

«Анализ на ионы марганца и хрома. Освоение аналитических приёмов разделения ионов при использовании дитизона, как хелатообразующего реагента. Обнаружение ионов серебра»

Реакции, применяемые в химико-токсикологическом анализе для обнаружения ионов металлов

Для обнаружения ионов металлов, содержащихся в минерализатах, применяют реакции образования осадков, микрокристаллоскопические и цветные реакции. В ряде случаев для этой цели применяются физико-химические методы.

Поскольку отравления соединениями металлов происходит после поступления в организм малых количеств различных химических соединений, содержащих металлы, в трупном материале эти металлы могут находиться только в незначительных количествах. Для обнаружения этих количеств ионов металлов в минерализатах требуются специфические и чувствительные реакции. Однако к чувствительности реакций на «металлические яды» в химико-токсикологическом анализе предъявляются и другие требования. Поскольку некоторые токсикологически важные металлы являются нормальной составной частью тканей организма, реакции, применяемые для обнаружения этих металлов в минерализатах, по чувствительности должны быть такими, которые не дают положительного результата с микроколичествами ионов металлов, входящих в состав тканей организма. Желательно, чтобы эти реакции были положительными только с относительно большими количествами ионов металлов, соединения которых вызвали отравление. Однако такие реакции в ряде случаев подобрать трудно.

Большинство окрашенных соединений, образующихся при взаимодействии ионов металлов с соответствующими реактивами, являются комплексами или ионными ассоциатами.

Ионные ассоциаты. В аналитической химии и химико-токсикологическом анализе для идентификации и фотометрического определения ряда веществ применяются реакции образования ионных ассоциатов.

Ионные ассоциаты (ионные пары) представляют собой не полностью диссоциированные солеобразные соединения. Они образуются в результате ассоциации противоположно заряженных ионов. Их не следует отождествлять с недиссоциированными молекулами, так как в ассоциатах ионы удерживаются лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса. При усилении взаимодействия между ионами в пределах одного ионного ассоциата характер

связи может изменяться от электростатического до ковалентного. Способностью образовывать ионные ассоциаты в основном обладают крупные ионы.

В анализе используются реакции образования ионных ассоциатов при взаимодействии хлорантимонатов с метиловым фиолетовым, бриллиантовым зеленым и др. Описаны ионные ассоциаты цезия с тетрародановисмутатом. Ионные ассоциаты образуются катионами основных красителей с анионами, представляющие собой ацидокомплексы металлов ($[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{BiI}_4]$ - и др.). Для обнаружения мышьяка используются ионные ассоциаты, которые образуются при взаимодействии мышьяковистого водорода с диэтилдитиокарбаминатом серебра в пиридине, и т. д.

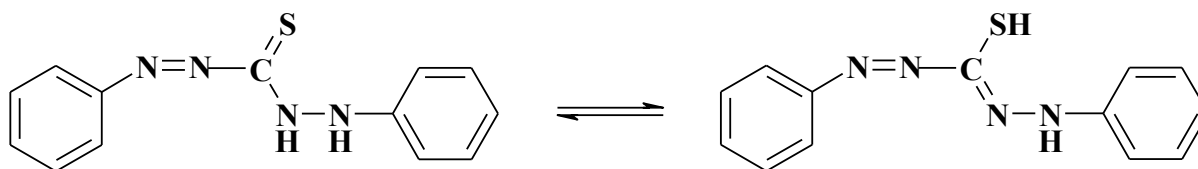
Реакции образования внутрикомплексных соединений.

Для идентификации и количественного определения катионов металлов в химико-токсикологическом анализе широко используются реакции образования внутрикомплексных соединений. В качестве реактивов для указанной цели часто применяются дитизон, диэтилдитиокарбаминат аммония и др.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) представляет собой тонкие сине-черные иглы с фиолетовым оттенком. Дитизон практически не растворим в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. В аналитической и токсикологической химии для растворения дитизона применяют четыреххлористый углерод или хлороформ. Растворы дитизона в хлороформе и в некоторых других органических растворителях обладают дихроматизмом (темно-красная окраска растворов дитизона в толстых слоях при разбавлении переходит в ярко-зеленую).

В молекуле дитизона содержится два атома водорода, которые способны замещаться на ионы металлов. Наличие в молекуле дитизона группы -C-S увеличивает подвижность ближайшего к сере атома водорода в -NH-группе, т. е. увеличивает кислотные свойства этого реактива. Поэтому дитизон в кислых растворах с катионами металлов образует только однозамещенные соединения. Подвижность атома водорода во второй -NH- группе дитизона значительно меньшая, чем в первой. В связи с этим замещение второго атома водорода в молекуле дитизона может происходить только в сильнощелочной среде.

Дитизон может быть в двух таутомерных формах:



В анализе имеют значение только однозамещенные (кислые) дитизонаты.

Растворы дитизона в органических растворителях имеют два максимума поглощения в видимой области спектра. Так, спектр раствора дитизона в четыреххлористом углероде имеет две полосы поглощения с максимумами при 450 и 620 нм. Молярные коэффициенты светопоглощения дитизона в этом растворе соответственно равны 20000 и 32800. Более интенсивным является максимум при длине волны, равной 620 нм.

Окраска растворов однозамещенных дитизонатов, максимумы поглощения и значения pH, при которых максимально экстрагируются дитизонаты металлов, имеющих токсикологическое значение, приведены в таблице 1.

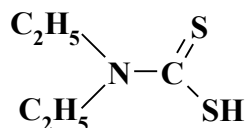
Таблица 1. Окраска однозамещенных дитизонатов металлов и pH максимумов экстракции их органическими растворителями

Катион	Окраска дитизонатов металлов в CCl_4	$\lambda_{\text{макс}}$, нм в CCl_4	pH максимума экстракции
Висмут	Оранжево-желтая	490	2,8 (CCl_4)
Кадмий	Красная	520	6
Кобальт	Красно-фиолетовая	542	8-9 (CCl_4)
Медь (II)	Красно-фиолетовая	510	1,7
Ртуть (II)	Оранжево-желтая	485	сернокислая среда
Свинец	Оранжево-красная	520	8-11 (CCl_4)
Серебро	Желтая	462	разбавленная минеральная кислота
Цинк	Пурпурно-красная	538	6,0-8,3

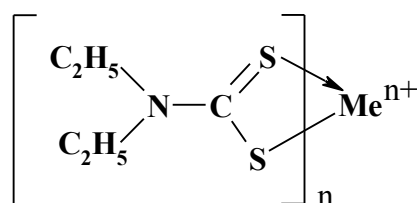
Дитизонаты железа и марганца являются нестойкими и быстро разлагаются. Дитизон при хранении подвергается окислению. Поэтому перед

употреблением дитизона для аналитических целей он должен быть очищен от примесей.

Диэтилдитиокарбаматы. В химико-токсикологическом анализе для разделения и фотометрического определения ионов некоторых металлов широко используются соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты:



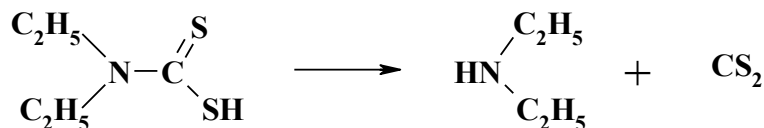
Диэтилдитиокарбаминовая кислота (ДДТК) нестойкая. Для аналитических целей в качестве реактивов применяются натриевая и аммониевая соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Эти соли хорошо растворяются в воде, их растворы бесцветны. Натриевая и аммониевая соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты с катионами тяжелых металлов образуют внутрикомплексные соединения (диэтилдитиокарбаматы):



Эти соединения слабо растворяются в воде и хорошо - в некоторых органических растворителях. Большинство внутрикомплексных соединений тяжелых металлов с диэтилдитиокарбаминовой кислотой в органических растворителях бесцветны. Только некоторые растворы этих соединений имеют окраску. Так, диэтилдитиокарбамат меди имеет бурую окраску ($\lambda_{\text{макс}}=440$ нм), висмута - желтую ($\lambda_{\text{макс}}=370$ нм), железа (II) и (III) -бурую ($\lambda_{\text{макс}}=515$ нм), никеля - желто-зеленую ($\lambda_{\text{макс}}= 95$ нм), кобальта - зеленую ($\lambda_{\text{макс}}=650$ нм), олова (II) и (IV)-оранжевую, хрома (III)- зеленую.

Для выделения диэтилдитиокарбаматов металлов из растворов и для разделения их смесей применяют метод экстракции. При этом в ряде случаев пользуются маскирующими средствами (цитратами, цианидами, комплексом III и др.). Из аммиачной среды, содержащей цитраты и комплексон III, органическими растворителями экстрагируются диэтилдитиокарбаматы меди, ртути (II), серебра и висмута. При наличии цианидов экстрагируются диэтилдитиокарбаматы висмута, кадмия, свинца и таллия (III).

От прибавления минеральных кислот к диэтилдитиокарбаматам натрия и аммония они разлагаются и выделяется диэтилдитиокарбаминовая кислота, которая является нестойкой. При $\text{pH} = 4$ и ниже эта кислота разлагается с выделением диэтиламина и сероуглерода:



Для экстракции катионов тяжелых металлов из растворов в виде диэтилдитиокарбаматов поступают так: исследуемый раствор доводят до $\text{pH} = 5$ и прибавляют раствор диэтилдитиокарбамата аммония или натрия. При этом образуются диэтилдитиокарбаматы соответствующих катионов. Затем прибавляют раствор минеральной кислоты, в которой диэтилдитиокарбаматы тяжелых металлов не разлагаются, а в течение 2-3 мин разлагается избыток диэтилдитиокарбамата аммония, являющегося реактивом, с образованием диэтиламина и сероуглерода. После разложения избытка реактива минеральными кислотами экстрагируют диэтилдитиокарбаматы тяжелых металлов органическими растворителями.

Марганец

По схеме исследования анализ минерализата начинают с обнаружения катионов марганца и хрома.

Свойства и токсикологическое значение. Марганец - серебристо-белый хрупкий металл, на воздухе покрывается пленкой оксидов. Марганец применяется в металлургии для обессеривания и раскисления плавки, при производстве чугуна повышенной прочности, твердых сталей, а также в сплавах с цветными металлами и для создания антикоррозийных защитных покрытий на металлах.

Неорганические соединения марганца применяются в качестве пигмента (марганцевый белый), для изготовления зеркального чугуна, термоиндикаторных покрытий, оксидных катализаторов, как компоненты микроудобрений, в производстве ферритов и красок, для окрашивания тканей, в текстильной, фарфоровой промышленности.

В медицинской практике применяют препарат «Калия перманганат». Это темно- или красно-фиолетовые кристаллы или мелкий порошок с металлическим блеском, растворим в воде, образует раствор темно-пурпурного цвета, является сильным окислителем. При смешивании с легко

окисляющимися веществами может образовать взрывоопасную смесь. Применяют препарат как антисептическое средство наружно в водных растворах для промывания ран (0,1-0,5%), полоскания полости рта, горла, смазываний язвенных и ожоговых поверхностей, спринцеваний, промываний в гинекологической и урологической практике. Растворы (0,02-0,1%) применяют для промывания желудка при отравлениях морфином, никотином и другими алкалоидами, а также синильной кислотой (щелочные растворы). При отравлении кокаином, атропином, барбитуратами препарат неэффективен.

В организм соединения марганца попадают через ЖКТ (с пищей человек получает ~ 4 мг марганца в сутки), через дыхательные пути в производственных условиях, через кожные покровы, например при купании детей в крепких растворах перманганата калия.

Особенно активно марганец и его соединения всасываются из легких. В крови марганец находится в виде белкового комплекса с γ -глобулинами. Накапливается марганец в печени, почках, в железах внутренней секреции, в мозгу. Выделение марганца с мочой незначительно. Преимущественно марганец выделяется через кишечник. Смертельная доза перманганата калия составляет 15-20 г.

Соединения марганца - это сильные протоплазматические яды, действующие на ЦНС, вызывая в ней тяжелые органические изменения. Большие дозы марганца угнетают рефлекторную возбудимость спинного мозга и ацетилхолинэстеразу. Как микроэлемент марганец принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, в фосфорилировании.

Перманганат калия при соприкосновении с тканями образует оксид марганца(IV), гидроксид калия и атомарный кислород. Атомарный кислород и гидроксид калия являются основными поражающими агентами. Они вызывают химический ожог тканей и обуславливают болезненность при глотании, боли в подложечной области, рвоту с прожилками или даже со сгустками крови, кровавые поносы.

Острое отравление возникает при приеме крепких растворов перманганата калия внутрь, при полоскании, спринцевании. Появляется судорожная реакция, ожоговый шок, острая печеночно-почечная недостаточность, в виде токсического гепатита, желтухи, анурии, уремии, у беременных - аборт за счет усиления сократительной деятельности матки. Острые отравления на производстве известны при вдыхании больших концентраций пыли оксидов марганца. Они характеризуются внезапным расстройством кровообращения, резкой одышкой, помрачением сознания.

При **хроническом отравлении** вначале наблюдаются функциональное поражение ЦНС и изменения со стороны желудка, затем к начальным симптомам добавляется токсическая энцефалопатия: движения рук теряют содружественность, появляется тремор пальцев, изменения в психической сфере. Характерно возникновение «марганцевого паркинсонизма», проявляющегося в маскообразности лица, вялости, безучастности, монотонной и затруднительной речи, «петушиной походке» (ходьба на носках и невозможность наступать на пятки).

Патологоанатомическая картина. При вскрытии наблюдают химический ожог слизистых и подслизистых оболочек ЖКТ и дыхательных путей, дистрофические изменения в печени, почках, сердце, ЦНС.

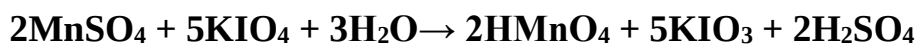
Обнаружение марганца в минерализате проводят с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и с использованием химического метода.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение проводят по характерной для марганца линии резонансного перехода при длине волны 279,5 нм.

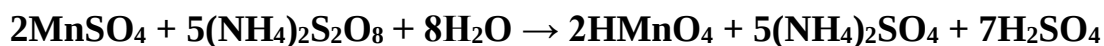
Оценка метода. Предел обнаружения марганца составляет 0,1 мкг в 1 мл исследуемой пробы.

Химический метод. Для обнаружения марганца используется дробный метод анализа, разработанный А.Н.Крыловой. В минерализате марганец находится в виде солей низших валентностей. Для обнаружения их переводят в марганцовую кислоту путем окисления.

Реакция с периодатом калия. В пробирку вносят 1 мл минерализата, 4 мл воды очищенной, 1 мл насыщенного раствора гидрофосфата натрия и 0,2 г периодата калия. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин - наблюдают окраску раствора в розовый или красно-фиолетовый цвет за счет образования марганцовой кислоты.



Реакция с персульфатом аммония. В пробирку вносят 1 мл минерализата, 4 мл воды очищенной, 1 мл насыщенного раствора гидрофосфата натрия. Смесь нагревают в течение 5-6 мин. К горячему раствору прибавляют 1 каплю 10% раствора нитрата серебра (катализатор) и 0,5 г персульфата аммония. Смесь нагревают в течение нескольких минут с целью разложения избытка добавленного персульфата аммония. Наблюдают появление в растворе розового или красно-фиолетового окрашивания.



Оценка. Предел обнаружения марганцевой кислоты составляет $1 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Реакции специфичны, так как другие ионы в указанных условиях не дают подобного окрашивания. Однако при реакции с периодатом калия окраска получается более стабильной, при реакции с персульфатом аммония менее стабильна и устойчива при больших концентрациях марганцевой кислоты. Поэтому по первой реакции границей обнаружения марганца является его содержание 0,02 мг в 100 г объекта, а по второй реакции - 0,1 мг. Появление окрашивания только по первой реакции может указывать на обнаружение естественно содержащегося марганца. Появление окрашивания по двум реакциям является доказательством содержания в объекте марганца в количестве выше естественной нормы и требует проведения количественного определения.

Количественное определение

Определение количества марганца проводят методом атомно-абсорбционной спектрометрии и с помощью фотоколориметрического метода.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение ведут по величине светопоглощения при длине волны 279,5 нм. Расчет концентрации марганца проводят по градуировочному графику или методом добавок.

Фотоколориметрический метод основан на окислении марганца(II) до марганца(VII). Оптическую плотность раствора измеряют при 525 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет концентрации марганца в минерализате ведут по калибровочному графику. Марганец может быть определен этим методом в количестве 0,02-20 мг и более в 100 г объекта.

Хром

Свойства и токсикологическое значение. Хром - голубовато-белый металл. Применяется в качестве легирующей добавки к сталям. Входит в состав некоторых огнеупоров, жаропрочных сплавов, для получения хромовых покрытий.

Различные оксиды хрома, хроматы, дихроматы, хромкалиевые и хромаммониевые квасцы, галогениды хрома входят в состав хромовых катализаторов, находят применение при изготовлении шлифовальных паст и красок для стекла и керамики, в производстве пигментов, как протрава при

крашении, как окислители в органических синтезах, в металлообрабатывающей, кожевенной, текстильной, химической, лакокрасочной, фармацевтической, керамической, спичечной промышленности, для дубления кож, при производстве киноплёнок и др.

Металлический хром и его соединения низших степеней окисления малотоксичны, но в организме они могут переходить в соединения Cr(VI), которые имеют более высокую токсичность. В организм соединения хрома могут попадать через ЖКТ, ингаляционным путем и через кожные покровы.

Соединения Cr(VI) в организме частично восстанавливаются до Cr(III). Соединения хрома обладают наибольшим сродством к легочной ткани, но могут накапливаться также в печени, поджелудочной железе, костном мозге. Смертельная доза солей хромовой кислоты составляет 0,2-1 г. Выводятся соединения хрома с мочой, калом.

Соединения Cr(VI) оказывают раздражающее и прижигающее действие на слизистые оболочки и кожу, что приводит к изъязвлению, а при вдыхании аэрозолей - к поражению органов дыхания. Хроматы обладают канцерогенным действием. Общетоксическое действие проявляется в поражении печени, почек, желудочно-кишечного тракта, сердечнососудистой системы. Соединения Cr(III) изменяют активность ферментов, угнетают тканевое дыхание.

Острое отравление. При попадании соединений хрома через ЖКТ наблюдаются ожоги слизистой оболочки рта, пищевода, желудка, припухание, отечность, окрашивание в желтый цвет слизистой оболочки полости рта, рвота желтыми или зелеными массами, иногда кровавая.

При вдыхании аэрозоля хромовой кислоты поражаются дыхательные пути, наблюдается кашель с мокротой, затрудненное дыхание, повышение температуры тела, одышка, хрипы в легких. При остром отравлении хроматами и дихроматами наблюдается острая недостаточность почек с анурией, ацидозом, риниты, фарингиты, бронхиты.

Хроническое отравление. При длительном поступлении хрома и его соединений в организм человека возникает сухой кашель, бронхит, наблюдаются боли в эпигастральной области, изжога, тошнота, рвота, функциональные расстройства и признаки раздражения слизистой (гастрит и язвенная болезнь двенадцатиперстной кишки). При попадании на кожу проявляются дерматиты на кистях рук, предплечьях, на лице, на веках.

При вскрытии трупов отмечаются явления отравления едкими веществами и желтое окрашивание слизистых оболочек.

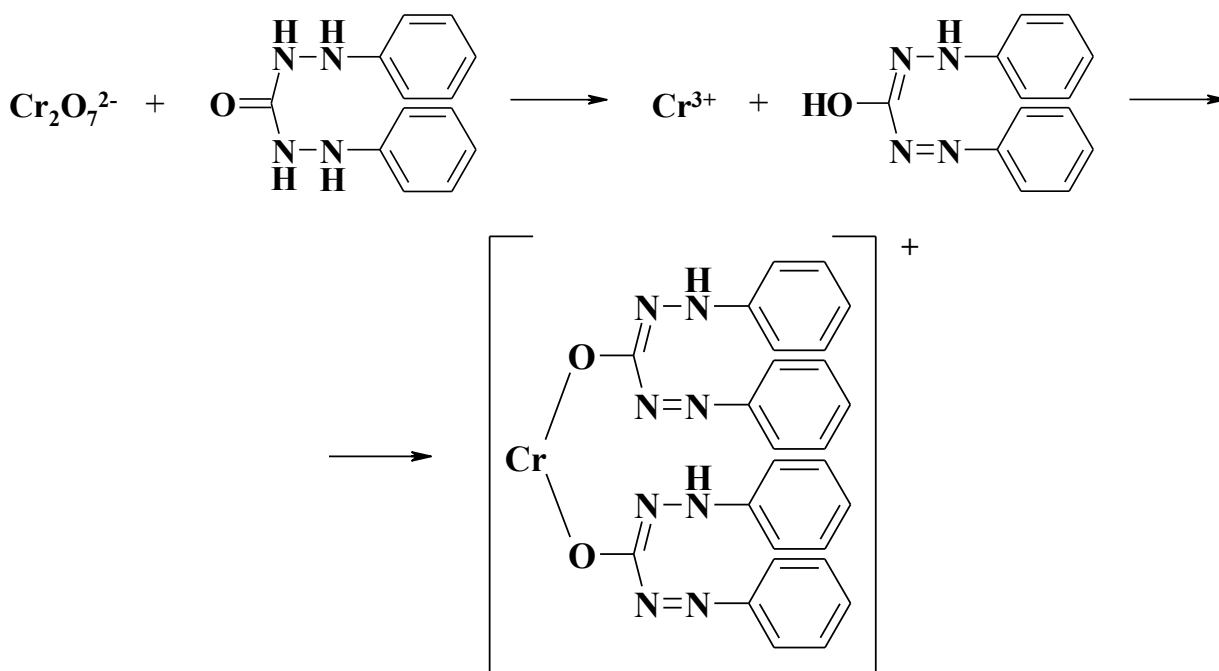
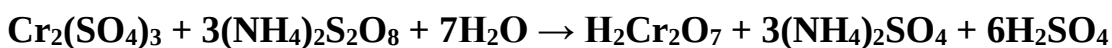
Обнаружение хрома в минерализате проводят с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии и характерных химических реакций.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение проводят по характерной для хрома линии резонансного перехода при длине волны 357,9 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения хрома составляет 0,15 мкг в 1 мл анализируемой пробы.

Химический метод. Для обнаружения хрома применяют дробный метод, разработанный А.Н.Крыловой. В минерализате хром находится в виде сульфата хрома (III) - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

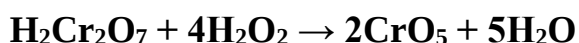
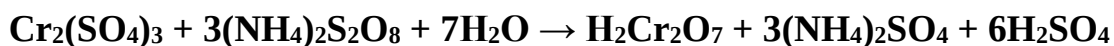
Реакция с дифенилкарбазидом (предварительная). К 1 мл минерализата прибавляют 4 мл воды очищенной, 1 каплю 10% раствора нитрата серебра и 0,5 г персульфата аммония. Содержимое пробирки нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 минут. После охлаждения pH раствора доводят до 1,5-1,7 путем добавления 10% раствора натрия гидроксида. Затем добавляют 1 мл насыщенного раствора гидрофосфата натрия и вновь проверяют значение pH. При добавлении 1 мл 0,25% раствора дифенилкарбазида наблюдают образование розового или красно-фиолетового окрашивания.



Дифенилкарбазон, образовавшийся в процессе реакции, неокрашен. Затем происходит образование внутрикомплексной соли, имеющей розовую или красно-фиолетовую окраску.

Оценка. Реакция специфична, предел обнаружения составляет 0,2 мкг хрома в 1 мл минерализата.

Реакция образования пероксида хрома (подтверждающая). К 5 мл минерализата прибавляют 30% раствор гидроксида натрия до pH=7 (по универсальному индикатору), 1 каплю 10% раствора нитрата серебра, 0,5 г персульфата аммония и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. После охлаждения до 10°C в бане со льдом к жидкости добавляют 1 мл насыщенного раствора гидрофосфата натрия и вновь проверяют pH, затем прибавляют 2 мл этилового эфира и 2 капли 25% раствора пероксида водорода. Содержимое пробирки энергично взбалтывают. Наблюдают окрашивание эфирного слоя в голубой или синий цвет.



Оценка. Реакция специфична и наглядна для хрома, предел обнаружения составляет 2 мкг хрома в 1 мл минерализата.

Количественное определение

Количественное определение проводят с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии и колориметрическим методом.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Определение ведут по величине светопоглощения при длине волны 357,9 нм. Расчет концентрации хрома проводят по градуировочному графику или методу добавок.

Фотоколориметрический метод основан на получении окрашенного соединения с дифенилкарбазидом. Отмеряют 1 мл минерализата и проводят окисление хрома(III) в хром(VI) по методике, описанной в разделе «Обнаружение хрома». Затем к полученному раствору добавляют 1 мл насыщенного однозамещенного фосфата натрия и устанавливают pH=1,7 путем прибавления 10% раствора гидроксида натрия и добавляют 1 мл 0,25% раствора дифенилкарбазида в смеси спирта и ацетона (1:1). Оптическую плотность определяют при 546 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм. Для расчета количества хрома в минерализате используют калибровочный график. Данным методом хром определяется в количестве 0,1-20 мг в 100 г объекта.

Серебро

Свойства и токсикологическое значение. Серебро - белый блестящий металл, в тонких пленках в проходящем свете имеет голубой цвет. Серебро применяется в виде сплавов для изготовления ювелирных и бытовых изделий, лабораторной посуды, для покрытия радиодеталей, в серебряно-цинковых аккумуляторах, в составе припоев, как катализатор в неорганическом и органическом синтезе. Из неорганических соединений серебра в промышленности находят применение нитрат серебра - AgNO_3 и другие соли. Эти соединения используются в фото- и кинопромышленности, для окраски специальных стекол, в производстве зеркал, для опреснения морской воды, для изготовления элементов оптики для ИК-спектрометров, твердых электролитов и датчиков, применяются как компоненты люминофоров, в органическом синтезе и в других областях.

Препараты серебра применяют в медицинской практике. «Серебра нитрат» - это бесцветные прозрачные кристаллы в виде пластинок или белых кристаллических палочек без запаха. Легко растворим в воде, растворим в спирте. Под действием света темнеет. «Протаргол» - коричнево-желтый или коричневый легкий порошок без запаха, слабогорького, вяжущего вкуса, легко растворим в воде, нерастворим в спирте, эфире, хлороформе. Содержит 7,8-8,3% серебра. «Колларгол» - зеленовато- или синевато-черные мелкие пластинки с металлическим блеском. Растворим в воде с образованием коллоидного раствора. Содержит 70% серебра. Препараты серебра применяют как вяжущие и противовоспалительные средства для смазывания слизистых оболочек, эрозий, язв, при избыточных грануляциях, трещинах, остром конъюнктивите, трахоме, хроническом ларингите. «Ляписный карандаш» - белая или серовато-белая твердая палочка конической формы с закругленной вершиной. Содержит нитраты серебра и калия. Применяется для прижиганий.

Серебро и его препараты попадают в организм через дыхательные пути на производствах и через желудочно-кишечный тракт.

В организме серебро легко проникает в эритроциты и связывается с белками. Крепкие растворы нитрата серебра образуют с тканями рыхлый альбуминат, денатурируют белки слизистых оболочек пищеварительного аппарата, образуя ожоги, что приводит к острым болям и шоковому состоянию. В организме соединения серебра могут восстанавливаться до металлического серебра, а серосодержащие соединения серебра частично переходят в сульфид серебра. Смертельная доза растворимых соединений серебра - около 2 г. Выделяются соединения серебра через кишечник.

Острое отравление. Характерными признаками отравления являются гастроэнтерит, боль в желудке и кишечнике. Слизистая оболочка рта белого

или серого цвета. Рвотные массы - белые, темнеющие на свету. Наблюдаются понос, головокружение, судороги, параличи нижних конечностей, в тяжелых случаях - шоковое состояние с резким снижением артериального давления, расстройством дыхания, анурией, судорогами, коматозным состоянием.

Хроническое отравление. При многолетней работе с серебром и его солями серебро откладывается в соединительной ткани, стенках капилляров разных органов, в том числе в почках, костном мозге, селезенке, коже, слизистых оболочках и придает им серо-зеленую или аспидную окраску, особенно на открытых местах тела (аргирия). УФ-лучи усиливают пигментацию. Первые признаки аргирии появляются через 2-4 года от начала работы с соединениями серебра. Характерно, что у больных аргией отсутствуют инфекционные заболевания за счет дезинфицирующего действия серебра. При аргии появляются жалобы на боль в правом подреберье, увеличение печени, ослабление остроты зрения в сумерки. При попадании соединений серебра через дыхательные пути отмечено появление першения в горле, кашля, насморка с кровью, слезотечения.

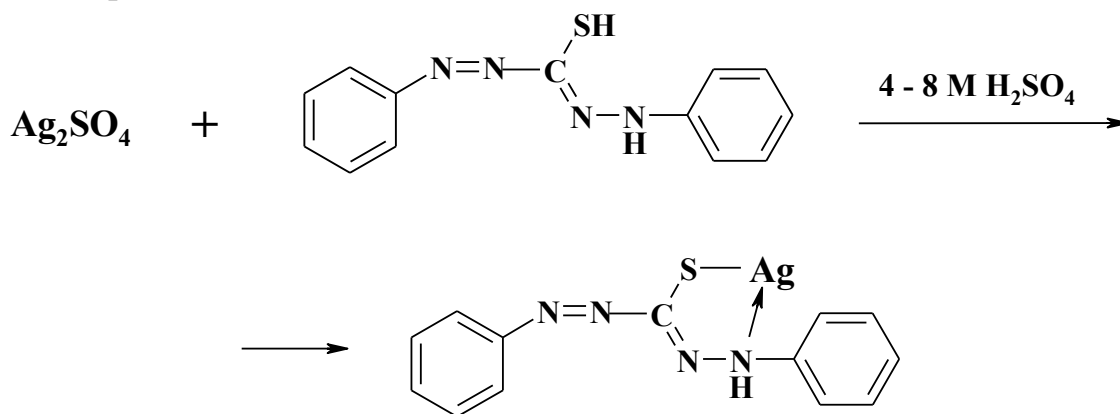
Обнаружение серебра в минерализате проводят с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и химическим методом.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение серебра проводится по характерной для серебра линии резонансного перехода при длине волны 328,1 нм.

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

Химический метод. Используется дробный метод, разработанный А.Н.Крыловой. В минерализате серебро находится в виде сульфата серебра.

Реакция с дитизоном (предварительная). К 1 мл минерализата прибавляют 1 мл 8 М раствора серной кислоты и 3 мл 0,01% раствора дитизона в хлороформе. При встряхивании хлороформный слой приобретает золотисто-желтое окрашивание.

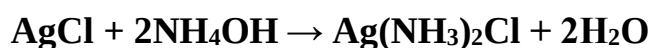


Ртуть с дитизоном также образует дитизонат оранжево-желтого цвета. Для отличия дитизоната серебра от дитизоната ртути окрашенный хлороформный слой отделяют и взбалтывают с 5 мл 0,5 М раствора хлороводородной кислоты. Дитизонат серебра разрушается, выделяется хлорид серебра, и золотистая окраска переходит в зеленую. Дитизонат ртути при взбалтывании с 0,5 М раствором хлороводородной кислоты не разрушается, и золотистая окраска слоя хлороформа не исчезает.

Оценка. Предел обнаружения - 0,04 мкг серебра в 1 мл минерализата. Реакция имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Выделение серебра из минерализата. Проводится при получении прибавляют 0,5 г хлорида натрия, нагревают и образовавшийся белый осадок хлорида серебра отфильтровывают. Осадок исследуют на соединения серебра проверочными реакциями, а фильтрат - на все остальные катионы.

Осадок растворяют в определенном объеме 25% раствора аммиака.



Полученный аммиачный раствор анализируют следующими реакциями.

Получение кристаллов аммиачного комплекса хлорида серебра. Полученный аммиачный раствор оставляют на предметном стекле. После удаления избытка аммиака под микроскопом наблюдают образование характерных мелких бесцветных кристаллов и сростки из тетраэдров и треугольников (рис.1).

Оценка. Предел обнаружения составляет 0,05 мг серебра в исследуемой пробе.

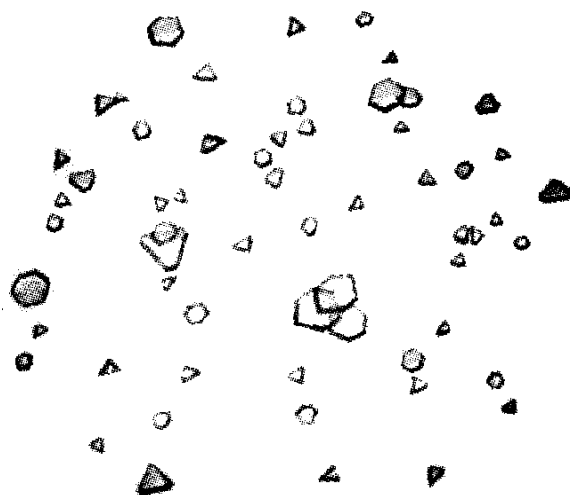
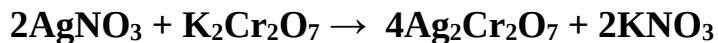


Рисунок 1. Кристаллы аммиачного комплекса хлорида серебра.

Реакция с дихроматом калия. К нескольким каплям исследуемого раствора добавляют 10% раствор уксусной кислоты до кислой реакции и вносят небольшой кристалл дихромата или хромата калия. Наблюдают появление красного или красно-бурого окрашивания и кристаллического осадка (рис.2).

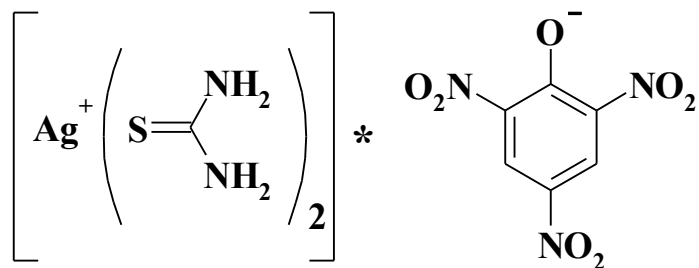


Дихромат серебра образует кристаллы в виде прямоугольных и ромбических пластинок оранжево-красного цвета. Предел обнаружения - 0,15 мкг серебра в исследуемой пробе.



Рисунок 2. Кристаллы бихромата серебра.

Реакция с тиомочевинной и пикратом калия. Смешивают 2-3 капли полученного аммиачного раствора с насыщенными растворами тиомочевины и пикриновой кислоты. При наличии ионов серебра образуются кристаллы в виде желтых игл и розеток.



Оценка. Предел обнаружения составляет 0,03 мкг серебра в исследуемой пробе.

Реакция с хлоридом золота и хлоридом рубидия. 1-2 капли аммиачного раствора осадка выпаривают досуха. На остаток наносят каплю раствора, содержащего хлориды рубидия и золота. Через 5-10 мин наблюдают образование гранатово-красных призматических кристаллов и сростков из них.



Оценка. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг серебра в анализируемой пробе.

Количественное определение

Для количественного определения серебра предложено несколько методов: атомно-абсорбционная спектрометрия, титриметрический и экстракционно-фотоколориметрический.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение количества серебра проводят по величине светопоглощения при длине волны 328,1 нм. Для расчета концентрации используют градуировочный график или метод добавок.

Титриметрический метод используется при положительных результатах качественных макрореакций с дитизоном и хлоридом натрия. В делительную воронку помещают 50 мл минерализата, добавляют 1 мл 0,01% раствора дитизона и 3 мл хлороформа. Смесь постоянно встряхивают и титруют 0,01 М раствором тиоцианата аммония до изменения золотисто-желтой окраски в зеленую. Определение серебра титриметрическим методом возможно при его содержании в 100 г органа в количестве 2-20 мг и более.

Экстракционно-фотоколориметрический метод. Используется при небольшом содержании серебра в минерализате (это визуально определяется по объему образующегося осадка AgCl при качественном обнаружении). В основе метода лежит реакция взаимодействия ионов серебра с дитизоном. Дитизонат серебра экстрагируют четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность определяют при длине волны 426 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчеты ведут по калибровочному графику. Метод позволяет определить в 100 г объекта 0,02-10 мг серебра.

