

«Дробный метод исследования. Решение практической задачи по обнаружению в минерализате «металлических ядов».
Подготовка минерализата к исследованию. Выделение в осадок сульфата бария и свинца. Анализ осадка»

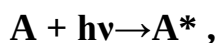
Химико-токсикологический анализ металлических ядов

После разрушения биологического материала с помощью концентрированных серной и азотной кислот минерализат представляет собой бесцветную или слегка окрашенную в желтый цвет (за счет возможно недоразрушенных органических веществ) прозрачную жидкость. В присутствии соединений меди и хрома минерализат может быть окрашен в голубоватый или зеленоватый цвет. При наличии соединений свинца, бария, кальция минерализат, после разбавления его водой очищенной, содержит белый осадок, состоящий из сульфатов этих металлов. Для обнаружения «металлических» ядов в извлечениях из объектов используют инструментальные и химические методы анализа.

1. Инструментальные методы анализа

1.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) предложена Уолшем в 1955 г. и предназначена для определения содержания химических элементов путем измерения абсорбции излучения атомными парами определяемого элемента. Физическую основу метода составляют следующие явления. При поглощении кванта света свободный атом переходит в возбужденное состояние A^* .



где h - постоянная Планка, ν - частота, определяемая условиями перехода:

$$\nu = (E_{A^*} - E_A)/h,$$

где E_{A^*} и E_A - энергия атома в возбужденном и основном состояниях.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т.е. *резонансный переход*.

Если на невозбужденный атом направить излучение оптического диапазона с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами. При этом наблюдается уменьшение интенсивности излучения, что фиксируется при определенной длине волны. В основе метода - регистрация спектров поглощения атомов, находящихся в газообразном состоянии в пламени при действии источника излучения. В таблице 1 приведены резонансные линии, предел определения элементов, смесь, образующая пламя-атомизатор.

Таблица 1. Обнаружение металлических ядов с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии

Элемент	Длина волны, нм	Чувствительность, мкг/мл	Состав пламени
Ag	328,1	0,1	Ацетилен-воздух
As	193,7	2	Ацетилен-воздух
Ba	553,6	0,4	Ацетилен-кислород
Bi	223,1	0,8	Ацетилен-воздух
Ca	422,7	0,1	Ацетилен-воздух
Cd	228,8	0,03	Ацетилен-воздух
Co	240,7	0,2	Ацетилен-воздух
Cr	367,9	0,15	Ацетилен-воздух
Cu	324,7	0,15	Ацетилен-воздух
Fe	248,3	0,15	Ацетилен-воздух
Hf	307,3	15	Ацетилен-кислород
Hg	253,7	15	Ацетилен-воздух
K	766,5	0,1	Ацетилен-воздух
Mn	279,5	0,1	Ацетилен-воздух
Mo	313,3	0,4	Ацетилен-воздух, Ацетилен-кислород
Na	589,0	0,04	Ацетилен-воздух
Ni	232,0	0,2	Ацетилен-воздух
Pb	217,0	0,5	Ацетилен-воздух
Sb	217,6	1	Ацетилен-воздух
Sn	224,6	2	Ацетилен-воздух

Tl	276,8	0,8	Ацетилен-воздух
V	318,4	1,2	Ацетилен-кислород
Zn	213,9	0,04	Ацетилен-кислород

Принципиальная схема устройства атомно-абсорбционного спектрометра представлена на рисунке 1.

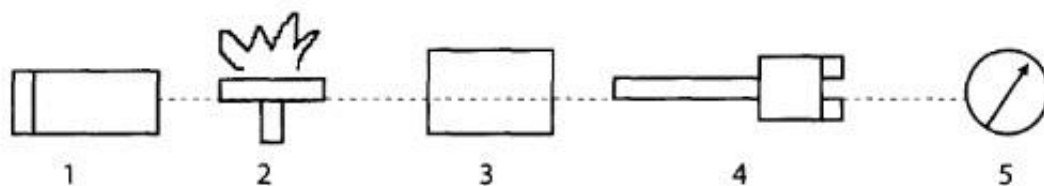


Рисунок 1. Схема устройства атомно-абсорбционного спектрометра: 1 - источник излучения (190-850 нм); 2 - пламя (атомизатор); 3 - монохроматор (призма); 4 - фотоумножитель; 5 - регистрирующий прибор.

Способ введения образца зависит от типа используемого генератора. Если генератором атомных паров является пламя, то в качестве растворителя для приготовления растворов образца и стандарта используют воду. Могут применяться органические растворители, если они не влияют на стабильность пламени.

Источник излучения - мощная лампа с полым катодом, которая испускает излучение с частотой, необходимой для регистрации определяемых элементов.

Монохроматор - призма, которая служит для выделения участка спектра с определенной длиной волны.

Наиболее часто используется пламя смеси ацетилена с воздухом (максимальная температура 2000°C), ацетилена с N₂O (температура - 2700°C), ацетилен с кислородом, водород с воздухом. Горелка со щеле-видным соплом длиной 50-100 мм и шириной 0,5-0,8 мм устанавливается вдоль оптической оси прибора для увеличения длины поглощающего слоя и перевода исследуемой пробы в газообразное состояние. Раствор пробы вводят в пламя путем распыления с помощью пневматических распылителей. Через слой атомных паров пробы пропускают мощное излучение в диапазоне 190-850 нм. Метод основан на определении поглощения света атомами исследуемого образца.

Уменьшение интенсивности излучения подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

$$\lg I_0/I = A = k \cdot I \cdot c,$$

где I_0 и I - интенсивность излучения от источника соответственно до (I_0) и после прохождения через поглощающий слой (I); A - оптическая плотность; k - коэффициент поглощения; I - толщина светопоглощающего слоя (пламени); c - концентрация анализируемого вещества.

Постоянство толщины светопоглощающего слоя, т.е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции.

Количественное определение методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводят по следующей методике. Атомно-абсорбционный спектрометр выводят на режим согласно инструкции завода-изготовителя и устанавливают нужную длину волны. В генератор атомных паров вводят холостой раствор и настраивают детектор на максимальное светопропускание. Затем в пламя вводят раствор сравнения определяемого элемента с наибольшей концентрацией и настраивают детектор так, чтобы получить аналитический сигнал в оптимальном диапазоне измерений, после чего проводят анализ исследуемой пробы.

Расчет концентрации проводят по *градуировочному графику* или по *методу добавок*.

В химико-токсикологическом анализе метод атомно-абсорбционной спектроскопии предложен и используется для обнаружения и количественного определения «металлических» ядов. Метод изолирования - простое сжигание, мокрая минерализация с помощью серной и азотной кислот или минерализация при повышенных давлении и температуре при воздействии микроволнового излучения (в специальных тефлоновых камерах-бомбах в присутствии реагента окислителя - азотной кислоты) или в автоклавах при температуре 350°C.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии отличается простотой в выполнении, высокой селективностью, малым влиянием состава пробы на результаты анализа.

Этот метод применяют для определения ~70 элементов (металлов). Он неприменим для неметаллов, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра (<190 нм). Пределы обнаружения большинства элементов в растворах составляют 1-100 мкг/л. В автоматическом режиме пламенный спектрометр позволяет анализировать до 500 проб в час. Недостаток метода -

невозможность одновременного определения нескольких элементов при использовании линейных источников излучения.

Многоэлементный анализ можно провести, если использовать атомно-флуоресцентный, атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой или рентгено-флуоресцентный анализ.

Среди всех методов атомно-абсорбционный анализ нашел более широкое применение в практике химико-токсикологического анализа. Атомно-абсорбционный метод используется при обнаружении и количественном определении «металлических» ядов в биологическом материале, крови, моче, пищевых продуктах и других объектах, особенно при проведении сложных, спорных и комиссионных экспертиз.

1.2. Атомно-флуоресцентный анализ

Метод основан на элементном анализе по атомным спектрам флуоресценции. Пробу анализируемого вещества превращают в атомный пар и облучают для возбуждения флуоресценции излучением, которое поглощают атомы только определенного элемента. При этом длина волны излучения соответствует энергии электронных переходов этих атомов. Часть возбужденных атомов излучает свет, что и является аналитическим сигналом, регистрируемым спектрофотометром. Чаще всего используют резонансную флуоресценцию, при которой длины волн поглощаемого и излучаемого света одинаковы. Этим методом можно определять около 65 элементов. Пределы их обнаружения в растворе составляют 10^{-3} нг/мл. За счет очень узких линий атомной флуоресценции одновременно можно вести определение нескольких элементов. Метод используется для анализа некоторых биологических объектов (крови, мочи) на «металлические» яды.

1.3. Атомно-эмиссионный анализ

Этот метод предложен для определения микроэлементов в биосубстратах и описан в методических рекомендациях Федерального центра Госсанэпиднадзора Минздрава России в 2003 году. Он основан на измерении интенсивности света, излучаемого атомами и ионами в газообразном состоянии. Анализируемая проба проходит через плазму и испаряется. Наблюдается возбуждение атомов и частичная их ионизация. Происходит излучение квантов света, которые называются характеристическими. Они формируют аналитический сигнал. В таблице 2 приведены наиболее часто используемые линии спектра для определения некоторых элементов.

Таблица 2. Эмиссионные линии и предел обнаружения элементов

Элемент	Резонансная линия, нм	Предел обнаружения, мкг/л
Cd	214,440	0,04
Mn	257,610	0,07
Cu	327,393	0,50
Pb	220,353	2,30
Cr	267,716	0,10
Zn	206,200	2,60

Интенсивность спектральной линии связана с концентрацией элемента, что позволяет получать надежные градуировочные характеристики. Для количественного определения используют отношение интенсивности двух спектральных линий разных элементов. Сочетание высокой избирательности и последовательного по длинам волн способа измерений позволяет определять 30-40 элементов в пробе за 4-5 мин.

В данном методе используются сканирующие спектрометры, которые позволяют быстро выбрать требуемую длину волны, увеличить скорость анализа. Работа спектрометра полностью управляется и контролируется компьютером, что позволяет осуществлять автоматизацию измерений, ввода пробы, сохранение, обработку результатов и т.д.

В современных приборах атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой сочетают с масс-спектрометрией (ИСП-МС). Федеральным центром Госсанэпиднадзора Минздрава России в 2003 г. утверждена *«Методика определения микроэлементов в диагностируемых биосубстратах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)»*.

Масс-спектрометр выступает в роли анализатора. Детектор - дискретно-диодный, который регистрирует отдельные ионы и их потоки. Индуктивно-связанная плазма, поддерживаемая в специальной горелке, способна эффективно возбуждать ионы из атомов введенного образца. В дальнейшем ионы фокусируются ионно-оптической системой и попадают в анализатор масс-спектрометра, где разделяются по отношению массы к заряду (m/z), и ионный поток регистрируется детектором. Масс-спектрометр в каждый момент времени пропускает ионы со строго определенным отношением m/z , которые затем попадают в детектор для количественной регистрации. Количество соударений за единицу времени пропорционально количеству атомов в исследуемом образце. По ранее указанным методическим рекомендациям в современном приборе ИСП-МС предусматривается двойная регистрация сигналов. Импульсный режим одного сегмента детектора используется для подсчета отдельных ионов, а аналоговый режим другого

сегмента - для регистрации ионных токов. Это позволяет определять элементы в пределах нескольких нанограммов. С помощью ИСП-МС можно определять 40-50 элементов в течение 2-3 мин.

Метод используется для определения элементов в волосах, ногтях, крови, плазме, грудном молоке, моче, печени, почках, сердце, плаценте, слюне, зубах.

Пробоподготовка объектов к анализу включает кислотное растворение с помощью азотной кислоты в открытых сосудах при температуре 115°C без полного разрушения органических веществ и кислотное разложение («мокрое озоление») в присутствии азотной кислоты с использованием систем микроволновой пробоподготовки при температуре 200°C. Пределы обнаружения некоторых элементов, по данным авторов методических рекомендаций, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов с помощью ИСП-МС

Элемент	Предел определения, нг/л
Висмут	1,0
Таллий	1,0
Барий	3,0
Серебро	2,0
Цинк	80,0
Марганец	1,0
Сурьма	3,0
Свинец	2,0
Ртуть	10,0
Кадмий	3,0
Мышьяк	70,0
Медь	30,0
Хром	40,0

1.4. Рентгено-флуоресцентный анализ

В основе этого метода - определение структуры рентгеновских спектров, которые отражают энергетическое состояние электронов в атоме. Рентгеновские спектры содержат небольшое количество линий и охватывают диапазон от 0,1 до 100А. На исследуемое соединение направляют пучок ускоренных заряженных частиц или протонов. В результате с одной из внутренних электронных оболочек атома исследуемого элемента вырывается

электрон. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном с внешней оболочки. Этот процесс сопровождается характеристическим рентгеновским излучением. В основе качественного и количественного анализа лежит зависимость между атомным номером элемента и длиной волны линий рентгеновского спектра.

2. Дробный (химический) метод анализа «металлических» ядов в минерализате

Для обнаружения ионов металлов в аналитической химии используется дробный метод. Его основоположником является Н.А.Тананаев. Применительно к химико-токсикологическому анализу этот метод детально разработан А.Н.Крыловой. Он основан на применении реакций, с помощью которых в любой последовательности можно обнаружить искомые ионы в отдельных и небольших порциях исследуемого раствора в присутствии посторонних ионов. При невозможности применить специфические реактивы используется специальный прием - маскировка, который позволяет устранить влияние мешающих ионов. Поэтому обнаружение каждого иона проводится в два этапа. Вначале с помощью соответствующих химических реагентов устраняют влияние мешающих ионов, а затем добавляют реактив, способный дать характерную окраску или осадок с обнаруживаемым ионом. Часто эти приемы сочетают с экстракционным выделением искомого катиона из минерализата, что позволяет значительно повысить специфичность и чувствительность обнаружения «металлических ядов».

2.1. Маскировка ионов в дробном анализе

Маскировка ионов является одной из важнейших операций в дробном анализе. **Маскировкой** называется процесс устранения влияния мешающих ионов, находящихся в сложной смеси, на обнаружение искомым ионов. При маскировке мешающие ионы переводят в соединения или в другие ионы, которые теряют способность реагировать с реактивами на искомые ионы. Существует несколько способов маскировки ионов. С целью маскировки мешающие ионы переводят в устойчивые комплексы, изменяют валентность этих ионов при помощи окислителей или восстановителей, изменяют pH среды и т. д.

Основным способом маскировки мешающих ионов, который применяется в аналитической химии и в химико-токсикологическом анализе, является *комплексобразование*. Пользуясь этим способом, для маскировки

подбирают такой реактив, который с мешающими ионами образует бесцветные прочные комплексные ионы, не способные реагировать с реактивами на искомые ионы. Использование комплексообразования для маскировки ионов можно показать на нескольких примерах.

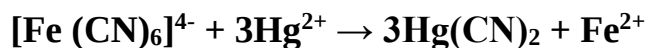
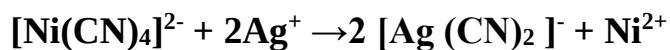
1. Для обнаружения ионов Co^{2+} применяют роданид аммония. При этом образуется соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, имеющее синюю окраску. Обнаружению ионов Co^{2+} роданидом аммония мешают ионы железа (III), которые с этим реактивом дают кроваво-красную окраску. Для устранения мешающего влияния ионов железа (III) к смеси, содержащей ионы кобальта и железа, прибавляют растворы фторидов или фосфатов, которые переводят ионы железа (III) в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]$ не реагирующий с роданидом аммония. Таким образом, после маскировки ионов железа (III) фторидами или фосфатами можно легко обнаружить ионы кобальта, находящиеся в смеси с ионами железа, используя роданид аммония.

2. Обнаружению ионов кадмия реакцией с сероводородом (образуется желтый осадок CdS) мешают ионы меди, которые с этим реактивом дают черный осадок CuS . Для маскировки ионов меди прибавляют растворы цианидов, образующие с указанными ионами бесцветный комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, не реагирующий с сероводородом.

Демаскировка ионов.

Демаскировкой называют процесс освобождения ранее замаскированных ионов от маскирующих реактивов. В результате демаскировки ранее замаскированные ионы восстанавливают способность вступать в реакции с соответствующими реактивами. Демаскировка в основном осуществляется разложением комплексных ионов, которые ранее образовались в процессе маскировки.

Процесс демаскировки можно показать на примере разложения следующих комплексных ионов:

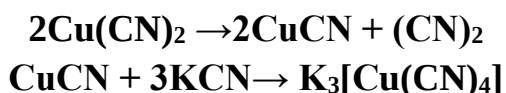
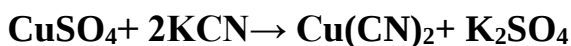


Реактивы, применяемые в дробном анализе «металлических ядов» для маскировки ионов

В дробном анализе «металлических ядов» для маскировки мешающих ионов применяются цианиды, фториды, фосфаты, тиосульфаты, тиомочевина и другие вещества.

1. Цианиды. Применение цианидов для маскировки ионов основано на том, что с их помощью мешающие ионы можно перевести в комплексы: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Образование цианидных комплексов меди происходит в 2 этапа. Вначале восстанавливаются ионы меди (II), а затем образуется комплексный ион:



Широкое применение цианидов для маскировки ионов объясняется тем, что при необходимости из комплексных цианидов можно легко демаскировать катионы соответствующих металлов.

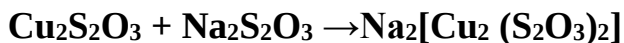
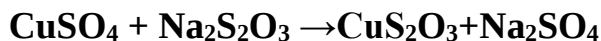
Следует отметить, что применение цианидов для маскировки ионов имеет и некоторое ограничение. Цианиды довольно токсичны. Их нельзя прибавлять к кислым растворам, так как в присутствии кислот происходит разложение цианидов и выделяется *летучая очень ядовитая синильная кислота*. Поэтому работа с цианидами должна производиться под вытяжным шкафом с хорошей тягой.

2. Фториды. Фториды часто используются для маскировки железа (III), с которыми они образуют бесцветные устойчивые комплексные ионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

3. Фосфаты. В дробном анализе фосфаты также применяются для маскировки ионов железа (III). В кислой среде фосфаты и фосфорная кислота с ионами железа образуют бесцветные комплексы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

4. Тиосульфаты. Тиосульфаты применяются для маскировки ионов серебра, свинца, железа (III), меди и других катионов. При взаимодействии тиосульфатов с перечисленными ионами образуются комплексы: $[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$.

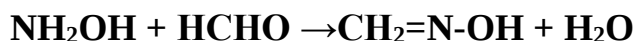
Реакция ионов меди с тиосульфатом происходит в 2 этапа. Вначале тиосульфаты восстанавливают ионы меди (II), а затем образуются комплексы:



5. Гидроксиламин. Маскирующее действие гидроксиламина основано на том, что с одними ионами он образует комплексы, а с другими - вступает в реакции окисления-восстановления. С ионами кобальта гидроксиламин образует комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]^{2+}$. В зависимости от природы ионов, с которыми реагирует гидроксиламин, он может быть окислителем и восстановителем. Гидроксиламин восстанавливает ионы железа (III) и окисляет ионы AsO_2^- и SbO_2^- :

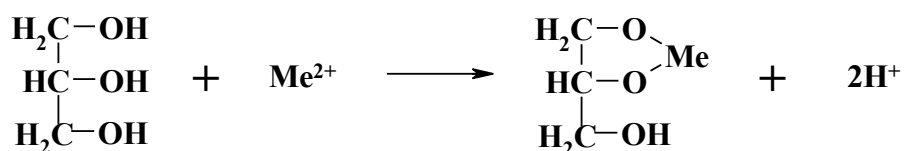


Для связывания избытка гидроксиламина применяют формальдегид, с которым он образует формальдоксим:



6. Тиомочевина. В дробном анализе тиомочевина используется для маскировки ионов висмута, железа (III), сурьмы (III), кадмия, ртути, серебра и других катионов. С указанными ионами тиомочевина образует прочные внутрикомплексные соединения.

7. Глицерин. С катионами висмута, свинца, кадмия и другими глицерин образует глицераты:

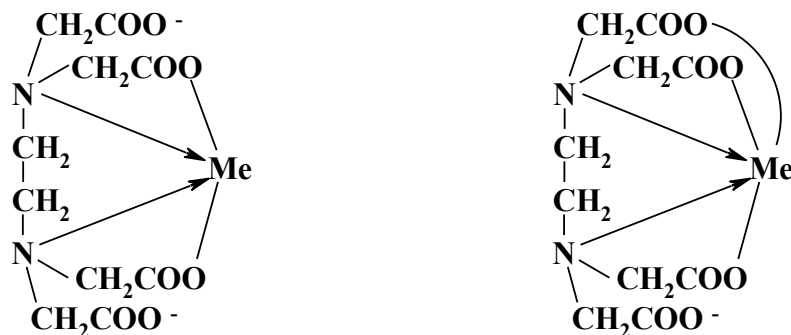


С некоторыми ионами глицерин дает окрашенные соединения. Образование этих соединений используется в анализе для идентификации ионов.

8. Комплексон III (трилон Б) широко применяется в количественном анализе. Однако этот реактив довольно часто используется и для маскировки ионов кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца, цинка, магния и др. При взаимодействии комплексона III с указанными ионами образуются прочные внутрикомплексные соединения.

Комплексон III с ионами металлов независимо от их валентности реагирует в соотношении 1:1. При взаимодействии комплексона III с ионами металлов образуются внутрикомплексные соединения за счет замещения атомов водорода в карбоксильных группах комплексона и за счет образования

координационных связей между ионами металлов и атомами азота аминогрупп. Строение внутрикомплексных соединений двух- и трехвалентных металлов с комплексоном III можно представить следующими формулами;

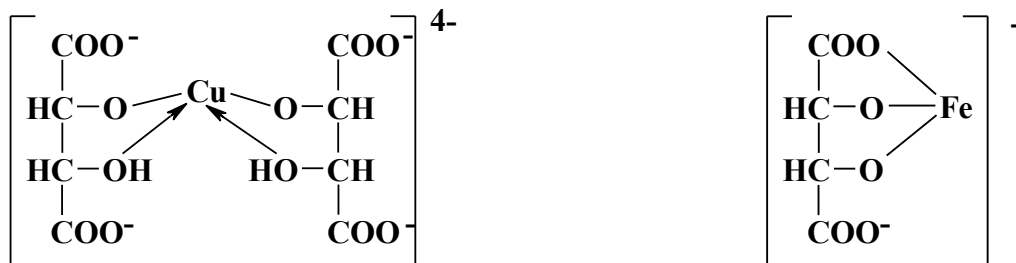


9. Лимонная кислота и ее соли (цитраты) с катионами ряда металлов дают прочные соединения, строение которых можно выразить следующими формулами:



В дробном анализе лимонная кислота используется для маскировки ионов висмута, меди, железа (III), сурьмы (III), кадмия, ртути, серебра и некоторых других.

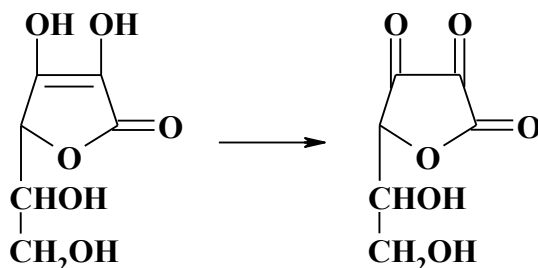
10. Винная кислота и ее соли (тартраты) с многими металлами образуют прочные растворимые в воде комплексы:



Способность винной кислоты образовывать прочные комплексные соединения с металлами используется для маскировки ионов меди, железа (III), алюминия, висмута, кадмия, ртути, свинца, цинка и др.

11. Аскорбиновая кислота. Применение аскорбиновой кислоты как маскирующего средства в основном базируется на восстановительных свойствах этой кислоты. При взаимодействии аскорбиновой кислоты с сильными окислителями она переходит в щавелевую или треоновую кислоту, а при взаимодействии с окислителями средней силы аскорбиновая кислота превращается в дегидроаскорбиновую кислоту:

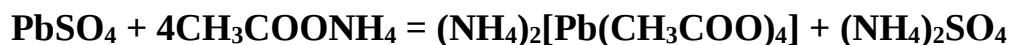
Восстанавливающие свойства аскорбиновой кислоты используются в анализе для маскировки ионов железа (III), олова (IV) и др.



2.2. Обнаружение «металлических ядов» в минерализатах

После получения минерализата осадок отделяют путем фильтрования через плотный фильтр или центрифугирования и в случае соосаждения других ионов металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , что видно по грязно-зеленой или серой окраске осадка) его промывают 15-20 мл 0,2 М раствором серной кислоты, а затем 10 мл воды. Промывные воды присоединяют к основному фильтрату и доводят его общий объем до 200 мл. Промытый осадок исследуют на соединения бария и свинца, фильтрат - на остальные катионы.

Анализ осадка. Осадок на фильтре повторно обрабатывают кипящим раствором ацетата аммония, подкисленным уксусной кислотой. Осадок сульфата бария остается на фильтре. Сульфат свинца переходит в раствор.



При значительном осадке используют 5-6 мл кипящего раствора ацетата аммония, при малых количествах - 1-2 мл.

Минерализат

Постепенное разбавление водой до 180 мл

Помутнение раствора (BaSO_4 , PbSO_4)

Нагревание, охлаждение, фильтрование
в колбу на 200 мл, промывание
осадка 10 мл 1 %-ным H_2SO_4 и 10 мл воды

Осадок BaSO_4 , PbSO_4

Разделение BaSO_4 и PbSO_4 :
промывание горячим раствором
ацетата аммония (5 мл при
значительном осадке и 1-2 мл
при малом)

Фильтрат I

Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}
 Cd^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+}

Разбавление водой до 200 мл

Осадок BaSO_4	Фильтрат II $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$
----------------------------------	---

Анализ: 1-2 мл 5 мл

Микрокристалл- Реакции с H_2Dz ;
лические реакции; количественный
количественный анализ;
анализ реэкстракция.
 H_2Dz)

Микрокристалл- лические реакции	Реакции осаждения
---------------------------------------	----------------------

Осадок
 AgCl

Растворение в

100 мл для количественного определения	100 мл для качественного анализа
--	--

Анализ на Mn^{2+}

Анализ на Cr^{3+}

Анализ на Ag^+
(предварительный с

Осаждение Ag^+ 0,5 г
 NaCl из 100 мл
фильтрата

Фильтрат III
 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ,
 Bi^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+}



Рисунок 2. Схема дробного метода анализа

2.2.1. Свинец

Свойства и токсикологическое значение.

Свинец - металл синевато-серого цвета. Профессионально опасными производствами являются добыча свинцовых руд и выплавка свинца. В атмосферу плавильных цехов свинец поступает в виде аэрозолей, содержащих металлический свинец и его оксиды. Неорганические соединения свинца в виде оксидов и различных солей используют в производстве аккумуляторов, спичек, стекла, глазури, эмали, белил, олифы, в резиновой промышленности, как пигменты для красок, в пиротехнике и т.п.

В медицинской практике находят применение препараты свинца. «Свинца ацетат» представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы со слабым уксусным запахом, растворим в 2,5 части холодной воды и 0,5 части кипящей воды. Его применяют в виде водных растворов (0,25-0,5%) в качестве вяжущего средства при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек. «Вода свинцовая», «Свинцовая примочка» состоят из 2 частей раствора основного ацетата свинца и 98 частей воды очищенной. Назначают наружно в виде примочек и компрессов. «Свинцовый пластырь простой» - смесь равных частей оксида свинца, свиного жира и масла подсолнечного с добавлением воды очищенной до образования однородной массы. «Свинцовый пластырь сложный» содержит свинцовый пластырь простой, канифоль и скипидар. Оба пластыря применяют при гнойно-воспалительных заболеваниях кожи, фурункулах, карбункулах.

В организм свинец и его соединения поступают через ЖКТ, кожные покровы и ингаляционно. После всасывания свинец адсорбируется на поверхности эритроцитов и разносится по всему организму, попадая в печень, почки, ЦНС, кости, мышцы. В крови и жидкостях организма свинец находится

в виде коллоидного дифосфата, дифосфоглицерата, органических комплексов с белками и в виде различных солей. При длительном поступлении в организм свинец кумулируется в костной ткани. Период полувыведения равен годам и даже десятилетиям. При изменении в организме кислотно-основного состояния в тканях (ацидоз) соли свинца переходят в растворимое состояние, поступают в кровь и могут вызывать интоксикацию.

Летальная доза растворимых солей свинца составляет 0,5 г в пересчете на чистый свинец. Хронические отравления вызывает ежедневное поступление до 0,0005 г.

Выделяются соли свинца почками путем клубочковой фильтрации и через ЖКТ.

Свинец относится к протоплазматическим ядам. Он взаимодействует с активными центрами ряда ферментов, блокируя их деятельность. Свинец нарушает синтез порфиринов и гема в эритроцитах. Все соединения свинца действуют одинаково. Разница в токсичности проявляется за счет неодинаковой растворимости в жидкостях организма (особенно в желудочном соке). При отравлении соединениями свинца наблюдается нарушение белкового, липидного и углеводного обмена.

Острая форма отравления проявляется при одновременном поступлении в организм большого количества растворимой соли свинца или в результате накапливания его в организме. При этом ощущается сладковатый вкус во рту, возникают тошнота, рвота, сильные боли в животе. Позже развивается энцефалопатия, проявляющаяся в головной боли, возбуждении, судорогах, эпилептических припадках, нарушении зрения, расстройстве речи, коматозном состоянии, параличах.

Хроническая форма отравления. Ранние симптомы: «свинцовая кайма» по краям десен, особенно у передних зубов, землисто-серая окраска кожи. Содержание свинца в крови и моче обычно повышенное.

При патологоанатомическом исследовании отмечают увеличение объема мозга, уплощение извилин, диффузные, дистрофические изменения со склеротическим сморщиванием и распадом нервных клеток.

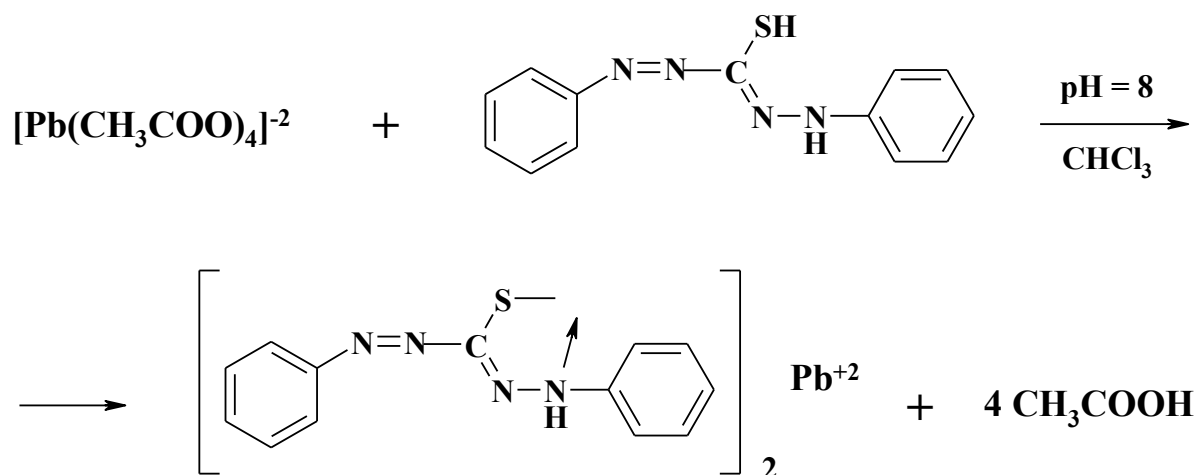
Для обнаружения свинца используют атомно-абсорбционную спектрометрию и химический метод.

Атомно-адсорбционная спектрометрия. Обнаружение проводят по характерным для свинца линиям резонансного перехода при длине волны 217 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения 0,5 мкг свинца в 1 мл анализируемой пробы.

Химический метод. Проводится дробным методом, разработанным А.Н.Крыловой.

Реакция с дитизоном (предварительная). К 1 мл раствора осадка в ацетате аммония прибавляют 1 мл 10% раствора хлорида гидроксилamina и доводят до pH=8 с помощью 3 М раствора аммиака. Затем прибавляют 3 мл хлороформа, содержащего 0,1% раствор дитизона (зеленого цвета) и взбалтывают. Хлороформный слой окрашивается в пурпурно-красный цвет.



Оценка. Предел обнаружения равен 0,05 мкг свинца в 1 мл раствора. Реакция имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

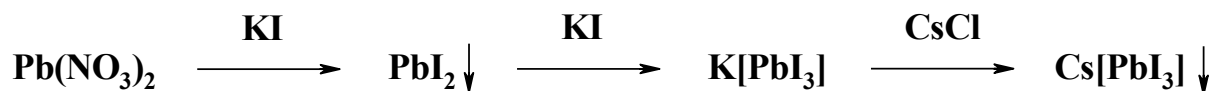
Для проведения **подтверждающих реакций на свинец** окрашенный в пурпурно-красный цвет слой хлороформа, содержащий дитизонат свинца - Pb(HDz)₂, встряхивают в течение 60 с с 0,5-2 мл 1 М раствора азотной кислоты (в зависимости от объема и интенсивности окраски экстракта). Слой хлороформа восстанавливает зеленый цвет.



В водной фазе обнаруживают катион свинца. Выбор реакций (микро- или макрoхимических) зависит от объема водной фазы, полученной при разрушении дитизоната свинца азотной кислотой. При малом объеме водной фазы (0,5 мл) используют микрокристаллоскопические реакции, при большом объеме (2 мл и более) - макрoхимические.

Микрокристаллоскопические реакции на свинец

Образование двойной соли йодида цезия и свинца. На предметном стекле над пламенем горелки испаряют 1/2 часть анализируемой водной фазы. К сухому остатку прибавляют 2 капли 30% раствора уксусной кислоты. С одного края капли вносят 2 кристаллика хлорида цезия, а с другого - несколько кристаллов йодида калия. Образуются желто-зеленые игольчатые кристаллы, собранные в пучки и сфероиды (рис.3).



Оценка. Предел обнаружения составляет 0,01 мкг свинца в пробе.



Рисунок 3. Кристаллы с йодидом калия и хлоридом цезия

Образование гексанитрита калия, свинца и меди. На предметном стекле по каплям выпаривают 1/2 часть водной фазы. К сухому остатку прибавляют каплю 1% раствора ацетата меди и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 каплях 30% раствора уксусной кислоты. На край капли помещают несколько кристаллов нитрита калия. Под микроскопом (рис.4) наблюдают черные или коричневые кристаллы в виде кубов, состава $[\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6]$.

Оценка. Предел обнаружения по реакции составляет 0,03 мкг свинца в пробе.

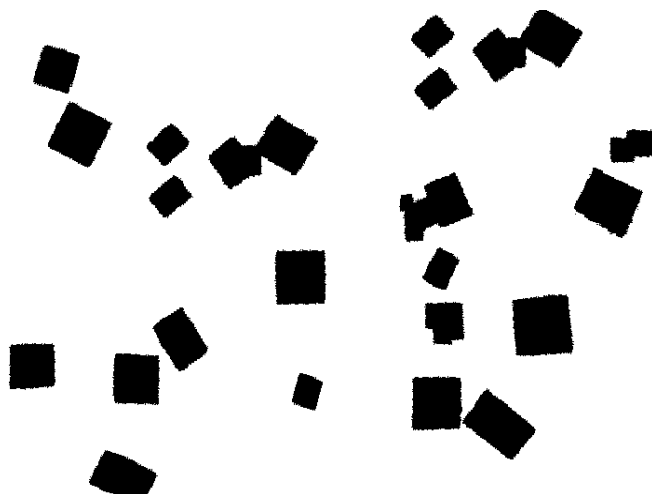
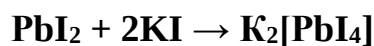
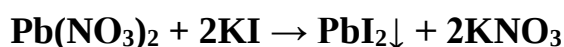


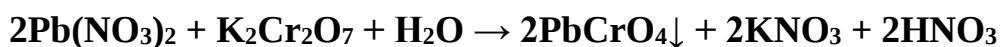
Рисунок 4. Кристаллы гексанитрита калия, свинца и меди

Макрохимические реакции на свинец

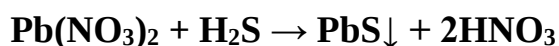
Реакция с йодидом калия. В пробирку вносят 0,5 мл исследуемого раствора и несколько капель 5% раствора йодида калия. Образуется осадок желтого цвета, растворимый в избытке реактива.



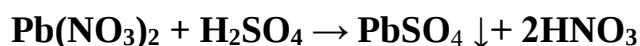
Реакция с дихроматом калия. 0,5 мл исследуемого раствора смешивают с 5 каплями 5% раствора дихромата калия. Образуется осадок оранжевого цвета.



Реакция с сероводородом. К 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель водного раствора сероводорода. Образуется осадок черного цвета.



Реакция с серной кислотой. К 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель 10% раствора серной кислоты. Образуется осадок белого цвета.



Оценка. Макрохимическими реакциями можно обнаружить в 100 г биологического объекта 0,2 мг свинца.

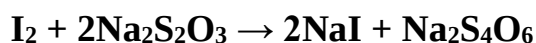
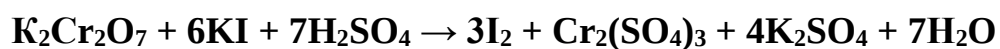
Количественное определение

Свинец в минерализате определяют с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, экстракционно-фотоколориметрическим, комплексонометрическим и йодометрическим методами.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение ведут по величине светопоглощения при длине волны 217,0 нм. Расчет концентрации проводят по градуировочному графику или с использованием метода добавок.

Экстракционно-фотоколориметрический метод основан на получении окрашенного соединения свинца с дитизоном и экстракции образовавшегося комплексного соединения по методике, описанной выше. Окрашенный в красный цвет хлороформный слой отделяют, доводят до определенного объема и оптическую плотность измеряют с помощью фотоэлектроколориметра при длине волны 520 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет концентрации ведут по калибровочному графику, построенному в пределах концентраций свинца $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл. По этой методике содержание свинца определяется в пределах 0,02-2 мг и более в 100 г исследуемого объекта.

Йодометрическое определение проводят после растворения сульфата свинца в ацетате аммония. К определенному объему раствора после нагревания его до кипения добавляют избыток 0,01 М раствора дихромата калия. Через 5 ч образовавшийся осадок хромата свинца отфильтровывают, фильтр промывают 2-3 раза 1% раствором уксусной кислоты до обесцвечивания его поверхности. К объединенному с промывными водами фильтрату добавляют 2 г йодида калия в 15-20 мл 5 М раствора серной кислоты. Емкость закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 20 мин. Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия (индикатор - крахмал).



Этим методом свинец определяется в 100 г объекта в количестве 2 мг и более.

Комплексонометрическое титрование. Определенный объем раствора осадка сульфата свинца в ацетате аммония помещают в колбу, добавляют избыток 0,01 М раствора комплексона III, 5 мл 3 М раствора аммиака, 100-150 мл воды очищенной, 10 мл аммиачно-хлоридного буфера, 0,1-0,2 г эриохрома ET-00. Избыток комплексона III, не вступившего в реакцию со свинцом, титруют 0,01 М раствором сульфата цинка до перехода синей окраски индикатора в красно-фиолетовую. Метод позволяет определить в 100 г объекта 1-100 мг и более свинца.

2.2.2.

Барий

Свойства и токсикологическое значение.

Барий - серебристо-белый ковкий металл. Барий применяется в качестве поглотителя газов в технике глубокого вакуума, в аппаратуре для получения серной кислоты и др.

Различные неорганические соединения бария находят применение в лабораторной практике, для изготовления запалов, в керамической, текстильной, кожевенной промышленности, в производстве минеральных красок, для производства оптического стекла и эмалей, в качестве протравы при крашении шерсти и ситца. В сельском хозяйстве хлорид бария используют для уничтожения вредителей растений, карбонат и селенит бария - в качестве дератизаторов.

В медицинской практике препараты бария находят применение при рентгенологических исследованиях. «Бария сульфат для рентгеноскопии» - белый тонкий рыхлый порошок без запаха и вкуса. Он нерастворим в воде, практически нерастворим в разведенных кислотах, щелочах, органических растворителях. Его применяют в виде суспензии в воде очищенной как контрастное средство при исследовании пищевода, желудка и кишечника. «Сульфобар» - это паста белого цвета, содержащая 50% сульфата бария, применяется в виде водной суспензии. Она хорошо обволакивает слизистую ЖКТ и обеспечивает высокое качество рентгеновского изображения. Медицинские препараты бария не должны содержать примеси растворимых его солей и карбоната бария, которые отличаются высокой токсичностью.

Барий поступает в организм на производствах и в плавильных цехах в виде пыли металла и его оксидов, которые частично вдыхаются, частично заглатываются. Откладывается барий в печени, мозге, железах внутренней секреции. Больше всего бария откладывается в костях (до 65%). Частично

барий превращается в нерастворимый сульфат бария. Выделение бария происходит через ЖКТ и с мочой. Соединения бария вызывают заболевания головного мозга, спазм сосудов. При отравлении хлоридом бария повышается проницаемость капилляров, наблюдаются кровоизлияния и отеки. Смерть наступает от паралича сердечной деятельности.

При острой форме отравления появляется слюнотечение, ощущается жжение в полости рта, пищеводе. Позже возникают боли в желудке, тошнота, рвота, понос, цианоз слизистых оболочек, кожи лица, конечностей. При тяжелом отравлении смерть наступает в течение первых суток. Смертельная доза хлорида бария находится в пределах 0,8-0,9 г.

Хроническая форма отравления проявляется при вдыхании солей, оксидов, пыли бария. Наблюдается раздражение верхних дыхательных путей, глаз, кожи, жидкий стул. Часто появляется слабость, головная боль, бессонница, отсутствие аппетита, нарушение сердечной проводимости, хронический бронхит, эмфизема, тремор пальцев рук, хрупкость ногтей.

Патологоморфологическая картина. При вскрытии погибших от отравления соединениями бария отмечают кровоизлияния в слизистой оболочке пищеварительного тракта, мозга, некроз печени.

Обнаружение бария в минерализате проводят методом атомно-абсорбционной спектроскопии и с использованием химических реакций.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Обнаружение проводят по характерной линии резонансного перехода при длине волны 553,6 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения составляет 0,4 мкг бария в 1 мл исследуемой пробы.

Химический метод. Определение проводится дробным методом, разработанным А.Н.Крыловой.

Реакция перекристаллизации из концентрированной серной кислоты. Часть осадка с фильтра переносят на предметное стекло, добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и нагревают на пламени горелки до появления белых паров диоксида серы. По охлаждении под микроскопом наблюдают бесцветные кристаллы сульфата бария, имеющие форму прямоугольных пластинок, переходящих в кресты с перистыми разноплечными концами (рис.5).

Оценка. Предел обнаружения составляет 0,05 мкг бария в исследуемой пробе.

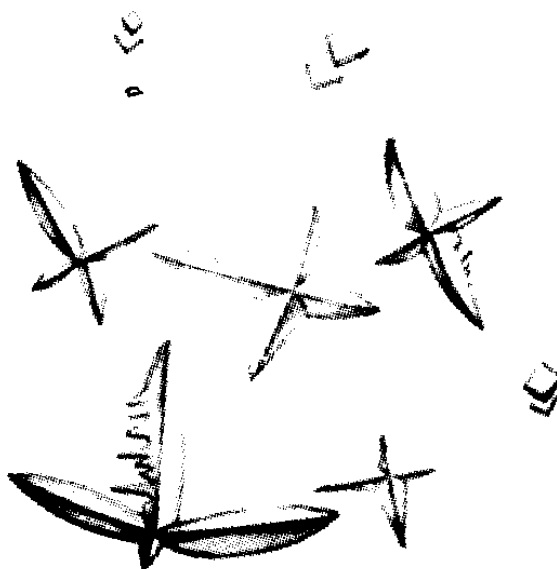
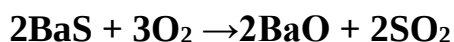
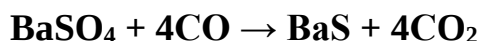


Рисунок 5. Кристаллы сульфата бария после перекристаллизации из серной кислоты.

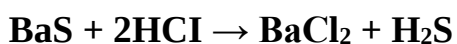
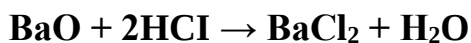
Растворение сульфата бария через восстановительную реакцию.

Часть осадка с фильтра нагревают на платиновой игле в восстановительной части пламени горелки.

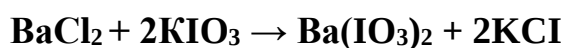
Платиновую иглу время от времени погружают в 2 капли 10% раствора хлороводородной кислоты, находящейся на предметном стекле. При этом на платиновой игле происходит образование сульфида бария, который частично превращается в оксид бария.



При погружении платиновой иглы в раствор хлороводородной кислоты происходит растворение сульфида и оксида бария.



Затем на предметное стекло, содержащее раствор хлорида бария, помещают кристаллик йодата калия. Наблюдают образование характерного кристаллического осадка йодата бария.



Под микроскопом видны призматические кристаллы, собранные часто в сфероиды (рис.6).

Оценка. Предел обнаружения по этой реакции - 0,03 мкг бария в исследуемой пробе.

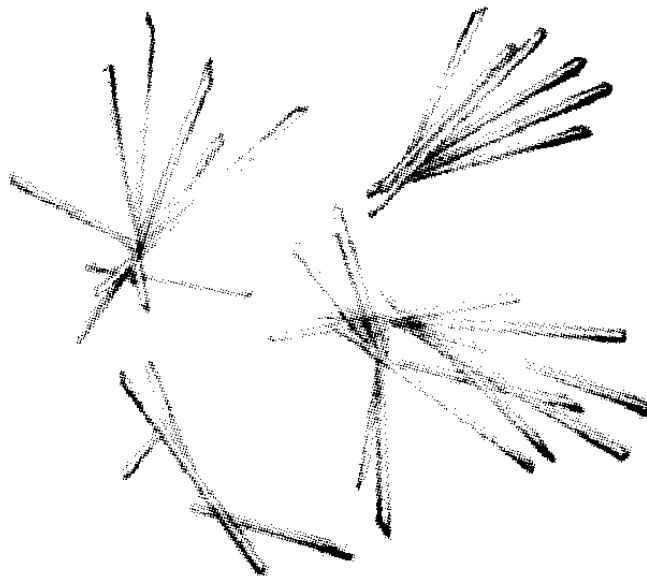


Рисунок 6. Кристаллы иодата бария

Количественное определение

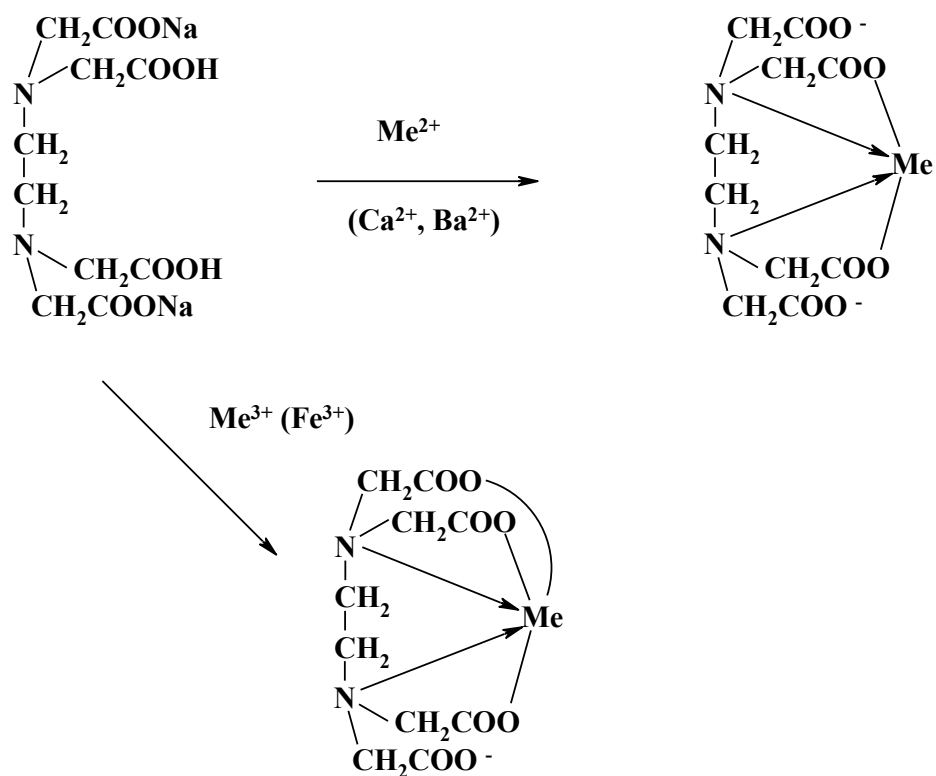
Количественное определение бария предложено проводить, используя атомно-абсорбционную спектрометрию и гравиметрический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение ведут по величине светопоглощения при длине волны 553,6 нм. Расчет концентрации проводят по градуировочному графику или с использованием метода добавок.

Гравиметрический метод. Барий после изолирования в минерализате находится в виде нерастворимого осадка сульфата бария.

Непосредственное определение бария по осадку в минерализате дает завышенные результаты до 144% за счет соосаждения ионов кальция и железа, которые естественно содержатся в органах человека в значительных количествах. Рекомендуется сульфат бария переосадить из аммиачного раствора трилона Б. Для этого весь осадок из минерализата растворяют в растворе трилона Б в присутствии аммиака при нагревании.

При этом образуются комплексные соединения трилона Б с ионами бария, железа и кальция. При дальнейшей нейтрализации раствора и добавлении сульфата аммония в осадок выпадает только сульфат бария, а соединения железа и кальция остаются в растворе.



Осадок сульфата бария отфильтровывают, высушивают до постоянной массы и взвешивают.

При содержании 10 мг бария в 100 г органа определяется данным методом в среднем 96% металла с относительной погрешностью 3,5%, при количестве 1 мг определяется 92% с относительной погрешностью 8,7%. По данным М.Д.Швайковой, достоверные результаты получают при содержании 5 и более мг бария в 100 г объекта.

Комплексонометрическое титрование. Осадок сульфата бария количественно переносят в стакан, добавляют определенный объем 0,01 М раствора комплексона III и 10 мл 8 М раствора аммиака. Смесь нагревают до кипения, охлаждают, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,2-0,3 г эриохрома черного ЕТ-00 и воды 100-150 мл. Избыток комплексона III оттитровывают 0,01 М раствором хлорида цинка до перехода синей окраски в красно-фиолетовую. Затем добавляют 3-5 мл избытка раствора хлорида цинка, 20-30 мл этилового спирта и оттитровывают избыток хлорида цинка 0,01 М раствором комплексона III до перехода красно-фиолетовой окраски в синюю. При расчетах учитывают сумму объемов комплексона III и хлорида цинка. 1 мл комплексона III соответствует 0,69 мг бария. Этим методом в 100 г объекта можно определить 0,5-10 мг бария.