

ЗАНЯТИЕ СЕМИНАРСКОГО ТИПА № 6

«Исследование на мышьяк. Написание экспертного заключения.»

Мышьяк

Свойства и токсикологическое значение.

Мышьяк существует в нескольких аллотропических формах, из которых наиболее устойчив серый, так называемый металлический мышьяк. На воздухе при нормальной температуре мышьяк легко окисляется, при нагревании порошкообразный мышьяк воспламеняется и горит голубым пламенем с образованием оксида.

Элементный мышьяк применяется ограниченно в виде добавок к сплавам (на основе меди, свинца и олова) и к полупроводниковым материалам.

Неорганические соединения мышьяка широко применяются в промышленности. Среди них оксиды, галогениды, сульфиды, кислоты: ортомышьяковая (мышьяковая), ортомышьяковистая, соли: гидроарсенит натрия - NaHAsO_3 , метаарсенит кальция - $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$, ортоарсенат кальция - $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Известны многочисленные мышьякорганические соединения.

Соединения мышьяка используются как компоненты стекол и стеклообразных полупроводников, для легирования полупроводниковых материалов мышьяком, как реагенты в аналитической химии, для приготовления красок для живописи, в пиротехнике, в кожевенном производстве.

В медицинской практике применяют «Натрия арсенат» - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который назначают в виде водного раствора для подкожных инъекций в сочетании с раствором стрихнина (препарат «Дуплекс») как общеукрепляющее и тонизирующее средство.

«Калия арсенита раствор» (раствор Фаулера) - бесцветная прозрачная жидкость с запахом камфары, который придают ему специально для отличия от других растворов, содержит 1% калия арсенита. Применяют внутрь по 1-3 капли при малокровии, истощении, неврастении, миастении.

«Мышьяковистый ангидрид» (белый мышьяк) применяют наружно как некротизирующее средство при кожных заболеваниях, в стоматологии - для некротизации пульпы.

Все соединения мышьяка проявляют сильное токсическое действие на организм человека и животных. Наибольшую токсичность проявляют соединения As(III). Мышьяк As(V) действует подобным образом, но значительно медленнее. Это связано с тем, что в организме As(V) под действием ферментов, содержащих сульфгидрильные группы, вначале восстанавливается до As(III) и после этого проявляет в большей степени токсический эффект. Под действием метилтрансфераз As(III) подвергается

метилованию с образованием метальных производных с меньшей токсичностью.

Соединения мышьяка могут попадать в организм ингаляционным путем и через ЖКТ. Соли As(III) и As(V) полностью и быстро всасываются в тонком кишечнике. В организме соединения мышьяка накапливаются в костях, почках, слизистой оболочке кишок, печени, селезенке, в волосах, ногтях и коже. Количество мышьяка в волосах превышает его содержание во внутренних органах. Выделяется мышьяк медленно через почки, кишечник, потовые железы и с молоком.

Токсическое действие мышьяка проявляется при приеме внутрь 0,01 г, смертельная доза составляет 0,1-0,6 г.

Соединения мышьяка относятся к капиллярно-токсическим ядам.

Острое отравление соединениями мышьяка характеризуется двумя формами желудочно-кишечной и паралитической. Симптомы *желудочно-кишечной формы* проявляются через 0,5-2 ч после приема яда. Это металлический вкус во рту, царапанье в области рта и зеве, боль в животе, рвота с желчью и кровью, затрудненное глотание, приступы кишечных коликов, мучительная жажда. Затем возникает быстрое обезвоживание организма, связанное с гиперемией органов брюшной полости и поступлением большого количества жидкости в кишечник, что проявляется в виде жидкого хлопьевидного стула с примесью крови и слизи. Потеря организмом жидкости приводит к возникновению болей и судорог в икроножных мышцах, конечности становятся холодными, ощущается сильная боль в печени, появляется желтуха, гемолитическая анемия, печеночно-почечная недостаточность. Смерть при этой форме отравления наступает через час или через 1-3 сут. после поступления яда в организм за счет сосудистого коллапса как следствие снижения тонуса сосудов и обезвоживания организма.

Паралитическая форма отравления соединениями мышьяка характеризуется глубоким поражением ЦНС и проявляется в слабости, оглушенности, головной боли, чувстве страха, бреде. Возникают подергивания икроножных мышц, судороги, параличи. Может проявиться острый инфаркт миокарда или септический шок, потеря сознания, коллапс, кома и смерть от остановки дыхания.

При ингаляционных отравлениях мышьяковистым водородом быстро развиваются тяжелый гемолиз, гемоглобинурия, цианоз, на 2-3-и сутки проявляется печеночно-почечная недостаточность.

Хроническое отравление проявляется нейропатией, токсической энцефалопатией, поражением легких (изнуряющий кашель), постоянной субфебрильной температурой, отечностью конечностей, упадком сил, общей усталостью. Периодически возникают схваткообразные боли в животе, поносы, тошнота. На ногтях проявляются белые горизонтальные линии длиной 1-2 мм. Характерны параличи некоторых групп мышц, атрофия зрительного нерва со слепотой.

Патологоанатомическая картина нехарактерна. При длительном течении отравления наблюдают жировое перерождение печени, почек,

сердечной мышцы, кровоизлияния в серозных оболочках, жидкое (в виде рисового отвара) содержимое кишечника.

Исследование минерализатов на наличие соединений мышьяка

Для обнаружения мышьяка в минерализате предложено использовать атомно-абсорбционную спектрометрию и химический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия.

Обнаружение мышьяка 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.

Применяемые в химико-токсикологическом анализе химические методы обнаружения мышьяка основаны на переводе его в мышьяковистый водород и на последующем определении мышьяковистого водорода при помощи реакции Зангер-Блека, реакции с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине и реакции Марша. При всех этих реакциях из соединений мышьяка выделяется летучий и очень ядовитый мышьяковистый водород. Поэтому при выполнении всех перечисленных выше реакций на мышьяк требуется предосторожность.

Две первые реакции (реакция Зангер-Блека и реакция с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине) являются предварительными. При их отрицательном результате дальнейшее исследование минерализата на наличие мышьяка не производится. При положительном результате указанных реакций на мышьяк дополнительно выполняют реакцию 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 (рис.18).

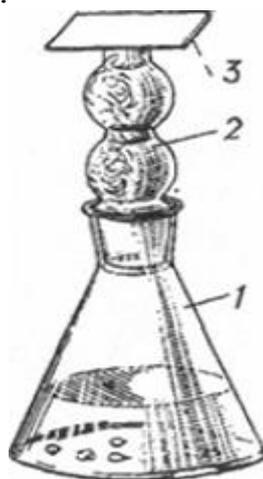


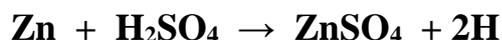
Рисунок 18. Аппарат Зангер-Блека:

1 – колба;

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

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

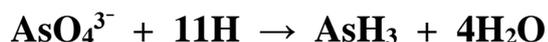
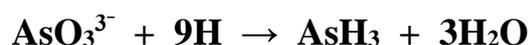
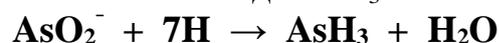
Восстановление соединений мышьяка производится водородом в момент его выделения, который получают при взаимодействии металлического цинка с серной кислотой:



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).

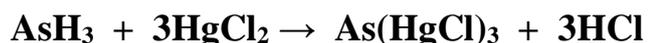
Водород, образовавшийся при взаимодействии серной кислоты и цинка, восстанавливает соединения мышьяка до AsH_3 :



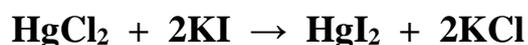
Скорость восстановления соединений трех- и пятивалентного мышьяка (арсенитов и арсенатов) водородом неодинаковая. Арсениты восстанавливаются водородом легче, чем арсенаты. Поэтому вначале производят восстановление арсенатов в арсениты водородом в присутствии солей железа (II) или олова (II), затем арсениты восстанавливаются водородом с образованием мышьяковистого водорода:



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.

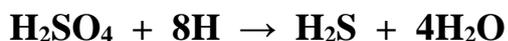


После обработки бумаги слабым раствором иодида калия вся бумага (кроме пятна, содержащего указанные соединения мышьяка) приобретает красноватую окраску, обусловленную переходом хлорида или бромида ртути в иодид этого металла:



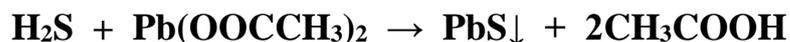
При дальнейшей обработке бумаги концентрированным раствором иодида калия бумага обесцвечивается (образуется $K_2[HgI_4]$), а пятно, содержащее соединения мышьяка $AsH_2(HgCl)$, $AsH(HgCl)_2$, $As(HgCl)_3$, остается желтым или коричневым.

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



Реакции Зангер-Блека также мешают соединения, ионы которых восстанавливаются водородом.

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:



Выполнение реакции. В колбу аппарата Зангер-Блека вносят 2 мл минерализата, 10 мл 4 н. раствора серной кислоты, 5 мл воды и 1 мл 10 %-го раствора хлорида олова (II) в 50 % серной или соляной кислоте. Затем в колбу аппарата вносят 2 г мелких гранул «купрированного» цинка. Колбу аппарата закрывают насадкой, в которую вложена бумага, пропитанная хлоридом или бромидом ртути (II), а ниже вставлен тампон ваты, пропитанный ацетатом свинца. Аппарат оставляют на время, необходимое для образования на бумаге буровато-коричневого пятна. При наличии больших количеств мышьяка в пробе это пятно может появиться через несколько минут. При малых количествах мышьяка в минерализате пятно появляется через 30-45 мин. Если и через 45 мин не появится пятно, то бумагу опускают в 3 % водный раствор иодида калия. При этом бумага приобретает красноватую окраску. Затем бумагу опускают в насыщенный раствор иодида калия. При наличии мышьяка в минерализате на бумаге остается желтое или коричневое пятно, а вокруг него исчезает красноватая окраска.

Предел обнаружения: 0,1 мкг мышьяка в пробе. Граница обнаружения: 0,01 мг мышьяка в 100 г биологического материала.

Реакция с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине.

При выполнении этой реакции находящиеся в минерализате 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.

Обнаружению мышьяка при помощи этой реакции мешают соединения сурьмы, которые тоже реагируют с указанным реактивом и дают оранжево-красную окраску. Сурьма дает эту реакцию тогда, когда содержание ее в 100 г биологического материала составляет 0,5 мг и выше.

Восстановление соединений мышьяка при этой реакции происходит под влиянием водорода, условия получения которого подробно приведены при описании реакции Зангер-Блека. Реакцию соединений мышьяка с диэтилдитиокарбаматом серебра выполняют в специальном аппарате (рис.19).

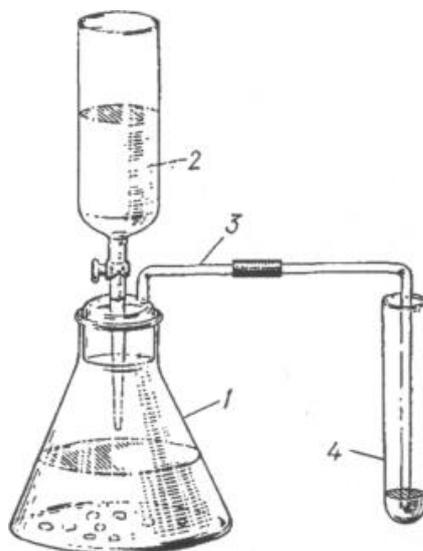
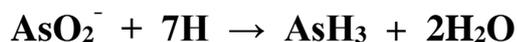


Рисунок 19. Аппарат для реакции с раствором диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине

Выполнение реакции. В колбу 1 аппарата вместимостью 50 мл вносят 2 г мелких гранул «купрированного» цинка, не содержащего мышьяка. 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 %-го раствора хлорида олова (II) в 50 % растворе серной или соляной кислоты. Конец отводной трубки опускают в приемник 4, в который наливают 1мл 0,5%-го раствора диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине. После указанной выше подготовки прибора в цилиндрической воронке открывают кран и постепенно (в течение 10-15 мин) вливают ее содержимое в колбу аппарата, содержащую «купрированный» цинк. Как только закончится вытекание жидкости из воронки, ее ополаскивают 5 мл 4 н. раствором серной кислоты, 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.

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.

Реакцию Марша выполняют в специальном аппарате (Рис.20).

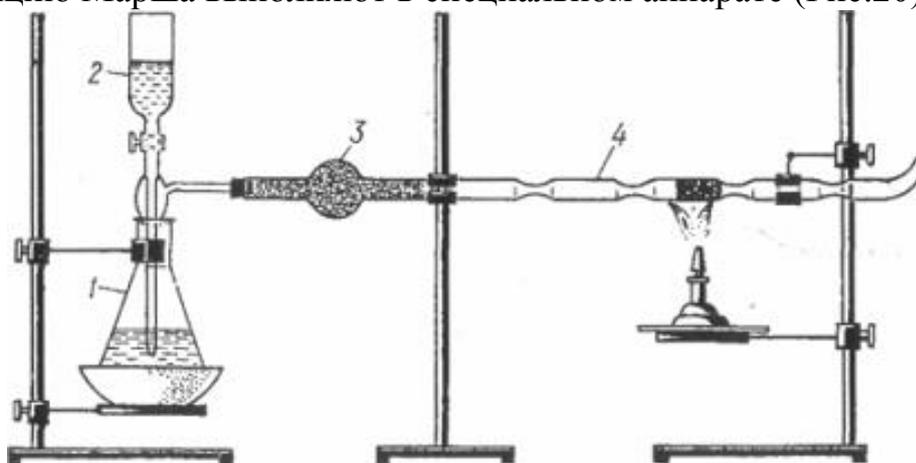


Рисунок 20. Аппарат Марша

Аппарат состоит из колбы 1, капельной воронки 2, хлор кальциевой трубки 3 и восстановительной трубки 4. Отверстие колбы аппарата Марша имеет шлифованную поверхность и закрывается шлифованной пробкой, в которую впаяны капельная воронка и отводная трубка. Восстановительная трубка аппарата Марша изготавливается из тугоплавкого стекла (диаметр 4 мм) или кварца. В нескольких местах этой трубки имеются сужения (диаметр 1,5 мм), а конец ее согнут почти под прямым углом и вытянут в острие. Между отводной и восстановительной трубками помещается хлоркальциевая трубка, заполненная безводным хлоридом кальция, предназначенным для осушивания газов, выходящих из колбы аппарата. Колбу, хлоркальциевую и

восстановительную трубки соединяют друг с другом (стык в стык) при помощи кусочков резинового шланга. Собранный таким образом аппарат Марша должен быть герметичным.

Определение мышьяка с помощью реакции Марша выполняют в три этапа. Вначале проверяют реактивы на отсутствие в них мышьяка, затем определяют мышьяк в исследуемом растворе и, наконец, проверяют подлинность налета, образовавшегося в восстановительной трубке.

1. *Проверка чистоты реактивов.* Прежде чем приступить к обнаружению мышьяка в исследуемом растворе, необходимо убедиться в том, что применяемые для этой цели реактивы («купрированный» цинк и серная кислота) не содержат мышьяка.

С этой целью в колбу аппарата Марша вносят 10 г мелких гранул «купрированного» цинка, колбу закрывают пробкой с вмонтированными капельной воронкой и отводной трубкой. В капельную воронку вносят 30 мл 10 %-го раствора серной кислоты, которую небольшими порциями (по 4-5 мл) приливают к «купрированному» цинку, находящемуся в колбе аппарата Марша. Всегда необходимо оставлять в капельной воронке 8-10 мл раствора серной кислоты, которая препятствует проникновению воздуха извне в аппарат 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.

Через 20-25 мин после начала выделения водорода проверяют полноту вытеснения воздуха водородом из аппарата Марша. Для этого над выходным отверстием восстановительной трубки аппарата держат опрокинутую узкую пробирку. Через 4-5 мин эту пробирку закрывают пальцем и, не переворачивая ее, относят подальше от аппарата Марша. К отверстию пробирки подносят зажженную спичку для воспламенения водорода. Если водород полностью вытеснил воздух из пробирки, то при зажигании водорода не будет ощущаться даже незначительного взрыва (треска). Если воздух из аппарата вытеснен не полностью, через аппарат продолжают пропускать водород до вытеснения им воздуха. Полноту вытеснения воздуха водородом проверяют через каждые 4-5 мин.

После полного удаления воздуха из прибора приступают к проверке наличия мышьяка в реактивах (серной кислоте и «купрированном» цинке).

2. *Определение наличия мышьяка в реактивах.* Для этой цели можно применить несколько способов.

Зажигают водород, выходящий из отверстия восстановительной трубки аппарата Марша. При наличии мышьяка в реактивах пламя приобретает синеватую окраску. Эту пробу можно производить только тогда, когда из аппарата Марша полностью вытеснен воздух водородом. При наличии хотя бы следов воздуха в аппарате во время зажигания газов, выходящих из трубки, может произойти взрыв.

Восстановительную трубку аппарата Марша перед одним из сужений обертывают куском металлической сетки (для равномерного нагревания), а находящееся за сеткой сужение трубки обертывают мокрым фитилем из

марли. Один конец фитиля погружают в чашку с водой, а второй — в стакан для стекания жидкости. После этого расширенную часть трубки, обвернутую металлической сеткой, нагревают до слабого красного каления. Если в реактивах содержится мышьяк, то через некоторое время в охлажденной суженной части восстановительной трубки появляется темный налет с металлическим блеском (свободный мышьяк). Обычно проверку наличия металлического налета в трубке производят через час после начала нагревания восстановительной трубки.

Если перечисленные выше опыты будут положительными, то делают вывод, что серная кислота или «купрированный» цинк, применявшиеся для получения водорода, непригодны для дальнейших исследований на наличие мышьяка. Только при отрицательных результатах опытов на наличие мышьяка серную кислоту и «купрированный» цинк можно применять для определения соединений этого элемента в минерализатах и в других объектах.

3. *Исследование минерализата.* В колбу аппарата Марша вносят 10 г «купрированного» цинка, не содержащего мышьяка, а в капельную воронку наливают 30 мл 4 н. раствора серной кислоты, которая тоже не содержит мышьяка. Из капельной воронки небольшими порциями (по 4-5 мл) несколько раз приливают 4 н. раствор серной кислоты к цинку. Сразу прибавлять большие объемы раствора серной кислоты к цинку не следует, так как это вызовет бурную реакцию, в результате которой часть серной кислоты может восстановиться до сероводорода, который при нагревании восстановительной трубки будет образовывать налет серы. Также следует помнить, что в капельной воронке всегда должен оставаться небольшой объем раствора серной кислоты для предупреждения попадания воздуха в прибор через эту воронку.

Спустя 15-20 мин после начала взаимодействия цинка с серной кислотой проверяют полноту вытеснения воздуха из аппарата Марша водородом, как указано выше. После полного вытеснения воздуха из аппарата Марша в капельную воронку, в которой еще остался небольшой объем раствора серной кислоты, вносят 20 мл минерализата и 2 мл 10%-го раствора хлорида олова (II) в 50 %-м растворе серной кислоты. Содержимое капельной воронки в течение 30-40 мин небольшими порциями вливают в колбу аппарата Марша и равномерно нагревают расширенную часть восстановительной трубки (перед сужением). Одновременно с этим при помощи фитиля из марли охлаждают суженную часть восстановительной трубки, расположенную за местом нагревания. Через 20-30 мин после начала нагревания восстановительной трубки проверяют наличие мышьяка в исследуемой пробе минерализата. С этой целью проводят ряд наблюдений и опытов.

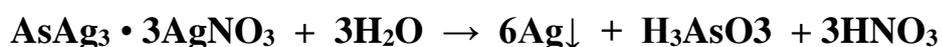
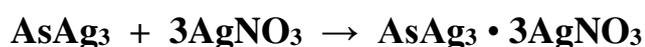
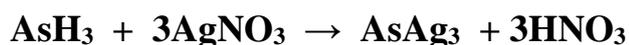
1. *Проверяют наличие налета в восстановительной трубке аппарата Марша.* Наличие налета, его внешний вид и место расположения в восстановительной трубке может указывать на наличие мышьяка в пробе.

2. *Зажигают водород, выходящий из трубки аппарата Марша.* При наличии мышьяка в минерализате пламя приобретает синеватую окраску. Зажигание водорода производят только после вытеснения им воздуха из

аппарата. Если из аппарата не полностью вытеснен воздух, то может быть взрыв.

3. В указанное пламя вносят холодные фарфоровые крышки или фарфоровые пластинки. Если в минерализате содержатся соединения мышьяка, то на холодных фарфоровых крышках или пластинках отложится 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. Если в выходящем из аппарата токе газов содержится мышьяковистый водород, то указанный раствор потемнеет в результате образования металлического серебра:



Выделившаяся при этих реакциях азотная кислота связывается аммиаком.

В течение первых 20-30 мин с начала реакции в аппарате Марша результаты перечисленных опытов и наблюдений могут быть положительными только при наличии относительно больших количеств мышьяка в минерализате. При малых количествах мышьяка в минерализате за указанное время налет его в восстановительной трубке не образуется. В связи с этим исследование минерализата на наличие мышьяка в аппарате Марша продолжают в течение часа. Если в восстановительной трубке аппарата Марша образуется налет, то его подвергают дальнейшему исследованию на наличие мышьяка.

Исследование налета

Образование налета в восстановительной трубке является одним из важных доказательств наличия мышьяка в минерализате. Однако в восстановительной трубке могут давать налеты и другие вещества (сурьма, селен, сера, уголь).

Налеты мышьяка можно отличить от налетов других веществ 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.

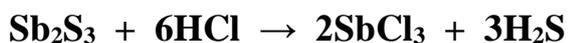
Для дальнейшего исследования налетов, образовавшихся в восстановительной трубке, ее отсоединяют от аппарата Марша и выполняют ряд опытов. Восстановительную трубку в области расположения налета нагревают. При этом происходит окисление отложившихся в трубке веществ. Налеты угля и серы исчезают из трубки, 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* (рис.21), а оксид сурьмы аморфный.



Рисунок 21. Кристаллы оксида мышьяка.

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

При пропускании сероводорода через восстановительную трубку, содержащую оксиды мышьяка или сурьмы, образуются сульфиды, отличающиеся друг от друга окраской. Сульфид мышьяка имеет желтую окраску, а сульфид сурьмы - красную или черную. При действии концентрированной соляной кислоты окраска сульфида мышьяка не изменяется, а сульфид сурьмы обесцвечивается:



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



Налеты сурьмы не растворяются в гипохлорите натрия.

Отложившиеся в восстановительной трубке налеты мышьяка и сурьмы могут быть использованы для обнаружения этих веществ при помощи микрокристаллоскопических реакций. При обработке этих налетов

несколькими каплями концентрированной азотной кислоты они растворяются с образованием мышьяковой и метасурьмяной кислот:



Полученные растворы указанных кислот наносят на предметные стекла, а затем осторожно выпаривают досуха. На сухие остатки 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_2AsI_5 .

Граница обнаружения мышьяка менее 0,05 мг в 100 г органа.

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

1. 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.

2. 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.

Выбор метода определяется результатами обнаружения мышьяка.

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

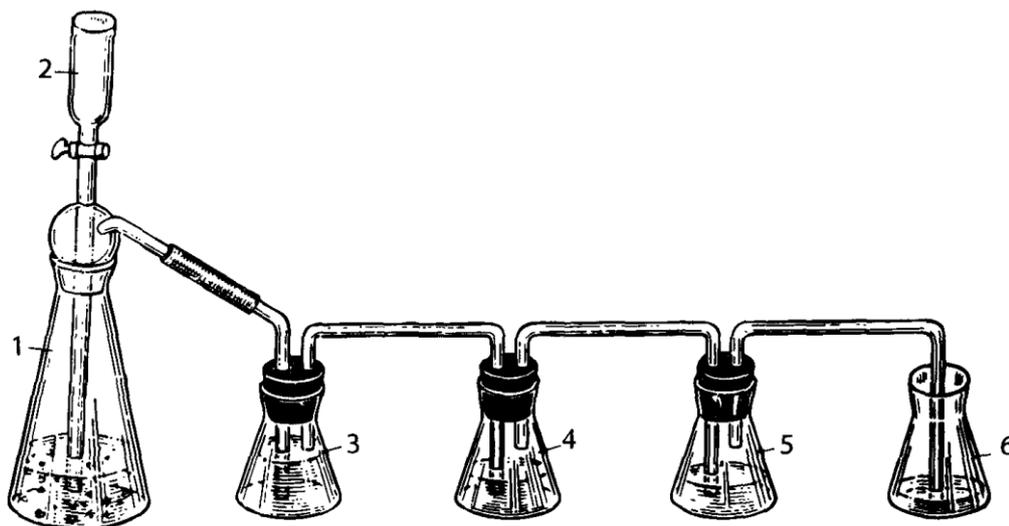
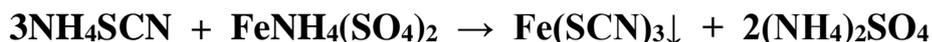
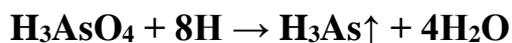


Рисунок 22. Прибор для количественного определения мышьяка в минерализате

В коническую колбу (рис.22) (1) вносят 15 г купрированного цинка и закрывают пробкой с делительной воронкой (2) и отводной трубкой, которую опускают в приемник (3), содержащий 50-100 мл 0,01 М раствора нитрата серебра, подщелоченного 0,5-1 мл 8 М раствора аммиака. Приемник соединяют с 2-3 уловителями, в которых также находится подщелоченный раствором аммиака титрованный раствор нитрата серебра. В воронку помещают 20-100 мл минерализата и добавляют в него 2 мл 10% раствора хлорида олова.

Содержимое воронки постепенно спускают в реакционную колбу (1) в течение 2-3 ч. Затем содержимое всех уловителей (3-6) объединяют, подкисляют концентрированной азотной кислотой и титруют избыток нитрата серебра 0,01 М раствором тиоцианата аммония (индикатор - железомоноаммониевые квасцы) до появления розового окрашивания.



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.

б) Колориметрический метод основан на реакции Зангер-Блека. Метод позволяет определить мышьяк в пределах 0,04-2 мг и более.

Граница определения 0,04 мг.

Большое значение придается количественному определению мышьяка в органах, так как он относится к числу чрезвычайно распространенных в природе элементов, содержится в почве, воде. При судебно-химических исследованиях эксгумированных трупов в лабораторию вместе с органами должны быть доставлены образцы земли, изъятой из шести участков с места захоронения (над гробом, под гробом, у боковых поверхностей и концов гроба), а также части одежды, украшения и доски гроба.

Содержание мышьяка в серной кислоте может привести к попаданию его в патоку и другие пищевые продукты. В животных и растительных продуктах, например в сырых плодах и овощах, мышьяк может содержаться в значительных количествах. Количество мышьяка, принимаемое человеком с пищей, в зависимости от состава ее колеблется и может достигать 1 мг в сутки. Содержание мышьяка в органах человека колеблется в пределах 0,008-0,2 мг в 100 г сырого органа, а содержание мышьяка в коже и волосах может достигать 600 мг в 100 г.

В большинстве случаев результаты химико-токсикологического исследования помогают решить вопрос, в какой форме или каким путем попал мышьяк в объект исследования. Примерами этому может служить следующее:

а) совместное обнаружение в объекте исследования мышьяка и меди при отравлениях швейнфуртской зеленью;

б) одновременное нахождение мышьяка в органах эксгумированного трупа и в земле кладбища или нахождение мышьяка в органах трупа и ненахождение его в земле кладбища.

Для исследования на растворимые и, следовательно, способные проникнуть в труп соединения мышьяка из земли, находящейся вокруг гроба, 200-500 г земли последовательно извлекают водой, водным раствором аммиака и соляной кислотой. Вытяжки подвергают минерализации и исследуют на мышьяк.

в) Одновременное обнаружение мышьяка после минерализации при наличии органических препаратов мышьяка.

г) Обнаружение в объекте исследования крупинки мышьяковистого ангидрида. Крупинки мышьяковистого ангидрида трудно растворимы в воде, возгоняются, давая кристаллические возгоны (тетраэдры и октаэдры).