

Тема 2. ГРУПА РЕЧОВИН, ЯКІ ІЗОЛЮЮТЬСЯ З БІОЛОГІЧНОГО МАТЕРІАЛУ МЕТОДОМ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

1. Основні положення дробного методу аналізу. Прийоми «маскування» заважаючих іонів.
2. Реактиви, які найчастіше використовуються в дробному методі аналізу.
3. Схема аналізу мінералізату на «металічні» отрути за О. М. Криловою. Виявлення ртуті у деструктаті.
4. Кількісне визначення «металічних» отрут.
5. Атомно-абсорбційна спектроскопія при дослідженні «металічних» отрут.

1. У хіміко-токсикологічному аналізі для виявлення іонів металів у мінералізатах застосовуються систематичний хід аналізу та дробний метод. Систематичний хід аналізу (кислотний або сірководневий) заснований на послідовному розподілі катіонів на аналітичні групи, підгрупи і виділенні окремих іонів з підгруп. Систематичний метод тривалий, небезпечний, пов'язаний з великими втратами отрут, тому його практично витіснив з практики хіміко-токсикологічного аналізу дробний метод.

Дробний метод ґрунтується на використанні реакцій, за допомогою яких у будь-якій послідовності можна виявити іони металів в окремих не-великих порціях досліджуваного розчину. Дробний метод швидкий, чутливий, дозволяє визначити «металічні» отрути без попереднього відокремлення їх одна від одної. Засновником дробного методу аналізу є М. А. Тананаєв, велика заслуга у розробці методик дробного методу і впровадженні їх у практику хіміко-токсикологічного аналізу належить О. М. Кришній. В основі дробного методу лежать такі прийоми: —заміна осадження рідкофазними реакціями комплексоутворення з подальшими екстракцією і реекстракцією; використання найбільш чутливих і специфічних реакцій (наприклад, на марганець – окислення до перманганат-іонів, на хром – утворення надхромових кислот тощо); —при недостатній специфічності реакцій спочатку проводять попередню пробу, потім підтверджуючі дослідження; —«маскування» іонів, які заважають аналізу, при цьому усувають заважаючий вплив іонів як природних, так і введених до організму.

Способи «маскування» заважаючих іонів

1. Комплексоутворення. В такий спосіб заважаючі іони зв'язують у безбарвні стійкі комплекси. Для маскування використовують ціаніди, фториди, фосфати, тіосульфати, тіосечовину, трилон Б, аскорбінову кислоту, гідроксиламін. Наприклад, реакції на Co^{2+} з роданідом заважають Fe^{3+} , тому додають розчини фторидів або фосфатів, які зв'язують Fe^{3+} у безбарвні комплекси $[\text{FeF}_6]^{3-}$ або $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

2. Оперування малими об'ємами або великими розведеннями мінералізату для усунення впливу ендогенних іонів металів; з цією метою мінералізат відразу розводять до 180 мл і використовують невеликі порції для виявлення окремих іонів: для Mn^{2+} — 1; Cu^{2+} — 3; V^{3+} — 10 мл і т. д.

3. Варіювання рН середовища. Таким шляхом комплекси з дитизоном свинцю утворюються тільки в лужному середовищі, у кислому середовищі 52 комплекси з дитизоном утворюють ртуть і срібло, при сильному підкисленні срібла дитизонат руйнується, а ртуть дитизонат – ні.

4. Застосування реакцій окислення–відновлення. Так, перманганат-іон переводять в іон марганцю (II) при виявленні хрому за реакцією з дифенілкарбазидом.

5. Використання ряду активності диетилдитіокарбамінатів (ДДТК) – свинець із ДДТК витісняється міддю, мідь – ртуттю.

2.2. Реактиви, які найчастіше використовуються в дробному методі аналізу Дитизон. Дана сполука може існувати у двох таутомірних формах: $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{NH}_2$ та $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{SH}$ рН > 7 рН

У кислому середовищі утворюються однозаміщені дитизонати, у сильно лужному – відбувається заміщення і другого атому водню. Дитизонати забарвлені (забарвлення часто залежить від рН середовища), що й використовується в якісному і кількісному аналізі —металічних отрут. Комплекси з дитизоном розчиняються в органічних розчинниках і руйнуються під дією кислот, на цій здатності ґрунтується виділення окремих катіонів із мінералізату. Диетилдитіокарбамінати. Найчастіше як реагент використовують натрію диетилдитіокарбамінат, при взаємодії з яким катіони важких металів утворюють внутрішньокомплексні сполуки: $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ та $\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SMe}$. Диетилдитіокарбамінати добре розчиняються в органічних розчинниках, багато з них безбарвні (цинку, кадмію диетилдитіокарбамінати), деякі забарвлені (міді, вісмуту диетилдитіокарбамінати); руйнуються від додавання мінеральних кислот. Указані реакції використовують як попередні проби, для виділення катіонів з мінералізату в кількісному аналізі «металічних» отрут.

Дифенілкарбазид. Даний реактив придатний для виявлення Cr^{3+} у мінералізаті. Попередньо Cr^{3+} окислюють амонію персульфатом у присутності каталізатора (іонів срібла) до дихромат-іонів, які, у свою чергу, окислюють дифенілкарбазид (I) до дифенілкарбазону (II). У цій реакції Cr^{2O_7} відновлюється до Cr^{2+} , який з енольною формою дифенілкарбазону (III) дає внутрішньокомплексну сіль (IV), яка має червоно-фіолетове забарвлення. Хімізм реакцій, що відбуваються, такий: $2\text{Cr}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 14\text{H}^+$ + Ag + $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{NH}_2$ та $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{SH}$. $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{NH}_2 + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{S} + \text{Cr}^{3+}$ та $\text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{SH} + \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{H}_5\text{C}_6\text{N}_2\text{S} + \text{Cr}^{3+} + \text{H}^+$.

8-Оксихінолін. Даний реактив беруть для виявлення вісмуту Bi^{3+} . Попередньо іони вісмуту переводять у ацидокомплекс $[\text{BiI}_4]^-$, який при взаємодії з оксином у кислому середовищі утворює іонний асоціат, при цьому спостерігають утворення помаранчево-червоного осаду: $5\text{Bi}^{3+} + 4\text{KI} + \text{BiI}_4^- + 4\text{K}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{N} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BiI}_4^-$ - Малахітовий або брильянтовий зелений. Дані реагенти використовують для виявлення сурми і талію. Попередньо сурму (знаходиться в мінералізаті у вигляді HSb_2) і талій (у вигляді Tl^{3+}) переводять в ацидокомплекси $[\text{SbCl}_6]^-$ і $[\text{TlCl}_4]^-$. Останні з барвником утворюють забарвлені в синій або блакитний колір іонні асоціати, які екстрагують толуолом або ксилолом: $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{X}^-$ де $[\text{X}]^-$: $[\text{SdCl}_6]^-$ - або $[\text{TlCl}_4]^-$ –

2.3. Схема аналізу мінералізату на «металічні» отрути за О. М. Криловою. Виявлення ртуті у деструктаті 1.

1. Відокремлення осадів PbSO_4 і BaSO_4 від основного об'єму мінералізату – фільтрат І. 2. Промивання осаду водою, підкисленою сульфатною кислотою, – для видалення

співосаджених іонів Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} та ін. Якщо осад має брудно-зелений колір, його промивають амонію персульфатом (для відмивання від Cr^{3+}). Для розділення барію і свинцю сульфатів осад обробляють гарячим розчином амонію ацетату, PbSO_4 розчиняється – фільтрат II: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COONH}_4 [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbSO}_4] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Дослідження осаду барію сульфату. Перекристалізація барію сульфату з концентрованої сульфатної кислоти. Реакція чутлива, при негативному результаті дослідження на барій можна закінчити. Реакція одержання осаду барію йодату: $\text{BaSO}_4 + 2\text{C BaS} + 2\text{CO}_2$ забарвлення полум'я пальника в зелений колір, $\text{BaS} + 2\text{HCl BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$ - $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ характерні безбарвні кристали. Реакція високочутлива, виявленню барію не заважають інші елементи.

Дослідження фільтрату II на Pb^{2+} . Реакція з хлороформним розчином дитизону в лужному середовищі ($\text{pH} = 7,5-8,0$); спостерігають червоне забарвлення хлороформного шару. Реакція попередня: при негативному результаті дослідження закінчують, при позитивному – проводять підтверджуючі реакції. Після реекстракції Pb^{2+} у водну фазу проводять реакції утворення осадів PbS ; PbSO_4 ; PbCrO_4 ; PbI_2 , спостерігаючи при цьому відповідно чорний, білий, помаранчево-жовтий і жовтий осад; дані реакції підтверджуючі.

3. Дослідження фільтрату I. Виявлення марганцю Mn^{2+} . Використовують дві специфічні реакції окислення Mn^{2+} за допомогою калію перйодату та амонію персульфату до перманганат-іонів, що мають фіолетове забарвлення. У реакції з калій перйодатом для маскування іонів, що заважають реакції (іони Fe^{3+}), використовують натрію дигідрофосфат: 56 Реакція високочутлива (виявляє ендогенний марганець), має самостійне значення при негативному результаті, при позитивному – виконують підтверджуючу реакцію: $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{IO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- - 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ Реакція проходить при наявності каталізатора – срібла нітрату, для маскування Fe^{3+} використовують дигідрофосфати. Виявлення Cr^{3+} . Реакція з дифенілкарбазидом (хімізм наведено вище) високочутлива, але не специфічна. Для маскування іонів, що заважають (залізо, сурма), додають фосфати; перманганат-іони відновлюють за допомогою натрію азиду. Реакція окислення Cr^{3+} до надхромових кислот, які мають синє забарвлення і більш стійкі в органічних розчинниках, ніж у воді: $\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{CrO}_6 + \text{H}_3\text{CrO}_8$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; $\text{Ag} + (\text{H}_2\text{O}_2)$; $\text{H} +$ Дана реакція специфічна для хрому. Виявлення Ag^+ . Утворення срібла дитизонату в сульфатнокислому середовищі, спостерігають золотисто-жовте забарвлення хлороформного шару. Для того, щоб відрізнити від ртуті дитизонату, забарвленого в помаранчево-жовтий колір, срібла дитизонат руйнують 0,5 н розчином хлоридної кислоти; ртуті дитизонат у цих умовах не змінюється. При позитивному результаті цієї реакції срібло осаджують з усього об'єму мінералізату у вигляді AgCl . Осад відфільтровують і проводять підтверджуючі дослідження. Для цього його обробляють розчином аміаку: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ Потім проводять реакцію з азотною кислотою, спостерігають утворення білого осаду: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 57 При взаємодії з калію йодидом випадає жовтий осад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{KCl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3$ Під час реакції з тіосечовиною і калію пікратом утворюються жовті призматичні кристали. Виявлення Cu^{2+} . Реакція з (ДДТК) 2Pb – специфічний реактив на Cu^{2+} (відповідно до правила рядів Тананаєва свинець витісняють із комплексу, окрім міді, тільки срібло і ртуть). Спостерігають жовто-коричнєве забарвлення хлороформного шару. При позитивному результаті реакції реекстракують мідь у

водний шар за допомогою HgCl_2 і проводять підтверджуючі дослідження. Реакція з піридин-родановим реактивом:

утворюється смарагдово-зелений осад, що розчиняється в хлороформі. Реакція з калію гексаціанофератом (II): $2\text{Cu}^{2+} + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{K}^+$ бурий Реакція з амонію тетрароданомеркуроатом: $\text{Cu}^{2+} + (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \rightarrow \text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + 2\text{NH}_4^+$ жовто-зелений кристалічний осад. Виявлення Bi^{3+} . Виконують дві попередні реакції з 8-оксихіноліном (хімізм наведено вище) і тіосечовиною. При взаємодії іонів вісмуту з тіосечовиною утворюються комплекси різного складу, що мають лимонно- жовте забарвлення:

При позитивному результаті цих реакцій Bi^{3+} виділяють з мінералізату у вигляді (ДДТК) $_3\text{Bi}$, реекстракують за допомогою азотної кислоти і з реекстрактом проводять підтверджуючі дослідження: реакцію з тіосечовиною; відновлення іонів вісмуту Bi^{3+} до металічного вісмуту за допомогою цинкового пилу; одержання кристалічних осадів з бруцином і калію бромідом, з цезію хлоридом і калію йодидом. Виявлення Zn^{2+} . Реакція з дитизоном, попередня (pH = 4,5–5,0); при позитивному результаті даної реакції цинк виділяють з мінералізату у вигляді диетилдитіокарбамінату і після реекстракції проводять підтверджуючі дослідження. Реакція утворення цинку сульфідом: $3\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$ білий

Реакція з калію гексаціанофератом (II): $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{K}^+$ білий

Реакція з амонію тетрароданомеркуроатом: $\text{Zn}^{2+} + (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] \rightarrow \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + 2\text{NH}_4^+$ безбарвні клиноподібні кристали Виявлення Sb^{3+} і Ti^{3+} . Попередня реакція з малахітовим або брильян- товим зеленим (хімізм наведено вище). При позитивному результаті проводять підтверджуючі дослідження: для сурми – одержання осаду сурми сульфідом Sb_2S_3 : $2\text{Sb}^{3+} + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}^+$ помаранчевий

для талію (після переведення Tl^{3+} у Tl^+) проводять реакцію з дитизоном. Виявлення Cd^{2+} . Виділяють кадмій з мінералізату у вигляді (ДДТК) $_2\text{Cd}$, що переходить у хлороформний шар, потім розкладають його хлоридною кислотою. У солянокислому реекстракті кадмій виявляють за реакцією з натрію сульфідом: $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS}$ жовтий Проводять реакції одержання кристалічних осадів з бруцином і калію бромідом, з піридином і калію бромідом. Виявлення миш'яку. Дослідження на миш'як починають з реакції Гутцайта або Зангер–Блека, яка ґрунтується на переведенні миш'яку у миш'яковистий водень і виявленні останнього реакцією з реактивним папером, обробленим ртуті бромідом: $\text{As}_2\text{S}_3 + 7\text{H}^+ + 3\text{Zn}^0 \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AsH}_3 + \text{HgBr}_2 \rightarrow \text{As}_2(\text{HgBr}) + \text{HBr}$ $\text{AsH}_3 + 2\text{HgBr}_2 \rightarrow \text{As}(\text{HgBr})_2 + 2\text{HBr}$ $\text{AsH}_3 + 3\text{HgBr}_2 \rightarrow \text{As}(\text{HgBr})_3 + 3\text{HBr}$ $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgBr}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{Hg}_3 + 6\text{HBr}$ У присутності миш'яку реактивний папір набуває жовтого або буро- коричневого забарвлення. Реакція високочутлива (0,1 мкг в аналізованій пробі мінералізату), але не специфічна (заважають PH_3 , SbH_3), тому необхідні підтверджуючі дослідження.

Одним із найбільш характерних хіміко-токсикологічних досліджень на миш'як є аналіз мінералізату за допомогою апарата Марша. Дослідження в ньому починають з постановки «сліпого» досліду з реактивами. У такий спосіб підтверджують відсутність миш'яку в сульфатній кислоті, цинку, склі. «Сліпий» дослід проводять у таких же умовах, що й дослід з мінералізатом. Якщо миш'як відсутній у реактивах і в приладі, їх можна використовувати для аналізу мінералізату.

Миш'яковистий водень визначають за такими ознаками: - часниковий запах; - синє забарвлення полум'я при підпалюванні AsH_3 ; - помутніння розчину AgNO_3 при пропусканні в нього AsH_3 ; - наліт на фарфоровій пластинці при внесенні її в полум'я, в якому горить AsH_3 . Основне випробування – це термічне руйнування AsH_3 у вузькій частині трубки Марша: $2\text{AsH}_3 \rightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2$ t 0 Наліт, який утворюється на місці нагрівання, випробовують додатково. Трубку відокремлюють від приладу, нагрівають наліт при доступі кисню повітря: $3\text{O}_2 + 4\text{As} \rightarrow 2\text{As}_2\text{O}_3$ Миш'яковистий ангідрид, що утворився, має характерні кристали у вигляді октаєдрів. Переваги методу: - багатократність перевірки мінералізату на миш'як; - наочність. Недолік: - довготривалість, небезпека вибуху при потраплянні кисню повітря в апарат Марша. Специфічність методу в тому, що виявленню миш'яку можуть заважати сурма, сірка, вуглець. Проте сурм'янистий ангідрид – аморфний осад, а вуглецю і сірки оксиди – леткі. Є й інші методи розпізнавання миш'яку і сурми, засновані на використанні мікрокристалоскопічних реакцій. 4. Виявлення ртуті в деструктаті. Реакція з дитизоном після попереднього екстракційного очищення деструктату неспецифічна. Реакція із суспензією одновалентної йодистої міді: $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu}_2\text{I}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ Утворюється міді (I) тетраїодмеруроат, що має вигляд рожевого або помаранчево-червоного осаду; дана реакція чутлива і специфічна.

2.4. Кількісне визначення «металічних» отрут При виявленні «металічних» отрут у мінералізаті для більшості з них потрібне проведення кількісного визначення, що зумовлено природним вмістом багатьох елементів (марганець, мідь, цинк, хром) в організмі або накопиченням їх у процесі життєдіяльності (миш'як, ртуть, свинець). Вдаються до таких методів кількісного визначення: - гравіметричний (для барію – у вигляді осаду BaSO_4); - титриметричні: комплексометричний (барій, свинець, цинк, мідь, вісмут, кадмій), йодометричний (свинець), аргентометричний (миш'як), роданометричний (срібло); - фотоколориметричний (марганець – за реакцією з калію періодатом; ртуть, свинець, срібло, талій, цинк – за реакцією з дитизоном; талій, сурма – за реакцією з малахітовим або брильянтовим зеленим; хром – за реакцією з дифенілкарбазидом; мідь – за реакцією із свинцю диетилдитіокарбаміна- том; вісмут – за реакцією з тіосечовиною); - візуальний колориметричний (ртуть – за реакцією із суспензією йодистої міді; миш'як – проба Зангер–Блека); - атомно-абсорбційний метод можна використовувати і для якісного, і для кількісного аналізу всіх металів.

2.5. Атомно-абсорбційна спектроскопія при дослідженні «металічних» отрут Атомно-абсорбційна спектроскопія – метод кількісного елементного аналізу за атомними спектрами поглинання (абсорбції). Через шар атомних парів проби, одержуваних за допомогою атомізатора, пропускають випромінювання в діапазоні 190–850 нм. Внаслідок поглинання квантів світла атоми переходять у збуджені енергетичні стани. Цим переходам в атомних спектрах відповідають так звані резонансні лінії, характерні для даного елемента. За законом Бугера–Ламберта–Бера, мірою концентрації елемента служить оптична густина $D = \lg (J_0/J)$, де J_0 і J – інтенсивність випромінювання від джерела відповідно до і після проходження крізь поглинаючий шар. Рис. 3. Принципова схема атомно-абсорбційного спектрометра: 1 – джерело випромінювання; 2 – полум'я; 3 – монохроматор; 4 – фотопідсилювач; 5 – реєструючий пристрій. Переведення аналізованого об'єкта здійснюється в аналізаторі – в полум'ї або трубчастій печі. Часто використовують полум'я сумішей ацетилену з

повітрям (t 2000 С) та ацетилену з азоту закисом (t 2700 °С). Джерелом випромінювання слугує лампа з порожнистим катодом, заповнена неонам. Атомно-абсорбційну спектроскопію застосовують для визначення майже 70 елементів, переважно металів. Межі виявлення більшості елементів у розчинах: 1–100 мкг/л (при атомізації у полум'ї), 0,1 – 100 мкг/л (при атомізації в графітовій печі). Точність вимірювань – від 0,2 до 1,0 %. У автоматичному режимі променевий спектрометр дозволяє аналізувати близько 500 проб на годину, а спектрометр з графітовою піччю – до 30 проб.