

Лекция № 3.

*Особенности химико-
токсикологического анализа на
содержание соединений
мышьяка.*

В природе мышьяк - в элементарном состоянии, в виде арсенидов и арсеносульфидов тяжелых металлов.

Присутствует в большинстве пищевых продуктов в связи с использованием его соединений в сельском хозяйстве в качестве родентицидов «мышиный яд», инсектицидов, фунгицидов, древесных консервантов и стерилизаторов почвы.

Метилированные производные мышьяка образуются в почве, пресной и морской воде, а также в организме млекопитающих при естественной детоксикации. Под действием микроорганизмов происходит превращение неорганического мышьяка в диметиларсенат (какодилат), который накапливается в рыбе, омарах, креветках, лангустах и может стать причиной отравления.

В морской воде содержится около 5 мкг/л мышьяка, а в питьевой - обычно менее 1-2 мкг/л. В некоторых частях земного шара (Тайвань, Южная Америка, высокогорные области Австрии) в воде обнаружено повышенное содержание мышьяка.

При низких концентрациях мышьяка в воде происходит активация ферментативных процессов в организме, а при высоких развиваются токсикозы (кожные гиперкератозы и гиперпигментация). Увеличение количества мышьяка в воде может вызвать развитие «черной стопы», гангрены нижних конечностей и рака кожи.

В организме человека содержится около 18 мг мышьяка, его концентрация колеблется от 1,6 мкг/кг в тканях почек до 2,1 мг/кг в волосах. Нормой является содержание мышьяка не более 30 мкг/л крови или 100 мкг/л мочи.

Главный источник поступления мышьяка в организм человека - вода и продукты питания (морепродукты, рыбий жир, морская рыба, виноградные вина и соки), лекарственные препараты (натрия арсенат, мышьяковистая кислота — не используются)

Токсическая доза оксида мышьяка (III) (белого мышьяка) для человека 0,01-0,05 г, смертельная - 0,06-0,2 г.

Мышьяк может поступать в организм в повышенных количествах с атмосферным воздухом

(в городах при сжигании угля концентрация мышьяка в воздухе составляет порядка 1- 20 нг/м³; около медеплавильных предприятий, котельных и ТЭЦ, работающих на угле, она может достигать 70-500 нг/м³, а в экологически чистых районах концентрация мышьяка не превышает 1 нг/м³).

В почвах около медеплавильных комбинатов, обжиговых заводов, где налажено производство сплавов мышьяка, его концентрация достигает 100-3000 мкг/г и более, тогда как норма не должна превышать 40 мкг/г.

На территории РФ известно две зоны с повышенным содержанием мышьяка в окружающей среде. Это г. Свирск (Иркутская область), где был расположен Ангарский металлургический завод, с 1934 по 1949 г производивший мышьяк и продукты из него (в 1949 году закрыт, сейчас находится в полуразобранном состоянии, рассматривается возможность его переноса и захоронения).

Второй зоной является г. Скопин (Рязанская область), где Скопинский металлургический комбинат «Металлург», производивший до конца XX века молибден и вольфрам с 60-х годов. По существующей тогда технологии жидкие отходы, содержащие значительные количества мышьяка, сбрасывали в специальный могильник.

Риск арсеноза также повышен у **курильщиков** табака.

Мышьяк легко всасывается в кровь и быстро выводится в равных количествах с мочой и калом. Накапливается в печени, почках, селезенке, легких, стенке пищеварительного тракта. Основное депо мышьяка - эритроциты и селезенка. Сохраняется в костях и волосах. Мышьяк относят к условно-эссенциальным, иммунотоксичным элементам.

Он взаимодействует с тиоловыми группами белков, цистеином, глутатионом, липоевой кислотой, нарушает обмен серы, селена и фосфора.

Токсичность мышьяка зависит от его химических свойств и снижается в следующем порядке ряда:

арсин > неорганический As^{3+} > органический As^{3+} > неорганический As^{5+} > соединения арсония $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ > элементарный мышьяк.

Органы-мишени - костный мозг, ЖКТ, кожа, легкие и почки.

Неорганические соединения мышьяка - канцерогены. Высокий уровень смертности от рака легких зарегистрирован среди рабочих, занятых на производстве мышьяксодержащих пестицидов, в добыче золота и выплавке сплавов мышьяка с другими металлами, а также цветных металлов и особенно меди. В результате длительного употребления загрязненной мышьяком воды или лекарственных препаратов нередко наблюдается развитие рака кожи (рак Боуэна).

Гемангиоэндотелиома печени также является арсенозависимой опухолью.

Данные о проявлениях дефицита мышьяка отсутствуют.

Основные проявления избытка мышьяка:

- раздражительность, головная боль;
- нарушение функций печени, развитие жирового гепатоза;
- кожные аллергические реакции, экзема, дерматит, зуд, язвы, депигментация кожи, ладонно-подошвенный гиперкератоз, конъюнктивит;
- поражение системы дыхания (фиброз, аллергозы, прободение носовой перегородки, опухоли);
- поражение сосудов (в первую очередь нижних конечностей - эндоангиит);
- нефропатия;
- повышение риска развития новообразований кожи, печени, легких;

• *Симптомы отравления соединениями мышьяка* развиваются через 1-2ч. Отмечаются нарушения в работе ЖКТ: запах чеснока изо рта, тошнота, рвота, коликообразные боли в животе, сухость кожи из-за обезвоживания. Появляются тахикардия, снижение артериального давления **при острой интоксикации** внутрисосудистый гемолиз, острая почечная, печеночная недостаточность, кардиогенный шок, охриплость голоса, белок и кровь в моче, олигурия, затем анурия. Могут возникнуть судороги, удушье, потеря сознания, желтуха вплоть до развития токсического гепатита. Отравление арсином [гидридом мышьяка, мышьяковистым водородом (AsH_3)] ведет к гемолизу и метгемоглобинемии, быстро развивается кома.

Токсическая доза мышьяка для человека 5-50 мг, летальная доза As_2O_3 - 50-340 мг. Содержание мышьяка в биожидкостях и тканях организма человека при летальном исходе представлено в табл

Биосубстраты	Кровь	Мозг	Печень	Селезенка	Почки
Среднее значение	3,3	1,7	29	8,8	15
	0,6—9,3	0,2—4,0	2,0—120	0,5—62	0,2—70

При интоксикации концентрация мышьяка в цельной крови составляет 0,1-1,6 мг/л, в плазме - более 0,1 мг/л, в моче - более 0,1 мг/л, в волосах - 1-47 мг/кг.

Для обнаружения мышьяка в минерализате используют:

Атомно-абсорбционная спектрометрия.

Обнаружение проводят по характерной для мышьяка линии резонансного перехода при длине волны 193,7 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения составляет 2 мкг мышьяка в 1 мл исследуемой пробы.

Химические методы:

- реакция Зангер-Блека,
- реакция с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине
- реакция Марша.



Реакция Зангер-Блека

основана на восстановлении соединений мышьяка до мышьяковистого водорода, который затем на фильтровальной бумаге реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II). Реакция выполняется в специальном приборе.

1 — колба;

2 — насадка, заполненная ватой, пропитанной раствором ацетата свинца;

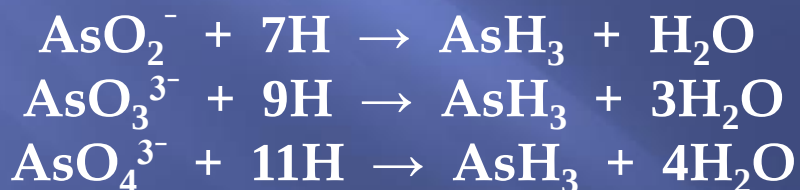
3 — бумага, смоченная раствором хлорида или бромида ртути (II).

Восстановление соединений мышьяка производится водородом в момент его выделения, который получают при взаимодействии металлического цинка с серной кислотой: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}$

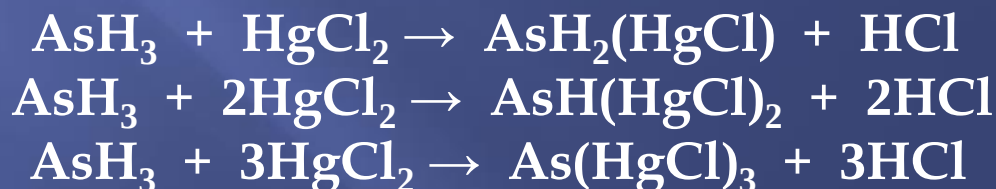
Металлический цинк и серная кислота, применяемые для получения водорода, не должны содержать мышьяка. Реакция между металлическим цинком и серной кислотой протекает медленно.

Для ее ускорения применяют так называемый «купрированный» цинк (цинк, поверхность которого покрыта сульфатом меди).

Водород, образовавшийся при взаимодействии серной кислоты и цинка, восстанавливает соединения мышьяка до AsH_3 :



Образовавшийся мышьяковистый водород реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II), которыми пропитана фильтровальная бумага. При реакции образуется ряд окрашенных соединений, которые располагаются на бумаге в виде желтых или коричневых пятен.



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



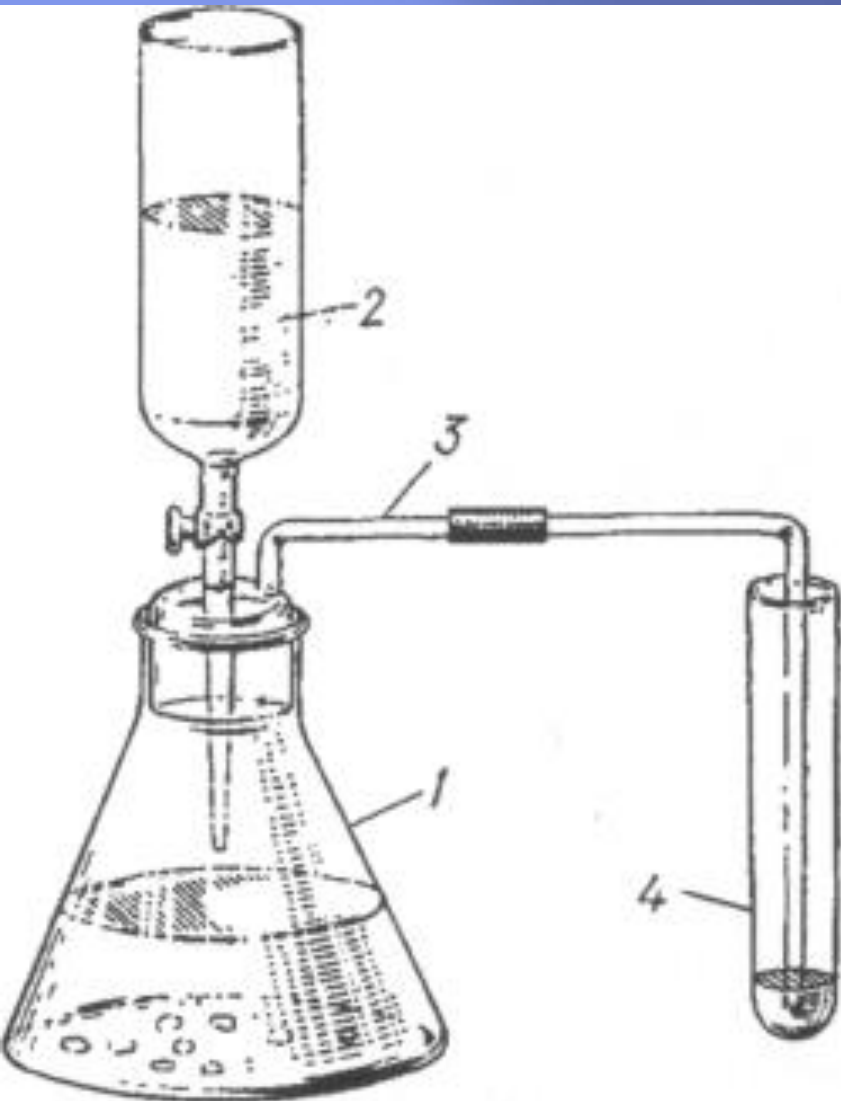
Реакции Зангер-Блека мешает сероводород, который может образоваться при взаимодействии водорода с серной кислотой:



Сероводород, выделившийся при взаимодействии водорода с серной кислотой, на фильтровальной бумаге реагирует с хлоридом или бромидом ртути (II). В результате этой реакции образуется черного цвета сульфид ртути, который маскирует окраску пятен, содержащих соединения мышьяка. Для связывания сероводорода применяют вату, пропитанную раствором ацетата свинца:



Реакция с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине.



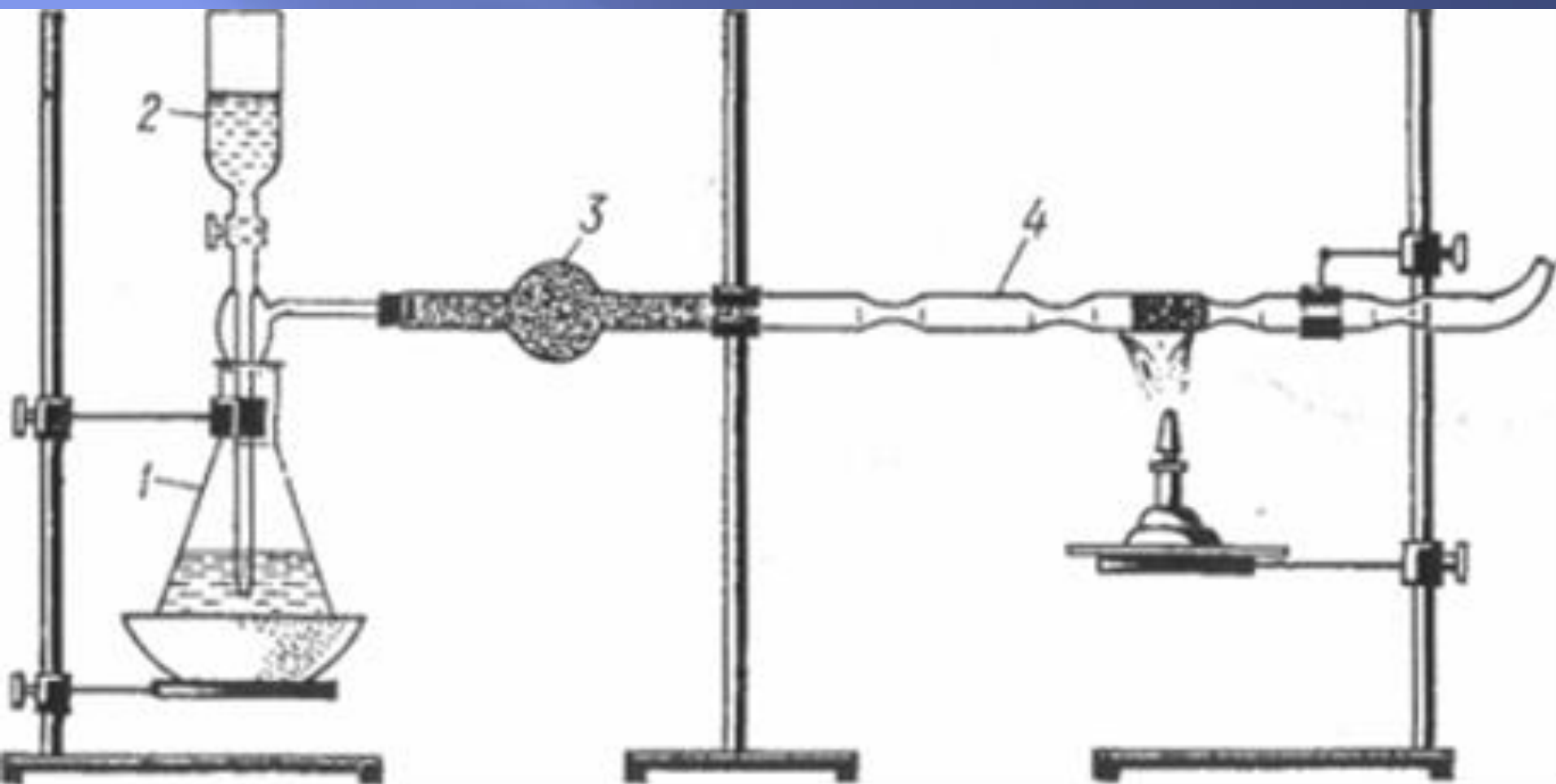
Соединения мышьяка восстанавливают до мышьяковистого водорода, который собирают в пробирку (приемник), содержащую свежеприготовленный раствор диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине. Раствор диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине не должен содержать влаги. При наличии мышьяка в минерализате раствор диэтилдитиокарбамата серебра приобретает устойчивую красно-фиолетовую окраску. Химизм этой реакции не выяснен.

Реакция Марша основана на восстановлении соединений мышьяка водородом в момент его выделения и на последующем термическом разложении образовавшегося при этом мышьяковистого водорода до элементарного мышьяка, который далее окисляется до мышьяковистого ангидрида:



Мышьяк, образовавшийся при термическом разложении мышьяковистого водорода, откладывается на стенках восстановительной трубки аппарата Марша в виде налета («мышьякового зеркала»).

Реакция Марша является наиболее доказательной из всех реакций, рекомендованных для обнаружения мышьяка в различных объектах. Она не только позволяет обнаружить малые количества мышьяка, но и отличить его от сурьмы.



Определение мышьяка с помощью реакции Марша выполняют в три этапа.

1. Проверка реактивов на отсутствие в них мышьяка
2. Определение мышьяка в исследуемом минерализате
3. Проверка подлинности налета, образовавшегося в восстановительной трубке.

1. Проверка реактивов на отсутствие в них мышьяка

необходимо убедиться в том, что применяемые для этой цели реактивы («купрированный» цинк и серная кислота) не содержат мышьяка.

Проводят холостой опыт. Не должно быть признаков мышьяка в аппарате Марша.

!!! Попадание воздуха в аппарат Марша через капельную воронку может быть причиной взрыва этого аппарата при нагревании восстановительной трубки или при зажигании выходящих из нее газов.

2. Определение мышьяка в минерализате

1. Проверяют наличие налета в восстановительной трубке аппарата Марша. Наличие налета, его внешний вид и место расположения в восстановительной трубке может указывать на наличие мышьяка в пробе.

2. Зажигают водород, выходящий из трубки аппарата Марша. пламя приобретает синеватую окраску. Запах чеснока.

3. В указанное пламя вносят холодные фарфоровые крышки или фарфоровые пластинки, на которых появляется буро-сероватый налет.

4. Восстановительную трубку аппарата Марша осторожно поворачивают на 180° , а затем конец ее погружают в 5 %-й раствор нитрата серебра, слабо подщелоченный аммиаком. раствор потемнеет в результате образования металлического серебра:



Исследование налета

Налеты мышьяка отличаются от налетов других веществ (сурьма, селен, сера, уголь) по окраске и по расположению их в восстановительной трубке. Налет мышьяка имеет буровато-серую окраску с металлическим блеском, налет сурьмы - матово-черный, налет селена - серый, а налет серы - желтоватый или слегка бурый.

При несоблюдении условий разрушения биологического материала в минерализатах могут быть органические вещества, которые откладываются в восстановительной трубке в виде черного налета (уголь).

Налет мышьяка откладывается в суженной части восстановительной трубки сразу же за местом ее нагревания, а налет сурьмы образуется по обе стороны от места нагревания восстановительной трубки. Это объясняется тем, что сурьмянистый водород SbH_3 при нагревании разлагается легче, чем мышьяковистый водород. Кроме этого, сурьма менее летуча, чем мышьяк.

Для дальнейшего исследования налетов, образовавшихся в восстановительной трубке, ее отсоединяют от аппарата Марша и выполняют ряд опытов. Восстановительную трубку в области расположения налета нагревают. При этом происходит окисление отложившихся в трубке веществ. Налеты угля и серы исчезают из трубки, так как при их окислении образуются газообразные продукты (оксид серы (IV) или оксид углерода (IV)). Налеты мышьяка и сурьмы окисляются и откладываются в виде оксидов в холодных местах восстановительной трубки. *Оксид мышьяка имеет форму октаэдров, а оксид сурьмы аморфный.*



Образование кристаллов, имеющих форму октаэдров, является одним из важнейших доказательств наличия мышьяка в минерализате.

1. При пропускании сероводорода через восстановительную трубку, содержащую оксиды мышьяка или сурьмы, образуются сульфид мышьяка желтой окраски, а сульфид сурьмы - красной или черной. При действии концентрированной соляной кислоты окраска сульфида мышьяка не изменяется, а сульфид сурьмы обесцвечивается:



2. Налеты мышьяка, которые образуются в восстановительной трубке, растворяются в свежеприготовленном растворе гипохлорита натрия:



Налеты сурьмы не растворяются в гипохлорите натрия.

3. **микрористаллоскопические реакции.** При обработке налетов концентрированной азотной кислоты они растворяются с образованием мышьяковой и метасурьмяной кислот и при



их осторожно выпаривают досуха. наносят по капле 5 н. раствора соляной кислоты и по кристаллику хлорида цезия. В присутствии сурьмы образуются бесцветные кристаллы в виде многогранников Cs_2SbCl_5 . Соединения мышьяка с этим реактивом не дают кристаллов. Если к указанному раствору прибавить кристаллик хлорида цезия и кристаллик иодида калия, то мышьяк дает красно-оранжевый осадок Cs_2AsJ_5 .

Достоинства и недостатки обнаружения мышьяка по методу Марша

Метод Марша обладает рядом преимуществ перед другими методами обнаружения мышьяка:

- 1) возможность многократной проверки наличия или отсутствия мышьяка в исследуемой пробе;
- 2) наглядность и доказательность исследования;
- 3) метод Марша является единственно допустимым в качестве метода обнаружения мышьяка в практике судебно-химического анализа.

В то же время обнаружение мышьяка по методу Марша требует затраты значительного количества времени эксперта-химика.

Количественное определение мышьяка

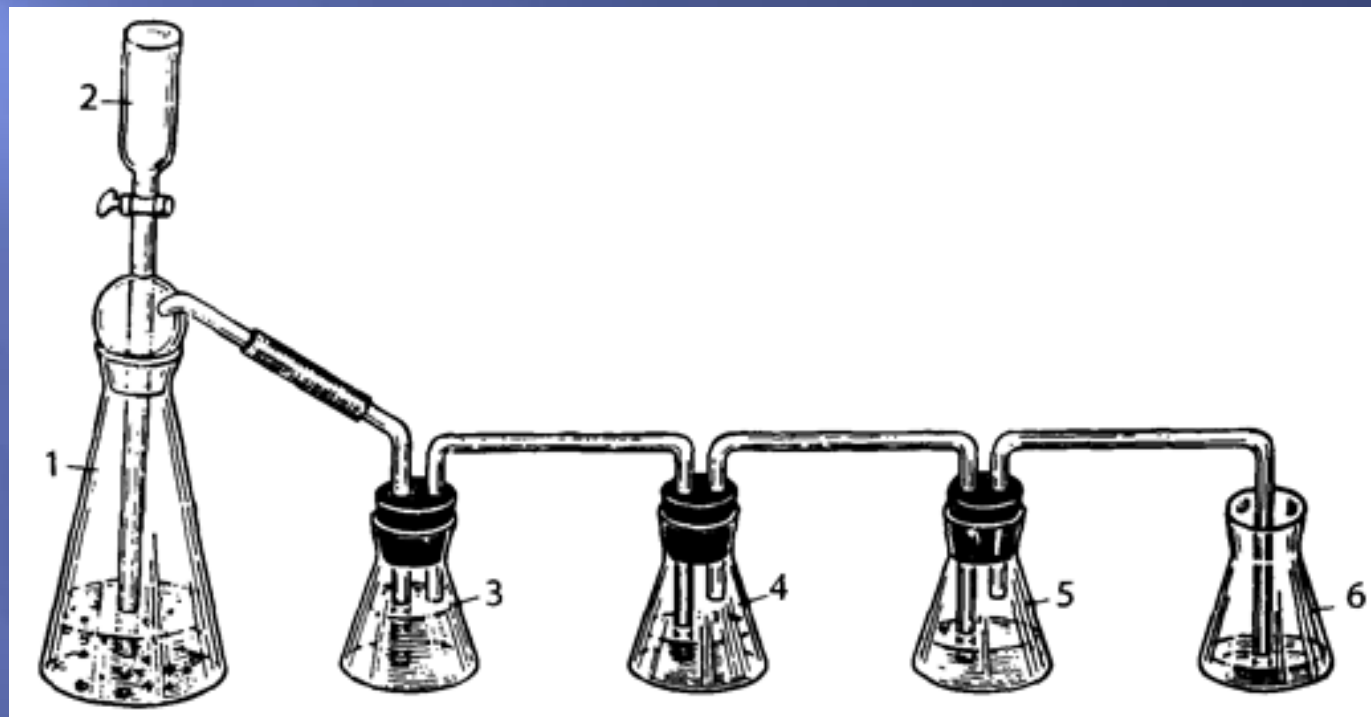
Атомно-абсорбционная спектрометрия.

Определение ведут по величине светопоглощения при длине волны 193,7 нм. Расчет концентрации проводят по градуировочному графику или с помощью метода добавок.

Количественное определение мышьяка, основанное на восстановлении мышьяка в кислом растворе до мышьяковистого водорода и определении его:

- а) объемным методом;
- б) колориметрическим методом по Зангер-Блеку.

а) Объемный метод (метод Фольгарда) – основан на восстановлении мышьяковой кислоты в минерализате до летучего мышьяковистого водорода с последующим поглощением его титрованным раствором нитрата серебра.



Спасибо за внимание!