

ЗАНЯТИЕ СЕМИНАРСКОГО ТИПА № 5

«Обнаружение ионов сурьмы, висмута, таллия.»

Свойства и токсикологическое значение.

Висмут – серебристо-серый металл с розовым оттенком, имеет грубо-зернистое строение. Применяется для получения сплавов с низкой температурой плавления, в ядерных реакторах в качестве теплоносителя, в различных приборах.

Соединения висмута используются в радиоэлектронике благодаря их пьезоэлектрическим и электрооптическим свойствам, как материалы термоэлектрических генераторов, как твердые электролиты, катализаторы, компоненты косметических средств, в ветеринарии и т.п.

В медицинской практике применяется «Висмута нитрат основной». Это белый аморфный или мелкокристаллический порошок, практически нерастворим в воде и спирте, легко растворим в хлороводородной кислоте. Оказывает вяжущее и противовоспалительное действие. Внутрь его применяют при язве желудка, двенадцатиперстной кишки, гастритах.

Висмута нитрат основной применяют в комбинированных препаратах «Викалин», «Викаир», «Алцид» в сочетании с холиноблокаторами, спазмолитиками. Препарат «Висмута салицилат основной» оказывает антацидное и противодиарейное действие. Известны препараты висмута «Де-Нол», содержащий висмута трикалия дицитрат, и «Пилорид», содержащий ранитидин и висмута цитрат.

Висмут – это естественно содержащийся в организме в следовых количествах элемент. После всасывания соединения висмута способны длительно задерживаться в организме. Они кумулируются в печени, почках, селезенке, легких, ткани мозга, что позволяет обнаружить висмут через длительный срок после попадания в организм. Более ядовиты легкорастворимые соединения висмута. Труднорастворимые соли под действием хлороводородной и молочной кислот переходят в легкорастворимые комплексы, которые всасываются в кишечнике.

Соединения висмута относятся к почечным ядам. Они оказывают прямое токсическое действие на ткань почек, вызывают расстройство почечного кровотока на фоне нарушения общего кровообращения.

Профессиональные отравления или кожные заболевания при работе с висмутом и его соединениями неизвестны. Длительное применение (в течение примерно 2 лет) препаратов висмута с лечебной целью приводит к окрашиванию кожных покровов в серый цвет. Симптомы хронического воздействия проявляются как слабость, понижение аппетита, лихорадка, боли, напоминающие ревматические, дурно пахнущее дыхание, почечные расстройства, черная полоса на деснах, изменения костей.

Выводятся соединения висмута через почки, ЖКТ, потовые железы, что приводит к кожному зуду и дерматитам.

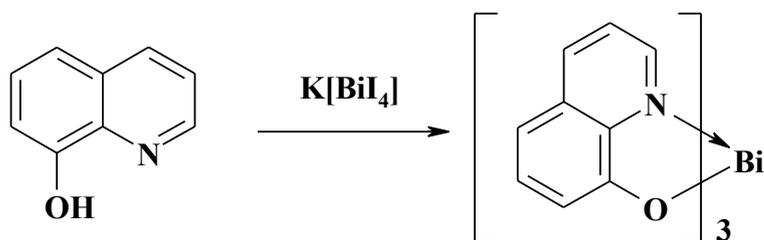
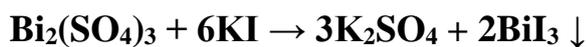
Для обнаружения висмута в минерализате рекомендованы атомно-абсорбционная спектрометрия и химический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение висмута проводится по характерной для него линии резонансного перехода при длине волны 223,1 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения составляет 0,8 мкг висмута в 1 мл исследуемой пробы.

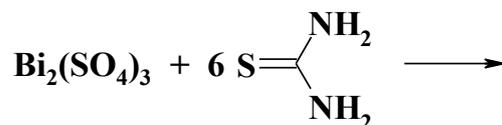
Химические методы основаны на использовании различных реакций комплексообразования.

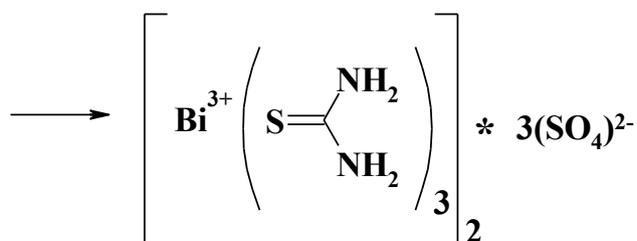
Реакция с оксином (8-оксихинолином). К 10 мл минерализата прибавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты, 0,5 г сегнетовой соли, 1 мл 10% раствора йодида калия. Появляется интенсивное желтое окрашивание. После этого по стенкам пробирки осторожно наслаивают 1-2 мл 2% раствора оксина в 2 М растворе хлороводородной кислоты. При наличии иона висмута на границе соприкосновения растворов наблюдают образование оранжево-желтого осадка. Если количество висмута в 100 г объекта менее 2 мг и осадок не образуется, к смеси добавляют 2-3 мл смеси ацетона и амилацетата (1:1). При встряхивании слой органического растворителя окрашивается в розово-оранжевый цвет.



Оценка. Предел обнаружения по этой реакции - 0,005 мкг висмута в исследуемом объеме минерализата. Реакции придается судебно-химическое значение при отрицательном результате.

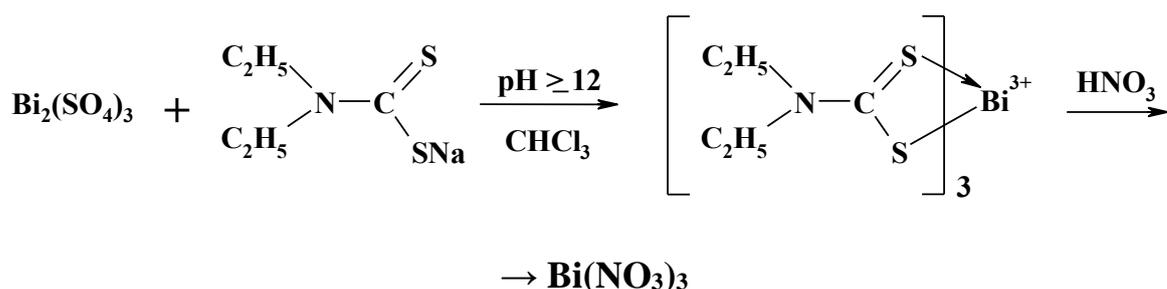
Реакция с тиомочевинной. К 5 мл минерализата прибавляют 3-5 мл насыщенного водного раствора тиомочевины. При наличии ионов висмута наблюдают появление лимонно-желтого окрашивания.





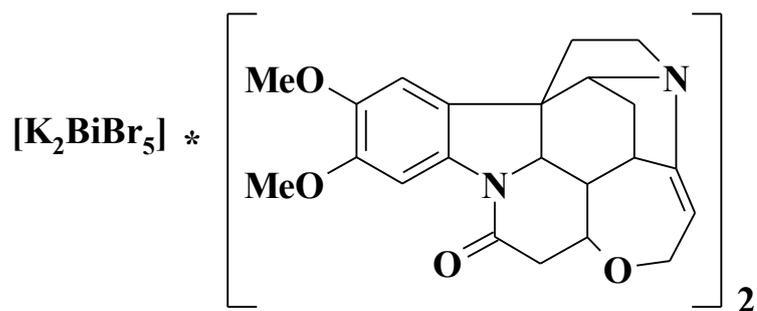
Оценка. Реакция неспецифична, предел обнаружения - 0,005 мкг висмута в 1 мл исследуемого раствора. Реакции придается судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Выделение ионов висмута из минерализата. В делительную воронку помещают 10 мл минерализата, добавляют 0,1 г комплексона III, 3 М раствор гидроксида натрия или калия до pH > 12 (по универсальному индикатору), 2-3 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 мл хлороформа. Смесь энергично встряхивают. Слой хлороформа отделяют и проводят реэкстракцию висмута в водную фазу путем встряхивания в течение 60 с с 2-3 мл 4 М раствора азотной кислоты. Водную фазу отделяют, промывают 0,5-1 мл хлороформа и используют для исследования.



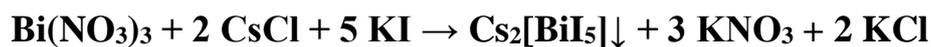
Подтверждающие реакции на висмут с реэкстрактом

Реакция с бруцином и бромидом калия. 1/3 реэкстракта выпаривают на предметном стекле досуха, добавляют каплю 2 М азотной кислоты, каплю насыщенного раствора бруцина в 10% растворе серной кислоты и каплю 5% раствора бромида калия. Сразу или через несколько минут образуются желто-зеленые кристаллы, собранные в сфероиды. При добавлении йодида калия цвет кристаллов изменяется на красный (в отличие от кадмия, который также образует характерные кристаллы с бруцином и бромидом калия, но не меняет цвета при добавлении йодида калия).



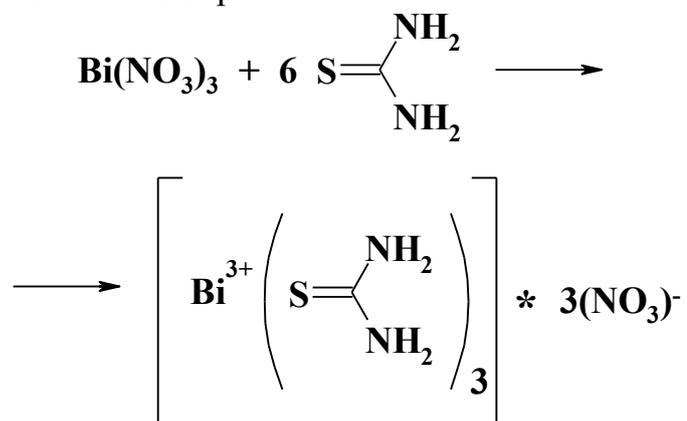
Оценка. Реакция неспецифична, предел обнаружения - 0,4 мкг висмута в 1 мл исследуемого раствора.

Реакция с хлоридом цезия и йодидом калия. 1/3 реактраскта упаривают на предметном стекле досуха. На сухой остаток наносят 1-2 капли 3 М раствора хлороводородной кислоты и вводят с одной стороны капли кристаллик хлорида цезия, а с другой - кристаллик йодида калия. Сразу или через несколько минут образуются оранжево-красные кристаллы в виде шестиугольников и правильных шестилучевых звезд.



Оценка. Реакция неспецифична, предел обнаружения - 0,1 мкг висмута в 1 мл исследуемого раствора.

Реакция с тиомочевинной. Смешивают 1/3 реактраскта с равным объемом насыщенного раствора тиомочевинной. В присутствии висмута появляется лимонно-желтое окрашивание.



Оценка. Реакция не специфична, предел обнаружения - 0,005 мкг висмута в 1 мл исследуемого раствора.

Количественное определение. Для количественного определения висмута используют атомно-абсорбционную спектрометрию, а также фотоколориметрический и комплексонометрический методы.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводят по величине светопоглощения при длине волны линии резонансного перехода

223,1 нм. Для расчета концентрации висмута используют градуировочный график или метод добавок.

Комплексонометрический метод. Из минерализата висмут выделяют в виде диэтилдитиокарбамата экстракцией хлороформом с последующей реэкстракцией в водную фазу встряхиванием с 5 мл 4 М раствора азотной кислоты по методике, описанной в разделе «обнаружение висмута». В полученном реэкстракте устанавливают рН=3-4 по универсальному индикатору и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода синей окраски в желтую (индикатор - пирокатехиновый фиолетовый). Метод позволяет достоверно определять висмут при его содержании в 100 г объекта в количестве 1-100 мг и более.

Фотозлектроколориметрический метод. Висмут из минерализата выделяют в виде диэтилдитиокарбамата в слой хлороформа, проводят реэкстракцию с помощью азотной кислоты в водную фазу. К реэкстракту добавляют избыток тиомочевины. Получают желтую окраску раствора. Оптическую плотность измеряют при 470 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет содержания висмута проводят по калибровочному графику. Висмут этим методом определяется в пределах 0,1-1 мг в 100 г объекта.

1.2.1. Сурьма

Свойства и токсикологическое значение. Сурьма - серебристо-белый металл с синеватым оттенком, грубозернистого строения. Сурьма растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием солей $Sb_2(SO_4)_3$, в присутствии концентрированной азотной кислоты окисляется до сурьмяной кислоты $H[Sb(OH)_6]$. Соли сурьмяной кислоты легко гидролизуются. Сурьма находит применение при получении сплавов для типографских шрифтов, подшипников, дроби, пуль, при цинковании кровельного железа, посуды, при изготовлении пластин цинковых аккумуляторов. В промышленности используются оксиды и соли сурьмы. Их применяют при изготовлении огнеупорных красок, эмалей, в качестве протравы в текстильной промышленности, для изготовления оптического стекла, керамики, резины, в пиротехнике, при вулканизации и окраске каучука, при изготовлении огнестойких текстильных изделий.

В организм соединения сурьмы могут поступать через дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт.

При вдыхании паров или аэрозолей соединений сурьмы наблюдается раздражение слизистых оболочек глаз, помутнение роговицы, появляются общая слабость, насморк, стеснение в груди, тошнота, затрудненное дыхание, переходящее в удушье. Температура тела повышается, отмечаются заболевания верхних дыхательных путей, бронхиты, острые желудочно-кишечные расстройства. Развиваются признаки, свойственные

«металлической лихорадке», в крови - гемолитическая анемия и эозинофилия. Поражаются центральная, периферическая нервная система и сердечная мышца.

При попадании в желудок (*острое отравление*) ощущается металлический вкус во рту, тошнота, рвота, боли в животе, понос с кровью. В тяжелых случаях наступает анурия, судороги, коллапс и смерть.

Хронические отравления. Основное действие соединений сурьмы - угнетение обмена веществ, поражение нервной системы и сердечной мышцы. Под влиянием соединений сурьмы нарушается ионный обмен, развивается дефицит внутриклеточного калия. За счет связывания сульфгидрильных групп белков и низкомолекулярных соединений нарушается обмен белков и углеводов. На кожных покровах наблюдается зуд, покраснение, пузырьковая сыпь, гнойнички. Поражается кожа головы, подбородка, век, внутренняя стенка ноздрей, наблюдается кайма на губах, сухость кожи, трещины на пальцах и около ноздрей. При хронических отравлениях сурьма из организма выводится очень медленно.

Соединения $Sb(III)$ токсичнее соединений $Sb(V)$ и обладают сильным раздражающим действием. Токсичность галогенидов сурьмы объясняется также действием продуктов гидролиза HCl и HF . Смертельная доза соединений $Sb(III)$ составляет 0,12-1,0 г. Соединения $Sb(III)$ обладают высоким сродством к белковой части гемоглобина и концентрируются в эритроцитах, а соединения $Sb(V)$ задерживаются в плазме крови. Сурьма накапливается в легких, печени, почках. Металлическая сурьма и соединения $Sb(III)$ выделяются через кишечник, $Sb(V)$ - преимущественно почками.

При вскрытии наблюдается гиперемия легких, кровоизлияния в легких и в ЖКТ.

Для обнаружения сурьмы в минерализате предложена атомно-абсорбционная спектрометрия и химический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение сурьмы проводится по характерной для сурьмы линии резонансного перехода при длине волны 217,6 нм.

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

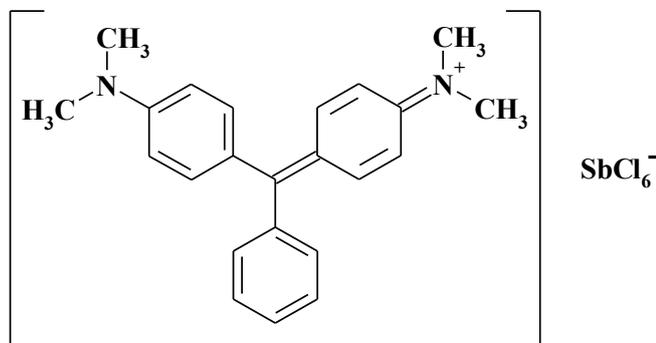
Химический метод основан на использовании реакций с малахитовым (бриллиантовым) зеленым и образования сульфида сурьмы при взаимодействии с тиосульфатом натрия.

Реакция с малахитовым (бриллиантовым) зеленым (предварительная). 5 мл минерализата помещают в делительную воронку, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, 3 мл 5 М раствора хлороводородной кислоты. Затем прибавляют 3 капли 5% раствора нитрита натрия (для окисления сурьмы в пятивалентную), 7 капель 0,5% раствора малахитового зеленого, 2 г безводного сульфата натрия (с целью высаливания образующегося комплекса) и 5 мл толуола. Смесь энергично встряхивают в течение 15 с. При наличии сурьмы в минерализате слой толуола окрашивается в синий или голубой цвет, водный слой сохраняет оранжевую окраску. Слой толуола отделяют от водной фазы и встряхивают ~5 с с 3 мл 25% серной кислоты - окраска должна сохраниться.



сурьянохлоро-водородная кислота

Оценка. Предел обнаружения по этой реакции - 0,05 мкг сурьмы в 1 мл исследуемого раствора, граница обнаружения 0,1 мг в 100 г объекта.

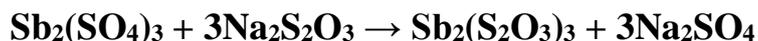


ионный ассоциат голубого цвета

Комплекс голубого цвета с малахитовым зеленым образуют ионы таллия, золота и железа. При взбалтывании окрашенного слоя толуола с 25% раствором серной кислоты комплекс HFeCl_4 с малахитовым зеленым разрушается и окраска исчезает. Золото редко встречается в практике химико-токсикологического анализа как причина отравления или токсического действия на организм. Цвет комплекса с ионами таллия сохраняется.

Реакция с тиосульфатом натрия (подтверждающая). 5 мл минерализата помещают в пробирку, добавляют 5 капель насыщенного

раствора тиосульфата натрия и кипятят 1-2 мин. В присутствии сурьмы сразу или через несколько минут образуется осадок сульфида сурьмы оранжевого цвета.



сульфид сурьмы

Таллий эту реакцию не дает, золото образует сульфид черного цвета.

Оценка. Предел обнаружения - 0,01 мг сурьмы в исследуемом объеме минерализата.

Количественное определение. Для определения сурьмы предложена атомно-абсорбционная спектрометрия и экстракционно-фотометрический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводят по величине светопоглощения при длине волны 217,6 нм. Для расчета концентрации используют градуировочный график или метод добавок.

Экстракционно-фотометрическое определение основано на получении ионного ассоциата сурьянохлороводородной кислоты с малахитовым зеленым, экстрагируемого толуолом. Реакцию проводят по методике, описанной в разделе «обнаружение сурьмы». Слой толуола, окрашенный в голубой (синий) цвет, отделяют и оптическую плотность определяют при длине волны 610 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Расчет концентрации ведут по калибровочному графику. Сурьма этим методом достоверно определяется при содержании в 100 г объекта в количестве 0,1-10 мг и более.

1.2.2. Таллий

Свойства и токсикологическое значение.

Таллий - белый металл с голубоватым оттенком. Он быстро окисляется на воздухе. Таллий применяется для производства подшипниковых кислотоустойчивых сплавов, в производстве специальных термометров, в различных приборах.

В настоящее время применяются неорганические и органические соединения таллия, они находят применение для изготовления линз и деталей

приборов ИК-техники, ювелирных украшений, наполнения газозарядных ламп зеленого цвета, в производстве средств для удаления волос, в качестве дератизаторов и для других целей.

Соединения таллия могут попасть в организм через ЖКТ, ингаляционным путем в виде аэрозоля и через кожные покровы (в течение часа соли таллия могут всасываться на 100%). В организме таллий конкурирует с ионами калия в биохимических процессах за механизмы переноса ионов через биологические мембраны. Таллий замещает калий и выступает конкурентом в других жизненно важных процессах. Он вступает во взаимодействие с жирными кислотами сальных желез кожи, образует жирорастворимые соединения и таким образом проникает через кожный барьер.

Острое отравление. Скрытый период продолжается до 12-14 ч. Наиболее выраженная картина на 2-3-й неделе от момента отравления. Наблюдается тошнота, общая слабость, бессонница, усиленное слюноотделение. Затем развивается тахикардия, перебои в сердце в виде парестезии, онемение рук, губ. Токсическое действие усугубляется обезвоживанием и приводит к судорогам, галлюцинациям, болям в суставах, воспалению почек, интоксикационным психозам. Смерть наступает в результате нарушения сердечной деятельности и функции почек. Смертельная доза составляет при поступлении через ЖКТ 0,1-2 г. Водорастворимые соли таллия (ацетат, хлорид) более токсичны, чем малорастворимые (йодид).

Хроническое отравление протекает незаметно, начинается облысение, дерматиты, лишаеподобные сыпи. Возникает слабость мышц, их атрофия, изменяется окраска волос, они чернеют, выпадают. Действие таллия на волосы объясняется нарушением образования кератина в волосяных луковицах. Ногти деформируются, характерна голубоватая линия на деснах около зубных лунок. Обнаруживается неврит, атрофия зрительного нерва (снижение остроты зрения, нарушение цветоощущения), снижение памяти и интеллекта.

Таллий накапливается в организме в межклеточной жидкости, вступает в соединение с аминокислотами, откладывается в костях в виде фосфатов. Таллий быстро исчезает из крови после всасывания, распределяется по органам, концентрируясь, в основном, в почках и слюнных железах, костях, кишечнике, селезенке. Накапливается таллий в костях и волосах.

При вскрытии погибших от отравления соединениями таллия наблюдают кровоизлияния и некроз слизистой оболочки пищеварительного канала, дистрофические и некротические изменения в почках, перерождение печени и миокарда.

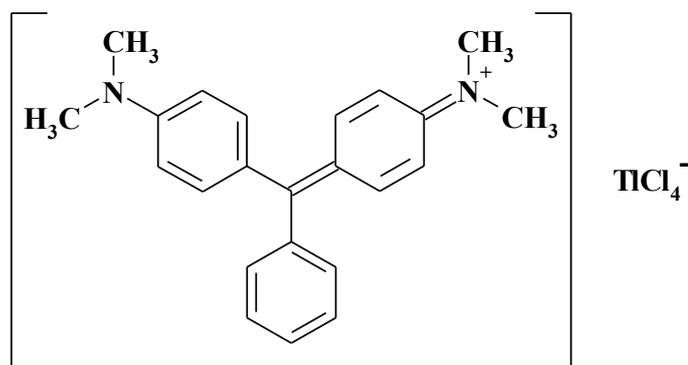
При химико-токсикологических исследованиях для обнаружения таллия в минерализате предложены атомно-абсорбционная спектрометрия и химический метод.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Обнаружение таллия основано на выявлении в спектре характерной для таллия линии резонансного перехода при длине волны 276,8 нм.

Оценка метода. Предел обнаружения таллия составляет 0,8 мкг в 1 мл исследуемой пробы.

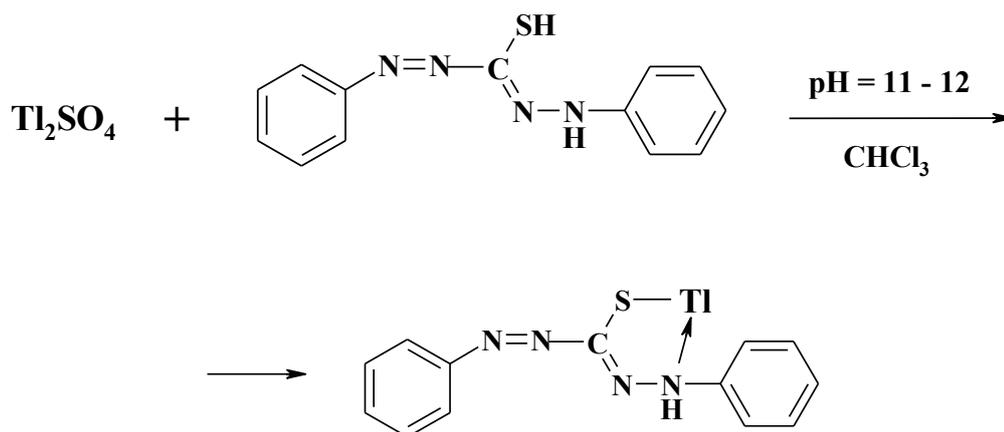
Химический метод основан на взаимодействии сульфатов таллия(I) и таллия(II) с бриллиантовым зеленым и дитизоном.

Реакция с бриллиантовым (малахитовым) зеленым. 5 мл минерализата помещают в делительную воронку, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, 3 мл 5 М хлороводородной кислоты, 2 капли 5% раствора нитрита натрия с целью окисления таллия до трехвалентного. Через 5 мин добавляют 1 мл насыщенного раствора тиомочевины, 7 капель 0,5% раствора бриллиантового зеленого, 2 г безводного сульфата натрия и 5 мл толуола. Смесь энергично взбалтывают. Слой толуола окрашивается в голубой или синий цвет при сохраняющейся оранжевой окраске водной фазы. Слой толуола отделяют от водной фазы и взбалтывают с 3 мл 25% раствора серной кислоты. Окраска слоя толуола в синий или голубой цвет должна сохраниться.



Оценка. Предел обнаружения - 0,03 мкг таллия в 1 мл минерализата. Реакция неспецифична, так как сурьма также дает положительную реакцию.

Реакция с дитизоном (для отличия от сурьмы, подтверждающая). В делительную воронку вносят 5 мл минерализата, 2 мл 20% раствора лимонной кислоты, 2 мл насыщенного раствора тиомочевины, 2 мл 10% раствора гидроксиламина и 2 мл 5% раствора цианида натрия (*осторожно, яд!*). С помощью 3 М раствора аммиака в смеси доводят рН до 11-12 (по универсальному индикатору). Содержимое воронки взбалтывают, прибавляют еще 1 мл 3 М раствора аммиака и 3 мл 0,01% раствора дитизона в хлороформе. В присутствии ионов таллия слой хлороформа окрашивается в красный цвет.



Оценка. Предел обнаружения - 0,1 мкг таллия в 1 мл исследуемого раствора. Сурьма этой реакции не дает.

Количественное определение. Содержание в минерализате таллия проводят с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и экстракционно-фотометрическим методом.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Определение проводят по величине светопоглощения при длине волны 276,8 нм. Для расчета концентрации таллия в объекте используют градуировочный график или метод добавок.

Экстракционно-фотометрический метод основан на получении ионного ассоциата таллийхлороводородной кислоты с бриллиантовым зеленым, экстрагируемого толуолом по методике, описанной в разделе «обнаружение таллия». Слой толуола, окрашенный в голубой или синий цвет, отделяют от водной фазы и оптическую плотность измеряют при 640 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. По этой методике возможно определение таллия при его содержании в 100 г объекта в количестве 0,1-10 мг и более.