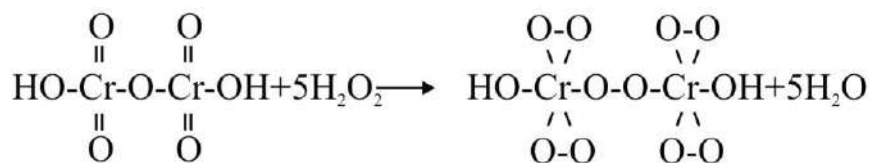
**2. Реакция образования надхромовых кислот** (подтверждающая), которые извлекаются эфиром диэтиловым, окрашивая слой органического растворителя в голубой или синий цвет:



или



или



**Выполнение реакции:** 5 мл минерализата нейтрализуют 30 % раствором натрия гидроксидом до pH 7 (по универсальному индикатору), добавляют 1 мл минерализата, 1 каплю 10 % раствора серебра нитрата, 0,5 г аммония персульфата и нагревают в кипящей водяной бане в течение 20 мин. В охлажденный до 10 °С в бане со льдом раствор вносят 1 мл раствора однозамещенного натрия фосфата, 2 мл эфира диэтилового (или этилацетата) и 2–3 капли 25-30 % раствора водорода пероксида. Раствор встряхивают. В присутствии хрома растворитель окрашивается в **сине-голубой цвет**.

Чувствительность –  $2 \cdot 10^{-3}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,2 мг.

### ***Методы количественного определения хрома***

**Фотоколориметрический метод.** Количественное определение хрома производят фотоколориметрическим методом по реакции с

дифенилкарбазидом. Комплекс с дифенилкарбазидом окрашивается полностью через 20–30 мин. Окраска сохраняет устойчивость в течение 2–3 ч. Максимальное светопоглощение наблюдается при 546 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм. Для расчета количества хрома в минерализате используют калибровочный график.

Как отмечено выше, по окончании процесса разрушения биоматериала минерализат может содержать осадок грязно-зеленого цвета – вследствие соосаждения хрома при образовании сульфатов бария и/или свинца. В этом случае во избежание потерь хрома, осадок обрабатывают при нагревании раствором аммония персульфата в 1 % растворе кислоты серной. Осадок исследуют на свинец и барий, а фильтрат оставляют для количественного определения хрома.

Результаты определения *при наличии грязно-зеленого осадка после минерализации* суммируются: определение  $\text{Cr}^{3+}$  в осадке и в минерализате.

### Токсикологическое значение

Хром и его соединения применяют в качестве красителей в текстильной, полиграфической и кожевенной промышленности, для хромирования металла в гальванических цехах; для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве. Входит в состав обмазки аустенитовых и хромоникелевых электродов, применяемых в электросварке. Хром является побочным продуктом в глиноземном производстве. Наибольшее практическое значение имеет калия бихромат.

Хром оказывает раздражающее, прижигающее действие, обладает сенсibilизирующими и канцерогенными свойствами, токсическое действие выражено слабо. Шестивалентный хром по сравнению с трехвалентным, обладает более выраженными токсическими и аллергенными свойствами. Хром поступает в организм, в основном, через органы дыхания.

*Острые интоксикации* встречаются крайне редко (только при очень высоких концентрациях пыли калия бихромата или других соединений хрома). Симптомы острого отравления хромом: головокружение, озноб, раздражение слизистых, рвота, боли в животе, изменения со стороны почек, бронхит.

При *хроническом отравлении* наблюдается образование изъязвлений на коже («птичьи глазки») и на слизистой носовой перегородки в её передней части, перфорация носовой перегородки. Возможны (особенно при воздействии шестивалентного хрома) дерматиты ал-

лергического характера, аллергическая ринопатия, бронхиальная астма. При большом стаже – развитие хронических атрофических ринофаринголарингитов, трахеобронхитов, пневмосклероза, эмфиземы легких. Часто наблюдаются гастриты, язвенная болезнь. Нарушения функции печени, микрогематурия, протеинурия, нерезкая анемия.

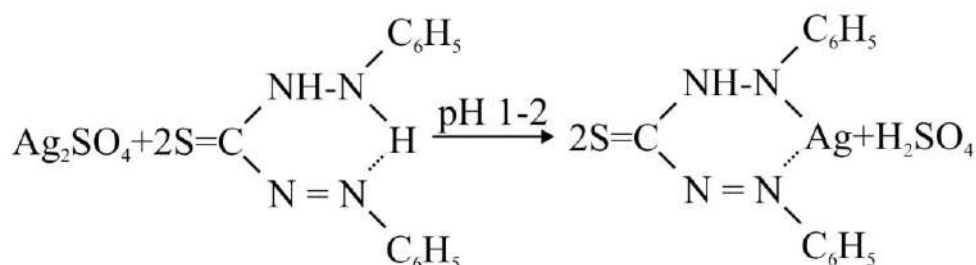
При поступлении в организм больших количеств пыли, содержащей соединения хрома, возникает пневмония. При приемах внутрь наблюдаются ожоги слизистой оболочки рта, пищевода, желудка, припухание, отечность, окрашивание в желтый цвет слизистой полости рта, рвота, иногда кровавая, желтыми или зелеными массами.

### 2.2.3. С Е Р Е Б Р О

Метод исследования на серебро основан на использовании реакций осаждения серебра хлорида и образовании однозамещенного серебра дитизоната. Реакцию образования однозамещенного серебра дитизоната используют как предварительную, имеющую отрицательное значение. Образованию однозамещенного серебра дитизоната мешают ртуть, золото, палладий, которые в кислой среде образуют дитизонаты желтого цвета с различными оттенками. Дитизонаты серебра и ртути отличают по их отношению к 0,5 моль/л раствору кислоты хлористоводородной: серебра дитизонат разлагается при встряхивании с кислотой хлористоводородной, изменяя окраску на зеленую, а дитизонат ртути остается без изменения.

#### *Реакции обнаружения серебра*

1. **Реакция образования серебра дитизоната** (предварительная):



**Выполнение реакции:** к 5 мл минерализата прибавляют 3 мл 0,01 % раствора дитизона в хлороформе и сильно встряхивают. При наличии в минерализате серебра хлороформ окрашивается в **золотисто-желтый цвет**.

При встряхивании хлороформного слоя с 5 мл 0,5 моль/л раствора кислоты хлористоводородной серебра дитизонат разлагается, при этом хлороформ окрашивается в **зеленый цвет**.

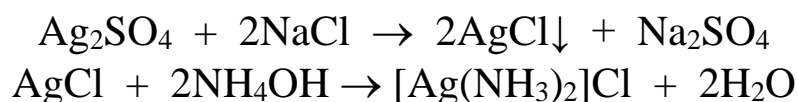
Чувствительность –  $4 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,05 мг.

Отсутствие золотисто-желтого окрашивания органического растворителя ориентирует на исключение серебра из дальнейшего хода анализа.

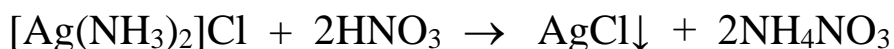
Катион серебра мешает обнаружению и определению почти всех токсикологически важных элементов, кроме марганца и хрома, поэтому должен быть своевременно удален из минерализата. При положительном результате реакции с дитизоном серебро **отделяют** в виде **серебра хлорида**.

## 2. Выделение серебра из минерализата:



Выполнение реакции: к 90 мл минерализата добавляют 0,5 г натрия хлорида и при наличии осадка или мути нагревают до кипения. Выпавший осадок отфильтровывают, фильтрат доводят промывными водами до 90 мл и исследуют на другие катионы. Промытый осадок на фильтре растворяют в 5 каплях 25 % раствора аммиака и исследуют следующими реакциями:

## 3. Реакция с азотной кислотой:



Выполнение реакции: к капле исследуемого раствора на предметном стекле прибавляют каплю кислоты азотной разведенной, выпадает **белый творожистый осадок** серебра хлорида:

Чувствительность –  $1,5 \cdot 10^{-3}$  мг/мл.

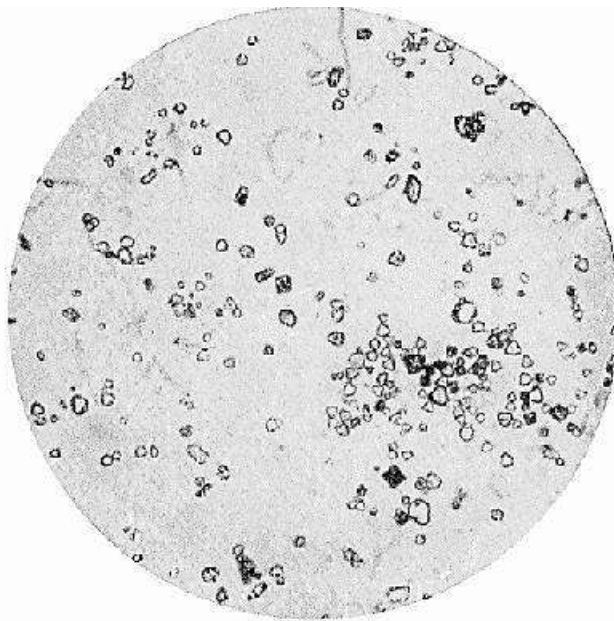
Граница обнаружения – 2 мг.

## 4. Получение кристаллов аммиачного комплекса серебра хлорида

Выполнение реакции: каплю аммиачного раствора серебра помещают на предметное стекло, после удаления избытка аммиака под



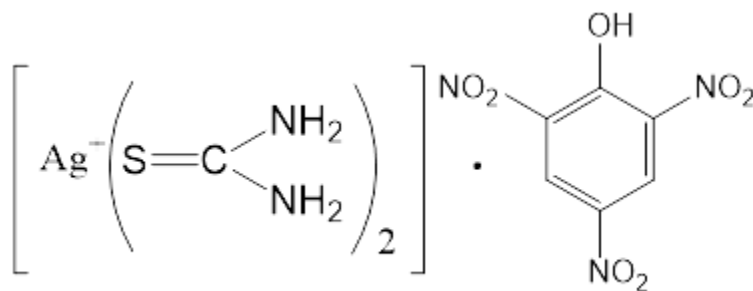
микроскопом, наблюдают образующиеся *бесцветные кристаллы в виде тетраэдров и треугольников* (рис. 6).



**Рис. 6.** Кристаллы аммиачного комплекса серебра хлорида.

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

**5. Реакция образования пикрата тиомочевинного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)][\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$ :**

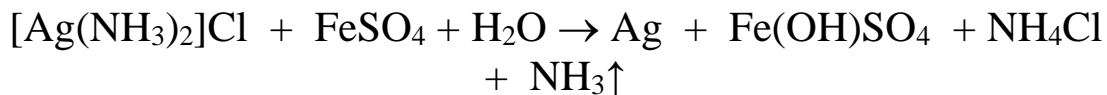


Выполнение реакции: 1–2 капли раствора, содержащего аммиакат серебра, наносят на предметное стекло и выпаривают досуха. На сухой остаток наносят несколько капель насыщенного раствора тиомочевины, а затем – каплю насыщенного раствора калия пикрата. Образование желтых призматических кристаллов или сростков из них указывает на наличие серебра в исследуемой пробе.

Предел обнаружения – 0,1 мкг серебра в пробе.

Граница обнаружения – 0,05 мг серебра в 100 г биологического материала.

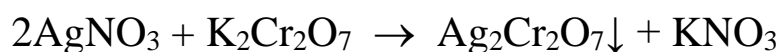
## 6. Реакция с железа (II) сульфатом:



Выполнение реакции: 1–2 капли аммиачного раствора серебра хлорида помещают на фильтровальную бумагу, на которую предварительно была нанесена капля железа (II) сульфата – в присутствии серебра в центре пятна появляется **черная окраска** за счет образования металлического серебра, а по краям **красно-оранжевое кольцо**  $\text{Fe}^{3+}$ .

Чувствительность –  $3 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

**7. Реакция с калия дихроматом.** К 1–2 каплям исследуемого раствора добавляют 10 % раствор кислоты уксусной до кислой реакции, вносят небольшой кристалл калия дихромата или хромата. Наблюдают появление красного или красно-бурого осадка.



Серебра дихромат образует кристаллы в виде прямоугольных и ромбических пластинок оранжево-красного цвета. Предел обнаружения серебра в исследуемой пробе 0,15 мкг.

### ***Методы количественного определения серебра***

Количественное определение серебра производят одним из двух методов:

1. Тиоцианатометрический метод. Титрование минерализата раствором аммония тиоцианата используют при резко положительном результате макрореакции на серебро. В качестве индикатора применяют железоаммониевые квасцы или дитизон. Титрование с дитизоном проводят в присутствии хлороформа или углерода четыреххлористого при периодическом встряхивании до тех пор, пока золотисто-желтый цвет органического слоя не изменится в зеленый. Граница определения – 2 мг серебра в 100 г объекта.

2. Фотоколориметрический метод. Основан на реакции образования однозамещенного серебра дитизоната. Целесообразно проводить определение при небольших количествах осадка серебра хлорида. Измеряют оптическую плотность раствора серебра дитизоната в хлороформе или углероде четыреххлористом при длине волны 462 нм

в кювете с толщенной поглощающего слоя 10 мм. Раствором сравнения является органический растворитель. Определение количества серебра производят по калибровочному графику. Стандартный раствор для построения графика готовят из перекристаллизованного серебра нитрата. Граница определения – 1 мг серебра в 100 г объекта.

Оба метода применяют для прямого определения серебра в минерализате без предварительного выделения.

### Токсикологическое значение

Из соединений серебра токсичным является нитрат этого металла, который используется в медицине как дезинфицирующее, вяжущее и прижигающее средство. Он входит в состав ляписного карандаша и т.д. Нитрат серебра является одним из реактивов, широко применяемых в химических лабораториях. Отравление серебром может наступить при вдыхании пыли, образующейся при переработке руд, содержащих этот металл.

Соединения серебра, поступившие в желудок, всасываются в кровь в незначительных количествах. Часть этих соединений взаимодействует с кислотой хлористоводородной содержимого желудка и превращается в хлорид, нерастворимый в воде. Нитрат серебра действует на кожу и слизистые оболочки. В результате этого могут возникать химические ожоги. При поступлении в организм через дыхательные пути пыли, содержащей серебро или его соединения, возникает опасность поражения капилляров.

Длительный прием соединений серебра внутрь может быть причиной *аргирии* (отложения серебра в тканях), при которой кожа приобретает серо-зеленую или коричневатую окраску. В большей части случаев *аргирия* появляется в результате продолжительного употребления медицинских препаратов, содержащих в своем составе серебро, и после продолжительного использования косметики, в составе которой содержится много серебра. Кроме перечисленного, наблюдались случаи образования *аргирии* у лиц, принимающих участие в обработке и выплавке серебра.

*Симптомы и течение аргии.* Скорость отложения пигмента в слизистых оболочках и коже связана с продолжительностью поступления в организм человека азотнокислого серебра. При продолжительности от 10 до 12 лет, проявляется весьма быстрая пигментация слизистых оболочек кишечника, желудка, рта, соединительных оболочек глазного яблока и кожи. Очень сильно выражена пигментация

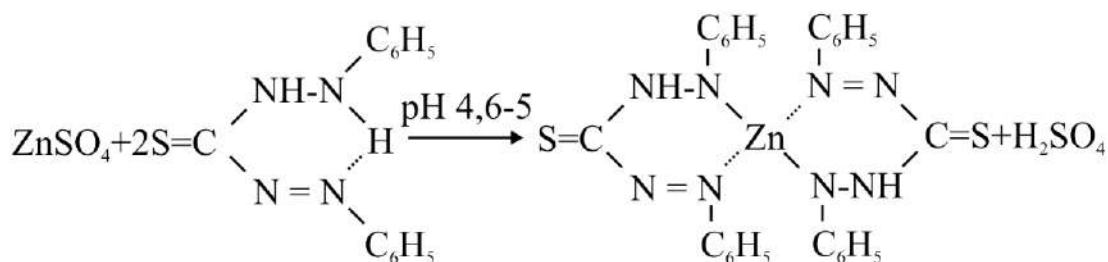
на открытых участках человеческого тела. В маленьких количествах соединения серебра относительно безвредны, даже несмотря на то, что серебро часто накапливается в различных тканях и органах организма человека. Общее состояние человека при этом не ухудшается, но образовавшиеся проблемы с внешностью, проявляющиеся серо-синим окрашиванием слизистых оболочек и кожи (сохраняется на всю жизнь), вызывает сильные психологические переживания.

## 2.2.4. Ц И Н К

### *Реакции обнаружения цинка*

Наличие ионов цинка в минерализате вначале определяют при помощи предварительной реакции с дитизоном, имеющей отрицательное судебно-химическое значение (если результат этой предварительной реакции отрицательный, то дальнейшее исследование минерализата на наличие ионов цинка не проводят).

#### 1. Реакция получения цинка дитизоната (предварительная)

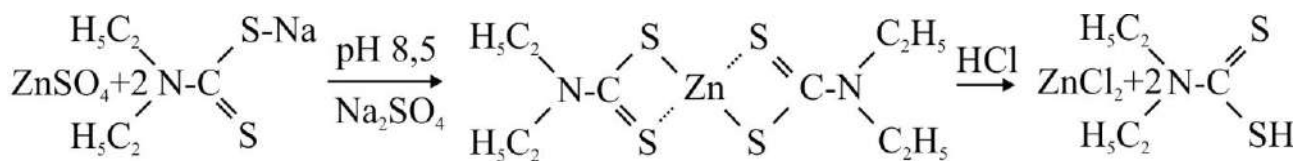


Выполнение реакции: к 0,5 мл минерализата добавляют 0,5 мл насыщенного раствора тиомочевины, добавляют 10 % раствор натрия гидроксида до pH 4–5 (по универсальному индикатору), 1 мл буфера ацетатного, 2 капли 0,01 % раствора дитизона в хлороформе, 1 мл хлороформа и сильно встряхивают. Хлороформный слой окрашивается в **розово-фиолетовый цвет**.

Если результат этой реакции положительный, то проводят подтверждающие реакции на цинк после выделения цинка из минерализата в виде диэтилдитиокарбамата с последующей экстракцией 1 моль/л раствором кислоты хлористоводородной.

*Выделение ионов цинка из минерализата.* От прибавления раствора натрия диэтилдитиокарбамата к минерализату при pH 8,5 образуется внутрикомплексное соединение, образовавшийся цинка ди-

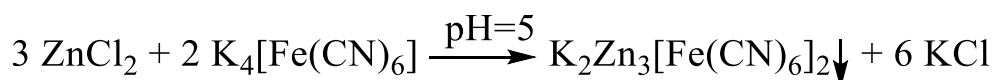
этилдитиокарбамат экстрагируют хлороформом, а затем его разлагают 1 моль/л кислотой хлористоводородной:



Выполнение реакции: к 5 мл минерализата, помещенным в пенициллиновый флакон, прибавляют 2 мл 10 % раствора калия-натрия тартрата или 20 % раствора кислоты лимонной (для маскировки железа), 0,5 мл насыщенного раствора тиомочевины (или натрия тиосульфата) для маскирования кадмия и меди, добавляют 10 % раствора натрия гидроксида до pH 8,5 (по универсальному индикатору). Затем добавляют 2 мл 1 % раствора натрия диэтилдитиокарбамата и 3 мл хлороформа, сильно встряхивают. Хлороформное извлечение отделяют шприцем и встряхивают с 3 мл 1 моль/л раствора кислоты хлористоводородной. Водную фазу (реэкстракт), содержащую цинка хлорид, отделяют, делят на три части и проводят следующие реакции.

*Подтверждающие реакции на ионы цинка с реэкстрактом*

## 2. Реакция с калия гексацианоферратом (II):

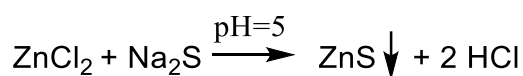


Выполнение реакции: к 1 мл извлечения добавляют 10 % раствор калия гидроксида до pH 5 (по универсальному индикатору) и добавляют 2-3 капли 5 % раствора калия гексацианоферрата (II). Появляется *муть или белый осадок* калия и цинка гексацианоферрата (II).

При добавлении избытка реактива может образоваться более растворимый осадок  $[\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ .

Чувствительность –  $3 \cdot 10^{-3}$  мг/мл.

## 3. Реакция образования цинка сульфида:



Выполнение реакции: к 1 мл раствора добавляют 10 % раствор калия гидроксида до pH 5 (по универсальному индикатору), 3–4 кап-



ли свежеприготовленного 5 % раствора натрия сульфида. Образуется *осадок* или *муть белого цвета*.

#### 4. Реакция с аммония тетрароданомеркуроатом:



Выполнение реакции: на предметном стекле 1–2 капли извлечения выпаривают досуха, остаток растворяют в капле 10 % раствора кислоты уксусной, добавляют 1 каплю раствора аммония тетрароданомеркуроата. Образуются *кристаллы* в виде *дендритов* или *одиночные клинообразные кристаллы* (рис. 7).

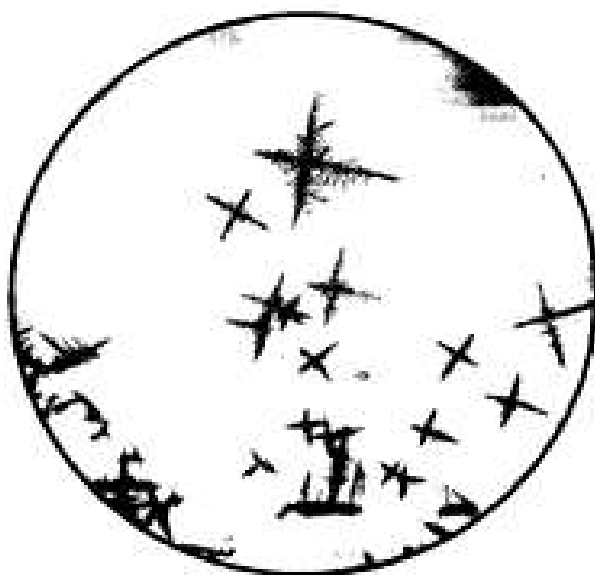


Рис. 7. Кристаллы цинка тетрароданомеркуроата

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

#### *Методы количественного определения цинка*

Комплексонометрическое титрование. 3 мл минерализата количественно переносят в коническую колбу, прибавляют эриохром черный, 10 мл аммиачного буферного раствора и титруют 0,1 М раствором трилона Б до перехода окраски раствора в сине-зеленый цвет.

Комплексонометрическим титрованием определяется 1–100 мг цинка в 100 г объекта.

### Токсикологическое значение

Соединения цинка широко применяют в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине. В организм цинк и соединения цинка могут поступать через пищевой канал (например, при длительном хранении продуктов в оцинкованной посуде и последующим их употреблением; употребление «крысиного яда» – фосфида цинка), через органы дыхания в виде пыли, образующейся при добыче и переработке цинковых руд. Причинами повышенного содержания цинка могут быть: избыточное поступление его с пищевыми продуктами и водой; работа во вредных условиях труда (связанных с цинком) и проживание в экологически неблагоприятном месте; неконтролируемое использование лекарственных средств, содержащих цинк.

При отравлении соединениями цинка они накапливаются в печени и поджелудочной железе. Соли цинка имеют прижигающее действие, именно поэтому кожа и слизистые оболочки также могут пострадать. При *остром отравлении* солями цинка наблюдаются металлический привкус во рту, тошнота, рвота, понос, судороги. Слизистые оболочки полости рта сморщены, белые. В животе появляются сильные боли, а икры на ногах могут испытывать судороги. В некоторых случаях может произойти коллапс.

У рабочих на промышленных предприятиях, занятых выплавкой латуни, бронзы, разработкой цинковых руд, развивается хроническое отравление – «цинковая» или «литейная» *лихорадка*. Синдром напоминает грипп, выражается высокой температурой до 37–40 °С, потливостью и тошнотой. Часто появляется приступ немотивированной дрожи, постоянно хочется пить, возникает чувство полного упадка сил.

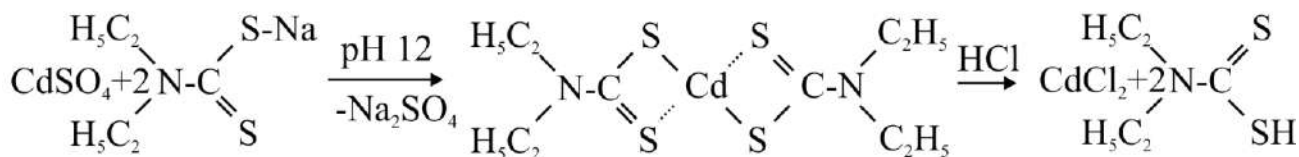
### 2.2.5. К А Д М И Й

#### *Реакции обнаружения кадмия*

Дробное обнаружение и определение кадмия основано на экстракции его из минерализата хлороформом в виде кадмия диэтилдитиокарбамата при pH 12, с последующей реэкстракцией его в водную фазу, а также подтверждении наличия  $\text{Cd}^{2+}$  (в водном растворе) химическими реакциями.

*Выделение ионов кадмия из минерализата.* В начале производят выделение ионов кадмия из минерализата, прибавляя натрия диэтилдитиокарбамат, который с ионами кадмия дает устойчивое внутри-

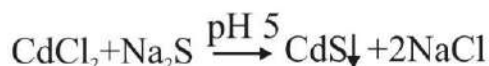
комплексное соединение. Образовавшийся кадмия диэтилдитиокарбамат экстрагируют хлороформом, а затем разлагают его 1 моль/л кислотой хлористоводородной:



**Выполнение реакции:** к 2–3 мл минерализата, помещенным в пенициллиновый флакон, прибавляют 10–15 капель раствора глицерина (1:10), 1 мл 10 % раствора калия-натрия тартрата и доводят pH до 12 с помощью 10 % раствора натрия гидроксида. Затем добавляют 1 мл 1 % раствора натрия диэтилдитиокарбамата и 3 мл хлороформа, сильно встряхивают в течение 1 мин. Хлороформное извлечение отделяют шприцем и переносят в другой флакон, где промывают водой очищенной и реэкстрагируют 1–2 мл 1 моль/л раствора кислоты хлористоводородной в течение 1 мин.

Реэкстракт (*водная фаза*) отделяют и используют для проведения следующих реакций.

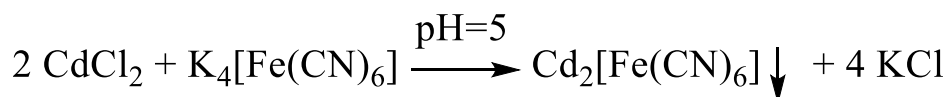
### 1. Реакция образования кадмия сульфида:



**Выполнение реакции:** к 1 мл реэкстракта добавляют по каплям 10 % раствор натрия гидроксида до pH 5 (по универсальному индикатору) и прибавляют 3–4 капли свежеприготовленного раствора натрия сульфида. Образуется *муть* или *осадок желтого цвета*.

Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-2}$  мг/мл.

### 2. Реакция с калия гексацианоферратом (II):



**Выполнение реакции:** к 1 мл реэкстракта добавляют по каплям 10 % раствор натрия гидроксида до pH 5 (по универсальному индикатору), 2–3 капли 5 % раствора калия гексацианоферрата (II). Появляется *муть* или *осадок белого цвета*.

Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-2}$  мг/мл.

При положительном результате этих реакций проводят микро-кристаллические реакции.

### 3. Реакция с бруцином и натрия бромидом.

Выполнение реакции: на остаток, после испарения 3–5 капель извлечения на предметном стекле, наносят каплю насыщенного раствора бруцина в 1 моль/л растворе кислоты серной и 1 каплю 5 % раствора натрия бромида. В присутствии кадмия образуются *бесцветные призматические кристаллы* в виде *сфероидов*:  $[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{H}]_2[\text{CdBr}_4]$  (рис.8).

Чувствительность –  $1,2 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

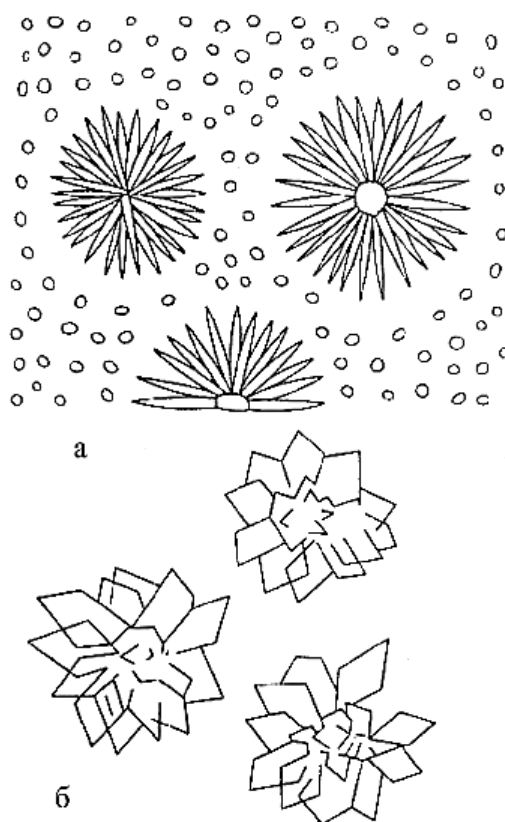


Рис. 8. Кристаллы кадмия с калия бромидом и бруцином:  
а – первая фаза, б – вторая фаза

### 4. Реакция с пиридином и натрия бромидом.

Выполнение реакции: на остаток, полученный после испарения 3-5 капель извлечения на предметном стекле, наносят каплю 5 % раствора калия бромида и каплю пиридина. Появляются *бесцветные призматические кристаллы* в виде *сфероидов*:  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{CdBr}_4]$  (рис. 9).

Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

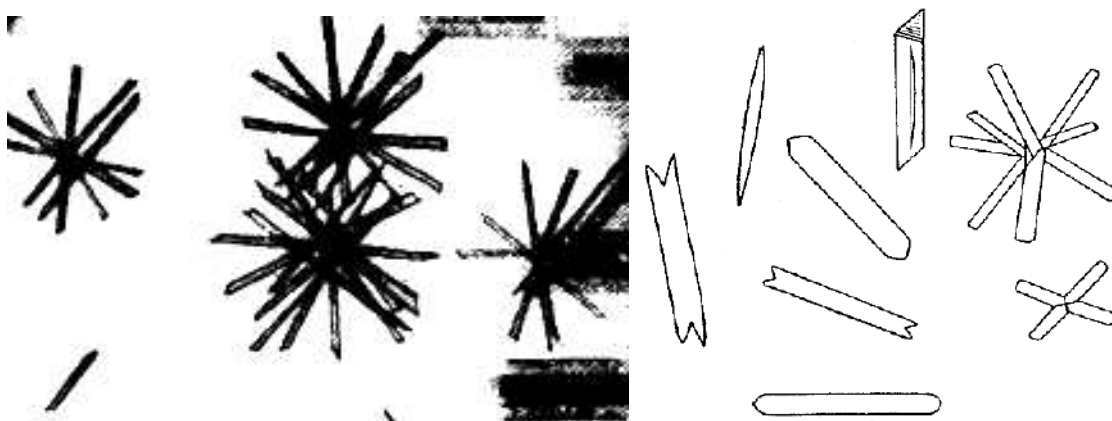


Рис. 9. Кристаллы кадмия с пиридином и калия бромидом

### ***Метод количественного определения кадмия***

Комплексонометрическим титрованием определяется 1–100 мг цинка в 100 г объекта.

### **Токсикологическое значение**

В промышленности кадмий применяется для получения легкоплавких сплавов, для замены висмута в типографском шрифте и для замены олова при эмалировании посуды. Соединения кадмия применяют для росписи на фарфоре, в гальванотехнике, керамике и т.д.

Пары кадмия и его соединений токсичны, причем кадмий может накапливаться в организме. Симптомы острого отравления солями кадмия рвота и судороги. Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей. Кадмий обладает гонадотропным, мутагенным, канцерогенным, эмбриотропным свойствами, способствует возникновению почечной дисфункции. Поражение бронхолегочной системы при хроническом *кадмиозе* сопровождается фиброзными изменениями и повышением риска возникновения эмфиземы. Так же отмечаются остеопластические и остеопорозные изменения костной ткани, что связано с нарушением абсорбции кальция в кишечнике и эндокринными расстройствами. Выкуривание всего одной сигареты увеличивает поступление кадмия в организм на 0,1 мкг, т.е. существенно повышает риск интоксикации кадмием. Доказана роль кадмия в развитии рака легких и рака почек у курящих.

Основные проявления избытка кадмия в организме: простатопатия; кардиопатия, гипертония; эмфизема легких; остеопороз, дефор-



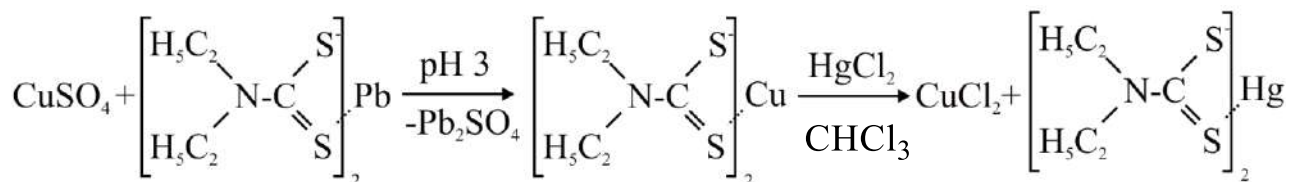
мация скелета; нефропатия; анемия; дефицит цинка, селена, меди, железа, кальция.

## 2.2.6. М Е Д Ъ

### *Реакции обнаружения меди*

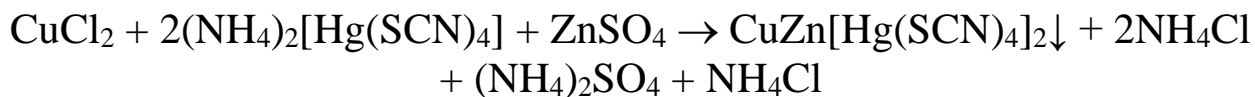
Метод дробного определения меди основан на избирательном экстрагировании её из минерализата в виде меди диэтилдитиокарбамата с последующей реэкстракцией 1 % ртути (II) хлоридом. Освободившиеся при этом ионы меди определяют при помощи соответствующих реакций.

*Выделение ионов меди из минерализата.* К минерализату прибавляют раствор свинца диэтилдитиокарбамата, образуется меди диэтилдитиокарбамат, который из минерализата экстрагируют хлороформом. В зависимости от количества меди в минерализате хлороформный слой, содержащий меди диэтилдитиокарбамат, приобретает желтую или коричневую окраску. Меди диэтилдитиокарбамат разлагают хлоридом ртути(II), при этом образуется ртути диэтилдитиокарбамат, а ионы меди переходят в водную фазу:



Выполнение реакции: в делительной воронке 5 мл минерализата нейтрализуют 25 % раствором аммиака до pH 3 (по универсальному индикатору) и сильно встряхивают с 3 мл хлороформного раствора свинца диэтилдитиокарбамата. Хлороформное извлечение желто-коричневого цвета отделяют, промывают взбалтыванием в течение 1 мин с 3 мл 6 моль/л кислоты хлористоводородной для удаления избытка свинца диэтилдитиокарбамата. Хлороформный слой отделяют, промывают 25 мл воды очищенной один раз, промывные воды отбрасывают. Окрашенный хлороформный слой взбалтывают с 1 % раствором ртути (II) хлорида, добавляя его дробно по каплям до обесцвечивания хлороформного раствора. Водный слой отделяют от хлороформа, делят на три части и проводят следующие *подтверждающие* реакции.

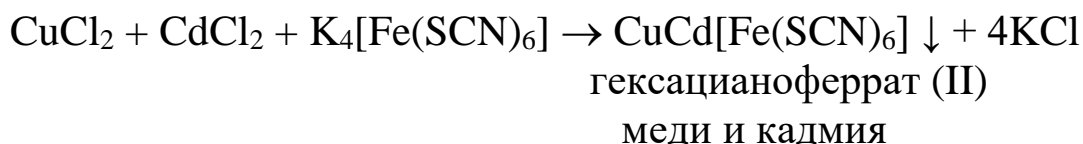
### 1. Реакция образования тетрароданомеркуроата меди и цинка:



Выполнение реакции: к части раствора прибавляют 0,1 г цинка сульфата и 1–2 капли раствора тетрароданомеркуроата аммония. В присутствии меди выпавший осадок окрашивается в *лилово-розовый цвет*.

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

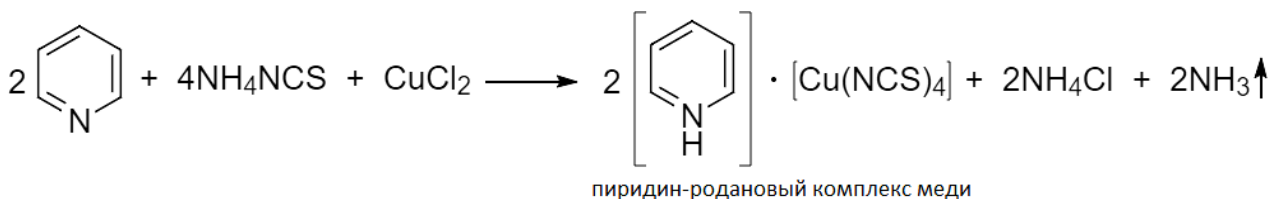
### 2. Реакция с калия гексацианоферратом (II) и хлоридом кадмия:



Выполнение реакции: к части раствора прибавляют 5 капель 2 % раствора кадмия хлорида и 1 каплю раствора калия гексацианоферрата (II). В присутствии меди выпавший осадок окрашивается в *сиреневый цвет*.

Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг/мл.

### 3. Реакция с пиридин-родановым реактивом:



Выполнение реакции: в пробирку вносят 0,5 мл водной фазы, к которой по каплям прибавляют 1–2 мл пиридин-роданового реактива. При этом образуется осадок (или муть), к которому прибавляют 2 мл хлороформа и хорошо взбалтывают. При наличии ионов меди хлороформный слой окрашивается в *изумрудно-зелёный цвет*.

### Методы количественного определения меди

1. Комплексометрический метод (в присутствии индикатора мурексида) после выделения меди экстракцией в виде меди диэтил-

дитиокарбамината с последующей экстракцией в водный слой. Метод позволяет определить 98 % иона меди при содержании 10 мг в 100 г объекта.

2. Фотоэлектроколориметрическое определение: по измерению оптической плотности окраски меди диэтилдитиокарбамината при длине волны 435 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет содержания меди проводят по калибровочному графику.

### **Токсикологическое значение**

Медь – необходимый элемент для функционирования ряда ферментных систем организма человека. Медь присутствует во многих металлоферментах и других белках. Она обуславливает стабильность и сохранение конформации белка. Дефицит меди вызывает анемию, патологический рост костей, недостаточность роста, дефекты соединительной ткани, сердечно-сосудистую недостаточность, смертельный исход.

Широкое применение меди в промышленности обуславливает опасность для здоровья. Отравления медью обычно связано со случайной передозировкой инсектицидов или других токсических солей меди, вдыханием порошка меди, заглатыванием медьсодержащих растворов, потреблением кислотных напитков, хранящихся в медной таре или протекающих по трубам медьсодержащего материала. Ионы меди абсорбируются в желудке, 12-перстной кишке и тонком кишечнике. Количество абсорбирующейся меди из пищи составляет 50 % и зависит от дозы. В желчи медь связана с белками, и эти комплексы не реабсорбируются.

Растворимые соли меди оказывают вяжущее и прижигающее действие на слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта и верхних дыхательных путей. Вызывают токсическое повреждение нервной системы, почек и печени. В крови происходит гемолиз. Отравления медью, в большинстве случаев, являются комбинированными (медью и свинцом, медью и цинком, медью и мышьяком и т.п.).

### **2.2.7. В И С М У Т**

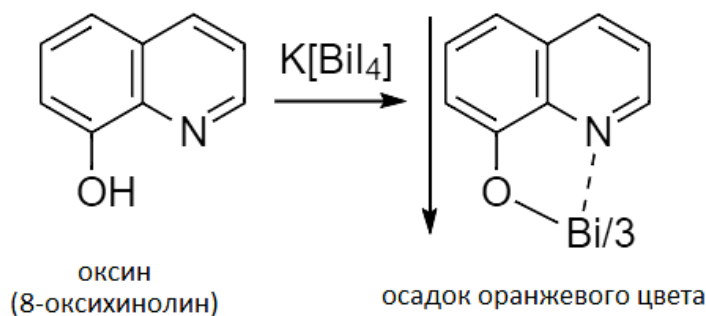
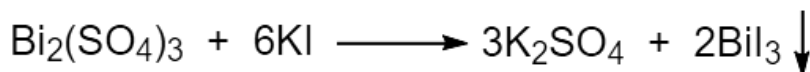
Для обнаружения висмута в минерализате вначале выполняют предварительные реакции с тиомочевинной и 8-гидроксихинолином. При положительном результате этих реакций висмут выделяют из минерализата в виде диэтилдитиокарбамата, который экстрагируют

хлороформом. После прибавления кислоты азотной к хлороформной вытяжке происходит разложение висмута диэтилдитиокарбамата. Образовавшиеся при этом ионы висмута переходят в водную фазу, которую используют для обнаружения указанных ионов при помощи соответствующих реакций.

### *Реакции обнаружения висмута*

#### **1. Реакция образования комплекса с 8-гидроксихинолином.**

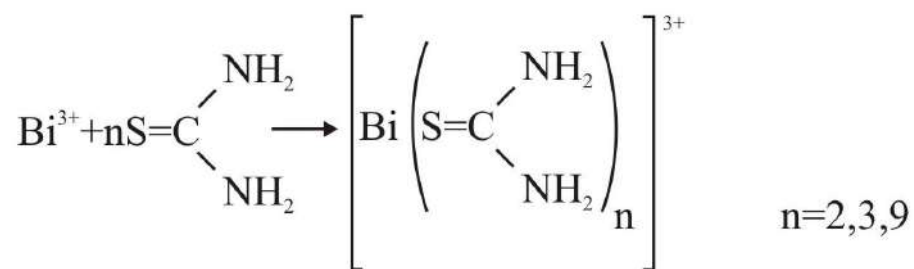
Реакция с 8-гидроксихинолином основана на переводе ионов висмута в ацидокомплекс  $[\text{BiI}_4]$ , который при взаимодействии с 8-гидроксихинолином в кислой среде образует оранжево-красный осадок, представляющий собой ионный ассоциат (йодвисмутат 8-гидроксихинолина):



Выполнение реакции: к 2,5 мл минерализата прибавляют 0,5 мл 20 % раствора натрия тиосульфата, затем добавляют 4 капли калий-натрий тартрата и избыток кристаллического калия йодида до образования жёлтого или оранжевого окрашивания. Дальнейшее добавление 10–20 капель 2 % раствора 8-гидроксихинолина в 5 % растворе кислоты хлористоводородной приводит к образованию **яркого оранжево-красного осадка** ионного ассоциата йодвисмутат 8-гидроксихинолина.

#### **2. Реакция образования тиомочевинного комплекса висмута.**

При взаимодействии ионов висмута с тиомочевинной могут образовываться различного состава тиомочевинные комплексы, имеющие лимонно-желтую окраску:

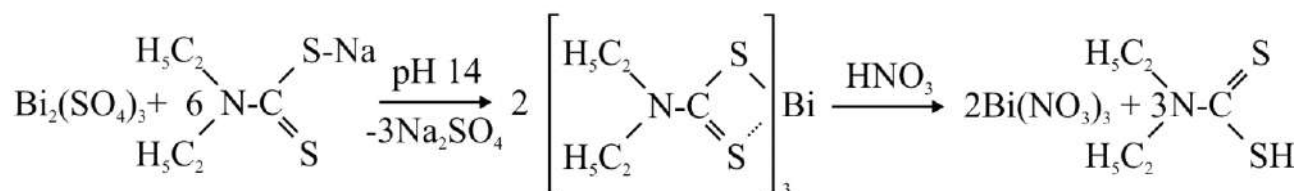


Выполнение реакции: к 2,5 мл минерализата прибавляют 2–3 мл насыщенного раствора тиомочевины. При наличии ионов висмута появляется **лимонно-жёлтое окрашивание** раствора.

Чувствительность –  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/мл.

При положительном результате этих двух реакций проводят подтверждающие реакции.

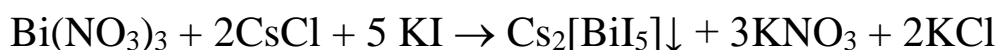
*Подтверждающие реакции* выполняют после выделения висмута из минерализата в виде висмута диэтилдитиокарбамата с последующей реэкстракцией раствором кислоты азотной:



Выполнение реакции: к 5 мл минерализата прибавляют 0,5 мл раствора натрия тиосульфата и доводят 10 % раствора калия гидроксида pH 14 (по универсальному индикатору). Смесь энергично встряхивают с 2 мл 1 % раствора натрия диэтилдитиокарбамата и 3 мл хлороформа. Хлороформное извлечение отделяют, промывают водой и встряхивают с 1 мл кислоты азотной концентрированной. Азотно-кислый реэкстракт отделяют и проделывают с ним следующие реакции.

**3. Реакция с цезия хлоридом и калия йодидом** (микрокристаллоскопическая реакция): 5–6 капель извлечения выпаривают при наглаивании на предметное стекло досуха. На сухой остаток наносят 1–2 капли 3 моль/л кислоты хлористоводородной и вводят с одной стороны капли кристаллик хлорида цезия, а с другой стороны кристаллик калия йодида. Сразу или через несколько минут образуются **оранжево-красные кристаллы в виде шестиугольников и правильных шестилучевых звезд** (рис.9).

Чувствительность –  $4 \cdot 10^{-3}$  мг/мл.





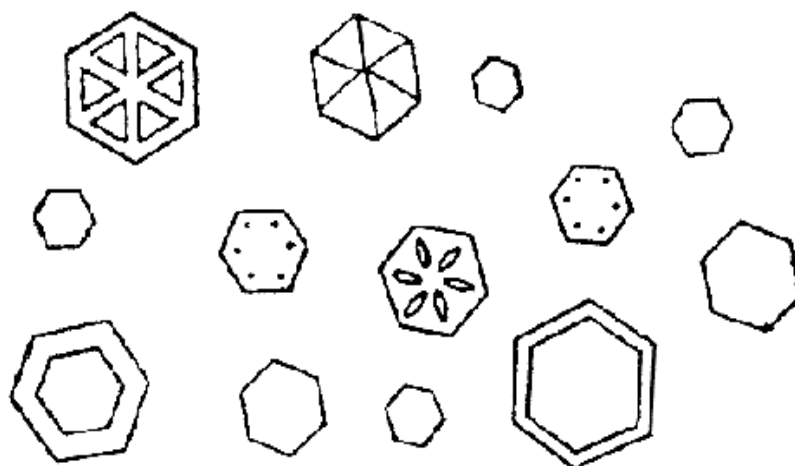


Рис. 9. Кристаллы висмута с калия йодидом и цезия хлоридом

**4. Реакция с калия бромидом и бруцином** (микрористалло-скопическая реакция): 1-2 капли извлечения выпаривают на предметном стекле досуха, к остатку добавляют каплю насыщенного раствора бруцина в 10 % растворе кислоты серной и 1 каплю 5 % раствора калия бромида. Образуются *зеленоватые игольчатые кристаллы в виде сфероидов*  $[C_{23}H_{26}N_2O_4H][BiBr_4]$  (рис. 10).

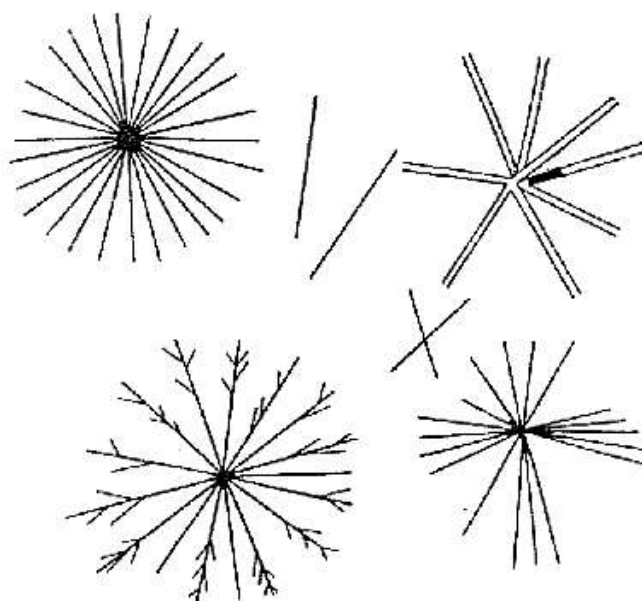


Рис. 10. Кристаллы висмута с калия бромидом и бруцином.

### ***Методы количественного определения висмута***

Основано на выделении висмута из минерализата экстракцией в виде висмута диэтилдитиокарбамината (в щелочной среде), последующей реэкстракции в водный слой кислотой азотной (с последующим определением перечисленными ниже методами):

1. Комплексонометрическое определение: применяют при содержании висмута более 1 мг. Лучшим индикатором является пирокатехиновый-фиолетовый (2–3 капли). Определение ведется при pH 2,5 до перехода окраски от резко синей в желтую. Можно определить до 98 %.

2. Фотоэлектроколориметрическое определение используют при малых количествах висмута. Определению предшествует хроматографическое выделение висмута. Определение проводят при длине волны 470 нм.

### **Токсикологическое значение**

Висмут – серебристый металл, применяемый в металлургической и ядерной промышленности, косметологии. Входит в состав некоторых лекарственных препаратов. Висмут используется в различных сферах жизни: в металлургии применяется для создания легкоплавких сплавов; благодаря пластичности, часто используется для создания литых изделий сложной формы, специфических форм; на основе висмута и марганца создают магниты; соединения элемента применяют в производстве керамики, стекла; в медицине используется как один из компонентов лекарственных средств. Соединения висмута используют в декоративной косметике.

Выделяют несколько причин и путей проникновения висмута в организм человека: вдыхание загрязненного воздуха на производствах (часто страдают люди, не использующие средства защиты). При злоупотреблении косметическими средствами происходит постепенное накопление элемента в организме. Нередко зараженной бывает вода и её испарения. Длительное использование лекарственных препаратов на основе висмута способно привести к сбою работы внутренних органов: нарушается работа почек, печени и центральной нервной системы. Препараты висмута могут вызывать кожный зуд и быть причиной дерматитов.

Симптомы острого отравления висмутом диагностируются спустя небольшое количество времени: интенсивная тошнота и рвота; плохое самочувствие, боли в голове, лихорадочное состояние; аллергические реакции на кожном покрове; болезненность в суставах; десны приобретают черный оттенок; острое нарушение работы почек; диарея; изменение температуры тела; нарушение речевых функций; судорожные проявления; психические нарушения, сопровождающиеся зрительными и слуховыми галлюцинациями.

Признаки интоксикации висмутом в хронической форме: нарушение сна; повышенная нервозность, раздражительность; спазматические проявления; ослабевание иммунной системы, постоянная слабость; сбои в сердечном ритме, повышение или понижение давления; нарушение целостности слизистой оболочки во рту, язвенные образования; анемия; нарушение работы почек; расстройство кишечника; тошнота, рвотные позывы.

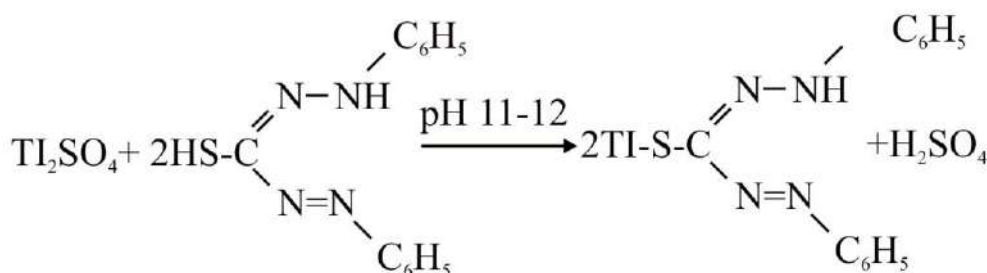
### 2.2.8. ТАЛЛИЙ

При разрушении биологического материала серной и азотной кислотами ионы  $Tl^+$  окисляются до  $Tl^{3+}$ . В химико-токсикологическом анализе для обнаружения таллия применяют реакции с дитизоном, малахитовым и бриллиантовым зелёным.

Поскольку таллий относится к элементам с переменной валентностью, а такие элементы реагируют с дитизоном преимущественно в форме катионов с низшей валентностью, то для перевода  $Tl^{3+}$  в  $Tl^+$  к минерализату добавляют гидроксилламин. Дитизонат таллия хорошо экстрагируется хлороформом, слой которого приобретает красную окраску. Обнаружению ионов таллия при помощи реакции с дитизоном мешают катионы ряда металлов, для маскировки которых прибавляют растворы лимонной кислоты, тиомочевины и калия цианида.

#### *Реакции обнаружения таллия*

##### **1. Реакция образования таллия дитизоната:**

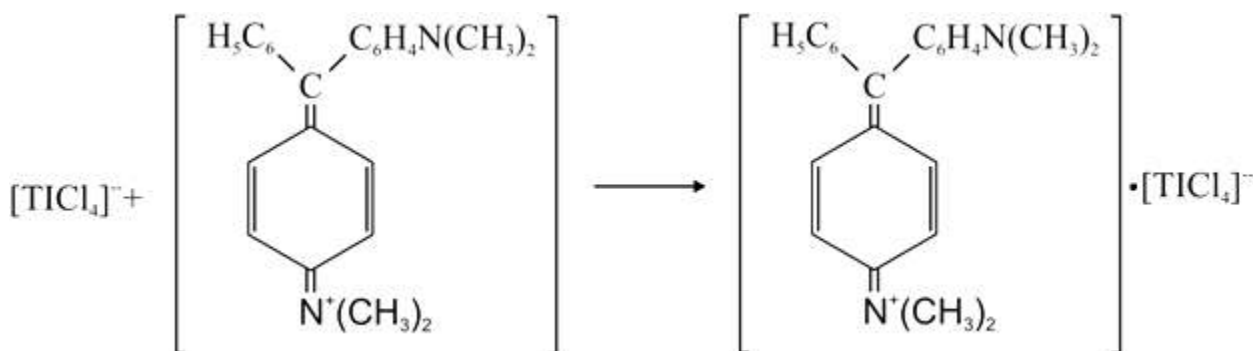


Выполнение реакции: в делительную воронку вносят 5 мл минерализата, 2 мл 20 % раствора кислоты лимонной, 2 мл насыщенного раствора тиомочевины, 2 мл раствора 10 % гидроксилламина сульфата, 2 мл 5 % раствора калия цианида, а затем добавляют 3 моль/л раствора аммиака до pH 11–12 (по универсальному индикатору). Смесь

взбалтывают, прибавляют еще 1 мл 3 моль/л раствора аммиака и 3 мл 0,01 % раствора дитизона в хлороформе. Содержимое воронки взбалтывают, а затем отстаивают. В присутствии ионов таллия **зеленая окраска** хлороформного раствора переходит в **красную**.

Граница обнаружения – 0,1 мг таллия в 100 г биологического материала.

**2. Реакция образования окрашенного комплекса с малахитовым (бриллиантовым) зеленым.** Реакция основана на взаимодействии ацидокомплекса  $[TiCl_4]^-$  с малахитовым или бриллиантовым зеленым, в результате чего образуется ионный ассоциат, имеющий синюю или голубую окраску, который экстрагируется толуолом или ксилолом.



Выполнение реакции: в делительную воронку вносят 5 мл минерализата, прибавляют 1 мл кислоты серной концентрированной, 3 мл 5 моль/л раствора кислоты хлористоводородной и 2 капли 5% раствора натрия нитрита. Смесь взбалтывают, затем через 5 мин прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины и 7 капель 0,5 % раствора малахитового зеленого, 2 г безводного натрия сульфата и 5 мл толуола. Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 10–15 с. При наличии таллия в минерализате слой органического растворителя приобретает **синюю или голубую окраску**.

Окрашенный толуольный слой переносят в другую делительную воронку, прибавляют 3 мл 5 моль/л раствора кислоты серной и взбалтывают. При наличии таллия в минерализате толуольный слой не должен обесцвечиваться.

Сурьма мешает обнаружению таллия при помощи этой реакции, так как при обнаружении ионов этих веществ образуются соединения, имеющие одинаковую окраску.

Для отличия таллия от сурьмы применяют реакцию с дитизоном, которую дает таллий и не дает сурьма.

Чувствительность –  $0,3 \cdot 10^{-4}$  мг/мл

Граница обнаружения – 0,1 мг таллия в 100 г биологического материала.

### **Метод количественного определения таллия**

Экстракционно-фотометрический метод: максимум светопоглощения хлоридного комплекса таллия с бриллиантовым зеленым – 635–640 нм, однозамещенного дитизоната таллия – 505 нм. Минимально определяемое количество таллия – 0,1 мг в 100 г органа.

### **Токсикологическое значение**

Соединения таллия используют в различных отраслях народного хозяйства. Таллия оксид применяют для получения искусственных драгоценных камней и специальных сортов стекла, галогениды – для приготовления люминофоров, сульфат таллия – для обработки кожи, дерева и т.д. Металлический таллий входит в состав некоторых сплавов и амальгам. Рабочие, занятые на таких производствах, как обжиг пирита, плавление руд (сульфидные руды, богатые калием минералы), получение полупроводников, цемента, специального стекла, подвергаются риску отравления таллием. Поступать в организм таллий может также через загрязненные пищевые продукты или с пылью. Источниками отравления таллием могут служить пестициды, предназначенные для борьбы с грызунами (зооциды).

Соединения таллия являются высокотоксичными протоплазматическими ядами, поражающими центральную нервную систему, в том числе стриопаллидарный отдел, эктодермальные органы, желудочно-кишечный тракт и почки. Одной из причин высокой токсичности таллия является то, что, когда он в виде одновалентного иона ( $Tl^+$ ) присутствует в водном растворе, он показывает определенное сходство с катионами некоторых щелочных металлов, особенно калия (в виду похожего атомного радиуса) и, таким образом, попадает в организм через пути калия. Ион  $Tl^+$  образует прочные соединения с серосодержащими лигандами и, таким образом, подавляет активность многих ферментов.

При остром отравлении таллием поражаются периферическая и центральная нервная система, сердце, гладкая мускулатура, печень, почки, кожа и волосы. При отравлении соединениями таллия выпа-



дают волосы. При высоких дозах таллий оказывает летальный эффект раньше, чем происходит выпадение волос. Смертельная доза таллия – 0,5–1,5 г. Таллий не имеет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, действует медленно, безболезненно и вызывает широкую гамму симптомов, присущих другим заболеваниям и состояниям.

Основные проявления острого отравления таллием: сильные боли по типу невралгий, гиперестезии в конечностях (приблизительно с 4-го дня после перорального поступления таллия); бессонница; истерия; расстройство зрения; спутанность сознания; тахикардия (резистентная к терапии обычными средствами); поражение потовых и сальных желез кожи; выпадение волос из-за нарушения синтеза кератина (на 10–13 день после отравления или несколько позже).

Таллий длительное время сохраняется в трупе, в связи, с чем судебно-химическое доказательство отравления таллием возможно по останкам эксгумированного трупа через многие годы после смерти.

### 2.2.9. СУРЬМА

Для обнаружения сурьмы в минерализате применяют реакции с малахитовым зелёным (или бриллиантовым зелёным) и натрия тиосульфатом.

#### *Реакции обнаружения сурьмы*

**1. Реакция с малахитовым (бриллиантовым) зелёным** (предварительная). Реакция основана на взаимодействии ацидокомплекса  $[\text{SbCl}_6]^-$  с малахитовым или бриллиантовым зеленым, в результате чего образуется ионный ассоциат, который экстрагируется толуолом или ксилолом, окрашивая растворители в синий или голубой цвет.

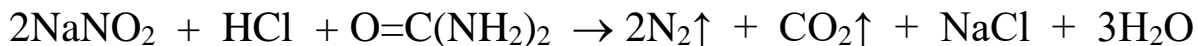
При выполнении реакции с малахитовым зелёным, к смеси минерализата и раствора красителя добавляют кислоту хлористоводородную, натрия нитрит, мочевины и натрия сульфат. Сурьма в минерализате находится в степени окисления  $3^+$ , натрия нитритом окисляется до степени окисления  $5^+$ :



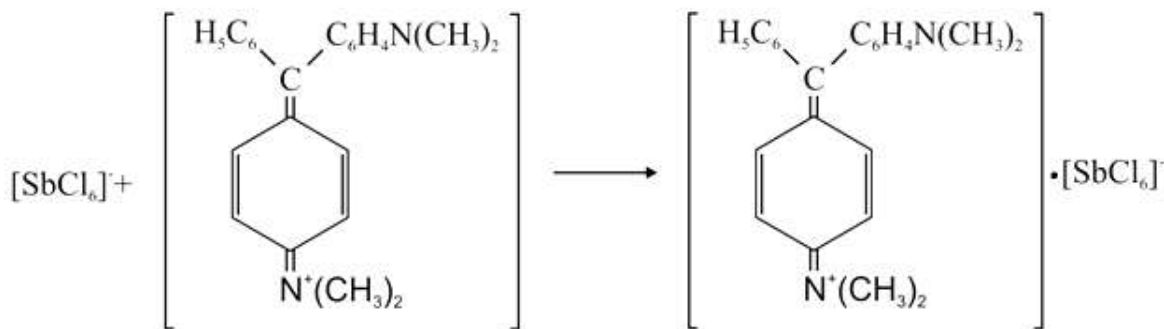
При взаимодействии  $\text{HSbO}_3$  с кислотой хлористоводородной образуется ацидокомплекс:



Избыток натрия нитрита разлагают мочевиной:



Ацидокомплекс сурьмы  $[\text{SbCl}_6]^-$  с катионом малахитового зеленого (или бриллиантового зеленого) образует ионный ассоциат:



Выполнение реакции: к 1 мл минерализата прибавляют 4 мл раствора кислоты серной, 3 мл 6 моль/л кислоты хлористоводородной, 2 капли 5 % раствора натрия нитрита, 7 капель 0,5 % раствора малахитового зеленого, 1 мл толуола, 1 г натрия сульфата безводного и энергично встряхивают в течение 10–15 с. В присутствии сурьмы слой толуола окрашивается в **сине-голубой цвет**.

Толуольное извлечение отделяют, встряхивают его в течение 5 с с 3 мл 25 % раствора кислоты серной. Голубая окраска толуольного слоя должна сохраниться.

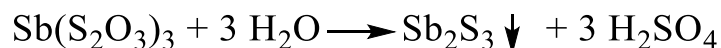
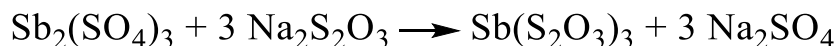
Чувствительность –  $1 \cdot 10^{-5}$  мг/мл.

Граница обнаружения – 0,3 мг.

Этой реакции мешают ионы таллия, которые в указанных условиях дают такую же окраску, как и ионы сурьмы.

В качестве подтверждающей реакции рекомендуется реакция образования сурьмы сульфида.

## 2. Реакция образования сурьмы сульфида (подтверждающая).



Выполнение реакции: к 5 мл минерализата добавляют 5 капель раствора калия-натрия виннокислого, несколько капель насыщенного раствора натрия тиосульфата и кипятят 1–2 мин. В присутствии сурьмы образуется **оранжевый осадок** сурьмы сульфида.

Таллий эту реакцию не дает.

Предел обнаружения – 0,01 мг.

### ***Метод количественного определения сурьмы и таллия***

Основан на фотоэлектроколориметрическом определении оптической плотности окрашенного комплекса, образованного сурьмой и малахитовым (бриллиантовым) зелёным. Анализ можно проводить как при раздельном присутствии сурьмы и таллия, так и в их смеси. Во втором случае таллий определяют дополнительно по дитизонату и по разности вычисляют количество сурьмы. Извлекают толуолом до тех пор, пока слой толуола перестанет окрашиваться в голубой цвет. Оптическую плотность измеряют при длине волны 610 нм для определения сурьмы и 640 нм для таллия. Раствором сравнения служит толуол.

### **Токсикологическое значение**

Соединения сурьмы широко используют в промышленности: оксиды сурьмы (III) и (V), сульфиды сурьмы (III) и (V) и др. применяют при изготовлении эмалированной посуды, гончарных изделий, стекла, текстильных и резиновых предметов, огнеупорных тканей, брезента, пиротехники и спичек, вулканизации каучука. Хлорид сурьмы (III) используют для защиты металлов от коррозии, воронения стали. Металлическая сурьма входит в состав некоторых сплавов, применяемых для приготовления подшипников, типографского шрифта, подшипников, дроби, трассирующих пуль, при цинковании кровельного железа, посуды, при изготовлении пластин цинковых аккумуляторов.

Соединения сурьмы могут поступать в организм через дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт. Сурьма откладывается в печени, в коже и в волосах. Соединения сурьмы очень ядовиты и вызывают отравления, похожие на интоксикацию мышьяком. Соли трёхвалентной сурьмы более токсичны, чем соли пятивалентной. Оказывают раздражающее действие на кожные покровы, слизистые оболочки глаз, верхних дыхательных путей и пищеварительного тракта (при попадании в желудок); поражают центральную и периферическую нервную систему, сердечную мышцу.

*Симптомы острого отравления сурьмой.* При воздействии соединений сурьмы в виде паров наблюдается раздражение слизистых оболочек глаз (возможно поражение роговицы) и верхних дыхательных путей. Вдыхание дыма окислов сурьмы (образующихся в про-

цессе плавки или при сжигании сурьмяных красок) вызывает симптомокомплекс металлической лихорадки. При попадании соединений сурьмы в желудок (возможны бытовые отравления рвотным камнем, пищей или напитками, хранящимися в эмалированной посуде, глазированной сурьмяной эмалью) наблюдаются явления, сходные с симптомами острой пищевой токсикоинфекции.

*Симптомы хронического отравления сурьмой.* Воспалительные заболевания носоглотки и трахеи, преимущественно атрофического характера, бронхиты и конъюнктивиты, стоматиты, появление синеватой каймы на деснах, желудочно-кишечные расстройства (отсутствие аппетита, запоры или поносы и др.), функциональные нарушения центральной нервной системы (бессонница, головные боли, раздражительность, головокружения, общая слабость), диэнцефальный синдром. Возможны полиневриты, поражение сердечной мышцы, артериальная гипотония.

Сурьмяная пыль при длительном вдыхании может вызвать заболевание легких – *пневмокониоз* (антимопокониоз), преимущественно интерстициальной формы с выраженным склерозированием прикорневых лимфатических узлов, не прогрессирующий после прекращения контакта с пылью сурьмы.

Соединения трехвалентной сурьмы выделяются преимущественно желудочно-кишечным трактом, соединения пятивалентной сурьмы – почками.

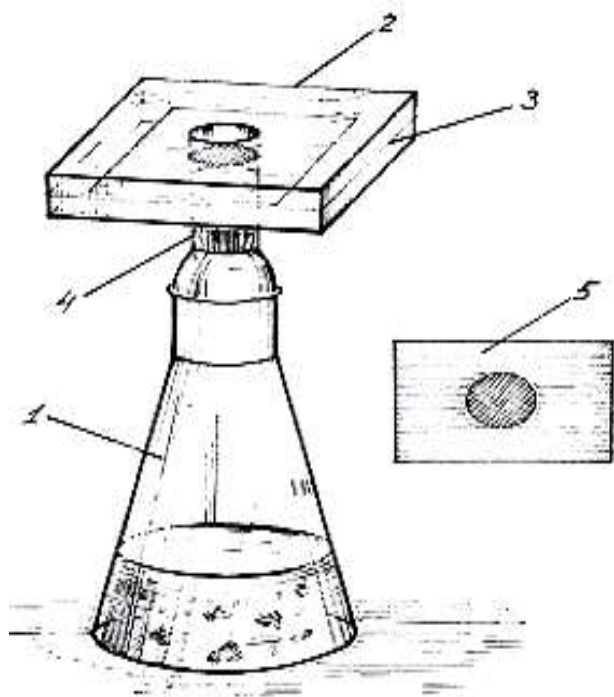
## 2.2.10. МЫШЬЯК

### *Реакции обнаружения мышьяка*

Методы, применяемые в химико-токсикологическом анализе обнаружения мышьяка, основаны на переводе его в гидрид мышьяка, который затем определяют при помощи реакций Зангер–Блека, с раствором диэтилдитиокарбаматом серебра в пиридине и реакцией Марша. При проведении этих реакций из соединений мышьяка выделяется гидрид мышьяка, который, как было отмечено, является летучим и очень ядовитым.

Первые две реакции являются предварительными, поскольку неспецифичны для мышьяка. При их отрицательном результате дальнейшее исследование минерализата на наличие мышьяка не производится. При положительном результате указанных реакций на мышьяк дополнительно выполняют реакцию Марша.

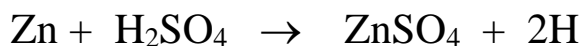
**1. Реакция Зангер–Блека (предварительная).** Определение основано на реакции восстановления мышьяка до мышьяковистого водорода и его обнаружении с помощью индикаторной бумаги, пропитанной раствором ртути хлорида или бромида. Реакция выполняется в специальном приборе (рис. 11).



**Рис. 11.** Прибор Зангер–Блека:

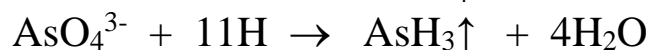
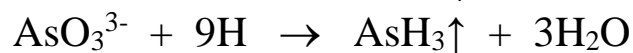
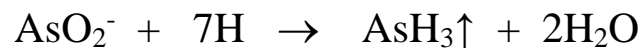
- 1 – колба;
- 2 – насадка с тампоном ваты, пропитанной раствором свинца ацетата;
- 3 – бумага, обработанная раствором ртути (II) хлорида;
- 4 – ватный тампон;
- 5 – проявленная реактивная бумага

Восстановление соединений мышьяка производится водородом, который получают при взаимодействии металлического цинка с кислотой серной:



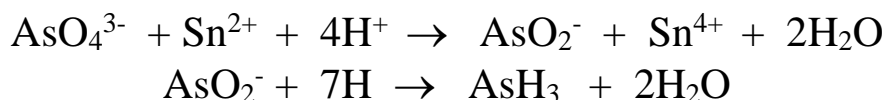
Цинк применяют купированный (*цинк, поверхность которого покрыта меди сульфатом*), чтобы ускорить реакцию между цинком и кислотой серной. Купирование осуществляют погружением цинка на несколько минут (до потемнения цинка) в 0,05 % раствор меди (II) сульфата с последующим промыванием водой.

Образовавшийся водород восстанавливает соединения мышьяка до арсина ( $\text{AsH}_3$ ):

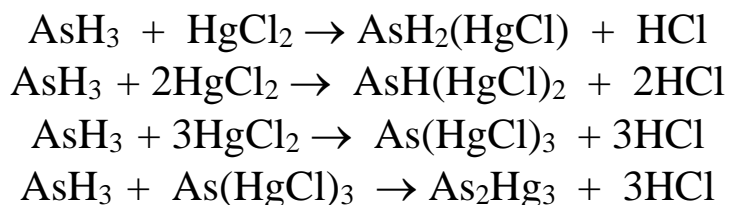




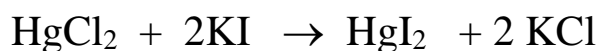
Соединения трёх- и пятивалентного мышьяка (арсениты и арсенаты) восстанавливаются с различной скоростью. Арсениты восстанавливаются водородом легче, чем арсенаты. Соли железа (II) или олова (II) легко восстанавливают арсенаты в арсениты, поэтому восстановление водородом предпочтительно производить в их присутствии:



Образовавшийся гидрид мышьяка реагирует с ртути (II) хлоридом или бромидом, которым пропитана фильтровальная бумага. В результате этой реакции образуется ряд окрашенных соединений, которые проявляются на бумаге в виде желтых или коричневых пятен:

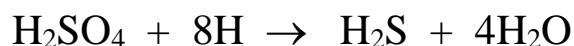


После обработки бумаги раствором калия иодида вся бумага, кроме пятна, содержащего соединения мышьяка, приобретает красноватую окраску, обусловленную переходом ртути хлорида или бромида в иодид этого металла:

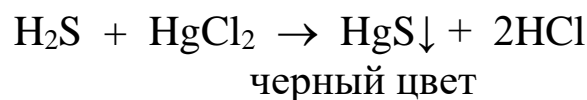


При дальнейшей обработке бумаги концентрированным раствором калия иодида бумага обесцвечивается (образуется  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ), а пятно, содержащее соединения мышьяка  $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$ ,  $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$ ,  $\text{As}(\text{HgCl})_3$ ,  $\text{As}_2\text{Hg}_3$ , остается желтым или коричневым.

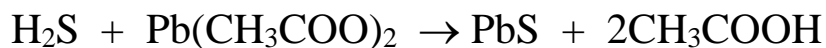
Реакции Зангер–Блека мешает сероводород, который может образоваться при взаимодействии водорода с кислотой серной:



Сероводород реагирует на фильтровальной бумаге с ртути (II) хлоридом или бромидом, образуется ртути сульфид черного цвета, который маскирует окраску пятен, содержащих соединения мышьяка.

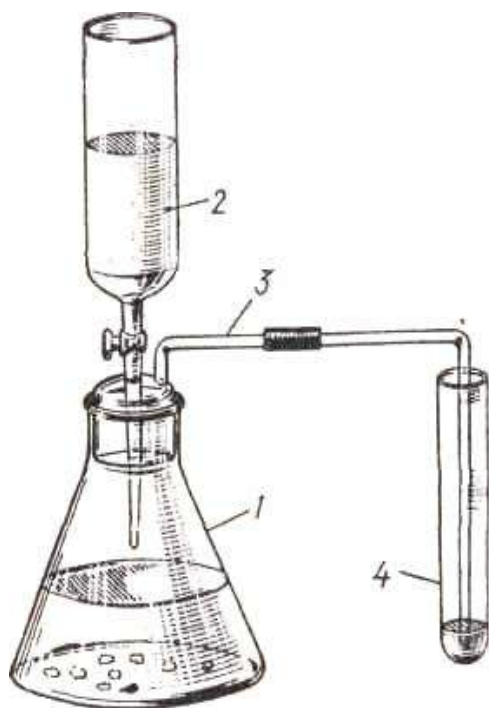


Для связывания сероводорода применяют вату, пропитанную раствором свинца ацетата:



Выполнение реакции: в колбу прибора Зангер–Блека вносят 4 мл минерализата, 10 мл 25 % раствора кислоты серной, 5 мл воды, 1 мл 10 % раствора олова (II) хлорида в 50 % растворе кислоты серной и 6–8 гранул купрированного цинка. Колбу закрывают насадкой, в которую вложена бумага, пропитанная ртутным хлоридом, а ниже вставлен тампон ваты, пропитанный раствором свинца ацетата. Через 1 ч реактивную бумагу извлекают, отмечают окраску пятна. В зависимости от количества мышьяка, находящегося в объекте исследования, бумажка окрашивается в цвета *от светло-жёлтого до тёмно-коричневого*.

**2. Реакция с раствором серебра диэтилдитиокарбамата в пиридине.** В колбу аппарата 1, вместимостью 50 мл, вносят 2 г мелких гранул купрированного цинка, не содержащего мышьяка (рис. 12). Колбу закрывают притертой пробкой, в которую впаяна цилиндрическая воронка 2 с краном и отводная трубка 3. В цилиндрическую воронку вносят 10 мл минерализата, 5 мл воды, 1 мл 10 % раствора олова (II) хлорида в 50 % растворе кислоты серной или хлористоводородной. Конец отводной трубки опускают в приемник 4, в который наливают 1 мл 0,5 % раствора серебра диэтилдитиокарбамата в пиридине.



**Рис. 12.** Прибор для обнаружения мышьяка при помощи серебра диэтилдитиокарбамата

Затем в цилиндрической воронке открывают кран и постепенно (в течение 10–15 мин) вливают ее содержимое в колбу прибора, содержащую купрированный цинк. Как только закончится вытекание жидкости из воронки, ее ополаскивают 5 мл 4 моль/л раствором кислоты серной (которую тоже вливают в колбу с купрированным цинком) и наблюдают изменение окраски раствора диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине.

При наличии мышьяка в исследуемом минерализате содержимое пробирки (приемника) приобретает розовую или красно-фиолетовую окраску. В зависимости от количества мышьяка в пробирке окраска жидкости появляется через 4–45 мин.

Предел обнаружения – 0,5 мкг мышьяка в 1 мл минерализата.

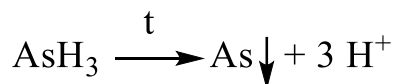
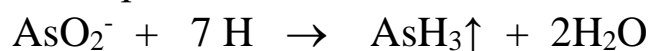
Граница обнаружения – 0,01 мг мышьяка в 100 г биологического материала.

**3. Обнаружение мышьяка в приборе Марша (реакция Марша).** Реакция Марша предложена в 1836 г. Джеймсом Маршем, английским химиком-аналитиком.



**Джеймс Марш**  
(2 сентября 1794 – 21 июня 1846)

Реакция Марша основана на восстановлении соединений мышьяка водородом и на последующем термическом разложении образовавшегося при этом гидрида мышьяка:



Реакция Марша является наиболее доказательной из всех реакций, рекомендованных для обнаружения мышьяка в различных объектах. Она позволяет обнаружить малые количества мышьяка и отличить его от сурьмы. Реакцию Марша выполняют в специальном приборе, который состоит из нескольких частей: 1 – колба, 2 – капельная воронка, 3 – хлоркальциевая трубка, 4 – восстановительная трубка, 5 – чашка с водой (рис. 13).

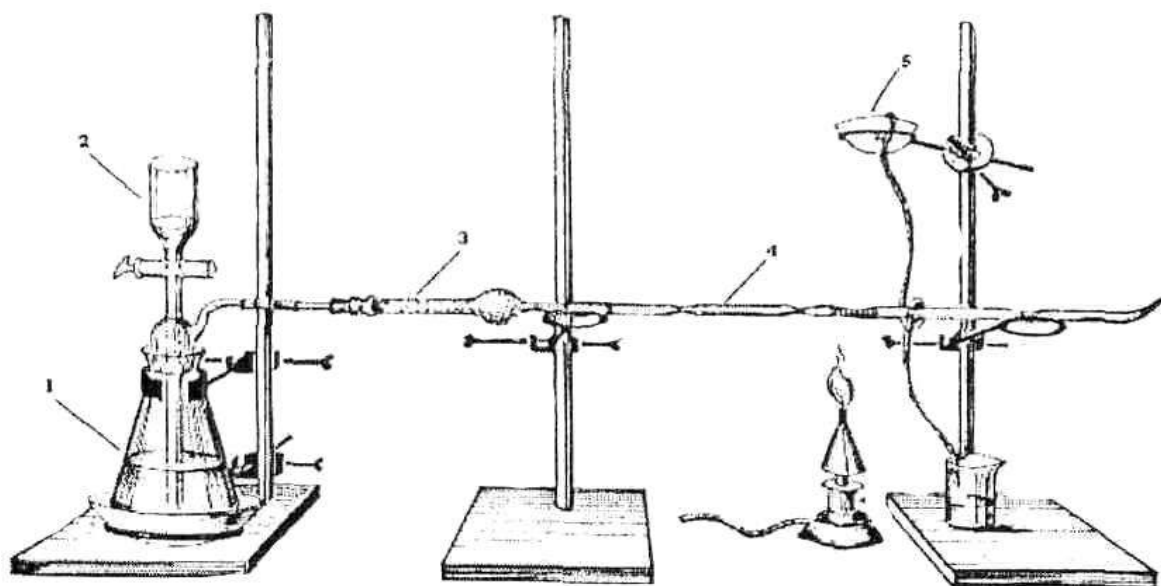


Рис. 13. Прибор Марша

Отверстие колбы аппарата Марша имеет пришлифованную поверхность и закрывается пришлифованной пробкой, в которую впаяны капельная воронка и отводная трубка. Восстановительную трубку (4 мм) прибора изготавливают из тугоплавкого стекла или кварца. В нескольких местах этой трубки имеются сужения (диаметром 1,5 мм), а конец её согнут почти под прямым углом и вытянут в остриё. Между отводной и восстановительной трубками помещают хлоркальциевую трубку, заполненную безводным кальция хлоридом, который предназначен для осушивания газов, выходящих из колбы водорода и арсина. Колбу, хлоркальциевую и восстановительную трубки соединяют друг с другом (встык) при помощи кусочков резинового шланга. Собранный прибор Марша должен быть герметичным.

Определение мышьяка на приборе Марша включает **три этапа**:

- 1) проверка реактивов и посуды на отсутствие в них мышьяка;
- 2) определение мышьяка в минерализате;
- 3) проверка подлинности налёта, образовавшегося в восстановительной трубке.

**Этап 1. Проверка чистоты реактивов** (кислоты серной, купрированного цинка) и посуды на отсутствие мышьяка. В колбу прибора Марша вносят 10 г мелких гранул купрированного цинка и закрывают её пробкой. В капельную ворону вносят 30 мл 10 % раствора кислоты серной, которую приливают к купрированному цинку небольшими порциями (по 4–5 мл). В капельной воронке всегда необходимо оставлять 8–10 мл раствора кислоты серной, которая препятствует проникновению воздуха извне. Попадание воздуха в прибор Марша через капельную воронку может быть причиной взрыва этого прибора при нагревании восстановительной трубки или при зажигании выходящих из неё газов. В течение 15–20 мин из прибора водородом, образующимся в ходе реакции, вытесняют воздух. Для убеждения в полноте вытеснения воздуха водородом из прибора Марша, над выходным отверстием восстановительной трубки помещают узкую пробирку донным концом вверх. Через 2–5 мин пробирку закрывают пальцем и, не переворачивая её, относят от прибора и зажигают. В случае если воздух из прибора вытеснен, водород вспыхивает без взрыва (без хлопка). Если воздух из прибора вытеснен не полностью, через прибор продолжают пропускать водород до вытеснения им воздуха. Полноту вытеснения воздуха водородом проверяют через каждые 4–5 мин.

После удаления воздуха из прибора приступают к проверке наличия мышьяка *в реактивах и посуде*. Для этой цели:

- у открытого конца восстановительной трубки поджигают водород, при наличии мышьяка пламя приобретает синеватую окраску;
- широкую часть восстановительной трубки нагревают до слабо-красного каления, а за нагреваемым широким участком суженное место восстановительной трубки охлаждают мокрым фитилем из марли, один конец которого погружен в чашку с водой, а второй – в стакан для стекания жидкости. Через час охлаждаемую часть восстановительной трубки проверяют на отсутствие буровато-серого налёта металлического мышьяка.

Только при отрицательных результатах опытов на наличие мышьяка в приборе и реактивах в течение часа можно переходить к исследованию минерализата.

**Этап 2. Исследование минерализата.** После полного вытеснения воздуха из прибора в капельную воронку, где ещё остался небольшой объем раствора кислоты серной, вносят 20 мл минерализата и 2 мл 10 % раствора олова (II) хлорида в 50 % растворе кислоты серной.

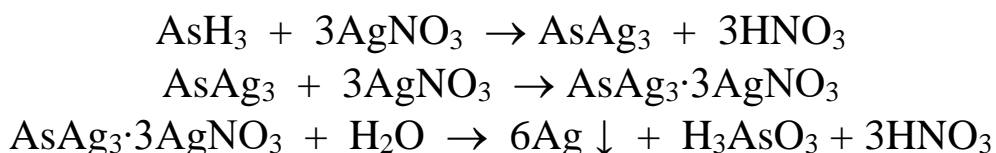


Содержимое капельной воронки в течение 30–40 мин небольшими порциями вливают в колбу прибора Марша и равномерно нагревают расширенную часть восстановительной трубки. Одновременно с этим, при помощи фитиля из марли, охлаждают суженную часть восстановительной трубки. Через 20–30 мин с начала нагревания восстановительной трубки проверяют наличие мышьяка в исследуемой пробе минерализата:

- отставив горелку от нагретой части трубки и охладив её, поджигают газ, выходящий из трубки прибора Марша. При наличии мышьяка в минерализате пламя приобретает *синеватый* цвет, характерный для мышьяковистого водорода, ощущается *запах чеснока*;

- в пламя вносят холодные фарфоровые чашечки или фарфоровые пластинки. Если в минерализате содержатся соединения мышьяка, то на холодных фарфоровых чашках или пластинках отложится буро-сероватый налет;

- восстановительную трубку осторожно поворачивают на 180 ° и вытянутый конец опускают в колбу или пробирку, содержащую 2–5 % раствор серебра нитрата, слабо подщелоченный аммиаком. Если в выходящем из прибора токе газов содержится мышьяковистый водород, то указанный раствор потемнеет в результате образования металлического серебра:



Образующаяся кислота азотная связывается аммиаком.

Горелку вновь подставляют под трубку Марша и продолжают исследование в течение часа. По истечении этого времени смотрят, подложив белую бумагу, не появилось ли *серо-бурого налёта с металлическим блеском* в охлаждаемой части восстановительной трубки.

**Этап 3. Исследование тёмного налёта.** Образование налёта в восстановительной трубке является одним из важных доказательств наличия мышьяка в минерализате. Однако налёты могут давать и другие вещества (сурьма, селен, сера, уголь и др.).

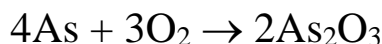
Налёты мышьяка можно отличить от других веществ по окраске и расположению их в восстановительной трубке. Налет мышьяка имеет *буровато-серую окраску с металлическим блеском*, сурьмы –

матово-черный, селена – серый, а налёт серы – желтоватый или слегка бурый. При несоблюдении условий разрушения биологического материала, в минерализатах могут присутствовать органические вещества, которые откладываются в восстановительной трубке в виде черного налета (уголь) на месте охлаждения в восстановительной трубке.

Налёт мышьяка откладывается в суженной части восстановительной трубки сразу же *за местом её нагревания*, а налёт сурьмы образуется *по обе стороны от места нагревания* восстановительной трубки. Поскольку гидрид сурьмы ( $\text{SbH}_3$ ) при нагревании разлагается легче, чем гидрид мышьяка.

Для дальнейшего исследования налётов восстановительную трубку отсоединяют от прибора Марша и место налёта осторожно нагревают. При этом происходит окисление отложившихся в трубке веществ.

Налёты угля и серы исчезают из трубки, так как при их окислении образуются газообразные продукты ( $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ). Металлический мышьяк и сурьма при этом окисляются и откладываются в виде белого налёта оксидов ( $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) в холодных местах восстановительной трубки.



При просматривании налёта под микроскопом при наличии мышьяка видны характерные кристаллы мышьяковистого ангидрида  $\text{As}_2\text{O}_3$  в виде октаэдров (рис. 14), а оксид сурьмы – аморфный.



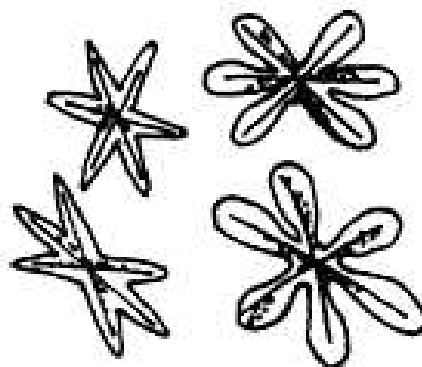
**Рис. 14.** Кристаллы мышьяковистого ангидрида

Образование кристаллов октаэдрической формы является одним из важнейших доказательств наличия мышьяка в минерализате, а микрофотография кристаллов может служить доказательством правильности выводов эксперта-химика об обнаружении мышьяка в объектах исследования.

В случаях, когда налёт мышьяковистого ангидрида в трубке Марша не имеет выраженного кристаллического строения, что бывает при количествах мышьяка менее 0,05 мг, поступают следующим образом: налёт мышьяковистого ангидрида растворяют в 2–3 каплях 50 % раствора кислоты азотной и переносят на предметное стекло. Раствор осторожно упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1–2 каплях 10 % раствора кислоты хлористоводородной, в раствор вносят 1–2 кристалла цезия хлорида ( $\text{CsCl}$ ) и несколько кристаллов калия йодида – при наличии мышьяка выпадает **ярко-красный осадок**  $\text{Cs}_2\text{AsI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , имеющий под микроскопом вид шестилучевых звёздочек и шестиугольников. Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{SbI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  по своему виду напоминают  $\text{Cs}_2\text{AsI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .



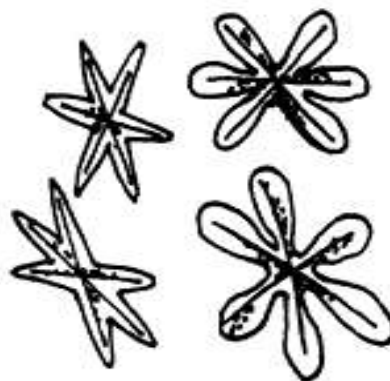
Мышьяк с цезия хлоридом



Сурьма с цезия хлоридом



Мышьяк после обработки пиридином



Сурьма после обработки пиридином

**Рис. 15.** Кристаллы мышьяка и сурьмы с цезия хлоридом и калия йодидом и их изменение под действием пиридина

При действии пиридина на красный осадок  $\text{Cs}_2\text{AsI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  последний растворяется, а по краям образуются зеленовато-жёлтые игольчатые кристаллы. При наличии сурьмы кристаллы  $\text{Cs}_2\text{SbI}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  теряют окраску, но сохраняют форму (рис. 15).

*Достоинства и недостатки обнаружения мышьяка по методу Марша:*

- возможность многократной проверки наличия или отсутствия мышьяка в исследуемой пробе;
- наглядность, доказательность, специфичность;
- затраты значительного количества времени эксперта-химика – более трёх часов;
- при исследовании образуется токсичное вещество – арсин.

### ***Методы количественного определения мышьяка***

1. Титриметрический метод (метод Фольгарда) – определение по избытку серебра нитрата, не вошедшего в реакцию с  $\text{AsH}_3$  (титрованием аммония тиоцианатом в присутствии железоаммонийных квасцов). Метод позволяет определять при содержании 10 мг мышьяка 92 % и при 1 мг – 76 % со средней относительной ошибкой 2,9 % и 11 %, соответственно, в 100 г органа.

Граница определения – 1 мг.

2. Фотоколориметрический метод, основанный на цветной реакции взаимодействия арсина с раствором серебра диэтилдитиокарбамата в пиридине. Арсин взаимодействует с диэтилдитиокарбаматом серебра, и раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет. Оптическую плотность определяют при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчеты ведут, используя калибровочный график. Метод позволяет определить 0,01–10 мг мышьяка в 100 г объекта.

3. Визуальный колориметрический метод Зангер–Блека. Основан на фиксации арсина бромортутной или хлорортутной бумажкой по методике, описанной в разделе «реакция Зангер–Блека». Определение ведут в специальном приборе (рис. 11).

На фильтровальной бумаге образуется пятно, окрашенное от желтого до коричневого цвета. Окраску сравнивают со стандартной шкалой, построенной по той же методике в интервале концентраций 0,1–1,2 мкг мышьяка. Метод применим для определения мышьяка в пределах 0,001–0,01 мг в 20 мл минерализата.

### Токсикологическое значение

Мышьяк применяется для производства различных сплавов, полупроводников, красителей, аккумуляторов, составов для пропитки древесины, в кожевенной, текстильной и стекольной промышленности.

В ветеринарной практике препараты мышьяка: новарсенол, миарсенол, осарсол, применяют при различных заболеваниях.

Токсикологическое значение имеют такие химические формы мышьяка, как элементарный мышьяк, неорганический мышьяк, органические соединения мышьяка и газ арсин. Наиболее токсичными являются арсин и соединения трехвалентного мышьяка. Отравление мышьяком происходит при употреблении отравленной пищи и воды, вдыхании соединений мышьяка в виде пыли в производственных условиях, применении некоторых лекарственных препаратов. Независимо от того, каким образом мышьяк попал в организм, его действие всегда негативное. Очень токсичными являются боевые отравляющие вещества (люизит, адамсит и др.), содержащие мышьяк. Мышьяковистый водород – газообразное вещество с запахом чеснока, применявшееся как боевое отравляющее вещество, попадает в организм ингаляционным путем. Арсин является нервным паралитическим ядом, метгемоглобинообразователем; вызывает быстрый (в первые 3–4 ч) гемолиз. Яд коварен тем, что клиническая картина отравления развивается по истечении скрытого периода благополучия, длящегося от получаса до 20 ч с момента его вдыхания. Симптомы отравления прогрессивно нарастают.

Мышьяк способен кумулироваться в организме. Отравления мышьяком протекают в острой и хронической формах. При остром отравлении соединениями мышьяка они накапливаются, в основном, в паренхиматозных органах, а при хронических отравлениях – в костях и ороговевших тканях (покровы кожи, ногти, волосы и др.).

Различают *желудочно-кишечную* (основные симптомы – выраженная диарея, сильная боль в животе, рвота, обезвоживание) и *паралитическую* (при поражении нервной системы), которая проявляется потерей слуха, судорогами, возникновением комы, формы отравлений мышьяком.

Характер и степень проявления острого поражения мышьяком зависит от дозы, которая попала в организм. Если она очень высокая, то отравление может закончиться летальным исходом. Поражение мышьяком также увеличивает вероятность появления рака таких



важных органов, как почки, легкие, печень, мочевой пузырь и простата. Может провоцировать развитие рака кожи.

*Токсическая* доза для человека – 5–50 мг.

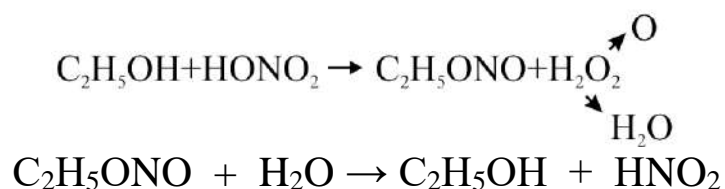
*Летальная* доза для человека – 50–340 мг.

### 2.2.11. Р Т У Т Ъ

Исследование биологического материала на наличие соединений ртути после полной её минерализации нецелесообразно, так как потери в условиях жесткого температурного режима, который создается при минерализации, могут достигать 90–98 %. В связи с этим полной минерализации объекта не проводят, ограничиваясь, лишь, проведением первой её стадии – стадии деструкции. Метод определения ртути в органах трупа человека включает два этапа: деструкция тканей и определение ртути.

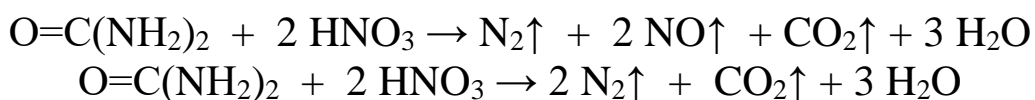
Деструкция (разрушение форменных элементов ткани) проводится при температуре не выше 100 °С с помощью смеси кислот азотной и серной или смесью кислот азотной, серной и хлорной. Для ускорения деструкции к биологическому материалу прибавляют спирт этиловый, который является катализатором этого процесса. Проведение деструкции в мягких температурных условиях позволяет предотвратить улетучивание ртути и способствует переводу её в ионное состояние.

Методика изолирование ртути. По 20 г средней пробы печени и почек отдельно (исследование смеси органов не допускается) помещают в две конические колбы емкостью 200 мл. В каждую приливают 5 мл воды, 10 мл кислоты азотной концентрированной, 1 мл этанола (в качестве катализатора).



К смеси добавляют по каплям кислоты серной концентрированной с такой скоростью, чтобы постоянно поддерживать реакцию разложения кислоты азотной, но оксиды азота при этом не выделялись бы из колбы. Колбу оставляют при комнатной температуре на 5-10 минут до прекращения выделения оксидов азота, затем нагревают на

кипящей водяной бане в течение 10 мин. При бурном течении реакции в колбу добавляют 30–50 мл воды. Горячий деструктат смешивают с двойным объемом горячей воды и, не охлаждая, фильтруют через двойной предварительно увлажняющий фильтр в колбу, содержащую 20 мл насыщенного раствора мочевины (для удаления из деструктата азотной, азотистой кислот и оксидов азота, образующихся в процессе деструкции).

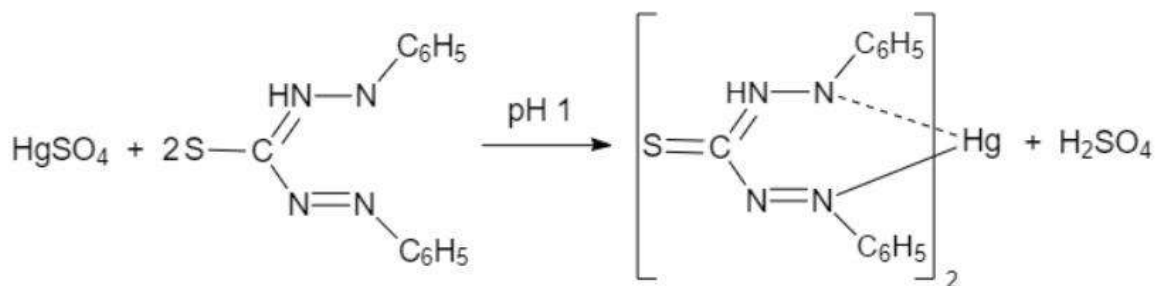


Фильтр и остатки жира промывают 1–2 раза горячей водой. Промывные воды объединяют с деструктатом, после охлаждения жидкость разбавляют водой в мерной колбе на 200 мл и исследуют на наличие ртути.

### ***Реакции обнаружение ртути в деструктате***

Для обнаружения ртути в деструктате применяют реакции с дитизоном и меди (I) йодидом.

**1. Реакция с дитизоном** (предварительная). Основана на том, что при взаимодействии ионов ртути (II) с дитизоном образуется односторонний дитизонат ртути:



в  $\text{CHCl}_3$  – зелёный цвет, в  $\text{CHCl}_3$  – оранжевый цвет

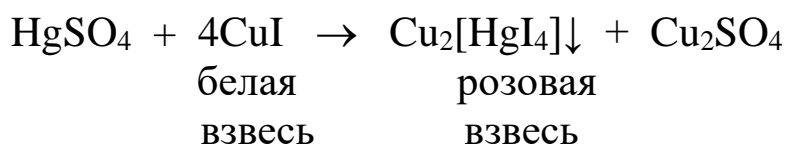
В кислой среде дитизонат ртути имеет оранжево-желтую окраску, а в щелочной или слабокислой – пурпурно-красную. Указанные дитизонаты ртути хорошо экстрагируются четыреххлористым углеродом и хлороформом. Для маскировки мешающих ионов применяют сульфат гидроксиламина, аскорбиновую кислоту и др.

Выполнение реакции. Половину объема деструктата вносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл 10 % раствора сернокислого или 10 мл 10 % раствора кислоты аскорбиновой, 5 мл хлороформа,

3 мл 0,01 % раствора дитизона в хлороформе (который имеет зеленую окраску) и взбалтывают. Появление желтой или оранжево-желтой окраски хлороформного слоя указывает на наличие ртути в деструктате.

Предел обнаружения – 0,05 мкг в 1 мл исследуемого раствора.

**2. Реакция с йодидом меди (I)** (подтверждающая). Основана на том, что при взаимодействии ионов ртути со взвесью йодида меди (I) образуется красный или оранжево-красный осадок  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ :



Выполнение реакции. К определенному объему деструктата прибавляют 10 мл взвеси йодида меди (I). Появление розового, красного или оранжево-красного осадка указывает на наличие ртути в деструктате.

Предел обнаружения – 1 мкг в 1 мл исследуемого раствора.

### ***Методы количественного определения ртути***

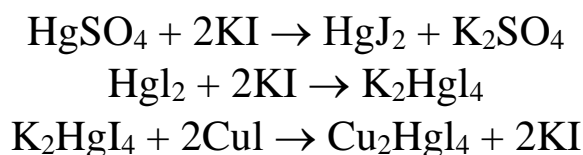
В химико-токсикологическом анализе для количественного определения ртути рекомендованы экстракционно-фотоколориметрический метод, основанный на реакции с дитизоном, и визуальный колориметрический метод, основанный на реакции с меди (I) йодидом.

**1. Фотоколориметрический метод** основан на получении окрашенного комплекса с дитизоном. Дитизон добавляется в избытке для полной экстракции ртути. Определение ртути по одноцветной окраске ртути дитизоната проводится после непосредственной экстракции его из деструктата четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность однозамещенного дитизоната ртути (II), находящегося в фазе органического растворителя, измеряют при помощи фотоэлектроколориметра или спектрофотометра. Определяют величину светопоглощения экстракта при длине волны 485 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к четыреххлористому углероду. Расчет содержания ртути в деструктате проводят по калибровочному графику.

Этим методом возможно определение 5 и более мг ртути в 100 г объекта.

**2. Визуальный колориметрический метод** определения ртути, основанный на сравнении интенсивности окраски суспензии  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  в исследуемой пробе с интенсивностью окраски суспензии в стандартной серии, имеет ряд недостатков. Наличие частиц суспензии в окрашенных растворах мешает сравнению интенсивности их окрасок. Окраска этих растворов зависит от величины частиц суспензии, скорости их оседания и т.д. Поэтому более точным и надежным является экстракционно-фотоколориметрический метод количественного определения ртути. В настоящее время визуальный колориметрический метод используется, в основном, при определении ртути в различных пищевых продуктах после их минерализации.

К половине объема деструктата добавляют 250 мл воды очищенной и 10 мл взвеси йодида меди (1). Взвесь окрашивается в телесный, розовый или кирпично-красный цвет в зависимости от количества ртути.



Полученный и промытый 50 мл смеси ацетона или этанола с 2 % раствором натрия сульфата (1:1) осадок визуально сравнивают со шкалой, содержащей от 0,5 до 12 мкг ртути и приготовленной по той же методике.

Метод является специфичным и чувствительным и позволяет определять 0,5 мкг ртути в половине объема деструктата. Ошибка метода составляет, в зависимости от количества ртути, от 2 до 13 %.

### **Токсикологическое значение**

Металлическая ртуть, ее соли имеют широкое и разнообразное применение в производстве люминесцентных, кварцевых и радиоламп, при изготовлении контрольно-измерительных приборов, ртутных выпрямителей, ртутных насосов. Широко используется при электролитическом способе получения хлора, калибровании химической посуды, извлечении золота и серебра из руд и для многих других солей.

Из солей ртути особенно широкое применение имеет сулема, несколько меньшее – ртути нитрат, ртути сульфид, ртуть йодная и др. Отравления ртутью и ее производными могут быть профессиональ-

ные, медицинские, бытовые в связи с ошибочными приемами соединений ртути внутрь, при вдыхании паров ртути или ее препаратов, при передозировках и т.п.

Характер и течение ртутных отравлений различны и зависят от способа введения ртути в организм. Пары ртути, попадая в организм через органы дыхания, поражают центральную нервную систему, в первую очередь кору головного мозга. Специфическое действие ртути обусловлено связыванием белковых сульфгидрильных групп, что приводит к нарушению клеточного дыхания и преципитации белков.

В случаях отравления солями ртути, принятыми внутрь, в основном, поражаются желудочно-кишечный тракт, почки, печень и слюнные железы, т.е. органы, через которые ртуть выделяется. При отравлении солями ртути ощущаются металлический привкус во рту, жгучие боли в пищеводе и желудке, наблюдается рвота и кровавый понос. Смертельной дозой сулемы или других растворимых солей ртути при введении в желудок считают 0,2–0,3 г. При внутривенном введении эта доза примерно в 2 раза меньше.

При хроническом отравлении ртутью развивается синдром *меркуриализма* с нарушениями деятельности центральной нервной системы и пищеварительного тракта, возникновением дерматозов (меркуриализм кожи). Летальность при отравлениях препаратами ртути высокая.

*Основные проявления избытка ртути:* психические нарушения (головная боль, утомляемость, тревожность, раздражительность); ртутная энцефалопатия, сопровождающаяся нарушениями психики и интеллекта; астеновегетативный синдром, мозжечковая атаксия, нарушения зрения и слуха, тремор кистей рук, век, губ и всего тела; ртутная токсикодермия, экзема, выпадение волос, ломкость ногтей; лабильный пульс, тахикардия, высокая лихорадка; ртутный стоматит, гингивит, отек, эрозии и язвы слизистой оболочки полости рта, омертвление челюстных отростков, выпадение зубов; ртутный язвенно-некротический гастроэнтерит, гастралгия, колики, понос, изъязвление и некроз стенки толстой кишки; язвенно-некротический нефро-зонефрит, протеинурия, боли, нарушение выделительных функций вплоть до анурии; изменение состава крови, гемолиз эритроцитов, нарушения кроветворения, анемия с тяжелым течением.



## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Методы минерализации, применяемые в судебно-химическом анализе для изолирования «металлических ядов».
2. С какой целью минерализат испытывают с раствором дифениламина в кислоте серной концентрированной?
3. В чем заключается сущность процесса денитрации? Какие химические вещества применяются в судебно-химической практике в целях денитрации минерализата?
4. Дробный метод анализа на «металлические яды» и мышьяк. Достоинства метода.
5. Применение органических реагентов при судебно-химическом исследовании на наличие «металлических ядов» (дитизон, диэтилдитиокарбамат натрия, диэтилдитиокарбамат свинца, дифенилкарбазид, бриллиантовый (малахитовый) зеленый, 8-гидроксихинолин).
6. Исследование минерализата на ионы бария, свинца, марганца, хрома, серебра, меди, цинка, висмута, кадмия, таллия, мышьяка, сурьмы, ртути.
7. Методы количественного определения «металлических ядов» в биоматериале.
8. Токсикологическое значение веществ, изолируемых минерализацией.

## ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

*Выберите один или несколько правильных ответов*

1. УКАЖИТЕ ПУТИ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЗМ
  - 1) инъекционный
  - 2) всасывание кожными покровами и слизистыми оболочками
  - 3) ингаляционный (в виде аэрозолей)
  - 4) ректально
  - 5) через желудочно-кишечный тракт
2. СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ НАХОДЯТСЯ В СВЯЗАННОМ СОСТОЯНИИ С
  - 1) аминокислотами
  - 2) сахарами
  - 3) пептидами
  - 4) белками
  - 5) жирами
3. ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ В НИХ «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ» ЯДОВ
  - 1) волосы, кожа, ногти
  - 2) паренхиматозные органы
  - 3) биологические жидкости – кровь, моча
  - 4) пищевые продукты, вода
  - 5) посуда
4. МЕТОДЫ, КОТОРЫЕ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯДОВ
  - 1) перегонка с водяным паром из подкисленного объекта
  - 2) минерализация серной, азотной, хлорной кислотами или серной и азотной кислотами;
  - 3) деструктивный метод для летучих металлов
  - 4) экстракция органическим растворителем
  - 5) сплавление с содой и селитрой и простое сжигание

5. МИНЕРАЛИЗАТ МОЖЕТ БЫТЬ ОКРАШЕН ПРИ ОТРАВЛЕНИИ СОЕДИНЕНИЯМИ
  - 1) сурьмы
  - 2) хрома
  - 3) меди
  - 4) таллия
  - 5) марганца
6. КИСЛОТА СЕРНАЯ НА ПЕРВОЙ СТАДИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВЫПОЛНЯЕТ СЛЕДУЮЩИЕ ФУНКЦИИ
  - 1) сульфировует молекулы органических веществ
  - 2) обугливает органические вещества
  - 3) окисляет молекулы органических веществ
  - 4) повышает температуру кипения реакционной смеси
  - 5) дегидратирует молекулы органических веществ
7. КИСЛОТА СЕРНАЯ НА ВТОРОЙ СТАДИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВЫПОЛНЯЕТ СЛЕДУЮЩИЕ ФУНКЦИИ
  - 1) дегидратирует молекулы органических веществ
  - 2) окисляет молекулы органических веществ
  - 3) гидролизует молекулы органических веществ
  - 4) сульфировует молекулы органических веществ
  - 5) повышает окислительный потенциал кислоты азотной
8. КАКОЙ ИЗ РЕАГЕНТОВ ПОЗВОЛЯЕТ ОПРЕДЕЛЯТЬ ОКОНЧАНИЕ ДЕНИТРАЦИИ?
  - 1) диметилформамид
  - 2) диэтаноламин
  - 3) 4,4'-диаминодифенил
  - 4) дифениламин
9. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛИЗАТА ОБУСЛОВЛЕНЫ НАЛИЧИЕМ В НЕМ
  - 1) кислоты азотной
  - 2) азотистой кислоты
  - 3) кислоты серной
  - 4) кислоты нитрозилсерной
  - 5) кислоты сернистой

10. МЕТОД ИЗОЛИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ
- 1) дистилляция
  - 2) микродиффузия
  - 3) диализ
  - 4) деструкция
  - 5) минерализация
11. КТО РАЗРАБОТАЛ И ВНЕДРИЛ ДРОБНЫЙ МЕТОД ДЛЯ ЦЕЛЕЙ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА?
- 1) А.В. Степанов
  - 2) А.Н. Крылова
  - 3) Н.А. Тананаев
  - 4) М.Д. Швайкова
12. УКАЖИТЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ДРОБНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА МИНЕРАЛИЗАТА, РАЗРАБОТАННЫЕ А.Н. КРЫЛОВОЙ
- 1) применяют реакции: образования ионных ассоциатов, окислительно-восстановительные, внутрикомплексных соединений с дитизоном и диэтилдитиокарбаматом натрия, свинца
  - 2) метод основан на ряде напряжения металлов, который был предложен Н.А. Тананаевым
  - 3) при проведении реакций создание определенного значения рН
  - 4) метод дробного анализа основан на законе Фика
  - 5) при проведении реакций используются специальные реактивы для маскировки мешающих катионов
13. КАКОЙ РЕАКТИВ НЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СВИНЦА В МИНЕРАЛИЗАТЕ?
- 1) калия хромат
  - 2) сероводород
  - 3) калия йодид
  - 4) диэтилдитиокарбамат свинца
  - 5) дитизон

14. ХАРАКТЕРНЫЕ ПРИЗНАКИ ОТРАВЛЕНИЯ СВИНЦОМ
- 1) аргирия
  - 2) десна желтого цвета
  - 3) ухудшение памяти
  - 4) анемия
  - 5) перфорация носовой перегородки
15. ЗА СЧЕТ ЧЕГО МОЖЕТ НАСТУПИТЬ ОТРАВЛЕНИЕМ МЕДИЦИНСКИМ ПРЕПАРАТОМ БАРИЯ СУЛЬФАТОМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ КАК РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОЕ СРЕДСТВО
- 1) за счет примеси соединений ртути
  - 2) за счет примеси соединений мышьяка
  - 3) за счет примеси растворимых солей: бария хлорида, бария карбоната
  - 4) за счет примеси кальция и железа
  - 5) за счет примеси свинца сульфата
16. ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛИЗАТА НА БАРИЙ
- 1) подтверждающая реакция с дитизоном
  - 2) кристаллы бария йодата
  - 3) перекристаллизация осадка из кислоты серной
  - 4) чечевицеобразные кристаллы бария сульфата под микроскопом
  - 5) окрашивание пламени в голубой цвет
17. ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ БАРИЯ ПРИМЕНЯЮТ
- 1) фотометрию
  - 2) аргентометрию
  - 3) трилонометрию
  - 4) гравиметрию
  - 5) кондуктометрию
18. ПОЧЕМУ В ДРОБНОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА (ОБЩАЯ СХЕМА) МАРГАНЕЦ И ХРОМ ОПРЕДЕЛЯЮТ В ПЕРВУЮ ОЧЕРЕДЬ?
- 1) их обнаружению не мешают другие катионы
  - 2) их обнаружению мешают ионы хлора



3) после обнаружения их требуется удалить, так как они мешают обнаружению ртути

19. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В МИНЕРАЛИЗАТЕ

- 1) дитизон
- 2) дифенилкарбазид
- 3) аммония персульфат
- 4) калия перйодат
- 5) диэтилдитиокарбамат натрия

20. СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА МОЖНО ОБНАРУЖИТЬ

- 1) действием дитизона
- 2) окрашиванием пламени
- 3) действием дифенилкарбазида
- 4) реакцией с малахитовым зеленым

21. ПОДТВЕРЖДАЮЩАЯ РЕАКЦИЯ НА СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА В МИНЕРАЛИЗАТЕ

- 1) образование дитизоната
- 2) реакция Зангер–Блека
- 3) образование надхромовой кислоты
- 4) реакция перекристаллизации  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- 5) получение серебра диэтилдитиокарбамата

22. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ БИОМАТЕРИАЛА, ПРОВОДЯТ МЕТОДАМИ

- 1) меркурометрии
- 2) гравиметрии
- 3) фотоколориметрии
- 4) тиоцианатометрии

23. СИМПТОМ ХРОНИЧЕСКОГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОТРАВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ЦИНКА

- 1) аргирия
- 2) сатурнизм
- 3) облысение
- 4) лихорадка

24. СУЛЬФИД КАКОГО КАТИОНА ИМЕЕТ БЕЛУЮ ОКРАСКУ?
- 1) хрома
  - 2) свинца
  - 3) цинка
  - 4) меди
  - 5) кадмия
25. КРИСТАЛЛЫ ХАРАКТЕРНОЙ ФОРМЫ СОСТАВА  $\text{Me}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ , ОБРАЗОВАВШИЕСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ, УКАЗЫВАЮТ НА НАЛИЧИЕ В МИНЕРАЛИЗАТЕ КАТИОНА
- 1) кадмия
  - 2) меди
  - 3) цинка
  - 4) марганца
  - 5) висмута
26. КАДМИЯ СУЛЬФИД ИМЕЕТ ОКРАСКУ
- 1) оранжевую
  - 2) черную
  - 3) белую
  - 4) желтую
  - 5) коричневую
27. РЕАКТИВЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАДМИЯ
- 1) калия гексацианоферрат (II)
  - 2) раствор бруцина в кислоте серной и бромид калия
  - 3) калия йодид и цезия хлорид
  - 4) дифенилкарбазид
  - 5) натрия сульфид
28. УКАЖИТЕ СИМПТОМЫ ХРОНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КАДМИЯ
- 1) поперечные полосы на ногтях
  - 2) темная кайма десен
  - 3) желтая кайма на шейках зубов
  - 4) декальцификация скелета
  - 5) аргирия

29. УКАЖИТЕ РЕАКТИВЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ
- 1) дитизон
  - 2) аммония тетрароданмеркуриат
  - 3) натрия сульфид
  - 4) свинца диэтилдитиокарбамат
  - 5) калия гексацианоферрат (II)
30. РЯД АКТИВНОСТИ (РЯД ТАНАНАЕВА Н.А.) ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДВАЖДЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ
- 1) висмута
  - 2) кадмия
  - 3) хрома
  - 4) меди
31. ОБРАЗОВАВШИЙСЯ ОСАДОК ЛИЛОВО-РОЗОВОГО ЦВЕТА СОСТАВА  $\text{MeZn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ , ОБРАЗОВАВШИЙСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ, УКАЗЫВАЮТ НА НАЛИЧИЕ В МИНЕРАЛИЗАТЕ КАТИОНА
- 1) бария
  - 2) свинца
  - 3) меди
  - 4) кадмия
32. РЕАКТИВЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА
- 1) калия хромат
  - 2) 8-гидроксихинолин в присутствии калия йодида
  - 3) бриллиантовый зеленый
  - 4) тимочевина
  - 5) диэтилдитиокарбамат натрия
33. РЕАКТИВЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ
- 1) дитизон
  - 2) 8-гидроксихинолин в присутствии калия йодида
  - 3) бриллиантовый зеленый
  - 4) тимочевина
  - 5) дифенилкарбазид

34. ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ МОЖНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ
- 1) дифенилкабазид
  - 2) дитизон
  - 3) натрия тиосульфат
  - 4) малахитовый зеленый
  - 5) диэтилдитиокарбамат серебра
35. ПРИ НАГРЕВАНИИ ТРУБКИ МАРША НА ВОЗДУХЕ В ОБЛАСТИ НАЛЕТА ПРИ НАЛИЧИИ СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА
- 1) образуются летучие продукты
  - 2) налеты окисляются
  - 3) образуются сульфиды
  - 4) откладываются в виде оксидов
  - 5) налеты исчезают из трубки
36. ПОСЛЕ НАГРЕВАНИЯ В ТРУБКЕ МАРША КРИСТАЛЛЫ В ВИДЕ ОКТАЭДРОВ ХАРАКТЕРНЫ ДЛЯ
- 1) оксида сурьмы
  - 2) оксида мышьяка
  - 3) гидрида мышьяка
  - 4) арсенида серебра
  - 5) кислоты мышьяковистой
37. ПРИ ПОДОЗРЕНИИ НА ОТРАВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТАМИ РТУТИ РЕКОМЕНДУЮТ БРАТЬ
- 1) 20 г смеси печени и почек
  - 2) 100 г желудочно-кишечного тракта
  - 3) 100 г печени и почек отдельно
  - 4) 20 г измельченных органов печени и почек отдельно
38. РЕАКТИВ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ
- 1) мочевины
  - 2) дифениламин
  - 3) тиомочевина
  - 4) дитизон
  - 5) дифенилкарбазид

39. ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ РТУТИ ИЗ БИОМАТЕРИАЛА КАТАЛИЗАТОРОМ ПРОЦЕССА ЯВЛЯЕТСЯ
- 1) кислота азотная
  - 2) кислота серная
  - 3) кислота нитрозилсерная
  - 4) мочеви́на
  - 5) спирт этиловый
40. ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ
- 1) формальдегид
  - 2) хлорную кислоту
  - 3) дифениламин
  - 4) мочеви́ну
  - 5) натрия гидроксид



## ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Номер вопроса	Ответ	Номер вопроса	Ответ
1	2, 3	21	4
2	1, 3, 4	22	3, 4
3	1, 2, 3, 4, 5	23	4
4	2, 3, 5	24	3
5	2, 3	25	3
6	4, 5	26	4
7	2, 5	27	1, 2
8	4	28	3, 4
9	1, 2, 4	29	2, 5
10	4	30	4
11	2	31	3
12	1, 2, 3, 5	32	2, 4, 5
13	4	33	1, 3
14	3, 4	34	3, 4
15	3	35	2, 4
16	3, 4	36	2
17	3, 4	37	4
18	2	38	4
19	3, 4	39	5
20	3	40	1, 4

## ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Плетенева, Т. В. Токсикологическая химия : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 060301 «Фармация» / Т. В. Плетенева, А. В. Сыроешкин, Т. В. Максимова ; под ред. Т. В. Плетеневой. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 512 с.
2. Токсикологическая химия : учебник для медицинских вузов / под ред. Т. В. Плетеневой. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 512 с.
3. Вергейчик Т. Х. Токсикологическая химия : учебник / под ред. Е. Н. Вергейчик. – М. : МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.

### Дополнительная

1. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов : учеб. пособие для мед. вузов / Е. Ю. Афанасьева [и др.] ; под ред. Н. И. Калетиной. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 1016 с.
2. Токсикологическая химия. Аналитическая токсикология : учебник / под ред. Р. У. Хабриева, Н. И. Калетиной. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 752 с.
3. Белова, А. В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии – М. : Медицина, 1976. – 232 с.
4. Медицинская токсикология. Национальное руководство (+ CD-ROM). – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 952 с.
5. Богоявленский, В. Ф. Острые отравления / В. Ф. Богоявленский, И. Ф. Богоявленский. – С.-Петербург: Гиппократ, 1999. – 160 с.
6. Лужников, Е. А. Острые отравления у взрослых и детей / Е. А. Лужников, Г. Н. Суходолова. – М. : Эксмо, 2009. – 560 с.
7. Сборник тестовых вопросов и ситуационных задач по курсу токсикологической химии / Т. Л. Малкова [и др.] – Пермь : ГОУ ВПО ПГФА, 2009. – 175 с.

Учебное издание

**Людмила Николаевна Прибыткова,  
Илья Петрович Каминский,  
Михаил Валерьевич Белоусов**

**ГРУППА ВЕЩЕСТВ,  
ИЗОЛИРУЕМЫХ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ.  
«МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЯДЫ»**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Редактор А.Ю. Коломийцев  
Технический редактор О.В. Коломийцева  
Обложка С.Б. Гончаров

Издательство СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. 8(382-2) 51-41-53  
E-mail: [otd.redaktor@ssmu.ru](mailto:otd.redaktor@ssmu.ru)

---

Подписано в печать 25.07.2021  
Формат 60x84<sub>1/16</sub>. Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ.л. 5,8. Авт.л. 3,3.  
Тираж 100 экз. Заказ № 26

---

Отпечатано в Издательстве СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2  
E-mail: [lab.poligrafii@ssmu.ru](mailto:lab.poligrafii@ssmu.ru)