**Лабораторно-практическое занятие №3.**

**Тема: Методы количественного определения металлических ядов.**

**Цель:** Провести количественное определение металлов в минерализате различными методами.

При отравлении «металлическими» ядами содержание их в различных органах будет колебаться в зависимости от принятого количества, времени наступления смерти и оказания помощи. Поэтому для каждого элемента рекомендованы два метода количественного определения (фотоэлэктроколориметрический и объемный) или один метод определения в широком интервале концентраций.

**Классификация и характеристика методов количественного определения.**

1. **Весовой метод** (применяется при анализе на барий) обладает самой низкой чувствительностью, границы определения бария в виде составляет 5 мг.
2. **Объемные методы.** Из объемных методов чаще всего применяется комплексонометрия: прямое титрование после экстракции с последующей реэкстракцией при анализе экстракционных катионов (медь, висмут, кадмий, цинк), обратное титрование – для осадочных катионов (барий, свинец). Граница определения – 0,5-1,0 мг. При анализе на катион серебра применяют *роданометрический* метод, на катион свинца – хромато-йодометрический метод, граница определения этих методов составляет 2,0 мг. Окислительно-восстановительная реакция с получением окрашенных растворов при изменении степени окисления марганца от 2 до 7 лежит в основе колориметрического титрования, граница определения – 0,02 мг.

В настоящее время получили широкое распространение и считаются весьма эффективными другие современные методы определения элементов в органах и биосредах человека:

**- Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)**

Метод определения порядка 70 индивидуальных элементов. Авторизация пробы в пламени, графитовой кювете или с использованием специальной техники (например, метод холодного пара, определение в виде гидридов).

**Достоинства:**

Чрезвычайно высокая специфичность при определении элементов (позволяющая использовать упрощенную пробоподготовку).

В графитовых кюветах: низкие пределы обнаружения, малый расход пробы.

**Недостатки:**

- одноэлементный метод

- ограниченная линейность области измерений (обычно 1:10)

- в графитовых кюветах: эффекты матрицы, летучесть

**- Плазменная атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСП-АЭС)**

Многоэлементный метод, пригодный для одновременного определения многих элементов, в то время как в ААС можно определить лишь отдельные элементы. Перспективный метод для скрининговых биомедицинских и экологических исследований. Достигаемые пределы обнаружения элементов лежат в интервале 0,1-100 мг/л.

**Достоинства:**

- относительно малые матричные эффекты

- широкий диапазон измерений (1:10000)

- производительность выше, чем при использовании ААС.

**Недостатки:**

- спектральные помехи

- перекрывание эмиссионных линий некоторых элементов.

**- Плазменная масс-спектрометрия (ИСП-МС)**

Многоэлементный метод. В последние годы считается наиболее перспективным методом для определения микро- и ультрамикроэлементов в биосубстратах. Используется в научно-исследовательских и клинических лабораториях.

**Достоинства:**

- чрезвычайно низкие пределы обнаружения (по большинству элементов ниже 0,01 мкг/л)

- высокая производительность

- относится к специальным методам исследования ввиду возможности определения изотопов элементов

- позволяет проводить исследования с искусственно обогащенными устойчивыми изотопами, анализ методов изотопного разбавления.

**Недостатки:**

- высокая стоимость оборудования

- повышенные требования к обслуживающему персоналу

Чрезвычайно низкие пределы обнаружения должны сочетаться с соответствующими высокими трудозатратами во избежание загрязнения проб

**- Ионная хроматография**

Относительно новый метод. При благоприятных условиях пределы обнаружения достигают 1 мкг/л.

**Достоинства:**

- Совместное определение присутствующих элементов из одной пробы. Прежде всего, это щелочные и щелочноземельные металлы в водных растворах.

**Недостатки:**

- полная минерализация пробы

- малый имеющийся практический опыт применения.

**- Палеографический метод (инверсионная амперометрия)**

Метод определения небольшого числа отдельных или совместно присутствующих элементов, в первую очередь для водных растворов.

**Достоинства:**

- незначительные затраты на оборудование.

**Недостатки:**

- полная минерализация пробы

- большая вероятность внесения загрязнений (реагенты) или потерь

- требует большого количества пробы.

1. **Фотометрическое определение маргванца в минерализате.**

Для определения марганца пользуются колориметрическим методом, основанным на окислении марганца от 2 до 7 валентного калия перйодатом.

Окрашенный раствор, полученный при обнаружении марганца, используется для измерения оптической плотности.

Для этого объем окрашенного раствора доводят водой до 10 мл или более в зависимости от интенсивности окраски, измеряют оптическую плотность при 465 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Раствор сравнения – смесь реактивов, в которой 1 мл минерализата заменен 1 мл 20% раствора серной кислоты.

Целесообразно- построить 3 градуировочных графика: 1 – для концентраций 0,0001 – 0,001 мг/мл, 2 – 0,001 – 0,01 мг/мл, 3 – 0,01 – 0,03 мг/мл марганца.

Стандартный раствор готовят из калия перманганата.

Расчет проводятся по формуле:

$x=\frac{c\*V1\*V2\*100}{n}$, где

X - количество марганца (мг в 100 г объекта)

c - концентрация марганца в исследуемом растворе (мг/мл)

V1 - объем колориметруемого раствора, полученный после окисления 1 мл минерализата и разбавления (мл)

V2 - общий объем минерализата (мл)

n - навеска объекта (г)

**Количественное определение меди.**

Определение меди проводят комплексономерически в присутствии мурексида, после ее отделения из минерализата.

100 мл минерализата осторожно нейтрализуют 25% раствором аммиака по универсальному индикатору. Затем, добавляя по каплям 20% раствор серной кислоты, доводят рН до 3 (по универсальному индикатору). Жидкость переносят в делительную воронку, добавляют 10 мл хлороформного раствора диэтилдитиокарбамината свинца и энергично встряхивают. При получении интенсивного темно-коричневого окрашивания хлороформный слой отделяют, добавляют новую порцию хлороформа, продолжая извлечение меди до получения бесцветного хлороформного раствора.

Хлороформные вытяжки соединяют и промывают малым количеством воды, водный слой отделяют и отбрасывают. Отделенный хлороформный раствор промывают 3 порциями 6 М хлористоводородной кислоты (по 10 мл) и встряхивают жидкостью в течение 30 секунд с целью разрушения избытка диэтилдиокарбамината свинца. Верхний слой отбрасывают и промытый хлороформный экстракт энергично встряхивают с 1% раствором ртути (II) хлорида, который берут дробно по 0,5 мл до полного обесцвечивания хлороформного раствора (избытка раствора сулемы следует избегать, так как ртуть мешает определению меди при комплексонометрическом титровании).

Водный слой отделяют, оставшийся хлороформный раствор последний раз промывают 20 мл воды, которую присоединяют к основному водному извлечению.

Водный раствор помещают в коническую колбу емкостью 200 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 1-2 г калия йодида, 0,1 г смеси мурексида с натрия хлоридом (1:200) и 1-2 капли аммиака до желтого окрашивания, после чего проводят титрование 0,01 н раствором комплексона III до перехода желтого окрашивания в ярко-фиолетовое.

Расчет проводятся по формуле:

$x=\frac{a\*K\*0,32\*V\*100}{n}$, где

X – концентрация меди, мг %

а – объем 0,01 н раствора комплексона III, пошедщего на титрование, мл

К – поправка для 0,01 Н раствора комплексона III

V - общий объем минерализата, мл (200)

100 – фактор пересчета на 100 г объекта

0,32 – количество меди, соответствующее 1 мл 0,01 н раствора комплексона III, мг

V1 - объем минерализата, взятого для определения, мл

n - навеска исследуемого объекта (г)

написать химизм реакции, протекающих при титровании меди трилоном Б (комплексон), рассчитать концентрацию меди в исследуемом минерализате, записать результаты в рабочую тетрадь.

**Вопросы для самоподготовки.**

1. Какие из качественных реакции на ион свинца является наиболее характерными, специфичными, доказательными с точки зрения токсикологической химии?
2. На чем основано количественное определение бария при химико-токсикологическом исследованиях?
3. Какая реакция лежит в основе количественного определения марганца? Написать химизм реакций.
4. Какая реакция лежит в основе количественного определения марганца?
5. Почему реакции на ион марганца проводят в присутствии однозамещенного натрия фосфата?
6. Что положено в основу дробного метода обнаружения и определения хрома в объекте исследования? Укажите основную реакцию на хром. Напишите химизм процесса.
7. В каких случаях проводятся исследование осадка на хром?
8. Какая реакция является основной для обнаружения иона серебра? Каково ее значение? Написать химизм реакций.
9. Как проводится количественное определение серебра? В чем преимущества колориметрического метода определения серебра перед объемным?
10. Какие реакции применяются для доказательства иона меди? Каково их химико-токсикологическое значение?

**Домашняя задания:**

1. Написать химизм реакции, протекающих при титровании меди трилоном Б (комплексон), рассчитать концентрацию меди в исследуемом минерализате, записать результаты в рабочую тетрадь.

**СРС:** Применение спектрометрических методов в анализе минерализата.