

ЗАНЯТИЕ СЕМИНАРСКОГО ТИПА № 4

«Аналитические приемы разделения ионов металлов при использовании солей диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Обнаружение ионов цинка, кадмия, меди.»

Медь

Свойства и токсикологическое значение. Медь - пластичный, розовато-красный металл с характерным металлическим блеском. Тонкие пленки меди при просвечивании имеют зеленовато-голубой цвет. Медь широко применяется в промышленности в связи с ее высокой электро- и теплопроводимостью, пластичностью. Она используется для изготовления электрических проводов, шин, токопроводящих частей электрических установок. Медь применяют в виде сплавов, важнейшие из которых - бронза, латунь, мельхиор и др.

Неорганические препараты применяются как фунгициды, пигменты для керамики, стекла, эмалей, глазурей, стабилизаторы искусственных волокон, в качестве протравы при крашении тканей, для изготовления краски «малахитовая зелень», медьсодержащих катализаторов, электролитов в гальванотехнике и т.п.

В медицине применяют сульфат меди в виде кристаллогидрата. Это синие кристаллы или синий кристаллический порошок без запаха, металлического вкуса, легко растворимый в воде. Растворы имеют слабокислую реакцию. Применяют как антисептическое и вяжущее средство в виде 0,25% растворов при конъюнктивитах, иногда для промывания при уретритах и вагинитах. Медь является микроэлементом и играет определенную роль в процессах метаболизма, поэтому соли меди включены в комплексные поливитаминные препараты «Квадевит», «Глутамевит», «Олиговит», «Компливит» и др.

Соединения меди в организм попадают ингаляционно или через желудочно-кишечный тракт. С пищей ежедневно поступает в организм 2-5 мг меди, из которых усваивается 30%. Соединения меди выделяются через ЖКТ. Ионы меди в организме блокируют SH-группы белков, в особенности ферментов. Вступая в реакцию с белками тканей, они оказывают резкое раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и желудочно-кишечного тракта. В крови циркулирует медь, связанная с α -глобулином. До 90% меди откладывается в печени. Соединения меди вызывают гемолиз крови и дегенеративные изменения в паренхиматозных органах.

Острое отравление. Ингаляционное отравление возникает при вдыхании пыли меди при зачистке медных валов, шлифовке медных шайб, сварке и резке изделий из меди, прокатке медной проволоки, при использовании в качестве фунгицидов. Через 1-3 ч наблюдается раздражение слизистых оболочек, сладкий вкус во рту, затем сильный озноб, температура

повышается до 39°C и выше, наблюдается обильный пот, общая слабость, ноющие боли в мышцах, головная боль, раздражение слизистой оболочки глотки и гортани, кашель с зеленой мокротой. Часто появляется бронхит, тахикардия, «меднопротравная лихорадка», которая длится 3-4 дня. Ее особенность, в отличие от «литейной (цинковой)», заключается в поражении желудочно-кишечного тракта, проявляющемся в резкой боли, вздутии живота. Некоторые соединения меди вызывают отек легких, поражение ЦНС, что приводит к быстрой смерти.

При попадании соединений меди внутрь наблюдается металлический вкус во рту, тошнота, рвота (рвотные массы окрашены в зеленый цвет), боль в животе, донос, сильная жажда, желтуха. В крови появляются признаки гемолитической анемии, в моче белок, язык и слизистые рта синего цвета, может наступить коматозное состояние, в тяжелых случаях - судороги. Причиной смерти является острая почечная недостаточность.

Хронические отравления. При длительном поступлении малых доз соединений меди в организм наблюдаются функциональные расстройства нервной системы, изъязвление и перфорация носовой перегородки, нарушаются функции печени и почек. Наблюдается повышенное содержание меди в волосах, поражение зубов и слизистой оболочки рта, язвенная болезнь желудка. Кожа лица, волосы и конъюнктивы глаз окрашиваются в зеленовато-желтый или зеленовато-черный цвет, на деснах наблюдается темно-красная или пурпурно-красная кайма.

Патологоанатомическая картина выявляет кровоизлияния в слизистую оболочку желудка и кишечника, очаговые и различные некрозы в печени и почках, нефроз, слизистые оболочки часто покрыты голубоватым налетом.

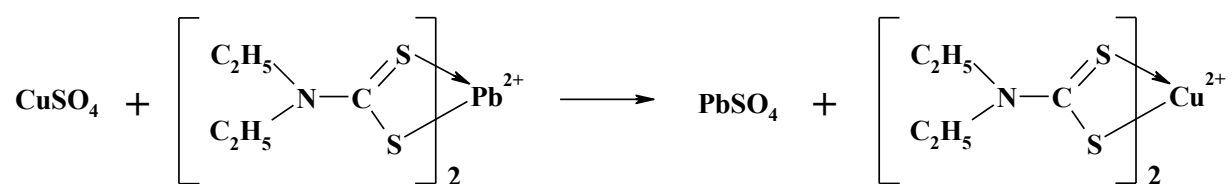
Для обнаружения соединений меди рекомендованы атомно-абсорбционная спектрометрия и химический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение меди проводится по характерной для меди линии резонансного перехода при длине волны 324,7 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения составляет 0,15 мкг меди в 1 мл исследуемой пробы.

Химический метод основан на реакциях комплексообразования меди.

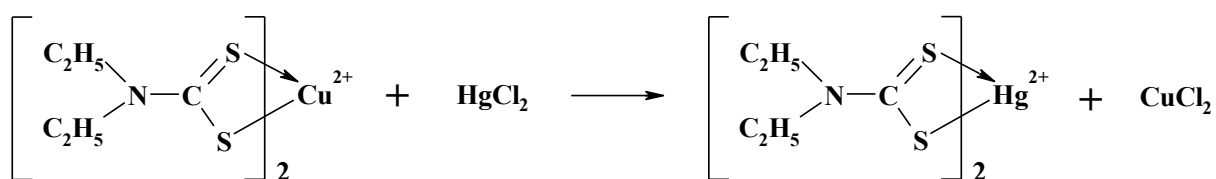
Выделение меди из минерализата (предварительная реакция). К 10 мл минерализата прибавляют 25% раствор аммиака до pH=3 (по универсальному индикатору) и взбалтывают с 5 мл хлороформного раствора диэтилдитиокарбамата свинца. В присутствии соединений меди слой хлороформа окрашивается в желтый или коричневый цвет.



Оценка. Предел обнаружения составляет 0,5 мкг меди в 1 мл исследуемого раствора. Реакция имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

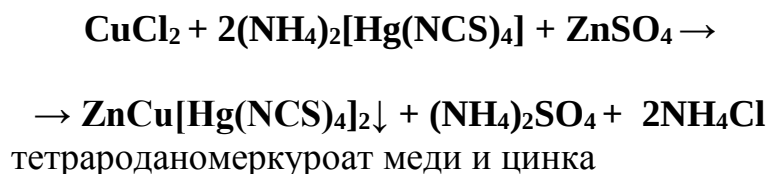
Основное исследование на соли меди (подтверждающие реакции).

Хлороформный слой, содержащий диэтилдитиокарбамат меди, взбалтывают с 6 М раствором хлороводородной кислоты с целью разрушения избытка реактива - диэтилдитиокарбамата свинца, взбалтывают. К хлороформному слою по каплям прибавляют 1% раствор хлорида ртути (II) до тех пор, пока не наступит обесцвечивание слоя хлороформа. Затем, не отделяя слой хлороформа, в делительную воронку вносят 2 мл воды очищенной и интенсивно взбалтывают. Через 2 мин слой хлороформа отделяют от водной фазы.



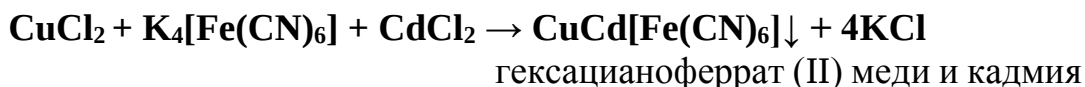
Полученную водную фазу исследуют следующими реакциями.

Реакция с тетрароданомеркуроатом аммония и сульфатом цинка. К 0,5 мл водной фазы добавляют несколько капель 5% раствора сульфата цинка и несколько капель тетрароданомеркуроата аммония. При наличии ионов меди образуется осадок розово-лилового цвета.



Оценка. Реакция специфична, предел обнаружения - 0,1 мкг меди в 1 мл исследуемого раствора.

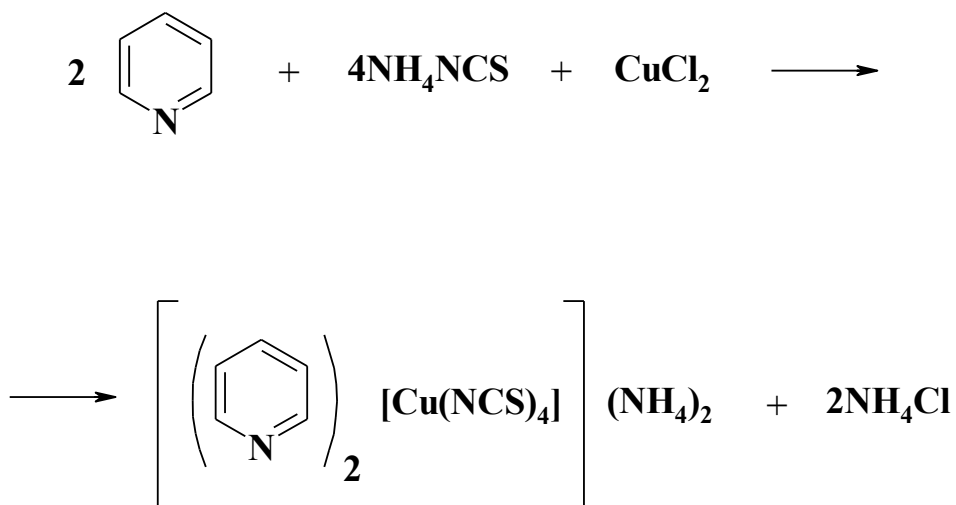
Реакция с гексацианоферратом (II) калия и хлоридом кадмия. К 0,5 мл водной фазы прибавляют 2 капли 5% раствора гексацианоферрата(II) калия и 10 капель 2% раствора хлорида кадмия. При наличии в растворе ионов меди образуется осадок, окрашенный в лиловый цвет.



Оценка. Предел обнаружения - 0,1 мкг меди в 1 мл исследуемого раствора.

Реакция с пиридин-родановым реактивом. К 0,5 мл водной фазы прибавляют по каплям 1 мл пиридин-роданового реактива. Образуется осадок.

При добавлении 2 мл хлороформа и взбалтывании слой хлороформа окрашивается в изумрудно-зеленый цвет.



Оценка. Предел обнаружения по этой реакции составляет 1 мкг меди в 1 мл исследуемого раствора.

Количественное определение меди проводят с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, комплексонометрическим и экстракционно-фотометрическим методами.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводится по величине светопоглощения при длине волны 324,7 нм. Расчет концентрации проводят по градуировочному графику или методом добавок.

Экстракционно-фотометрический метод основан на получении диэтилдитиокарбамата меди по методике, описанной в разделе «обнаружение меди». Экстракцию хлороформом диэтилдитиокарбамата меди проводят несколько раз до момента получения бесцветного экстракта. Слой хлороформа, окрашенный в желтый или коричневый цвет, отделяют. Оптическую плотность экстракта определяют при 435 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет содержания меди проводят, используя калибровочный график. Медь достоверно определяется экстракционно-фотометрическим методом при ее содержании в 100 г объекта в количестве 0,05-1 мг.

Комплексонометрический метод основан на выделении меди из определенного объема минерализата в виде диэтилдитиокарбамата, реэкстракции в водную фазу в присутствии раствора хлорида ртути(II) по методике, описанной в разделе «обнаружение меди». К водному извлечению добавляют 1-2 г йодида калия, чтобы связать избыток хлорида ртути(II), 0,1 г смеси мурексида с хлоридом натрия (1:200), 1-2 капли раствора аммиака до получения желтой окраски жидкости и титруют 0,01 М раствором комплексона III при энергичном перемешивании до перехода желтой окраски раствора в ярко-фиолетовую. Медь этим методом достоверно определяется в 100 г объекта при содержании 0,5-100 мг и более.

Цинк

Свойства и токсикологическое значение.

Цинк - голубовато-белый металл, окисляющийся на воздухе. Применяется для получения сплавов с цветными металлами (латунь, томпак, нейзильбер), в производстве гальванических элементов и аккумуляторов, для защиты стальных изделий от коррозии.

Соединения цинка находят применение как пигменты для красок, наполнители резины, в производстве стекла, керамики, спичек, целлулоида, зубного цемента, косметических средств, в текстильной промышленности, для консервирования древесины, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве вискозных волокон, при лужении и паянии, в гальванотехнике, в качестве удобрений, зооцидов (фосфид цинка).

Цинк является микроэлементом. Высокое его содержание отмечено в поджелудочной и предстательной железе, мышцах, костях, почках, волосах.

В медицинской практике препараты цинка также находят применение. «Цинка сульфат» – бесцветные прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок вяжущего вкуса, без запаха, легко растворим в воде, нерастворим в спирте. Водные растворы имеют кислую реакцию. Применяют как антисептическое и вяжущее средство при конъюнктивитах, ларингитах, уреитах в виде драже, таблеток, глазных капель. «Цинка оксид» - белый или белый с желтоватым оттенком аморфный порошок без запаха. Практически нерастворим в воде и спирте, растворим в разведенных минеральных кислотах и уксусной кислоте. Используют как наружное средство в виде присыпок, мазей, паст, как вяжущее антисептическое средство (дерматиты, язвы, раны, ожоги, опрелости, пролежни и др.). Применяют «Цинковую мазь», «Цинко-нафталиновую мазь с анестезином», «Салицилово-цинковую пасту», «Цинко-ихтиоловую пасту» и др.

Соединения цинка попадают в организм через дыхательные пути, ЖКТ, через кожные покровы и слизистые оболочки.

Наибольшую опасность для организма человека представляют попадание пыли, аэрозолей цинка и его соединений через легкие. Хронические отравления соединениями цинка могут происходить в производственных условиях. Повышенное содержание цинка в почве в радиусе 2-3 км от цинкового завода представляет опасность для населения. Токсичными являются многие соединения цинка, среди которых самым токсичным является фосфид цинка. Тяжелое отравление наступает при попадании в организм десятых долей грамма этого вещества и проявляется через несколько минут резкими

болями в животе, слабостью, головокружением, многократной рвотой с примесью желчи и крови, пострадавший теряет сознание, смерть наступает в первые часы после приема яда. Токсический эффект связан также с действием фосфористого водорода, который образуется в желудке в результате разложения фосфида цинка хлороводородной кислотой желудочного сока.

Бытовые отравления соединениями цинка описаны при использовании паяльной жидкости (смесь хлорида цинка и концентрированной хлороводородной кислоты) по неосторожности или с суицидальной целью. Смертельная доза хлорида цинка – 5 г или 150-200 мл паяльной жидкости. Пострадавшие жалуются на сильные боли в животе, сопровождающиеся многократной рвотой, часто с примесью крови, возникает состояние сильного возбуждения, сознание помрачается, наблюдаются непроизвольные подергивания мышц, судороги, развивается шоковое состояние, и может наступить смерть. При длительном течении отравления на фоне поражения пищеварительного тракта развивается острая почечная недостаточность с анурией, альбуминурией, азотемией. Выводятся соединения цинка через ЖКТ и в меньшей степени с мочой. На вскрытии наблюдается тяжелый ожог слизистых оболочек пищевода и желудка с некрозом эпителия и глубоких слоев слизистых оболочек. Слизистые оболочки рта и глотки сморщены, покрыты белым налетом. Отмечена частая перфорация стенки желудка. Печень, почки, сердечная мышца в состоянии выраженной дистрофии, в легких – пневмонические очаги. Наблюдается гемолиз крови, множественные кровоизлияния в различные органы и ткани, а также дистрофические изменения почек, печени, миокарда, наблюдаемые даже при быстрой смерти.

Для обнаружения цинка в минерализате рекомендуется использовать атомно-абсорбционную спектрометрию и химический метод.

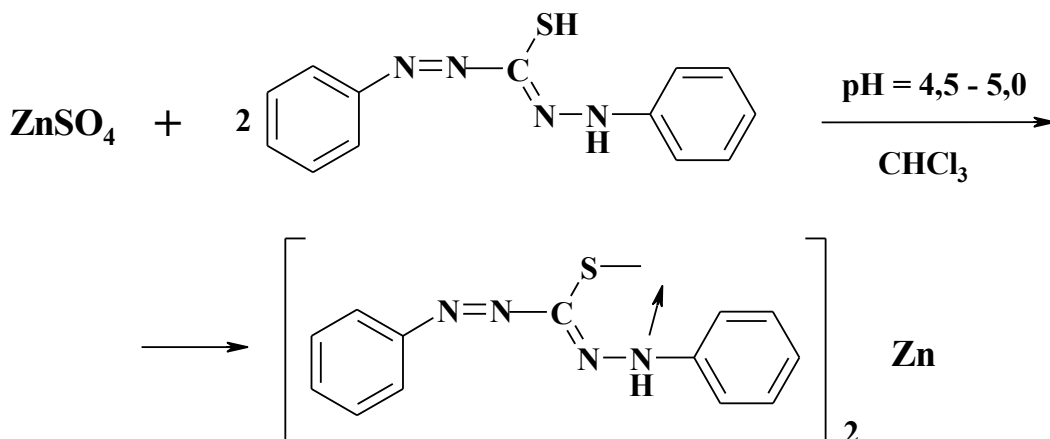
Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение цинка проводят по характерной для цинка линии резонансного перехода при длине волны 213,9 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения цинка составляет 0,04 мкг в 1 мл исследуемой пробы.

Химический метод анализа основан на использовании реакций комплексообразования и осаждения.

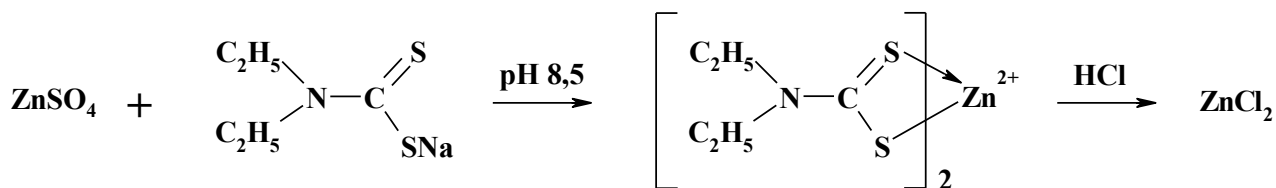
Реакция с дитизоном (предварительная). К 0,5 мл минерализата прибавляют 0,25 мл насыщенного раствора тиосульфата натрия, устанавливают pH=4,5-5,0 (по универсальному индикатору) с помощью ацетатного буферного раствора, добавляют 2 капли 0,01% раствора дитизона в хлороформе и 1 мл хлороформа. Полученный раствор энергично

встряхивают. При наличии ионов цинка слой хлороформа окрашивается в розовый или красно-фиолетовый цвет.



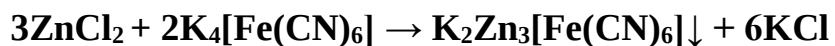
Оценка. Реакцией можно обнаружить в 100 г исследуемого объекта 5 мг цинка. Реакция имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Выделение цинка из минерализата. К 10 мл минерализата добавляют 4 мл раствора калия-натрия тартрата или 20% раствор лимонной кислоты (для маскирования железа), 1 мл насыщенного раствора тиомочевины (или тиосульфата натрия) для маскирования ионов кадмия и меди и доводят pH до 8,5 (по универсальному индикатору) с помощью 10% раствора гидроксида натрия. Смесь взбалтывают с 3 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 мл хлороформа. Слой хлороформа отделяют, промывают 10 мл воды и встряхивают с 3 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты. Водную фазу (резкстракт), содержащую хлорид цинка, отделяют и исследуют.



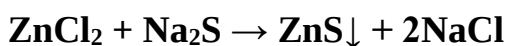
Подтверждающие реакции на ионы цинка с резкэкстрактом

Реакция с гексацианоферратом(II) калия. К 1 мл резкэкстракта добавляют 10% раствор гидроксида натрия до pH=5 (по универсальному индикатору) и 2 капли 5% раствора гексацианоферрата(II) калия. Образуется осадок или муть белого цвета.



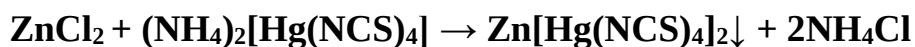
гексацианоферрат(II) калия и цинка

Реакция с сульфидом натрия. К 1 мл реактратка прибавляют 10% раствор гидроксида натрия до pH 5 (по универсальному индикатору) и 3-4 капли свежеприготовленного 5% раствора сульфида натрия. Образуется осадок или муть белого цвета.



сульфид цинка

Реакция с тетрароданомеркуроатом аммония. 3-4 капли реактратка выпаривают досуха на предметном стекле. Сухой остаток растворяют в капле 10% раствора уксусной кислоты и прибавляют каплю раствора тетрароданомеркуроата аммония.



В присутствии ионов цинка образуются бесцветные одиночные клиновидные кристаллы или дендриты (рис.15).

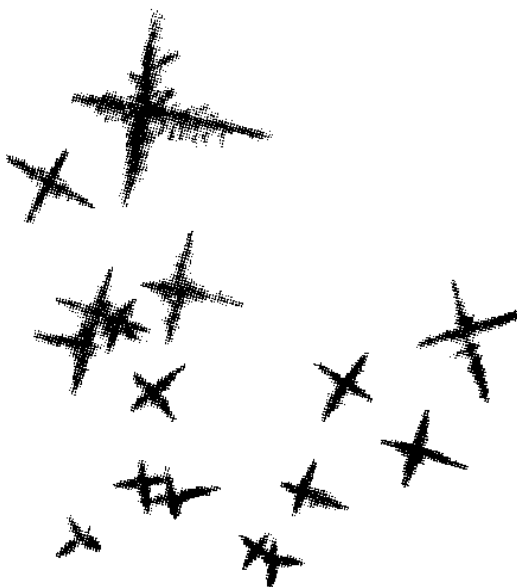


Рисунок 15. Кристаллы тетрароданомеркуроата цинка

Оценка. Граница обнаружения цинка в 100 г объекта после экстракции в виде диэтилдитиокарбамата, реэкстракции хлороводородной кислотой и использования перечисленных реакций составляет 0,5 мг.

Количественное определение рекомендуется проводить с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и методом комплексонометрического титрования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводят по величине светопоглощения при длине волны 213,9 нм. Для расчета концентрации используют градуировочный график или метод добавок.

Комплексонометрическое титрование. Цинк из минерализата выделяют в виде диэтилдитиокарбамата по методике, описанной в разделе «обнаружение цинка». Реэкстракцию в водную фазу проводят путем встряхивания хлороформного слоя, содержащего диэтилдитиокарбамат цинка, с 10 мл 0,2 М раствора хлороводородной кислоты. К полученному реэкстракту добавляют 1 мл 20% раствора лимонной кислоты, 10 мл аммиачного буферного раствора и титруют 0,01 М раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного ET-00 до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую.

Средняя относительная погрешность комплексонометрического определения катионов, выделенных из трупного материала, находится в пределах 3,6-13,1% в зависимости от количества «металлического» яда в 100 г органа (печени или почек).

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

Кадмий

Свойства и токсикологическое значение.

Кадмий - серебристо-белый, мягкий, пластичный металл. Применяется как компонент сплавов для припоев, подшипников, типографских клише, электродов сварочных машин, при изготовлении ювелирных изделий, стержней ядерных реакторов. Применение находят органические и неорганические соединения кадмия. Органические соединения находят применение в синтезе кетонов, хлорангидридов, ангидридов кислот и гидропероксидов. Неорганические соединения кадмия находят применение в гальванотехнике, в качестве катализаторов при гидрировании жиров, в фотографии, как пигмент для окраски фарфора, стекла, эмалей, глазури, печатных тканей и других материалов, в пиротехнике, для изготовления светящихся составов, масляных красок для живописи и в других областях.

В организм соединения кадмия поступают с водой и пищей, ингаляционным путем в виде аэрозоля (чаще оксид кадмия). Все соединения кадмия ядовиты. Растворимые соединения поражают в первую очередь органы дыхания и ЖКТ. Резорбтивное действие проявляется в поражении периферической и центральной нервной системы, внутренних органов, в первую очередь сердца, почек, печени, а также скелетной мускулатуры и костной ткани.

Ингаляционные отравления пылью и дымом оксида кадмия проявляются через 10-36 ч. Наблюдается раздражение слизистых оболочек верхних и глубоких дыхательных путей, сладкий вкус во рту, боль в области лба, головокружение, слабость, тошнота, боль в подложечной области. Возникают бронхиты, судорожный кашель с мокротой, одышкой, отеком легких, пневмонией. После 2 лет работы в цехах, связанных с производством кадмия, наблюдается снижение обоняния вплоть до полной его утраты, «кадмиевый насморк», желто-золотое окрашивание десен у шейки зубов - «кадмиевая кайма». Позже - носовые кровотечения, прободение носовой перегородки, эмфизема легких, выраженные формы неврастении, вегетативные невроты, желудочно-кишечные расстройства, поражение печени и почек.

На кожу концентрированные растворы солей кадмия действуют прижигающе. Соли кадмия плохо всасываются при любом пути поступления в организм и длительно остаются на месте введения, постепенно переходя в кровь. Накапливается кадмий в эритроцитах, связывается с гемоглобином и длительно сохраняется в крови. Откадывается кадмий в костях, почках, железах внутренней секреции. Выделяется из организма медленно, главным образом через желудочно-кишечный тракт.

На вскрытии наблюдают отек и кровоизлияния в легких, воспаление легких, жировую дегенерацию печени и почек, атрофию слизистой носа, интенсивное желтое окрашивание обонятельных луковиц, буллезную эмфизему легких.

Обнаружение кадмия в минерализате возможно проводить атомно-абсорбционной спектрометрией и химическим методом.

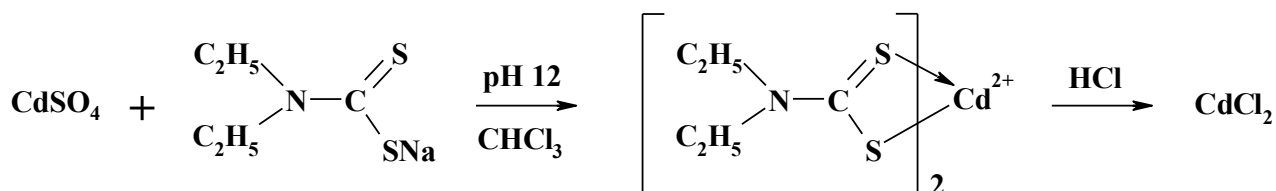
Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение кадмия основано на выявлении в спектре характерной для кадмия линии резонансного перехода при длине волны 228,8 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения кадмия составляет 0,03 мкг в 1 мл исследуемого раствора.

Химический метод. После разрушения объекта концентрированными серной и азотной кислотами кадмий находится в минерализате в виде сульфата

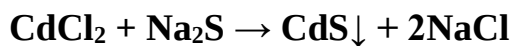
- CdSO_4 . Обнаружение кадмия дробным методом основано на экстракции его из минерализата в виде диэтилдитиокарбамата при $\text{pH}=12$ с последующей реэкстракцией в водную фазу с помощью хлороводородной кислоты и проведении характерных реакций на ион кадмия.

Выделение ионов кадмия из минерализата. В колбу вносят 10 мл минерализата, прибавляют 2 мл 10% водного раствора глицерина, 4 мл 10% раствора калия-натрия тартрата. Смесь нейтрализуют в присутствии нильского голубого 10% раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски. Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 2-3 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 10 мл хлороформа. Смесь встряхивают 30 с. Слой хлороформа отделяют, промывают водой очищенной, добавляют 3 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты и повторно встряхивают 30 с.



Полученный реэкстракт (водная фаза) отделяют и исследуют характерными для кадмия реакциями.

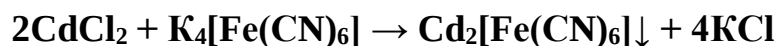
Реакция с сульфидом натрия. К 1 мл реэкстракта добавляют по каплям 10% раствор гидроксида натрия до $\text{pH}=5$ (по универсальному индикатору) и 3-4 капли свежеприготовленного сульфида натрия - образуется осадок сульфида кадмия желтого цвета.



сульфид кадмия

Оценка. Предел обнаружения - 50 мкг кадмия в исследуемой пробе. Имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Реакция с гексацианоферратом (II) калия. К 1 мл реэкстракта добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до pH 5 (по универсальному индикатору) и 2-3 капли 5% раствора гексацианоферрата(II) калия - образуется осадок или муть белого цвета.



Оценка. Реакция позволяет обнаружить в 100 г объекта 4 мг кадмия. Реакция имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Реакция с бруцином и бромидом калия (подтверждающая).

2-3 капли реэкстракта выпаривают на предметном стекле досуха. На сухой остаток наносят каплю насыщенного раствора бруцина в 1 М растворе серной кислоты и каплю 5% раствора бромида калия. В присутствии кадмия образуются бесцветные призматические кристаллы в виде сфероидов (рис. 16).

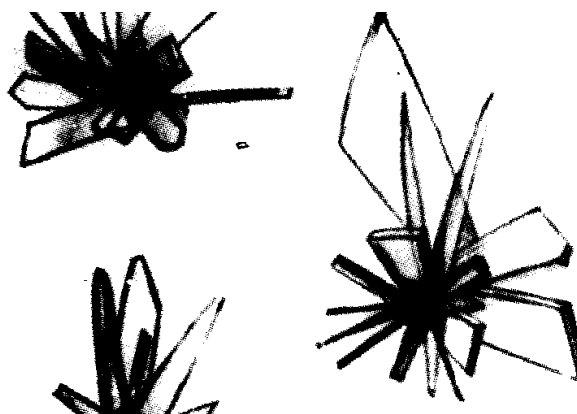
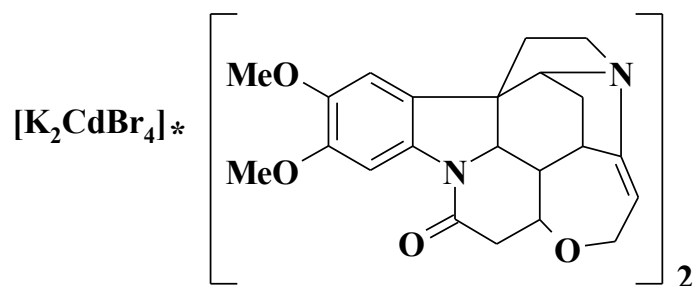


Рисунок 16. Кристаллы кадмия с бруцином и бромидом калия

При добавлении к осадку йодида калия цвет кристаллов не меняется (в отличие от висмута, кристаллы которого при проведении этой реакции изменяют цвет на красный).

Образующийся комплекс можно представить следующей формулой:



Оценка. Реакция чувствительна, с ее помощью можно обнаружить 0,12 мкг кадмия в исследуемой пробе.

Реакция с пиридином и бромидом калия (подтверждающая). 2-3 капли резкстракта выпаривают на предметном стекле. На остаток наносят каплю 5% раствора бромида калия и каплю пиридина - образуются бесцветные кристаллы в виде сфероидов (рис.17).

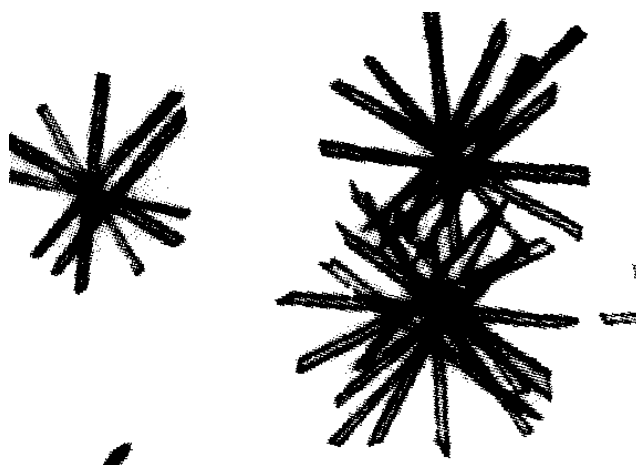
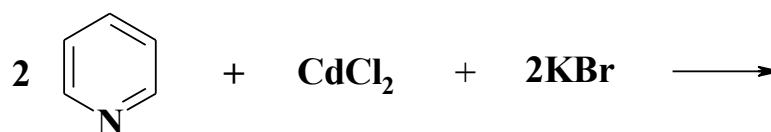
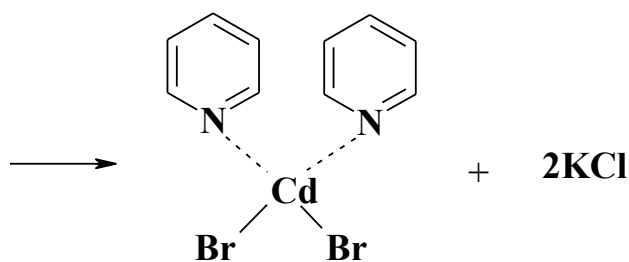


Рисунок 17. Кристаллы кадмия с пиридином и бромидом калия.

Реакция хлорида кадмия с пиридином и бромидом калия идет по схеме.





Оценка. Предел обнаружения по данной реакции - 0,05 мкг кадмия в исследуемой пробе.

Количественное определение. Для определения кадмия предложены атомно-абсорбционная спектрометрия и метод комплексонометрического титрования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводят по величине светопоглощения при длине волны 228,8 нм. Для расчета содержания кадмия в объекте используют градуировочный график или метод добавок.

Комплексонометрическое титрование. Метод основан на выделении кадмия из минерализата в виде диэтилдитиокарбамата с последующей реэкстракцией в водную фазу с помощью 10 мл 1 М раствора хлороводородной кислоты по методике, описанной в разделе «обнаружение кадмия». К полученному реэкстракту добавляют 150-200 мл воды очищенной, 1 мл 20% раствора лимонной кислоты, создают pH=8 и титруют 0,01 М раствором комплексона III в присутствии эриохрома черного ET-00 до перехода красно-фиолетовой окраски в голубую. Этим методом кадмий определяется при содержании его в 100 г объекта в количестве 1-100 мг и более.