

Днепропетровская государственная медицинская академия
Кафедра общей и клинической фармации



Токсикологическая химия



Характеристика ядов, изолируемых минерализацией



Преподаватель к.б.н.
Слесарчук Владлена Юрьевна

ДРОБНЫЙ МЕТОД И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД

АНАЛИЗА «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЯДОВ»

Систематический ход анализа основан на последовательном выделении из растворов отдельных групп ионов, на подразделении этих групп на подгруппы и на выделении отдельных ионов из подгрупп. Выделенные из растворов ионы определяют при помощи соответствующих реакций (*недостатки: берут относительно большие навески исследуемого объекта; длительность разделения ионов; большое число отдельных операций (осаждение, растворение, фильтрование и др.) может быть причиной частичной потери исследуемых ионов.* Также часть ионов может быть потеряна в результате процессов соосаждения.

Дробный метод (основоположник – Н.А.Тананаев) основан на применении реакций, с помощью которых в любой последовательности можно обнаружить искомые ионы в отдельных небольших порциях исследуемого раствора. Применяют специфические реактивы, позволяющие обнаружить искомый ион в присутствии посторонних ионов, влияние которых устраняется специальным приемом - маскировкой.

Обнаружение искомых ионов дробным методом производится в два этапа. Вначале устраняют влияние мешающих ионов с помощью соответствующих реактивов или их смесей, а затем прибавляют реактив, дающий окраску или осадок с искомым ионом.

МАСКИРОВКА ИОНОВ В ДРОБНОМ АНАЛИЗЕ

- **Маскировкой** называется процесс устранения влияния мешающих ионов, находящихся в сложной смеси.
- При маскировке мешающие ионы переводят в соединения или в другие ионы, которые теряют способность реагировать с реактивами на искомые ионы.
- Существует несколько способов маскировки: мешающие ионы переводят в устойчивые комплексы, изменяют валентность этих ионов при помощи окислителей или восстановителей, изменяют рН среды и т. д.

МАСКИРОВКА ИОНОВ В ДРОБНОМ АНАЛИЗЕ

- Основным способом маскировки является комплексообразование. Пользуясь этим способом, для маскировки подбирают такой реактив, который с мешающими ионами образует бесцветные прочные комплексные ионы, не способные реагировать с реактивами на искомые.

- Например,

Для обнаружения ионов Co^{2+} применяют роданид аммония. При этом образуется соединение

$(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, имеющее синюю окраску.

Обнаружению ионов Co^{2+} роданидом аммония мешают ионы железа (III), которые с этим реактивом дают кроваво-красную окраску. Для устранения мешающего влияния ионов железа (III) к смеси, содержащей ионы кобальта и железа, прибавляют растворы фторидов или фосфатов, которые переводят ионы железа (III) в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, не реагирующий с роданидом аммония. Таким образом, после маскировки ионов железа (III) фторидами или фосфатами можно легко обнаружить ионы кобальта, находящиеся в смеси с ионами железа, используя роданид аммония.

Демаскировка ионов

- **Демаскировкой** называют процесс освобождения ранее замаскированных ионов от маскирующих реагентов.
- В результате демаскировки ранее замаскированные ионы восстанавливают способность вступать в реакции с соответствующими реагентами. Демаскировка в основном осуществляется разложением комплексных ионов, которые ранее образовались в процессе маскировки.

РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ

ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

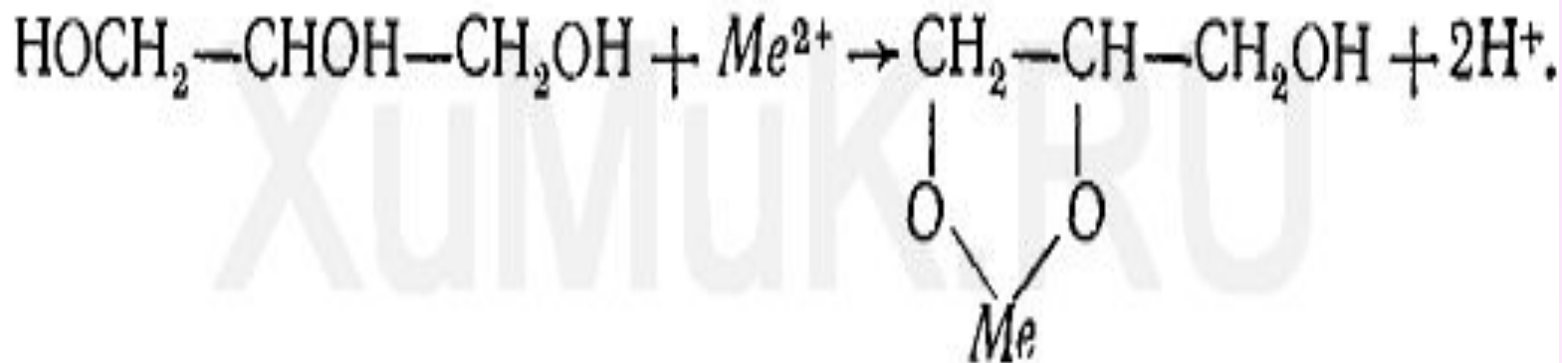
- Для маскировки мешающих ионов применяются цианиды, фториды, фосфаты, тиосульфаты, тиомочевина и другие вещества.
- 1. Цианиды. Применение цианидов для маскировки ионов основано на том, что с их помощью мешающие ионы можно перевести в комплексы:
 - $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.
 - Широкое применение цианидов для маскировки ионов объясняется тем, что при необходимости из комплексных цианидов можно легко демаскировать катионы соответствующих металлов.

РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

- 2. Фториды.** Часто используются для маскировки ионов железа (III), с которыми они образуют бесцветные устойчивые комплексные ионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$.
- 3. Фосфаты** также применяются для маскировки ионов железа (III). В кислой среде фосфаты и фосфорная кислота с ионами железа образуют бесцветные комплексы $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.
- 4. Тиосульфаты** применяются для маскировки ионов серебра, свинца, железа (III), меди и других катионов. При взаимодействии тиосульфатов с перечисленными ионами образуются комплексы: $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$.

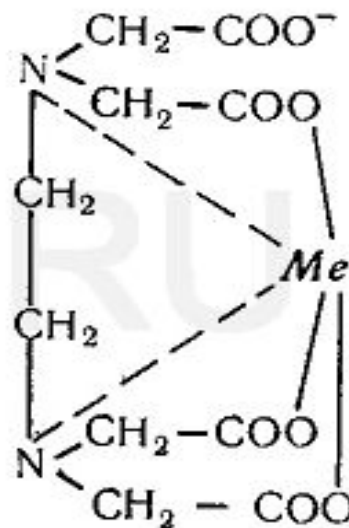
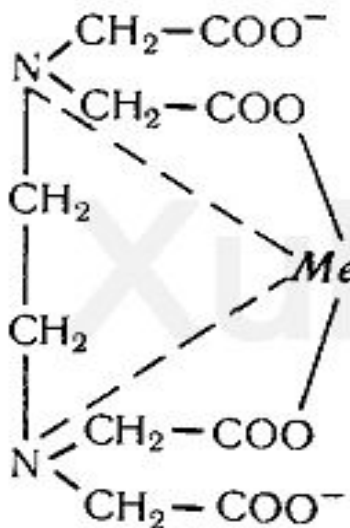
РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

5. Тиомочевина используется для маскировки ионов висмута, железа (III), сурьмы (III), кадмия, ртути, серебра и других катионов. С указанными ионами тиомочевина образует прочные внутрикомплексные соединения.
6. Глицерин с катионами висмута, свинца, кадмия и другими образует глицераты:



РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

7. Комплексон III (трилон Б) часто используется для маскировки ионов кадмия, кобальта, меди, железа, марганца, свинца, цинка, магния и др. При взаимодействии комплексона III с указанными ионами образуются прочные внутрикомплексные соединения (за счет замещения атомов водорода в карбоксигруппах комплексона и за счет образования координационных связей между ионами металлов и атомами азота аминогрупп).



РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

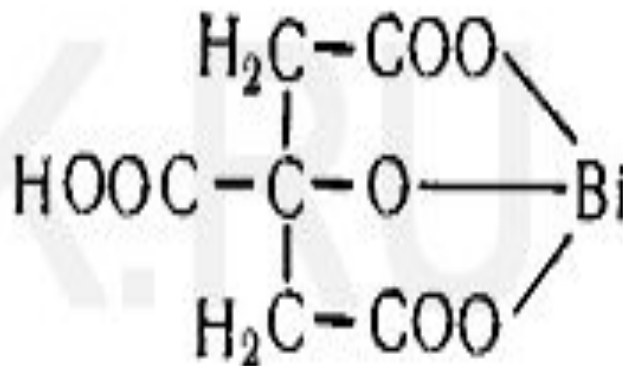
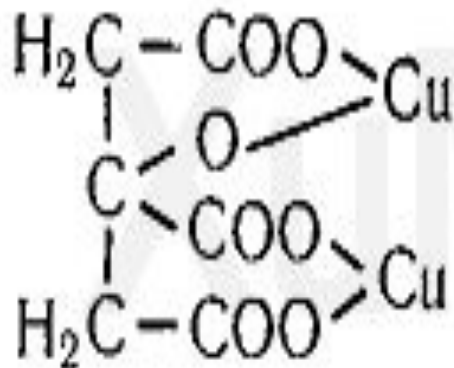
8. Лимонная кислота и ее соли

(цитраты) используется для маскировки

ионов висмута, меди, железа (III),

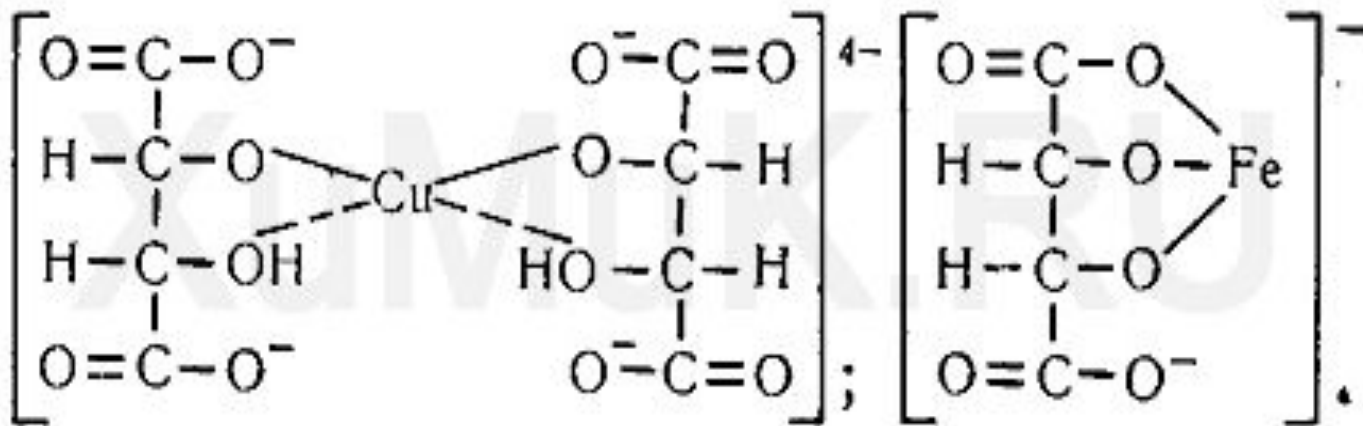
сурьмы (III), кадмия, ртути, серебра и

некоторых других.



РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ МАСКИРОВКИ ИОНОВ

- **9. Винная кислота** и ее соли (**тарtrato**) способны образовывать прочные комплексные соединения (растворимые в воде) с металлами (маскировка **ионов меди, железа (III), алюминия, висмута, кадмия, ртути, свинца, цинка**)

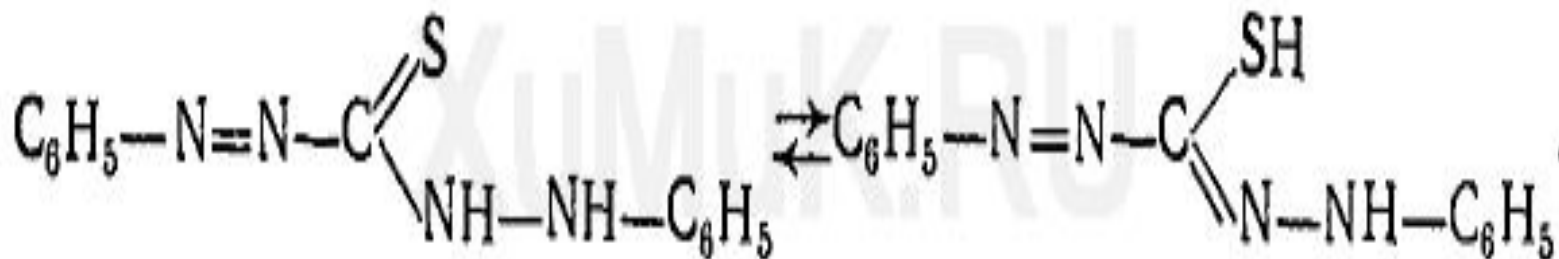


Способы маскировки ионов

1. Комплексообразование
2. Оперирование малыми объемами или большими разведениями минерализата для устранения влияния эндогенных ионов металлов.
3. Варьирование рН среды: например, комплексы с дитизоном свинца образуются только в щелочной среде, в кислой среде с дитизоном – образуются комплексы с ртутью и серебром.
4. Применение реакций окисления-восстановления. Например, При взаимодействии аскорбиновой кислоты с сильными окислителями она переходит в щавелевую или треоновую кислоту, а при взаимодействии с окислителями средней силы аскорбиновая кислота превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. Восстанавливающие свойства аскорбиновой кислоты используются в анализе для маскировки ионов железа (II), олова (IV) и др.

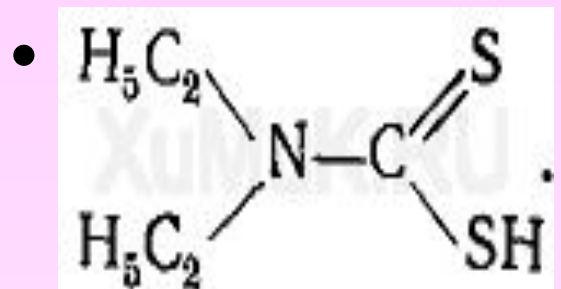
Реактивы для реакций образования внутрикомплексных соединений

- **Дитизон** (**дифенилтиокарбазон**) представляет собой тонкие сине-черные иглы с фиолетовым оттенком. **Дитизон** представляет собой тонкие сине-черные иглы с фиолетовым оттенком. Дитизон практически не растворим в воде, но хорошо растворяется во многих органических растворителях (четырёххлористый углерод или хлороформ). Растворы дитизона в хлороформе и в некоторых других органических растворителях обладают дихроматизмом (темно-красная окраска в толстых слоях при разбавлении переходит в ярко-зеленую). **Дитизон** может быть в двух таутомерных формах:

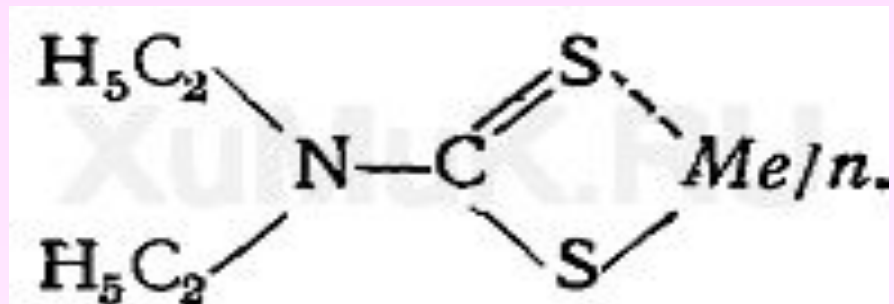


Реактивы для реакций образования внутрикомплексных соединений

- **Диэтилдитиокарбаматы** - широко используются соли диэтилдитиокарбаминовой к-ты:

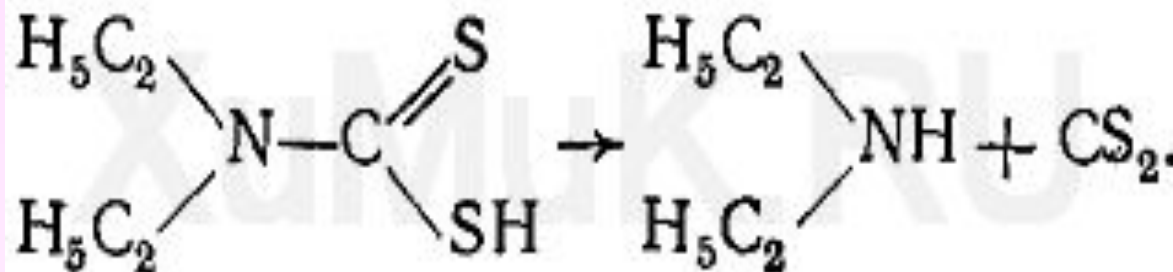


Натриевая и аммониевая соли диэтилдитиокарбаминовой к-ты с катионами тяжелых металлов образуют внутрикомплексные соединения (диэтилдитиокарбаматы):



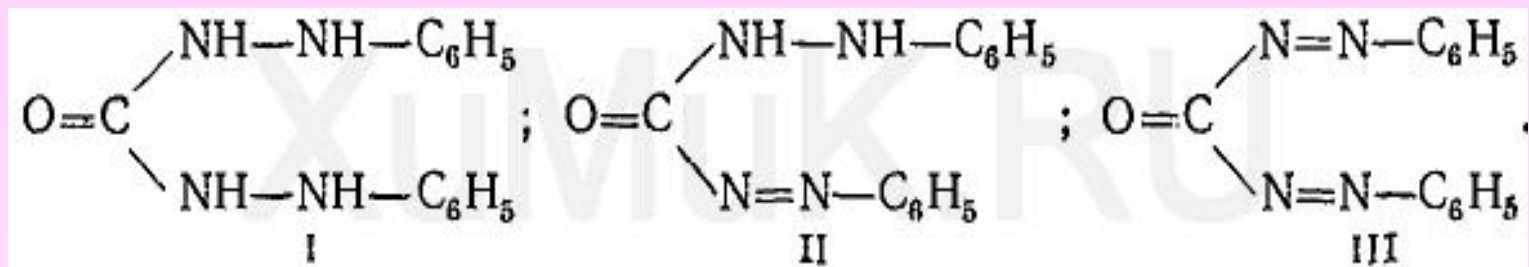
Диэтилдитиокарбаматы

- Для экстракции катионов тяжелых металлов из растворов в виде диэтилдитиокарбаматов поступают так:
 - 1) исследуемый раствор доводят до pH = 5 и прибавляют р-р диэтилдитиокарбамата аммония или натрия. При этом образуются диэтилдитиокарбаматы соответствующих катионов.
 - 2) Затем прибавляют р-р 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.



Реактивы для реакций образования внутрикомплексных соединений

- **Дифенилкарбазид** применяется для выявления ионов хрома в минерализате



- **8-оксихинолин** используют для выявления висмута, который предварительно переводят в ацидокомплекс.
- **Малахитовый** или **бриллиантовый зеленый** используют для выявления ионов сурьмы и таллия.

Схема анализа минерализата на металлические яды по Крыловой

Исследование осадка

Промывание осадка водой,
подкисленной серной кислотой (для удаления
соосажденных ионов Fe, Cu, Zn, Cd, Cr и др.)

Разделение осадков
 Ba_2SO_4 и $PbSO_4$

Обработка
осадка
горячим
раствором
Ацетата
аммония

Исследовани
е
на свинец

Исследовани
е
на свинец

Исследовани
е
на барий

Исследовани
е
на барий

Исследование на Барий

- **Перекристаллизация осадка сульфата бария.** Часть исследуемого осадка наносят на предметное стекло и слегка подсушивают. Затем к осадку прибавляют 2—3 капли концентрированной **серной кислоты** и нагревают до появления белых **паров**. Если в осадке находится **сульфат бария**, то через 10—20 мин после охлаждения смеси на предметном стекле появляются бесцветные **кристаллы**, имеющие форму прямоугольников с вытянутыми углами или форму линз, собранных в виде крестов.

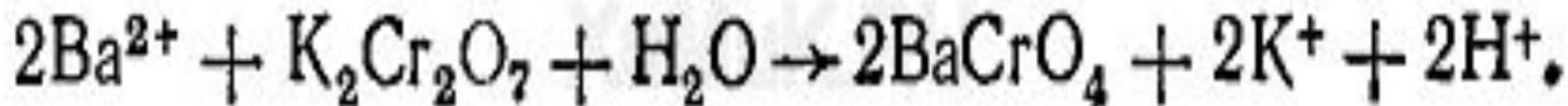
Исследование на Барий

- Реакция восстановления сульфата бария. На предметное стекло наносят каплю соляной кислоты. Затем платиновой петлей забирают часть исследуемого осадка и нагревают его в пламени газовой или спиртовой горелки. При этом сульфат бария восстанавливается и образуется сульфид бария BaS. В результате этого **пламя горелки окрашивается в зеленый цвет**. Нагретую платиновую петлю с осадком время от времени опускают на несколько секунд в р-р соляной к-ты, находящейся на предметном стекле. Нагревание платиновой петли с осадком и **смачивание** его производят до тех пор, пока не наступит ослабление интенсивности окрашивания пламени. После этого в соляную кислоту, находящуюся на предметном стекле, опускают кристаллик иодата калия KIO_3 . При этом образуются кристаллы иодата бария (бесцветные призматические, собранных в виде сфероидов):
• $BaS + 2HCl + 2KIO_3 \rightarrow Ba(IO_3)_2 + H_2S + 2KCl$

Исследование на Барий

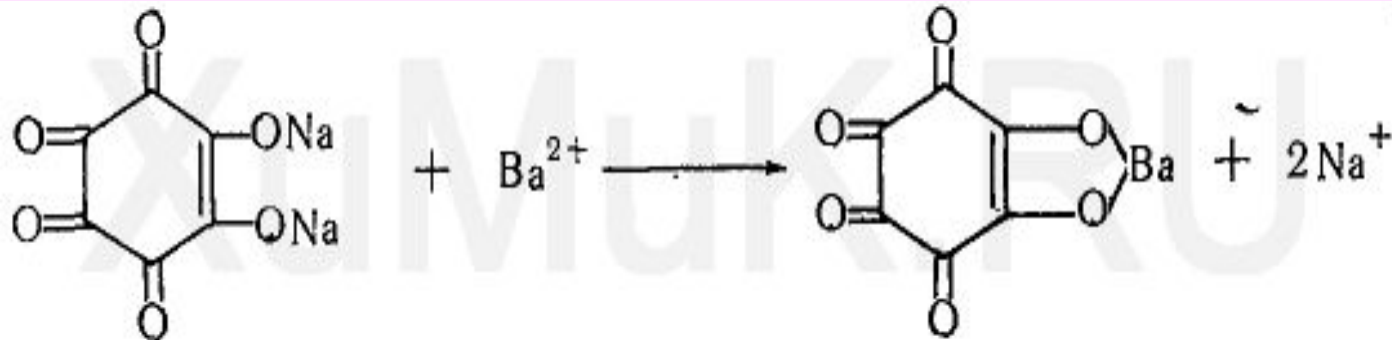
- Реакция с хроматом калия.

При взаимодействии ионов бария с хроматами образуется, светло-желтый осадок хромата бария, растворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте. Осадок хромата бария образуется и при взаимодействии ионов бария с дихроматами:



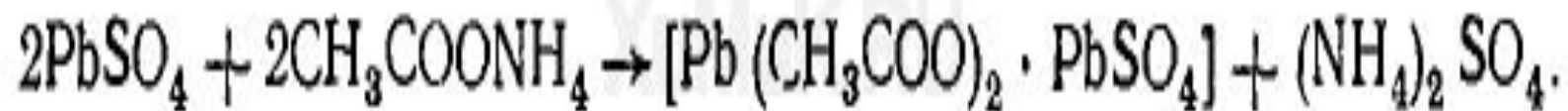
Исследование на Барий

- Реакция с родизонатом натрия. Родизонат натрия с ионами бария образует красновато-коричневый осадок. Этой реакции мешают ионы стронция, которые с родизонатом натрия тоже образуют красновато-коричневый осадок. Однако осадок родизоната стронция растворяется в соляной кислоте, а осадок родизоната бария под влиянием указанной кислоты переходит в нерастворимую кислую соль, имеющую ярко-красную окраску.

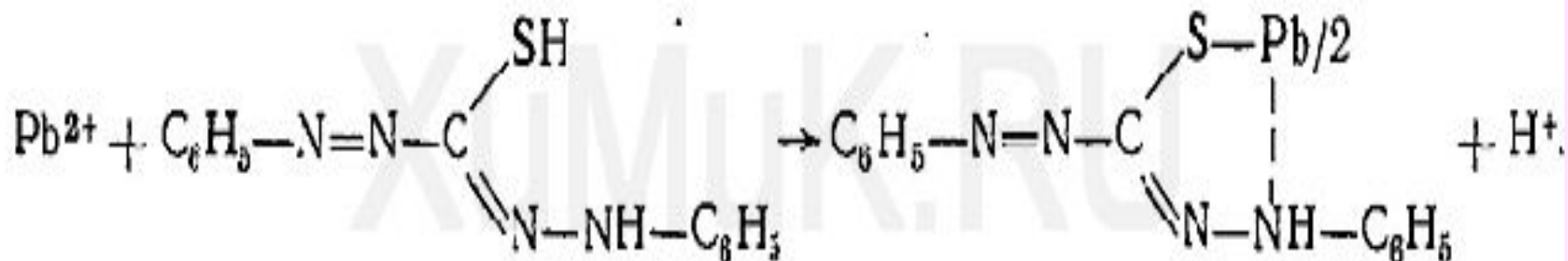


Исследование минерализатов на наличие свинца

- осадок **сульфата свинца** растворяют в подкисленном **растворе ацетата аммония**:



К **раствору**, содержащему **ацетат свинца**, прибавляют хлороформный **раствор дитизона** и взбалтывают. При этом образуется однозамещенный дитизонат свинца $\text{Pb}(\text{HDz})_2$, который имеет оранжево-красную окраску:

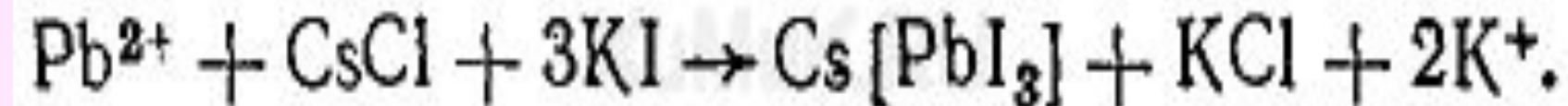


Исследование минерализатов на наличие свинца

- Предыдущая реакция является предварительной (в случае позитивного результата проводят подтверждающие реакции).
- Для подтверждения наличия дитизоната свинца в хлороформном слое его отделяют от водной фазы и переносят в делительную воронку, в которую прибавляют р-р азотной кислоты и взбалтывают. При этом в водную фазу (реэкстракт) переходят ионы свинца, а дитизон остается в хлороформном слое, окрашивая его в зеленый цвет. От хлороформного слоя отделяют водную фазу и определяют в ней наличие ионов свинца при помощи качественных реакций.

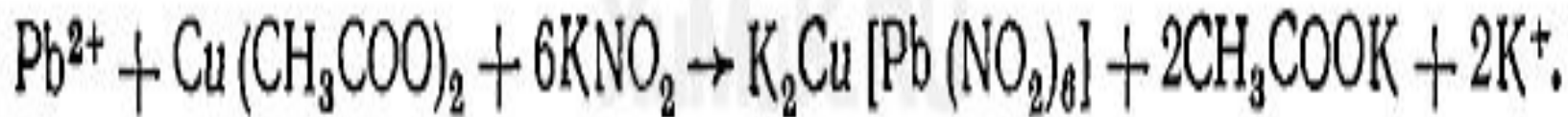
Подтверждающие реакции на свинец

- Реакция с хлоридом хлоридом цезия и иодидом калия. На предметное стекло наносят 4—5 капель водной фазы, которую выпаривают на небольшом пламени, наносят 2—3 капли р-ра уксусной к-ты. С одного края помещают 2—3 кристаллика хлорида цезия, а с противоположного — несколько кристалликов иодади калия. При наличии ионов свинца *образуются желто-зеленые игольчатые кристаллы, собранные в виде сфероидов:*



Подтверждающие реакции на свинец

- Реакция с ацетатом меди и нитритом калия. На предметное стекло наносят несколько капель водной фазы, которую на небольшом пламени выпаривают досуха. На сухой остаток наносят 1—2 капли 1 %-го раствора ацетата меди и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 2—3 капли 30 %-го раствора уксусной кислоты, а затем на край жидкости вносят несколько кристалликов нитрита калия. Образование черных или коричневых кристалликов, имеющих форму куба, указывает на наличие ионов свинца в водной фазе:



Подтверждающие реакции на свинец

- **Реакция с иодидом калия**. В пробирку вносят 0,5 мл исследуемого р-ра и несколько капель 5%-го **раствора иодида калия**. При наличии **ионов свинца** выпадает желтый осадок PbI_2 , который растворяется при нагревании и вновь появляется в виде желтых пластинок при охлаждении раствора.
- **Реакция с хроматом калия**. К 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 3—5 капель 5%-го **раствора хромата калия**. Образование оранжево-желтого осадка $PbCrO_4$ указывает на наличие ионов свинца.
- **Реакция с сероводородной водой**. К 0,5 мл исследуемого раствора прибавляют 3—5 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Появление черного осадка **сульфида свинца** (или мути) указывает на наличие ионов свинца.
- **Реакция с серной кислотой**. К 0,5 мл исследуемого р-ра прибавляют 5 капель 10 %-го р-ра серной к-ты. Появление белого осадка указывает на наличие ионов свинца.

Спасибо за внимание!

