

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Л.Н. Прибыткова, М.В. Белоусов, И.П. Каминский

**ГРУППА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ
ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ.**

«ЛЕТУЧИЕ ЯДЫ»

учебное пособие

ТОМСК
Издательство СибГМУ
2018

УДК 615.9.099.07:340.67](075.8)

ББК 52.84я73+58.127я73

П 751

Прибыткова, Л. Н.

П 751 Группа токсикологически важных веществ, изолируемых дистилляцией. «Летучие яды» : учебное пособие / Л. Н. Прибыткова, М. В. Белоусов, И. П. Каминский. – Томск : Изд-во СибГМУ, 2018. – 76 с.

Учебное пособие подготовлено по дисциплине «Токсикологическая химия» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования для студентов, обучающихся по основным образовательным программам по специальности «Фармация».

В учебном пособии изложен материал о свойствах и определении «летучих» ядов в соответствии с рабочей программой по токсикологической химии. При описании большинства методик анализа приведены уравнения химических реакций, применяемых для выявления этих веществ, кратко представлена информация об их токсикологическом значении. Описаны прибор и методика изолирования ядовитых и сильнодействующих веществ из биологического материала дистилляцией с водяным паром.

Предложенная структура издания помогает выделить главные аспекты изучаемых тем, организовать и конкретизировать учебный процесс.

Предназначено для студентов 4 курса фармацевтического факультета медицинских вузов, также может быть использовано врачами судебно-медицинскими экспертами судебно-химических отделений.

УДК 615.9.099.07:340.67](075.8)

ББК 52.84я73+58.127я73

Рецензент:

Е.В. Ермилова – доктор фармацевтических наук, профессор кафедры фармацевтического анализа ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России.

Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией фармацевтического факультета ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 7 от 4 сентября 2018 г.).

© Издательство СибГМУ, 2018

© Прибыткова Л.Н., Белоусов М.В., Каминский И.П., 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ, В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	5
2. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЯДОВИТЫХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ	9
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ	15
3.1. Синильная кислота (цианистый водород, нитрил муравьиной кислоты)	15
3.2. Алкилгалогениды	21
3.2.1. Хлороформ (трихлорметан)	22
3.2.2. Хлоралгидрат (2,2,2-трихлорэтандиол-1,1)	26
3.2.3. Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	27
3.2.4. Дихлорэтан (1,2-дихлорэтан)	29
3.3. Альдегиды и кетоны	31
3.3.1. Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь)	31
3.3.2. Ацетон (2-пропанон, диметилкетон)	37
3.4. Спирты	39
3.4.1. Метиловый спирт (метанол)	41
3.4.2. Этиловый спирт (этанол)	43
3.4.3. Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)	45
3.4.4. Пропиловые спирты	48
3.4.5. Бутиловые спирты (бутанола)	48
3.4.6. Количественное определение спиртов	49
3.4.7. Этиленгликоль (1,2-этандиол)	51
3.5. Фенол (гидроксibenзол, карболовая кислота)	54
3.6. Уксусная кислота (этановая кислота)	57
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	60
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	61
ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	69
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	70
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	71
<i>Приложение 1</i>	72
<i>Приложение 2</i>	73

ВВЕДЕНИЕ

Одной из групп токсикологически важных веществ, подлежащих обязательному исследованию, являются «летучие яды». Основными физиологическими мишенями для веществ данного класса являются центральная нервная система, печень и почки.

К «летучим ядам» относят органические вещества, которые:

- в обычных условиях находятся в газовой фазе или легко в нее переходят из жидкого состояния;
- можно изолировать из биологического материала методом перегонки (дистилляции) или микродиффузии;
- идентифицируют и количественно определяют методом газовой хроматографии и газожидкостной хроматографии.

В настоящее время эта группа токсикантов, к которой относится и спирт этиловый, является основной причиной отравлений в быту и на производстве. Метод перегонки с водяным паром (дистилляция) нашел широкое применение в химико-токсикологическом анализе. Этот метод позволяет изолировать из биологического объекта большую группу ядовитых и сильнодействующих веществ, обладающих летучестью.

В соответствии с рабочей программой дисциплины, для изучения предлагаются «летучие яды», представляющие в настоящее время наибольший токсикологический интерес:

1. *Синильная кислота и ее производные.*
2. *Алкилгалогениды* (хлороформ, хлоралгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан).
3. *Альдегиды и кетоны* (формальдегид, ацетон).
4. *Алифатические спирты:*
 - алканолаы (метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, изоамиловый);
 - диолы (этиленгликоль).
5. *Карбоновые кислоты* (уксусная кислота).
6. *Одноатомные фенолы и их производные* (фенол).

Учебное пособие поможет студенту овладеть методиками изолирования и анализа веществ данной группы; знаниями и навыками использования этих методов при проведении химико-токсикологического исследования в рамках судебно-медицинской экспертизы.

1. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ, В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Вещества, изолируемые дистилляцией («летучие яды»), принято классифицировать согласно их химической природе с учетом молекулярного строения и присутствующих в молекуле функциональных групп:

- **Алифатические углеводороды и их галогенопроизводные:** метан – декан, другие алканы (и их изомеры); хлороформ, хлоралгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, метиленхлорид и др.
- **Циклические алканы и их галогенопроизводные:** циклопентан, циклогексан; гексахлорциклогексан и др.
- **Алканолаы:** алифатические спирты: метанол – пентанол; диолы: этиленгликоль.
- **Альдегиды:** формальдегид, ацетальдегид и др.
- **Кетоны:** ацетон, метилэтилкетон и др.
- **Карбоновые кислоты:** муравьиная, уксусная и др.
- **Ароматические соединения:** бензол, хлор-, алкил-, нитро- и аминопроизводные бензола (анилин, нитробензол, толуол, ксилолы); фенолы (фенол, крезолы, пентахлорфенол и др., хлорфенолы).
- **Токсичные газы:** простые газообразные вещества: хлор, фтор и др.; летучие оксиды и гидриды: углерода оксид (угарный газ), азота диоксид, фтороводород, сероводород, селеноводород, арсин, фосфин и др.
- **Вещества, содержащие цианогруппу:** цианид водорода (калия, натрия); ацетонитрил, акрилонитрил.
- **Сложные эфиры алифатического ряда:** амилнитрит, амилацетат.
- **Жидкие алкалоиды:** никотин, анабазин, пахикарпин, конииин.

Из этого списка веществ приказом Министерства здравоохранения СССР № 1021 от 25.12.1973 г. (действующим до настоящего времени) определен перечень веществ, обязательных к судебно-химическому исследованию при проведении общего (ненаправленного) поиска: синильная кислота и ее соединения; хлороформ, хлоралгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан; метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый спирты; формальдегид, фенол, крезолы.

Также в перечень включены вещества, необходимость поиска которых возникает в зависимости от клинической и секционной картины, результатов гистологического, гистохимического исследования, особенностей течения химических реакций и т. д.: тетраэтилсвинец, этиленгликоль, ацетон, нитро- и динитробензолы, анилин, бензол, ксилол, толуол, бензин, керосин.

«Летучие яды» по физическим свойствам, в основном, представляют собой летучие жидкости (за исключением хлоралгидрата, фенола, салициловой кислоты, фосфорорганических соединений). Способность химических соединений перегоняться с водяным паром зависит от их физических свойств. С водяным паром перегоняются некоторые жидкости, практически не смешивающиеся или ограниченно смешивающиеся с водой, азеотропные смеси. Известны также вещества (метанол, этанол, ацетон, уксусная кислота, этиленгликоль и др.), которые смешиваются с водой и перегоняются с водяным паром, но не образуют азеотропных смесей (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость «летучих ядов» в воде

№ п/п	Вещество	Растворимость в воде при 20 °С
1	Хлороформ	0,82 %
2	Четыреххлористый углерод	0,08 %
3	1,2-дихлорэтан	0,90 % (30 °С)
4	Амиловый спирт	2,50 %
5	Фенол	8,20 %
6	Анилин	3,40 %
7	Нитробензол	0,20 %
8	Метиловый спирт	Смешиваются с водой во всех отношениях
9	Этиловый спирт	
10	Синильная кислота	
11	Ацетон	
12	Хлоралгидрат	474,0 г в 100 г воды
13	Формальдегид	до 40,0 %

Химико-токсикологический анализ (ХТА) – это совокупность методов, применяемых для выделения, обнаружения и количественного определения ядов и их метаболитов в биологическом материале и веще-

ственных доказательствах отравления. Химико-токсикологический анализ включает в себя: отбор материала, подготовку проб, анализ биосред и остатков принятой жидкости, оформление и интерпретацию результатов исследования.

Объектами исследования при ХТА на «летучие яды» являются: моча, кровь, промывные воды желудка, внутренние органы (печень, почки, головной мозг; при *целенаправленном анализе* дополнительно берут легкое, селезёнку), другие вещественные доказательства (технические жидкости и т. д.).

Кровь отбирают пункцией кубитальной вены в сухой стерильный флакон емкостью 10–15 мл под пробку с 1–2 каплями раствора гепарина. Флакон тотчас герметично закрывают силиконовой пробкой и содержимое перемешивают. При заборе крови большое внимание уделяют предупреждению попадания в пробу этилового спирта, используемого для обработки кожных покровов, что может значительно увеличить концентрацию последнего в анализируемом образце. Поскольку при комнатной температуре концентрация этанола может значительно увеличиваться из-за его новообразования (в крови – до 1,0 и в моче – до 0,5 г/л), пробы хранят в холодильнике при 0 °С, а в случае длительной транспортировки – в термосе со льдом или в замороженном виде.

Мочу отбирают в сухие стерильные флаконы и тотчас закрывают пробкой. Обязательно одновременное взятие **крови** и **мочи**, интервал не должен превышать 5–10 минут. Кровь и мочу отбирают в экстренном порядке, так как большинство «летучих ядов» очень быстро выводятся легкими. При наличии в моче дрожжевой, бактериальной или смешанной флоры, особенно у лиц, страдающих сахарным диабетом, даже при хранении в холодильнике в пробах возможно образование этанола в концентрации более 1 г/л.

Перитонеальную жидкость отбирают в сухой флакон после ее полной эвакуации из брюшной полости и измерения объема. Флакон герметично закрывают.

Сальник и **жировую клетчатку** отбирают в особых случаях при проведении перитонеального диализа. В предварительно взвешенный флакон помещают 1–3 г иссеченной ткани, флакон взвешивают и укупоривают.

Раздельно отбирают первую и последнюю порцию **промывных вод** желудка. **Технические жидкости** и другие вещественные доказательства доставляют на исследование в оригинальной упаковке или отбирают во флаконы и тщательно укупоривают.

Пробы маркируют с обязательным указанием фамилии, имени, отчества пострадавшего, даты и времени забора, номера истории болезни. В направлении на химико-токсикологическое исследование также указывают название лечебного учреждения, время с момента отравления, предварительный диагноз (нозологический или синдромальный), перечень исследуемых веществ, проводимую терапию (использованные препараты и их дозы), а также указывают фамилию, имя и отчество направляющего на анализ и его рабочий телефон.

Все объекты хранятся в холодильнике, замораживание не допускается. Флаконы откупоривают непосредственно перед исследованием. По результатам исследования оформляется акт судебно-химического исследования (приложение 1, 2).

2. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЯДОВИТЫХ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Методика изолирования ядовитых и сильнодействующих веществ методом дистилляции с водяным паром реализуется в типовой дистилляционной лабораторной установке (рис. 1).

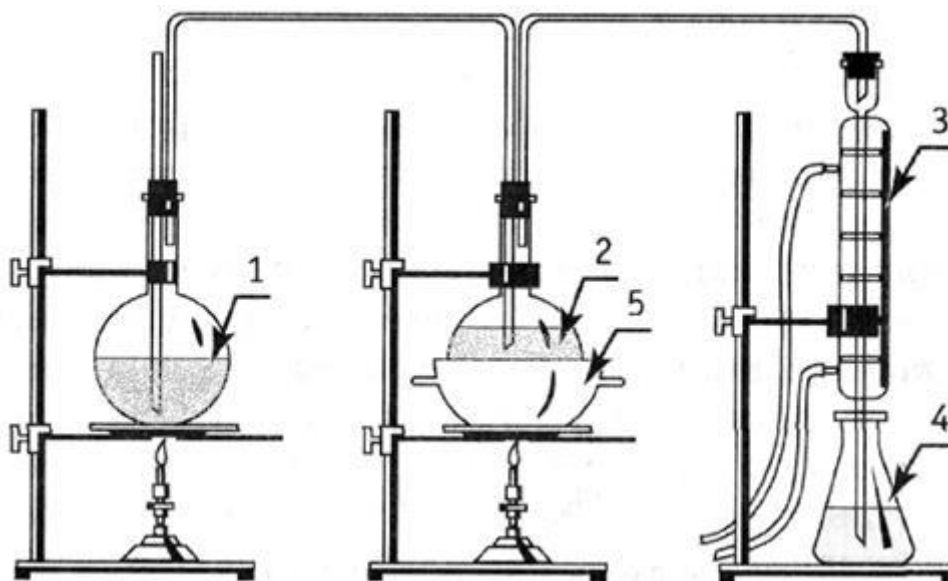


Рис. 1. Прибор для перегонки с водяным паром
(1 – парообразователь; 2 – колба для исследуемого объекта;
3 – холодильник; 4 – приемник для дистиллята;
5 – водяная баня)

Парообразователь (1) представляет собой сосуд с отводной боковой трубкой, которая служит для соединения его с колбой (2). Для уравнивания давления в горлышко парообразователя вставляется длинная стеклянная трубка, доходящая почти до дна. Парообразователь заполняют водой на $1/3$ – $1/4$ объема.

Результаты проведения наружного осмотра объекта анализа вносят в рабочий журнал (приложение 1): масса (объем) объекта, цвет, запах, прозрачность, наличие и характер посторонних включений, присутствие консервирующей жидкости, целостность упаковки. Затем проводят обязательную предварительную пробу – определение рН среды по лакмусу, конго или универсальному индикатору.

Измельченный исследуемый объект помещают в круглодонную колбу (2), закрытую корковой пробкой с двумя вставленными в нее стеклянными трубками; одна из трубок согнута под прямым углом, она соединяет колбу с парообразователем и доходит почти до самого дна колбы; другая – короткая, согнутая дважды в виде буквы «П», соединяет колбу с холодильником. Колба установлена на водяной бане (5). В качестве приемника дистиллята используют коническую колбу (4) с отметками уровней нужных объемов.

После проведения наружного осмотра анализируемый объект смешивают с водой очищенной до кашицеобразной консистенции и помещают в круглодонную колбу, которая должна быть заполнена не более чем 1/3 объема. Колбу устанавливают на холодную водяную баню, содержимое подкисляют раствором щавелевой или винной кислоты до $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$ и сразу же соединяют с холодильником и заранее нагретым парообразователем. Далее парообразователь и водяную баню нагревают до кипения. Нагревание водяной бани регулируют так, чтобы перегонка происходила относительно медленно, при этом приемник должен быть охлажден. После окончания дистилляции от парообразователя отсоединяют колбу с биоматериалом, прекращают нагревание парообразователя и водяной бани.

При перегонке с водяным паром из подкисленного объекта первую порцию дистиллята (в количестве 3 мл) собирают в приемник, содержащий 5 % раствор натрия гидроксида, и исследуют на наличие синильной кислоты (цианидов). Две последующие фракции дистиллята (по 25 мл) отбирают в другие приемники и используют для обнаружения в них других ядовитых веществ, перегоняющихся с водяным паром. Если количество биологического материала достаточно, то для количественного определения предпочтительно брать новую навеску исследуемого объекта.

При анализе объектов исследования на метанол приемник охлаждают льдом, при анализе на этанол – водопроводной водой. Охлаждение приемника позволяет предотвратить потери метанола и этанола за счет их испарения. Ввиду высокой летучести уксусной кислоты при перегонке ее собирают в сосуд, содержащий 0,1 М раствор едкого натра. При изолировании с водяным паром веществ основного характера из подщелоченного объекта дистиллят собирают в раствор кислоты хлористоводородной.

Подкисление биологического материала до рН 2–3 необходимо для достижения максимальной степени изолирования токсических веществ. При этом значении рН (оно является изоэлектрической точкой белка) происходит разрушение комплекса токсичного вещества с белковыми структурами биологических тканей.

Подкисление или подщелачивание биологического материала зависит от характера изолируемого токсического соединения. Выделение соединений, обладающих кислотными свойствами, требует кислой реакции среды; соединений, обладающих основными свойствами – щелочных или слабокислых сред; соединений, обладающих нейтральными свойствами – кислых или щелочных сред.

Подкисление биологических объектов можно осуществлять как слабыми органическими кислотами, так и сильными минеральными кислотами. Слабые органические кислоты (щавелевая и винная) используют для предотвращения разложения лабильных соединений, которые естественным путем образуются в организме (конъюгаты фенолов с серной или глюкуроновой кислотами) или попадают извне (при отравлении синильной кислотой и ее солями). Использование сильных минеральных кислот необходимо для предотвращения диссоциации определяемого вещества и перевода его в молекулярную форму (с целью полноты извлечения). Например, при перегонке с водяным паром кислоты уксусной используются фосфорная или серная кислоты. Они предотвращают ее диссоциацию в водной среде.

Применение минеральных кислот обусловлено необходимостью разрушения конъюгатов, образующихся между токсичными веществами, продуктами их метаболизма и эндогенными кислотами.

После перегонки с водяным паром жидкостей, не смешивающихся с водой, получают дистилляты, которые разделяются на два слоя (водный слой и слой перегнанной жидкости).

В основе перегонки взаимонерастворимых веществ с водяным паром лежит *закон Дальтона*. Согласно этому закону *общее давление паров смеси (упругость) равно сумме парциальных давлений (упругостей) её компонентов при данной температуре:*

$$P_{\text{общее}} = P_{\text{воды}} + P_{\text{вещества}}$$

где: $P_{\text{воды}}$ – парциальное давление (упругость) паров воды, $P_{\text{вещества}}$ – парциальное давление (упругость) паров вещества.

При нагревании компоненты смеси увеличивают упругость своих паров независимо друг от друга. Когда общее давление достигнет атмосферного и превысит его на незначительную величину, смесь закипает и начинает перегоняться, при этом температура кипения смеси ниже температур кипения каждого из её компонентов в чистом виде за счёт сложения их парциальных давлений. Поскольку одним из компонентов является вода, то вещества будут перегоняться при температуре ниже 100 °С. Особенно удобна перегонка с водяным паром в тех случаях, когда изолируемое вещество имеет высокую температуру кипения или же разлагается при своей температуре кипения. Например, чтобы перегонять анилин в чистом виде, требуется нагреть его до температуры кипения 184 °С, а в смеси с водой он перегоняется уже при 75 °С.

Также, при проведении судебно-химического исследования сильный нагрев нежелателен, так как при высокой температуре может произойти подгорание органических веществ исследуемого объекта и образование следовых количеств синильной кислоты. Это может привести к ложноположительному результату исследования.

Связь между летучестью вещества, т. е. его количеством в отгоне, парциальным давлением и молекулярной массой для взаимонерастворимых веществ выражается уравнением:

$$W_{\text{в-ва}} / W_{\text{воды}} = M_{\text{в-ва}} \times P_{\text{в-ва}} / M_{\text{воды}} \times P_{\text{воды}},$$

где: W – содержание вещества или воды в дистилляте, M – молекулярная масса компонента, P – парциальное давление (упругость) паров вещества или воды.

Однако в ряде случаев после перегонки с водяным паром дистилляты не разделяются на указанные выше два слоя. Для многих органических веществ способность перегоняться с водяным паром может быть объяснена образованием с водой азеотропных (нераздельнокипящих) смесей, состав которых не меняется при перегонке.

Азеотропными называются смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, в данных условиях обладает теми же свойствами, что и сама жидкость. Состав азеотропной смеси (раствора) совпадает с составом пара, находящегося с ней в равновесии. Поэто-

му азеотропные смеси перегоняются при постоянной температуре, следовательно, они не могут быть разделены перегонкой в данных условиях. Азеотропные смеси также называются постоянно кипящими или нераздельно кипящими смесями (растворами).

В случае образования однофазной системы (жидкости растворимы в воде), если индивидуальная температура кипения вещества низкая (ацетон, метиловый спирт), то оно перегоняется быстро и полностью.

Если жидкости имеют высокую температуру кипения, то обычно полнота отгонки не достигается. Поэтому иногда, для улучшения перегонки с водяным паром некоторых веществ добавляют третий компонент, который принято называть «*селективным переносчиком*». Он повышает общую упругость паров в системе и этим позволяет снизить температуру кипения в системе. Например, при изолировании перегонкой с водяным паром этиленгликоля (температура кипения – 197 °С) в качестве «селективного переносчика» используют бензол, при этом температура перегонки снижается до 118 °С. При перегонке уксусной кислоты (температура кипения – 118 °С) в присутствии гептана температура перегонки снижается до 80 °С.

Температура кипения некоторых токсикологически важных соединений и азеотропных растворов (смесей), которые образуются при перегонке с водяным паром, приведена в таблице 2.

Достоинства метода перегонки с водяным паром:

- при изолировании происходит одновременная очистка анализируемых веществ от посторонних соединений и фрагментов биологического материала;
- возможность изолирования веществ, которые имеют высокую температуру кипения, разлагаются при температуре кипения, нерастворимы в воде;
- возможность извлекать вещества различных химических классов.

Недостатки метода перегонки с водяным паром:

- длительность проведения анализа;
- большой объем дистиллята;
- необходимость использования специальной посуды для перегонки.

Таблица 2

Физико-химические характеристики ядовитых и сильнодействующих веществ, летучих с водяным паром

№ п/п	Вещество	Температура кипения индивидуального вещества, °С	Температура кипения азеотропной смеси, °С	d_{4}^{20}	n_{D}^{20}
1	Синильная кислота	25,65	-	0,68708	1,26136
2	Хлороформ	61,1	56,2	1,4832	1,4459
3	Хлоралгидрат	97,5	-	1,619	-
4	Четыреххлористый углерод	76,7	66	1,5950	1,4603
5	Дихлорэтан	83,47	71,6	1,253	1,4448
6	Ацетон	56,1	-	0,7920	1,3588
7	Метанол	64,7	-	0,7928	1,3285
8	Этанол	78,39	78,15	0,78927	1,3611
9	Изоамиловый спирт	131,4	95,15	0,8120	1,4078
10	Пропанол	97,4	87,72	0,8035	1,3850
11	Изопропанол	82,4	80,38	0,7855	1,3776
12	Бутанол-1	117,4	92,4	0,8099	1,3993
13	Бутанол-2	99,5-100	-	0,8060	1,3949
14	Изобутанол	108,1	89,92	0,8027	1,3970
15	Этиленгликоль	197,6	-	1,1088	1,4316
16	Фенол	181,4	99,6	1,132 (d_{4}^{25}) 1,0576 (d_{4}^{41} , жидкость)	1,5509 (n_{D}^{41})
17	Уксусная кислота	117,8	-	1,0492	1,3715.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ

Перед проведением химического исследования дистиллятов обязательно проводят их наружный осмотр, обращая внимание на запах, прозрачность, наличие капель на дне склянки или маслянистой пленки на поверхности.

Полученные дистилляты исследуют путем проведения химических реакций. Каждую реакцию проводят в трех пробирках:

- с полученным дистиллятом;
- контроль реактивов (вместо исследуемого дистиллята используют воду очищенную);
- со стандартом «летучего» яда (вместо исследуемого дистиллята используют раствор известного ядовитого вещества).

Все исследования проводят в одинаковых условиях по описанным ниже методикам. Заключение об обнаружении вещества делают на основании результатов, полученных в трех пробирках.

3.1. Синильная кислота

(цианистый водород, нитрил муравьиной кислоты)

Синильная кислота (HCN) представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с запахом горького миндаля. Температура кипения – 25,65 °C; $d_{4}^{20} = 0,68708$; $n_{D}^{20} = 1,26136$. Смешивается с водой и многими органическими растворителями (спирты, эфиры, ароматические углеводороды, четыреххлористый углерод и др.). Синильная кислота – слабая кислота, $K = 1,32 \cdot 10^{-9}$ (18 °C), образует с металлами соли – **цианиды**.

В свободном и связанном виде синильная кислота встречается в растениях, чаще всего в виде гликозида амигдалина. Содержится в коксовом газе, табачном дыме. Синильная кислота образуется при термическом разложении нейлона, полиуретанов и др.

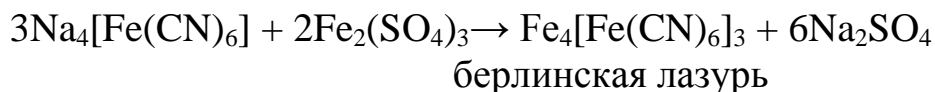
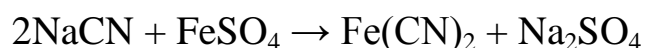
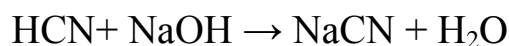
Синильную кислоту применяют как фумигант, а также в производстве цианидов, хлорциана, акрилонитрила, акрилатов, аминокислот, гидроксинитрилов. Синильная кислота высоко токсична: задерживает окислительные и ферментативные процессы, связывает гемоглобин в циангемоглобин, парализует дыхательный центр и вызывает удушье. Способна проникать через неповрежденную кожу.

Цианиды калия и натрия (KCN, NaCN) – реагенты для извлечения серебра и золота из руд, реактивы в комплексонометрическом анализе для определения серебра, никеля и ртути, компоненты электролитов для очистки платины от серебра и для гальванического золочения и серебрения. Высокотоксичны, вызывают удушье вследствие угнетения тканевого дыхания. Порошки и растворы KCN и NaCN обладают раздражающим действием на кожу.

Качественное обнаружение синильной кислоты

1. Реакция образования берлинской лазури

Реакция основана на том, что от прибавления железа (II) сульфата к щелочному раствору цианидов, образуется железа (II) цианид, который, при взаимодействии с избытком цианидов, а затем железа (III) сульфатом или хлоридом, образует берлинскую лазурь:



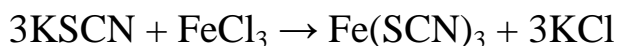
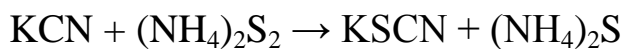
• 1 мл исследуемого раствора подщелачивают 5 % раствором натрия гидроксида и добавляют 1–3 капли 40 % раствора железа (II) сульфата, содержащего следы железа (III) сульфата. Смесь взбалтывают, нагревают почти до кипения, а затем охлаждают до комнатной температуры и по каплям добавляют 10 % раствор кислоты хлороводородной до слабокислой реакции (pH 3–4). Появление синего осадка или синей окраски указывает на наличие синильной кислоты.

При малых количествах синильной кислоты в растворах окраска появляется только через 24–48 часов, так как в присутствии органических растворителей при содержании следовых количеств синильной кислоты осадок берлинской лазури может выпадать медленно.

Чувствительность реакции – 20 мкг синильной кислоты в 1 мл раствора. Реакция специфична и имеет положительное судебно-химическое значение.

2. Реакция образования роданида железа

Реакция основана на образовании роданида при нагревании цианидов с раствором аммония полисульфида. При прибавлении к раствору железа (III) хлорида появляется кроваво-красная окраска ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$):

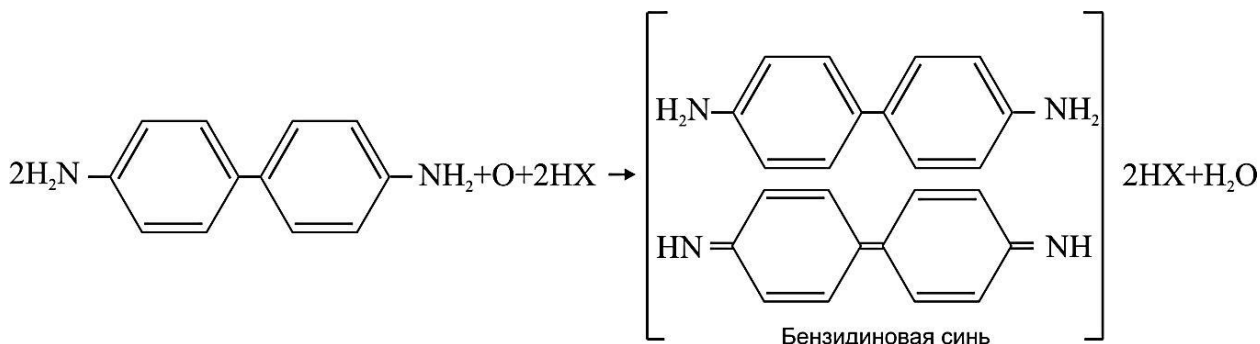
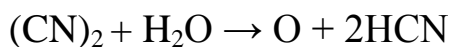
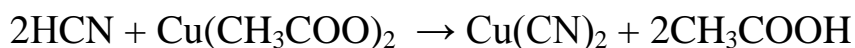


• К 2–3 мл исследуемого раствора прибавляют 3–5 капель 10–20 % раствора аммония полисульфида и смесь упаривают на водяной бане до минимального объема. К упаренной жидкости по каплям добавляют 8 % раствор кислоты хлороводородной до кислой реакции (pH 3–4), а затем прибавляют 1 каплю 10 % раствора железа (III) хлорида. Появление кроваво-красной окраски указывает на наличие цианидов в растворе. При взбалтывании окрашенного раствора с диэтиловым эфиром окраска переходит в эфирный слой.

Предел обнаружения – 10 мкг синильной кислоты в 1 мл.

3. Реакция образования бензидиновой сини

Реакция основана на том, что соли меди (II) с цианидами образуют дициан $(\text{CN})_2$, при взаимодействии которого с водой выделяется кислород, окисляющий бензидин. Продуктом окисления бензидина является бензидиновая синь, окрашенная в синий цвет:

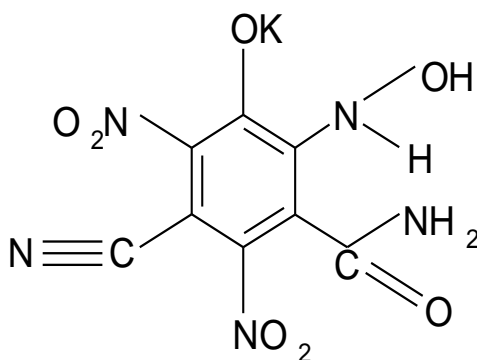


Для выполнения реакции используют индикаторную бумагу, смоченную растворами ацетата меди и бензидина.

- К 2–3 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10 % раствора кислоты винной. Колбу сразу же закрывают пробкой, к которой прикреплена влажная индикаторная бумага¹. Далее колбу нагревают несколько минут на водяной бане. При наличии в пробе синильной кислоты или ее солей бумага синеет.

4. Реакция с пикриновой кислотой

- К 1 мл щелочного дистиллята прибавляют 1 мл 0,5 % раствора пикриновой кислоты и слегка нагревают на водяной бане. При наличии цианидов раствор приобретает красную окраску:



Подобную окраску с пикриновой кислотой дают и некоторые другие вещества (альдегиды, ацетон, сульфиты и др.). Поэтому реакция имеет только отрицательное судебно-химическое значение.

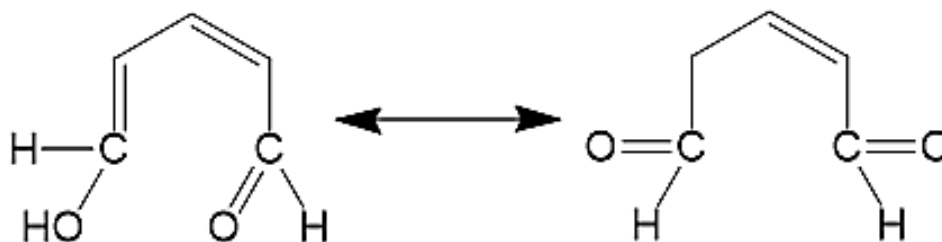
5. Обнаружение цианидов методом микродиффузии

Обнаружение синильной кислоты и ее солей методом микродиффузии основано на реакции с пиридином и барбитуровой кислотой. Суть реакции заключается в расщеплении пиридинового цикла при действии хлорамина Т в щелочной среде с образованием производного глутаконового альдегида.

Производное глутаконового альдегида – малоустойчивое соединение, которое в результате гидролиза превращается в глутаконовый альдегид, существующий в двух таутомерных формах. Глутаконовый альдегид за-

¹Приготовление индикаторной бумаги: готовят раствор, содержащий 0,286 г меди ацетата в 100 мл воды (раствор А), и насыщенный раствор бензидина ацетата. К 47,5 мл насыщенного раствора бензидина ацетата прибавляют 52,5 мл воды (раствор Б). Затем смешивают равные объемы растворов А и Б. В этой жидкости смачивают полоски фильтровальной бумаги, которые высушивают на воздухе.

тем конденсируется с барбитуровой кислотой с образованием окрашенного соединения:

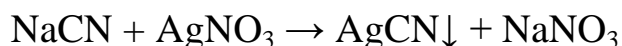


таутомерная форма глутаконового альдегида

- Во внешнюю камеру прибора для микродиффузии вносят 2–4 мл крови или мочи (или 1 г гомогената ткани), прибавляют 3–4 капли 10 % раствора кислоты серной. Во внутреннюю камеру прибора помещают 3,3 мл 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида. Прибор плотно закрывают крышкой и оставляют на 3–4 ч при комнатной температуре. Затем из внутренней камеры берут 1 мл жидкости, прибавляют 1 мл 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида, 2 мл 1 моль/л раствора натрия гидрофосфата и 1 мл 0,25 раствора хлорамина Т. Жидкость взбалтывают и через 2–3 минуты прибавляют 3 мл реактива, содержащего барбитуровую кислоту и пиридин². Смесь взбалтывают и оставляют на 10 минут. Появление красной окраски указывает на присутствие цианидов в исследуемой жидкости.

6. Реакция образования серебра цианида (микрористаллическая)

Часть дистиллята испаряют и остаток переносят на предметное стекло. К сухому остатку добавляют каплю 10 % раствора кислоты азотной, по одной капле 1 % раствора серебра нитрата. Под микроскопом наблюдают образование кристаллов в виде длинных игл и сростков из них голубого цвета:



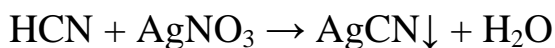
Предел обнаружения – 0,1 мкг синильной кислоты в исследуемой пробе. Реакция применима в присутствии продуктов гнилостного разложения объекта.

²Раствор барбитуровой кислоты в пиридине. В колбу вносят 3 г барбитуровой кислоты, прибавляют 15 мл свежеперегнанного пиридина и 3 мл кислоты хлороводородной концентрированной. Содержимое колбы хорошо взбалтывают, прибавляют воду очищенную до 50 мл и фильтруют. Этот реактив используют свежеприготовленным

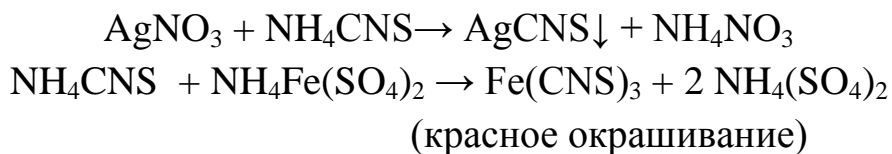
Количественное определение

Для количественного определения изолирование синильной кислоты проводят из отдельной навески биологического материала. Перегонку ведут до тех пор, пока последняя порция дистиллята не перестанет давать реакции образования берлинской лазури. При исследовании свежего биологического материала можно использовать титриметрический и фотоколориметрический методы анализа.

Аргентометрический метод (метод Фольгарда). Используется при содержании синильной кислоты более 1 мг в 100 г исследуемого объекта. Из навески объекта синильную кислоту изолируют методом перегонки с водяным паром, дистиллят собирают в приемник, в котором находится раствор серебра нитрата (концентрация раствора серебра нитрата подбирается в зависимости от количества синильной кислоты):



Непрореагировавший нитрат серебра оттитровывают раствором аммония тиоцианата, используя железоаммониевые квасцы в качестве индикатора:



Фотоколориметрический метод. Основан на реакции образования полиметинового красителя с помощью пиридин-бензидинового реактива. 1 мл первой порции дистиллята помещают в колориметрическую пробирку емкостью 10 мл, добавляют 1 мл 10 % раствора трихлоруксусной кислоты, перемешивают. По каплям вносят раствор бромной воды до желтого не исчезающего окрашивания жидкости. Смесь оставляют при комнатной температуре на 5 минут. Затем по каплям добавляют 0,5 % раствор гидразина сульфата до обесцвечивания жидкости и дополнительно еще 1 каплю того же реактива, перемешивают. Прибавляют 2,5 мл пиридин-бензидинового реактива, вновь перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность полученного раствора с помощью фотоэлектродориметра в кювете с толщиной слоя 5 мм и длине волны 530 нм. В качестве раствора сравнения используют смесь реактивов. Ошибка методики находится в пределах $\pm 5-6\%$.

3.2. Алкилгалогениды

Алкилгалогениды находят широкое применение в лакокрасочной, кожевенной, электротехнической, фармацевтической промышленности. Алкилгалогениды применяются как пластификаторы, мономеры и сополимеры в производстве полимерных материалов. Используются в качестве растворителей, в том числе, для обезжиривания и экстрагирования жиров и эфирных масел, хладагентов, пестицидов, в органическом синтезе, при производстве каучука, резинотехнических изделий.

Почти все хлорпроизводные алканов – опасные яды. Максимальная смертность отмечается при отравлениях хлороформом, четыреххлористым углеродом, 1,2-дихлорэтаном. В картине отравления помимо фазы наркоза, которая проявляется преимущественно при ингаляционных отравлениях, выделяют и токсическую. Токсическая фаза, протекающая с поражением печени, почек и ЦНС, наиболее выражена при приеме хлорпроизводных алканов внутрь, но отмечается и при других путях поступления. Токсичность хлорпроизводных алканов усиливается при одновременном или предварительном действии этанола, как при ингаляции, так и при внутрижелудочном введении. Потенцирующее действие отмечается при комбинации хлорпроизводных алканов и с другими алифатическими спиртами.

Усиление загрязнения окружающей среды хлорпроизводными углеводородов – вероятная причина роста раковых заболеваний. Они поступают в организм при ингаляции, перорально, через кожные покровы.

Определение летучих хлорпроизводных алканов в выдыхаемом воздухе основано на последовательном применении ГХ и масс-спектрометрии. Используют также ГЖХ и хромато-масс-спектрометрический метод. Для определения хлорпроизводных алканов в воде используют методы ГХ и спектрофотометрии, в биологическом материале – ТСХ, ГХ и масс-спектрометрию. Сохраняют значение методы, основанные на реакции Фудживара – окрашивание раствора пиридина при взаимодействии с хлорпроизводными углеводородов в щелочной среде.

3.2.1. Хлороформ (трихлорметан)

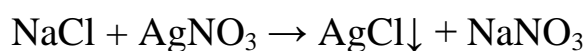
Хлороформ (CHCl₃) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким характерным запахом, сладковатым, жгучим вкусом; температура кипения – 61,1 °С; d_4^{20} – 1,4832; n_D^{20} – 1,4459; образует азеотропную смесь с водой (температура кипения – 56,2 °С, 97,4 % хлороформа). Используют хлороформ, главным образом, для производства хладона 22, как растворитель, хладагент, в синтезе лекарственных средств. Ранее применялся в медицине как средство для наркоза.

Хлороформ негорюч, на свету разлагается, особенно при контакте с открытым пламенем, образуя фосген. Обладает гепатотропным, нефротоксическим и кардиотоксическим действием; вызывает канцерогенный и мутагенный эффекты; раздражает слизистые оболочки.

Качественное обнаружение

1. Реакция отщепления атомов хлора

Спиртовый раствор щелочи при нагревании с хлороформ отщепляет атомы хлора, которые обнаруживают с помощью реакции с серебра нитратом:

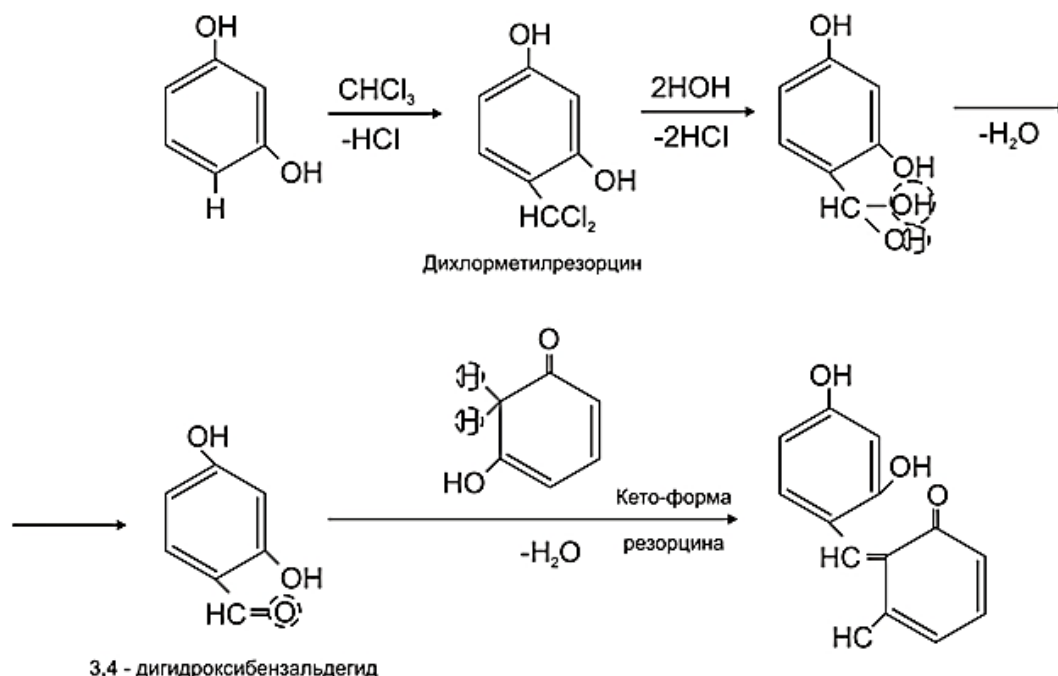


● В пробирку вносят 1–2 мл исследуемого раствора и 1 мл 10 % спиртового раствора натрия гидроксида. Пробирку осторожно нагревают в течение 3–5 минут. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 10 % раствором кислоты азотной до pH 3–4 и прибавляют 1–2 кап 1 % раствора серебра нитрата. Появляется белый осадок, растворимый в растворе аммиака. Параллельно проводят пробу в тех же условиях с 1 мл исследуемого раствора и натрия гидроксидом, но без нагревания (для исключения ионов хлора в исследуемом растворе).

Реакция не специфична, является общей для всех хлорпроизводных. Чувствительность реакции – 0,2 мг.

2. Реакция с резорцином в щелочной среде

При взаимодействии хлороформа с резорцином происходит реакция конденсации, сопровождающаяся появлением розовой или малиновой окраски:



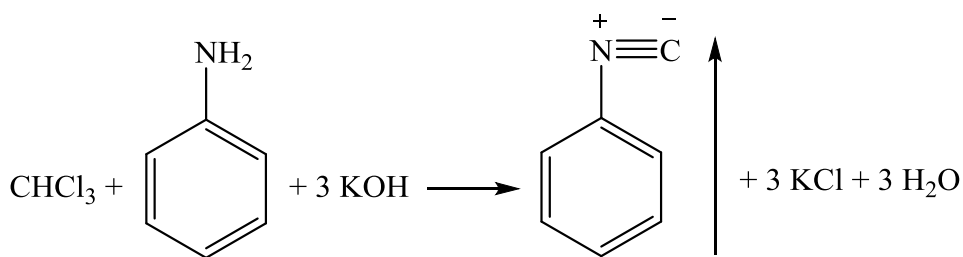
- В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 1 мл свежеприготовленного раствора резорцина в 10 % растворе натрия гидроксида (готовится непосредственно перед использованием: для этого смешивают равные объемы 10 % раствора резорцина и 10 % раствора натрия гидроксида). После нагревания пробирки на кипящей водяной бане в течение 5–10 мин. появляется розовая или малиновая окраска.

Параллельно выполняется контрольная проба («слепой» опыт), цель которой заключается в исключении ошибки за счет продуктов окисления резорцина, окрашенных в зеленый цвет и маскирующих розовое окрашивание.

Реакция не специфична, ее дают все хлорпроизводные, кроме дихлорэтана и формальдегида.

3. Реакция образования изонитрила

Хлороформ с первичными ароматическими аминами в щелочной среде при нагревании образует изонитрил, который имеет неприятный запах.



• К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10 капель водного раствора анилина, нагревают на водяной бане 1–2 минуты. Появляется резкий раздражающий запах изонитрила.

Реакция не специфична, ее дают все хлорпроизводные, за исключением дихлорэтана.

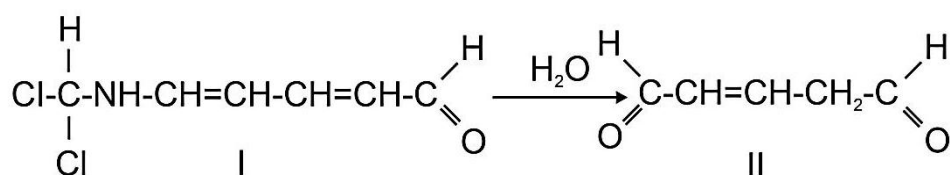
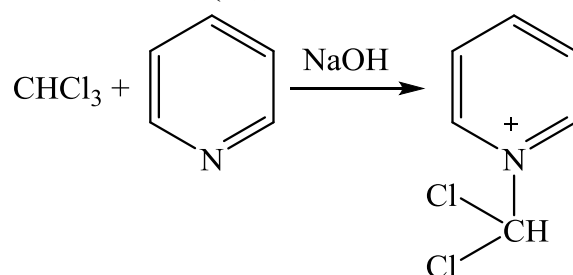
Чувствительность реакции – 0,01 мг.

ОСТОРОЖНО!

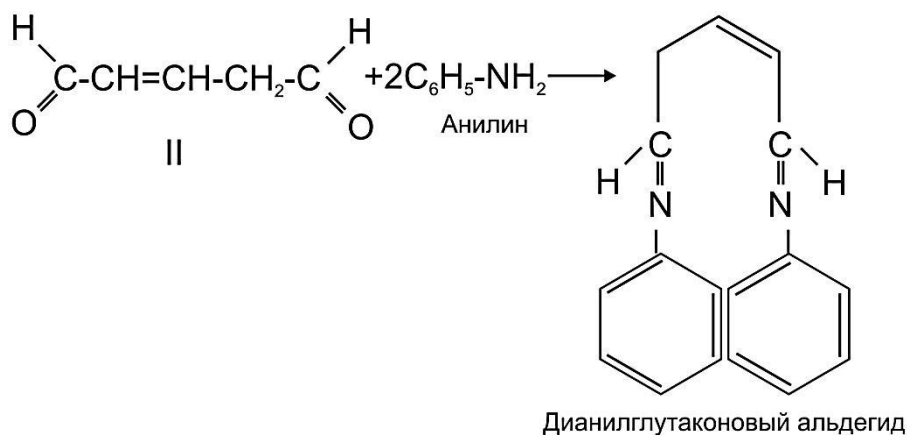
1. Реакцию проводить только под тягой, пробирку из тяги не выносить!
2. Реакционную смесь не выливать в раковину! Для разложения изонитрила в пробирку добавить 10 % раствор кислоты серной и прокипятить до исчезновения запаха.

4. Реакция Фудживара

Реакция Фудживара основана на взаимодействии хлороформа (и других полигалогенных соединений) с пиридином в присутствии щелочи. В результате реакции хлороформа с пиридином образуется соль пиридиния, которая под влиянием щелочи превращается в производное глутаконового альдегида (**I**), после гидролиза которого образуется имеющий желтую окраску глутаконовый альдегид (**II**):



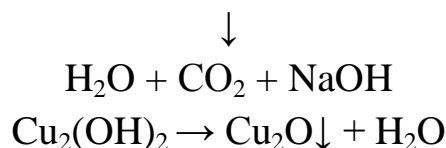
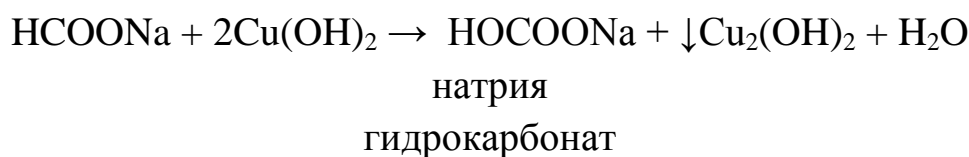
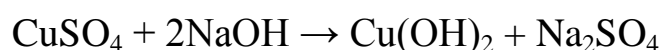
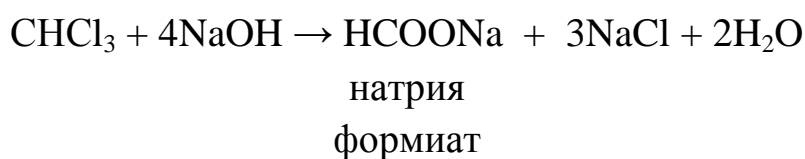
Реакция Фудживара описана в двух вариантах: 1 вариант – наблюдают окраску образовавшегося глутаконового альдегида; 2 вариант – к образовавшемуся глутаконовому альдегиду прибавляют ароматический амин или другое соединение, содержащее подвижный атом водорода, после чего наблюдают окраску.



• К 2–3 мл исследуемого раствора прибавляют 2 мл свежеперегнанного пиридина и 2 мл 10 % раствора натрия гидроксида. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2–3 минут. При наличии хлороформа в исследуемом растворе появляется красная окраска.

5. Реакция с реактивом Фелинга

При взаимодействии хлороформа со щелочью образуется соль муравьиной кислоты. При нагревании реактив Фелинга окисляет муравьиную кислоту и ее соли, в результате выпадает красный осадок оксида меди (I):



● В пробирку вносят 2 мл исследуемого раствора, 2 мл 10 % раствора натрия гидроксида и 5 капель реактива Фелинга (смесь равных объемов реактивов Фелинга № 1 и № 2)³, а затем нагревают на водяной бане. Выпадает желтый осадок гидрата закиси меди, переходящий в красный осадок закиси меди.

Реакция не специфична, ее дает хлороформ, хлоралгидрат и формальдегид. Не вступают в реакцию четыреххлористый углерод и дихлорэтан.

Чувствительность реакции – 3 мг.

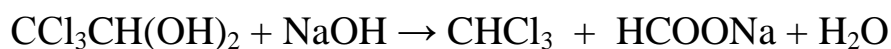
3.2.2. Хлоралгидрат (2,2,2-трихлорэтандиол-1,1)

Хлоралгидрат ($\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$) – бесцветные, прозрачные кристаллы или мелкокристаллический порошок с характерным острым запахом, слегка горьковатого вкуса. Температура плавления – 51,4 °С, температура кипения – 97,5 °С, d_4^{50} – 1,619. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире, очень мало растворим в бензоле, сероуглероде.

Применяют как успокаивающее внутрь и ректально, как снотворное и противосудорожное средство. Признаки острого отравления при передозировке: глубокий сон, затем наркотическое состояние, ослабление дыхания и ослабление сердечной деятельности.

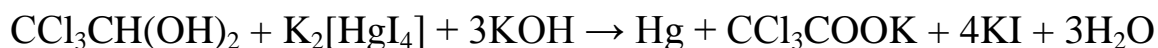
Качественное обнаружение

Хлоралгидрат дает все реакции, которые используют для обнаружения хлороформа (см. реакции 1–5), так как они проводятся в присутствии щелочи, под влиянием которой хлоралгидрат разлагается с выделением хлороформа и натрия формиата:



Для отличия хлоралгидрата от хлороформа используют следующие способы:

А) Реакция с реактивом Несслера: при взаимодействии хлоралгидрата с реактивом Несслера (тетрайодомеркуриат калия), происходит окисление определяемого вещества до калия трихлорацетата, и восстановление ртути (2^+) до металлической ртути (в виде осадка):



³Примечание: реактив Фелинга № 1 – раствор сульфата меди, реактив Фелинга № 2 – раствор тартрата натрия-калия

- К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли реактива Несслера и взбалтывают. Образуется кирпично-красный осадок, который затем становится грязно-зеленым. В реакции используются восстановительные свойства хлоралгидрата.

Другие хлорпроизводные этой реакции не дают.

Реакция не специфична: ее дают альдегиды и другие восстановители.

Б) Экстракция из дистиллята: при положительном результате реакций 1–4 на хлороформ.

- Часть дистиллята 2–3 раза встряхивают в делительной воронке с порциями эфира по 5 мл, эфирные извлечения соединяют и фильтруют через сухой фильтр в фарфоровую чашку. Фильтрат выпаривают досуха при комнатной температуре под тягой. Если в дистилляте был хлороформ, то он улетучивается вместе с эфиром. При наличии хлоралгидрата в чашке остается остаток кристаллического вещества. Для подтверждения хлоралгидрата в остатке к нему прибавляют 2–3 мл воды очищенной и полученный раствор подвергают исследованию при помощи вышеуказанных реакций 1–5.

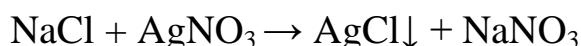
3.2.3. Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)

Четыреххлористый углерод (CCl_4) представляет собой бесцветную жидкость с резким сладковатым запахом. Температура кипения – 76,7 °С, $d_{4}^{20} - 1,5950$; $n_{D}^{20} - 1,4603$. Образует азеотропную смесь с водой (температура кипения – 66 °С, 95,9 % четыреххлористого углерода). Четыреххлористый углерод является сырьем для производства хладонов, растворителем, огнетушащим средством.

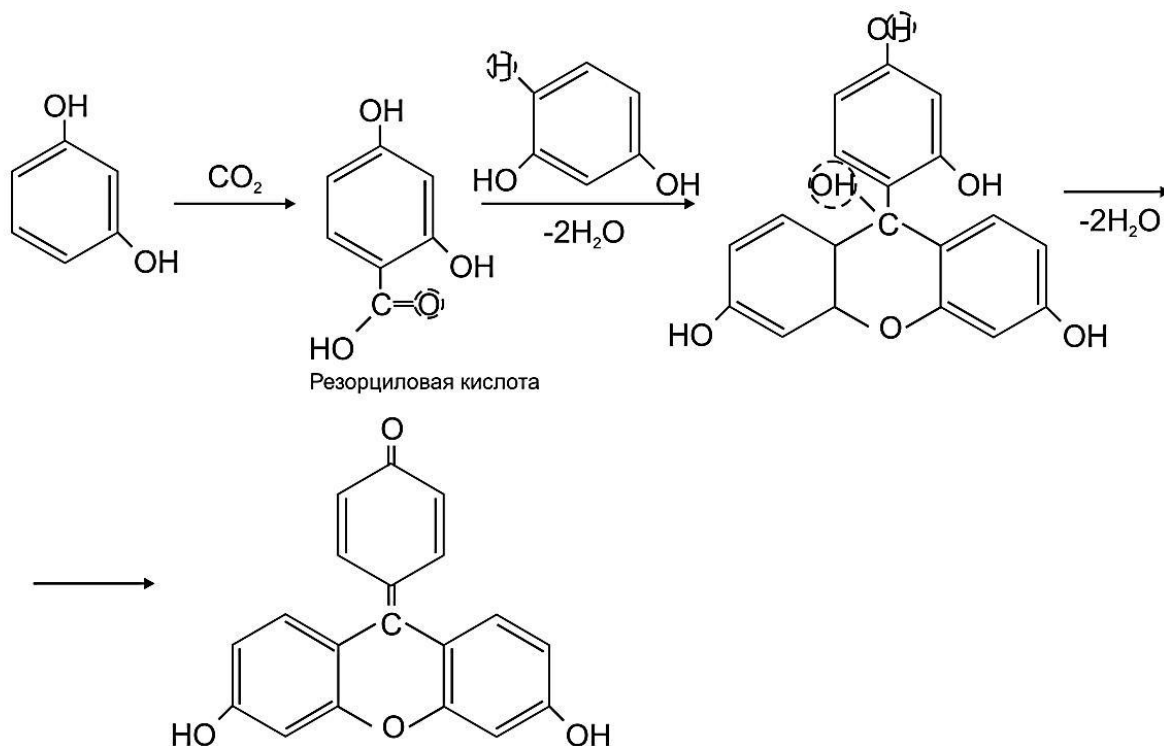
Четыреххлористый углерод негорюч, взрыво- и пожароопасен. Ядовит при вдыхании, попадании внутрь через желудочно-кишечный тракт или всасывании через кожные покровы и слизистые оболочки. Обладает канцерогенным, мутагенным, тератогенным и эмбриотропным действием.

Качественное обнаружение

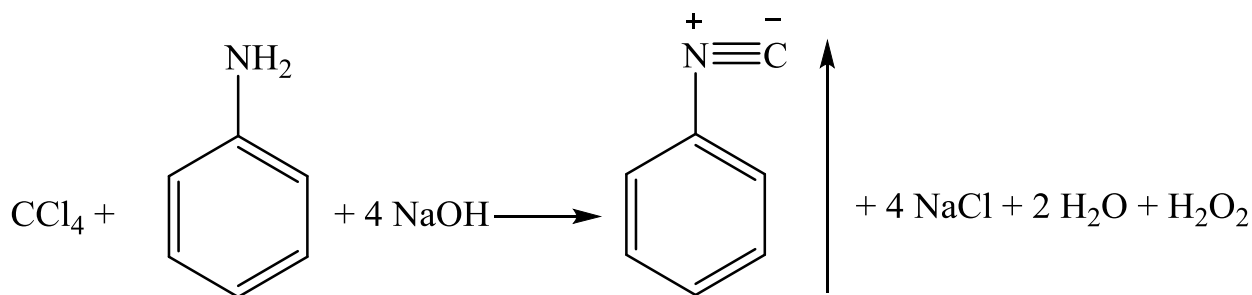
1. Реакция отщепления хлора (методика описана в подразделе 3.2.1):



2. Реакция с резорцином в щелочной среде (методика описана в подразделе 3.2.1):



3. Реакция образования изонитрила (методика описана в подразделе 3.2.1):



В отличие от хлороформа и хлоралгидрата, четыреххлористый углерод не дает реакции с реактивом Фелинга, так как в процессе нагревания с раствором щелочи не образует веществ, обладающих восстановительными свойствами. Заключение о наличии четыреххлористого углерода в дистилляте делают при положительном результате реакций 1–3 и отсутствии результата реакции с реактивом Фелинга.

3.2.4. Дихлорэтан (1,2-дихлорэтан)

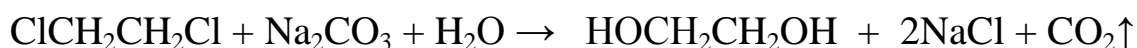
Дихлорэтан (ClCH₂CH₂Cl) – бесцветная жидкость со сладковатым запахом; температура кипения – 83,47 °С, d²⁰₄ – 1,253; n²⁰_D – 1,4448. Образует азеотропную смесь с водой (температура кипения – 71,6 °С, 91,8 % дихлорэтана).

Дихлорэтан используют для производства винилхлорида, а также этилендиамина, этиленгликоля, полисульфидных каучуков; как растворитель, фумигант. Дихлорэтан может вызывать психические расстройства, поражения печени и почек, головокружение и рвоту при попадании внутрь или при воздействии паров в концентрациях, превышающих ПДК, равную 10 мг/м³.

Качественное обнаружение

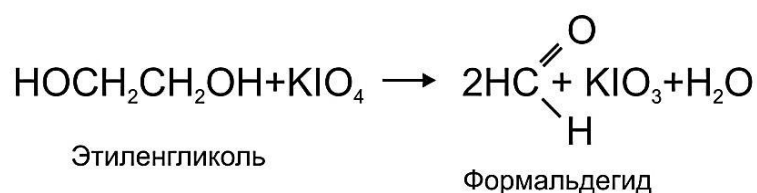
1. Реакция отщепления атомов хлора

При длительном кипячении дихлорэтана со спиртовым раствором щелочи или нагревании под давлением в присутствии натрия гидрокарбоната, образуется этиленгликоль:



2. Реакция образования этиленгликоля и обнаружение его после перевода в формальдегид

Химизм и условия реакции образования этиленгликоля описаны выше (реакция 1):



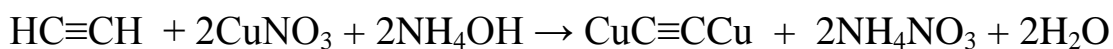
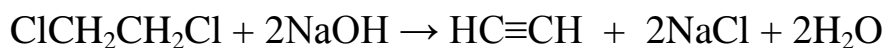
Наличие образовавшегося в процессе реакции формальдегида определяют при помощи реакции с кислотами хромотроповой или фуксинсернистой.

Чувствительность реакции – 0,4 мг.

3. Реакция образования ацетиленида меди

При нагревании 1,2-дихлорэтана в запаянной ампуле с раствором натрия гидроксида образуется ацетилен, который при взаимодействии с

солями меди (I) дает меди ацетиленид, имеющий розовую или вишнево-красную окраску:

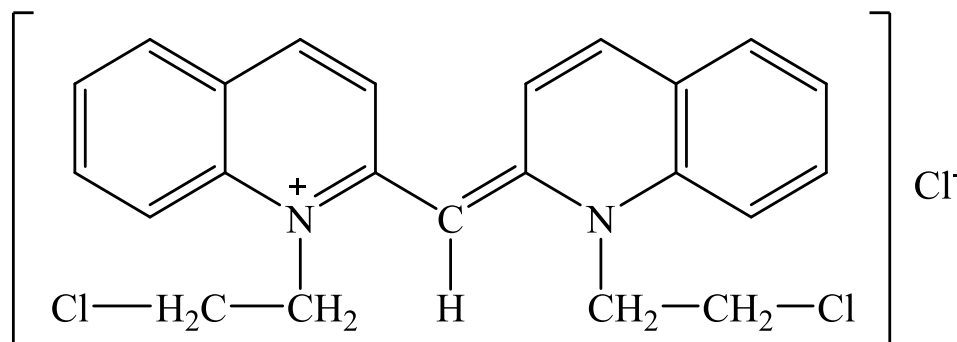


● 0,5 мл дистиллята вносят в ампулу емкостью 1 мл и 0,5 мл 30 % раствора натрия гидроксида. Далее ампулу запаивают и нагревают в кипящей воде в течение 1 ч. Ампулу охлаждают, вскрывают и переносят ее содержимое в пробирку, в которую прибавляют 30 % раствор уксусной кислоты до кислой реакции на лакмус. К пробе прибавляют 2 капли свежеприготовленного аммиачного раствора соли меди (I). Появление розовой или красно-фиолетовой окраски указывает на наличие 1,2-дихлорэтана в пробе.

Чувствительность реакции – 0,25 мг. Реакция специфична – другие галогенпроизводные ее не дают.

3. Реакция с хинолином

Для обнаружения 1,2-дихлорэтана в технических жидкостях применяют реакцию с хинолином. Реакция основана на образовании цианинового красителя при нагревании дихлорэтана с хинолином:



● К 0,2–0,3 мл свежеприготовленного хинолина прибавляют каплю исследуемой жидкости, смесь нагревают на пламени газовой горелки или на глицериновой бане (около 200 °С) в течение 3–4 минут. При медленном нагревании появляется бурая или буровато-красная окраска. При быстром нагревании жидкость приобретает синевато-красную окраску.

Для отличия 1,2-дихлорэтана от хлороформа, хлоралгидрата и четыреххлористого углерода, могут быть использованы изонитрильная реакция, реакция с резорцином и реактивом Фелинга (табл. 3). 1,2-дихлорэтан в указанные реакции не вступает.

Реакции обнаружения хлорпроизводных, имеющих токсикологическое значение

№ п/п	Реакции	Исследуемые вещества			
		Хлороформ	Хлоралгидрат	Четыреххлористый углерод	1,2-дихлорэтан
1	Отщепление хлора	+	+	+	+
2	Образование изонитрила	+	+	+	-
3	С резорцином	+	+	+	-
4	С реактивом Фелинга	+	+	-	-
5	С реактивом Несслера	-	+	-	-
6	Образование этиленгликоля	-	-	-	+
7	Образование ацетиленида меди	-	-	-	+

Примечание: «+» – исследуемое вещество вступает в реакцию; «-» – исследуемое вещество не вступает в реакцию.

Количественное определение

Порцию биологического материала подвергают перегонке с водяным паром. Количественное определение галогенопроизводных алифатического ряда основано на отщеплении при нагревании со спиртовым раствором натрия гидроксида органически связанного хлора и определении ионов хлора методом аргентометрии по Фольгарду.

3.3. Альдегиды и кетоны

3.3.1. Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь)

Формальдегид (НСНО) представляет собой бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Растворим в воде, спиртах и других полярных растворителях. Чистый газообразный формальдегид относительно стабилен при 80–100 °С, при температурах ниже 80 °С полимеризуется;

процесс ускоряется в присутствии полярных растворителей, в том числе воды.

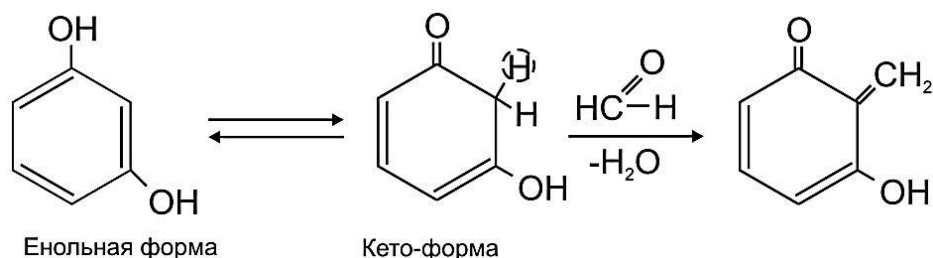
Формалин – водный раствор формальдегида (обычно 37–40 %), содержащий 6–15 % метанола (ингибитор полимеризации формальдегида). Представляет собой бесцветную жидкость с характерным острым запахом. Плотность исследуемое вещество вступает в реакцию – 1,1109–1,0764 (18 °C); n_D^{18} – 1,3766–1,3776.

Формальдегид используют в органическом синтезе, в производстве синтетических смол и пластмасс, для синтеза многих лекарственных средств и красителей, для дубления кож, как дезинфицирующее, антисептическое и дезодорирующее средство.

При вдыхании воздуха, содержащего большое количество формальдегида, развиваются явления острого отравления со слезотечением, резким кашлем, чувством стеснения в груди. При приеме внутрь (в большинстве случаев ошибочном) в результате всасывания формальдегида наблюдается потеря сознания, судороги, угнетение нервных центров, раздражение почек.

Качественное обнаружение

1. Реакция с резорцином в щелочной среде

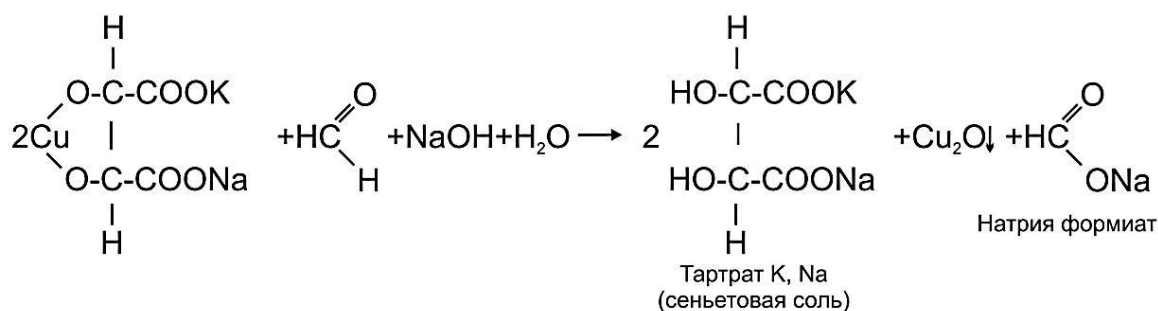


• В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора, 1 мл свежеприготовленного 1 % раствора резорцина в 10 % растворе натрия гидроксида (готовится перед использованием: к 1 мл 10 % раствора натрия гидроксида добавляют 1 каплю 10 % раствора резорцина) и нагревают на водяной бане. Появляется розовая или малиновая окраска.

Реакция не специфична – ее дают любые алкилгалогениды.

Чувствительность реакции – 0,03 мкг.

2. Реакция с реактивом Фелинга

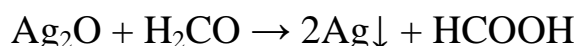
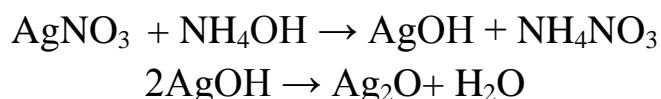


• В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли 10 % раствора натрия гидроксида до щелочной реакции (по лакмусу), а затем добавляют 2–3 капли реактива Фелинга (готовится перед использованием путем смешивания равных объемов растворов Фелинга № 1 и № 2). Реакционную смесь сильно взбалтывают и нагревают. При охлаждении на дне пробирки образуется желтый или красный осадок меди (I) оксида.

Реакция не специфична – ее дают любые алкилгалогениды. Имеет отрицательное судебно-химическое значение.

3. Реакция восстановления ионов серебра

При действии на формальдегид аммиачного раствора серебра нитрата (реактив Толленса) на стенках пробирки образуется тонкий слой металлического серебра («серебряное зеркало») или выпадает серый осадок:

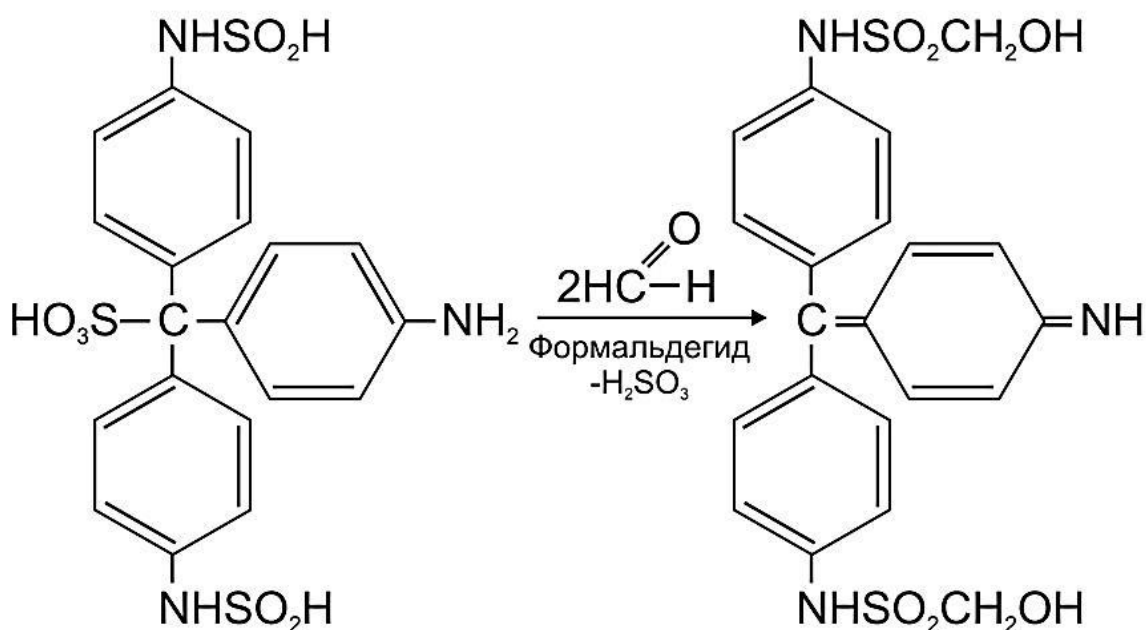


• В пробирку вносят 5 капель 1 % раствора серебра нитрата и по каплям добавляют 10 % раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка серебра гидроксида. К полученному раствору прибавляют 1 мл исследуемого раствора и осторожно нагревают. На стенках пробирки появляется «серебряное зеркало». Нагревание пробирки должно быть умеренным, так как при высокой температуре зеркальный налет не образуется, а выпадает бурый осадок серебра.

Реакция не специфична, имеет отрицательное судебно-химическое значение.

Чувствительность реакции – сотые доли микрограмма.

4. Реакция с кислотой фуксинсернистой (реактив Шиффа)



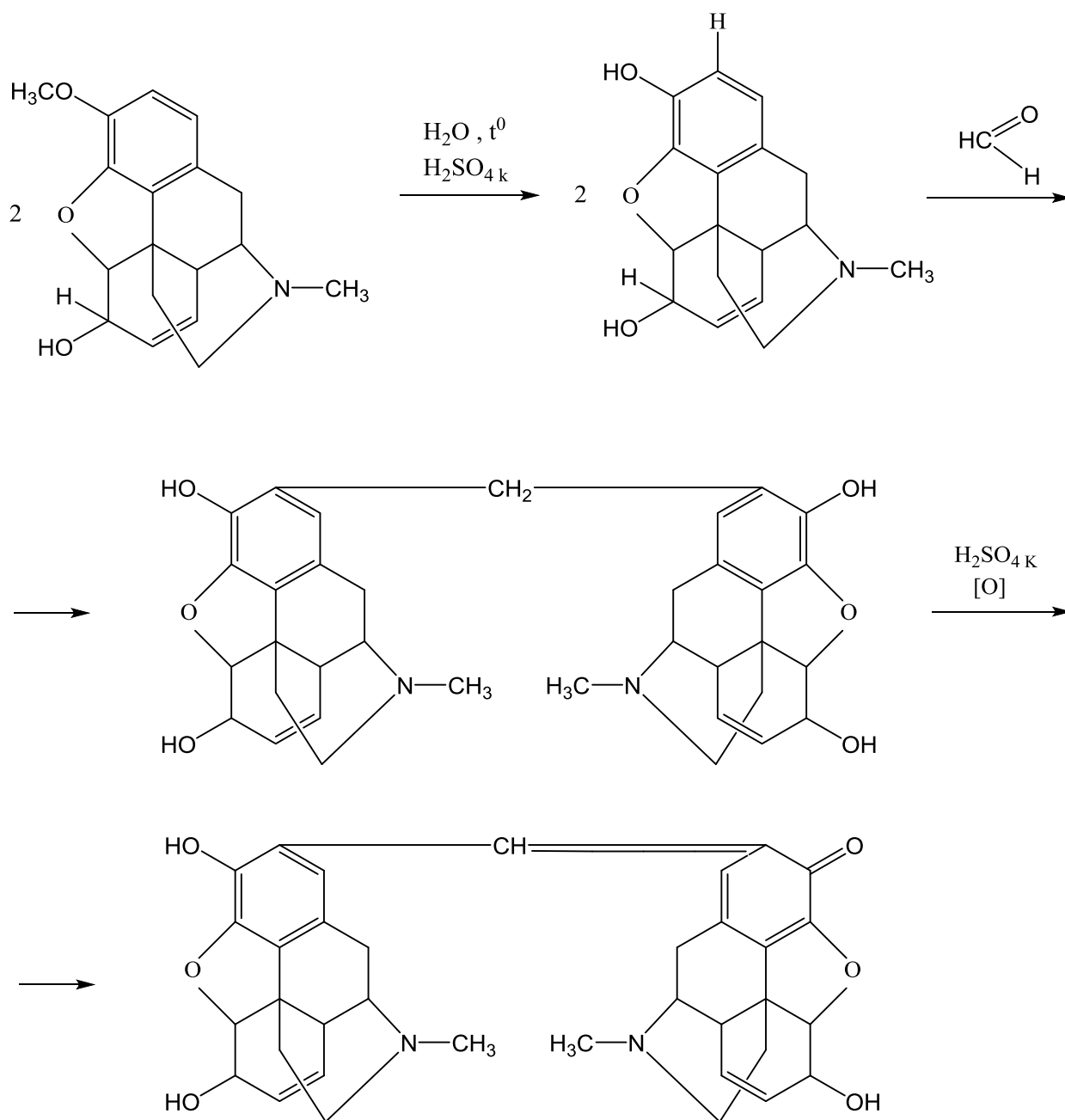
• В пробирку или фарфоровую чашку вносят 1 мл исследуемого раствора и 2–3 капли кислоты серной концентрированной, взбалтывают, охлаждают и добавляют 1 мл раствора кислоты фуксинсернистой. Появляется сине- или красно-фиолетовая окраска, иногда не сразу, а через 10–15 минут, так как формальдегид связывает сернистую кислоту и переводит фуксинсернистую кислоту в хиноидную структуру.

Чувствительность реакции – 0,03 мкг.

5. Реакция с кодеином и кислотой серной концентрированной

При нагревании формальдегида с кодеином в присутствии кислоты серной концентрированной происходит гидролиз метоксильной группы, а затем – реакция образования ауринового красителя.

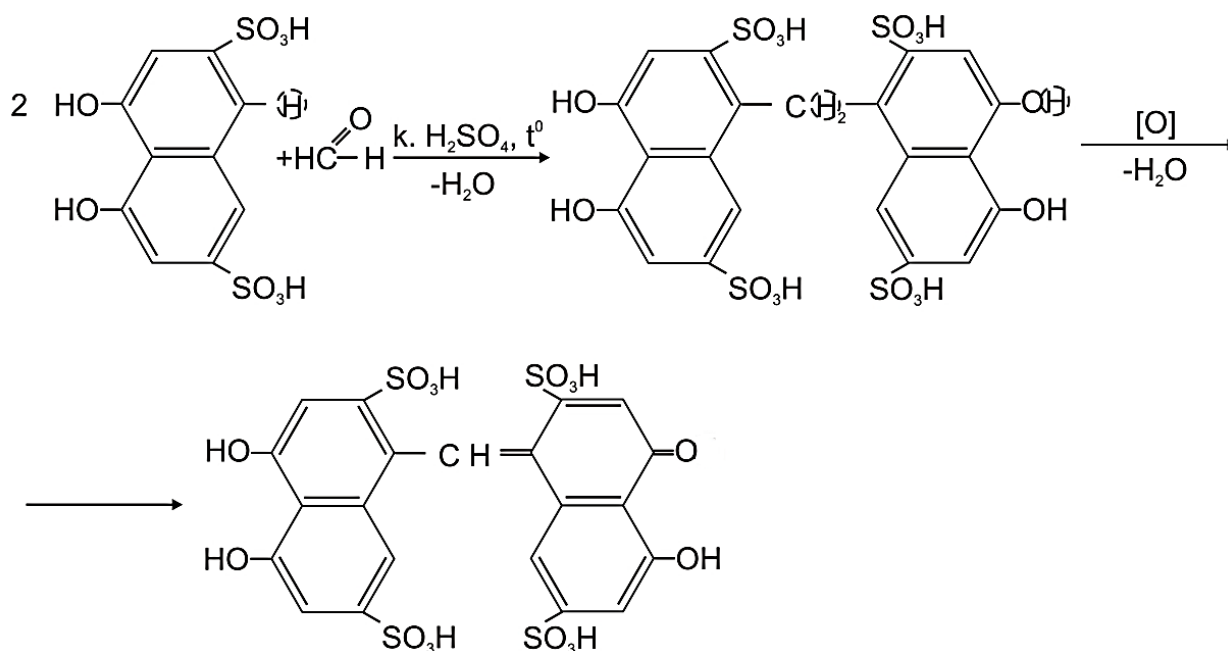
• В фарфоровую чашку вносят 1 мл исследуемого раствора и 5 мл кислоты серной концентрированной. После охлаждения реакционной смеси прибавляют несколько кристаллов кодеина. Через 5–10 минут появляется сине- или красно-фиолетовая окраска.



Чувствительность реакции – 0,02 мкг. Реакция специфична, имеет положительное судебно-химическое значение.

6. Реакции с кислотой хромотроповой (1,8-дигидроксиафталин-3,6-дисульфокислотой) в присутствии кислоты серной концентрированной

Кислота серная концентрированная, при взаимодействии формальдегида с кислотой хромотроповой, является одновременно водоотнимающим средством и окислителем. Вначале она вызывает конденсацию формальдегида с хромотроповой кислотой, затем окисляет образующийся продукт конденсации:



• В фарфоровую чашку вносят 1 мл исследуемого раствора, а затем прибавляют 5 мл кислоты серной концентрированной и несколько кристаллов кислоты хромотроповой. Наблюдается фиолетовая или красно-фиолетовая окраска.

Реакция специфична, имеет положительное судебно-химическое значение.

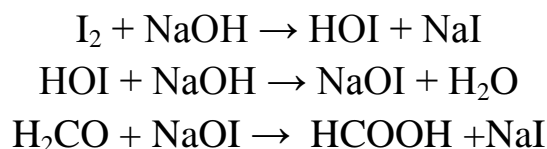
Чувствительность реакции – 1 мкг.

Для обнаружения формальдегида в биологических тканях, крови и моче используют метод микродиффузии, основанный на реакции с хромотроповой кислотой.

Количественное определение

1. Йодометрический метод

В основу данного метода положена способность формальдегида окисляться йодом в щелочной среде до муравьиной кислоты:



При последующем подкислении выделившийся йод оттитровывают 0,1 моль/л раствором натрия тиосульфата в присутствии индикатора крахмала, добавляя его в конце титрования.

2. Колориметрический метод

В основу этого метода положена способность формальдегида образовывать окрашенные соединения с фуксинсернистой кислотой. При этом концентрацию формальдегида в пробе рассчитывают по величине оптической плотности раствора окрашенных соединений.

3.3.2. Ацетон (2-пропанон, диметилкетон)

Ацетон (CH_3COCH_3) представляет собой летучую бесцветную жидкость, с характерным запахом. Температура кипения – $56,1\text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} - 0,7920$; $n_D^{20} - 1,3588$. Смешивается с водой и органическими растворителями: диэтиловым эфиром, метанолом, этанолом, сложными эфирами.

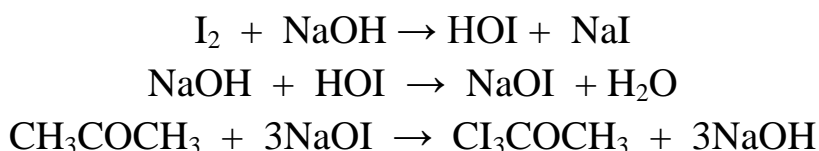
Ацетон – широко применяемый растворитель органических веществ. Служит сырьем для синтеза многих соединений.

При вдыхании ацетон накапливается в организме, так как выводится из организма медленно, возможны хронические отравления. Вдыхание больших концентраций ацетона может вызвать глубокое угнетение ЦНС, коллапс и кому. Смерть может наступить от остановки дыхания или острой сердечной недостаточности. Прием внутрь вызывает резкое раздражение слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, могут развиваться токсический гепатит и нарушение функции почек. Тяжелое отравление ацетоном может развиваться и при его аппликации на кожу.

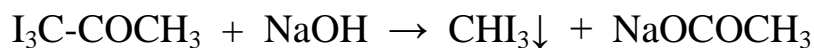
Качественное обнаружение

1. Реакция образования йодоформа

Ацетон при взаимодействии с раствором йода в щелочной среде образует йодоформ. Вначале происходит галогенирование ацетона:



Образующийся трийодацетон под влиянием натрия гидроксида легко расщепляется с образованием йодоформа и натриевой соли уксусной кислоты:



● К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 1 % раствора аммиака и несколько капель раствора йода в йодиде калия. Образуется желтый

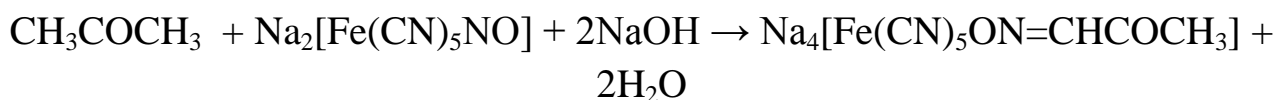
осадок йодоформа. В отличие от этанола, ацетон дает реакцию в мягких условиях – без нагревания и со слабой щелочью.

Чувствительность реакции – 0,1 мг.

Реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение – ее дает этиловый спирт.

2. Реакция с натрия нитропруссидом (реактив Легалья)

При взаимодействии ацетона с натрия нитропруссидом в щелочной среде наблюдается интенсивная красная окраска:

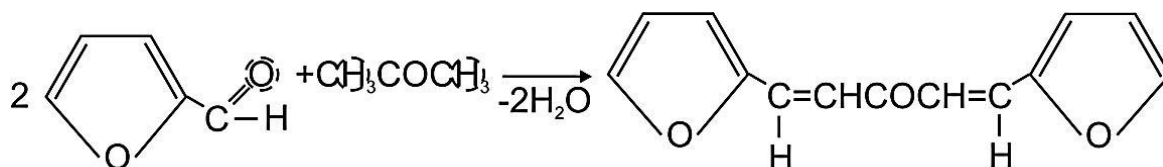


• К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10 % раствора натрия гидроксида и 5 капель свежеприготовленного 1 % раствора натрия нитропрussa. Появляется оранжево-красное окрашивание, переходящее при добавлении 10 % раствора кислоты уксусной, в красно-фиолетовое или вишнево-красное.

Реакция не специфична для ацетона – ее дают другие альдегиды и кетоны.

3. Реакция с фурфуролом

Реакция основана на способности ацетона конденсироваться с фурфуролом и некоторыми другими альдегидами с образованием окрашенных соединений:

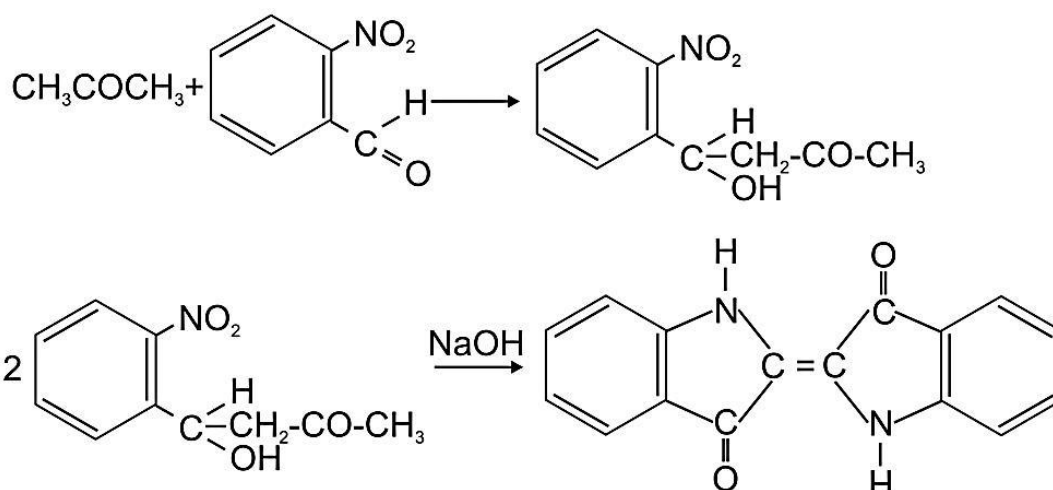


• К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель 1 % раствора фурфурола в этаноле и 3 капли 10 % раствора натрия гидроксида. Через 3–5 минут добавляют 10–12 капель кислоты хлороводородной концентрированной. Появляется красная окраска.

Реакция не специфична для ацетона – ее дают альдегиды и кетоны.

4. Реакция с о-нитробензальдегидом

Ацетон при взаимодействии с о-нитробензальдегидом в щелочной среде образует индиго, который имеет синюю окраску:



• К 3–5 каплям исследуемого раствора прибавляют каплю насыщенного раствора о-нитробензальдегида в 2 М растворе натрия гидроксида. Полученную смесь слегка нагревают на водяной бане, затем охлаждают при комнатной температуре. Прибавляют 1 мл хлороформа и взбалтывают. Хлороформный слой, при наличии ацетона, приобретает синюю окраску.

Чувствительность реакции – 100 мкг.

Для обнаружения ацетона применяют метод микродиффузии, основанный на реакции с салициловым альдегидом.

Количественное определение

Основано на образовании йодоформа при взаимодействии ацетона со щелочным раствором йода. Избыток йода после подкисления оттитровывают 0,1 М раствором натрия тиосульфата, индикатор – раствор крахмала.

3.4. Спирты

Спиртами, включенными в обязательный круг судебно-химического исследования при проведении общего анализа, являются: метанол, этанол, пропанол, бутанол, амиловый. Токсикологическое значение спиртов связано с их широким применением в народном хозяйстве и в быту.

По физическим свойствам спирты представляют собой летучие жидкости. Поэтому для их изолирования применяют метод перегонки с водяным паром. При этом учитывают взаимную растворимость изолируемого спирта и водяного пара. При исследовании токсических спиртов методом ГЖХ для изолирования используют метод микродиффузии.

В последние годы наблюдается значительный рост числа интоксикаций, обусловленных употреблением спиртных напитков и суррогатов ал-

коголя. Это связано с резким повышением уровня алкоголизации населения, ростом количества некачественных спиртных напитков и употреблением с целью опьянения технических спиртосодержащих жидкостей. Смертельные отравления алкоголем и его суррогатами в 3 раза превышают по количеству летальных исходов случаи интоксикации наркотиками. Токсическое действие спиртов, в первую очередь, связано с их влиянием на ЦНС. Все спирты являются ядами ЦНС, так как обладают наркотическим действием и ослабляют процессы возбуждения. В организм спирты попадают через желудочно-кишечный тракт и легкие. Всасывание начинается быстро, уже во рту и пищеводе, но основная масса спирта всасывается в желудке или кишечнике. Механизм всасывания спирта – простая диффузия, его молекулы транспортируются в кровь в неизменном виде. Скорость всасывания зависит от концентрации и количества принятого спирта, от степени и характера наполнения желудка и кишечника.

Исследованию подвергаются первая порция промывных вод желудка, биологические жидкости (моча, кровь и спинномозговая жидкость), а также остатки принятых ядов. Забор промывных вод (200–250 мл) и мочи (200 мл) для анализа осуществляют в чистую сухую герметичную посуду.

При заборе крови большое внимание уделяется предупреждению попадания в пробу этилового спирта, используемого для обработки кожных покровов, что может значительно увеличить концентрацию последнего в анализируемом образце. В настоящее время забор проб для химико-токсикологического исследования биосред стандартизирован (Приказ МЗ РФ № 9 от 08.01.2002 года).

Методы определения отравлений этанолом и его суррогатами можно разделить на две неравнозначные подгруппы: экспресс-способы и способы химико-токсикологического анализа. Экспресс-диагностика носит сугубо ориентировочный характер и основана на проведении цветных или осадочных проб, которые легко воспроизводятся в условиях обычных лабораторий. Эти реакции не являются специфичными и могут быть использованы только для предварительной оценки наличия токсического агента в исследуемом материале.

Среди всего разнообразия методов определения алкоголя наиболее простым и специфичным на сегодняшний день считается газовая хроматография. Прочие методы определения спиртов, такие как спектрофотомет-

рические, фотоколориметрические, ТСХ и другие самостоятельного значения не имеют.

Количественное определение спиртов базируется на реакции окисления до альдегидов и реакции образования сложных эфиров. Из всех спиртов, имеющих токсикологическое значение, только этанол подлежит обязательному количественному определению при судебно-химических исследованиях.

3.4.1. Метиловый спирт (метанол)

Метиловый спирт (древесный спирт, карбинол, CH_3OH) представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, смешивается во всех соотношениях с водой, эфиром, этиловым и другими спиртами; хороший растворитель жиров, липидов, масел и других органических веществ. По запаху и вкусу напоминает этанол. Горит бледным пламенем, температура кипения – 64–65 °С; $d_{4}^{20} - 0,7928$; $n_{D}^{20} - 1,3285$.

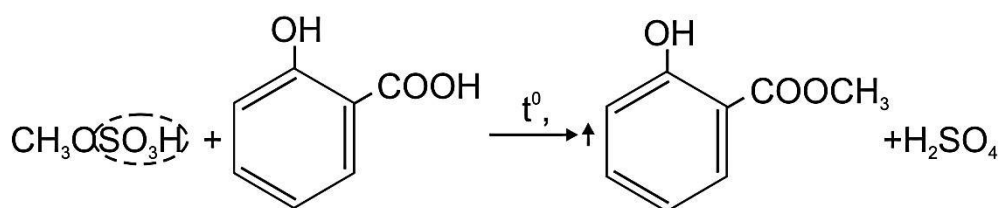
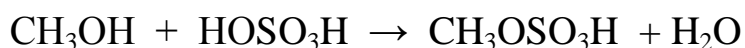
Метанол применяется в лакокрасочной промышленности, для получения формальдегида, синтеза различных органических соединений, денатурированного этилового спирта, является добавкой к топливу и антифризам. Метанол быстро всасывается в желудке и тонком кишечнике, метаболизируется, в основном, в печени ферментом алкогольдегидрогеназа (АДГ).

Окисление метанола протекает значительно медленнее этанола. Метанол и его метаболиты выводятся почками, 15 % – в неизменном виде через легкие. Формальдегид и муравьиная кислота являются продуктами метаболизма и обуславливают высокую токсичность метанола. Токсическое действие связано с действием на ЦНС, на зрительный нерв и зрительный центр головного мозга. Летальная доза – около 100 мл. Токсическая доза – около 20 мл. Смерть наступает от острой сердечной недостаточности и остановки дыхания.

Качественное обнаружение

1. Реакция этерификации (образование метилсалицилата)

Аналитическое значение для метанола имеет реакция этерификации – образование метилсалицилата при нагревании. Продукт реакции определяют по запаху. Реакция высокочувствительна, но не специфична. При положительном результате необходимо подтвердить наличие спирта дополнительными методами.

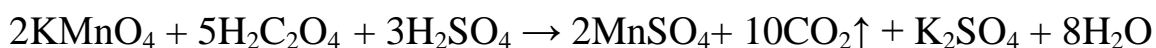
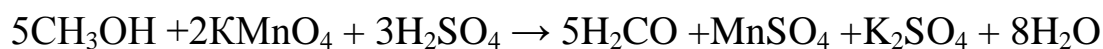


• В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора, прибавляют 0,05 г салициловой кислоты и 2 мл кислоты серной концентрированной, смесь осторожно нагревают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, при этом ощущается запах метилового эфира салициловой кислоты.

Чувствительность реакции – 0,3 мг.

2. Реакция окисления до формальдегида и его обнаружение реакциями окрашивания

Экспресс-определение метилового спирта в остатках принятой жидкости основано на его окислении до формальдегида и дальнейшей идентификации последнего органолептически или с помощью цветных реакций. Появление запаха формальдегида после погружения в исследуемую жидкость раскаленной медной проволоки свидетельствует о присутствии метанола в пробе. Подтверждением полученного результата может служить цветная реакция, основанная на образовании морфина из кодеина под влиянием серной кислоты концентрированной. Дальнейшее взаимодействие морфина с формальдегидом сопровождается фиолетовым окрашиванием:



Прежде, чем приступить к окислению метанола при анализе дистиллята, необходимо проверить наличие в нем формальдегида.

• К 5 мл исследуемого раствора добавляют 2–3 мл 10 % раствора кислоты серной и реакционную смесь охлаждают льдом. Затем по каплям добавляют 1 % раствор калия перманганата до сохраняющейся светлорозовой окраски (следует избегать избытка реактива). Для обесцвечивания калия перманганата через 15–20 минут добавляют кристаллическую кислоту щавелевую.

Пробу делят на 2 части и проделывают реакции:

- а) с кодеином в среде серной кислоты;
- б) с фуксинсернистой кислотой.

Чувствительность реакции – 0,1 мг.

3. Предварительная проба на метанол в моче



● К 1 мл мочи прибавляют 1 мл 10 % раствора дихромата калия в 50 % растворе кислоты серной. В течение 10–45 с появляется зеленая окраска (предел обнаружения – 75 мг% спирта). При нагревании реакционной смеси на водяной бане предел обнаружения – 20 мг%.

Реакция не специфична для метанола и имеет отрицательное судебно-химическое значение.

3.4.2. Этиловый спирт (этанол)

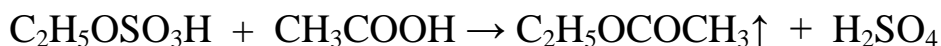
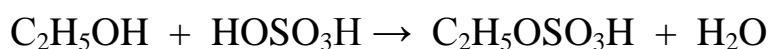
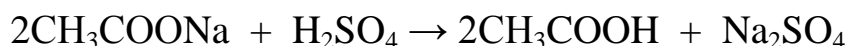
Этиловый спирт (метилкарбинол, винный спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – бесцветная легкоподвижная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. Температура кипения – 78,39 °С; $d_4^{20} - 0,78927$; $n_D^{20} - 1,3611$. Смешивается с водой, спиртами, диэтиловым эфиром, глицерином, хлороформом, ацетальдегидом, бензином и др. Образует азеотропную смесь с водой (95,6 % по массе этанола, температура кипения – 78,15 °С).

Применяют этиловый спирт в лакокрасочной и фармацевтической промышленности, в производстве кинофотоматериалов, товаров бытовой химии и др. Является сырьем для получения диэтилового эфира, хлороформа, ацетальдегида, уксусной кислоты, этилацетата. В медицине этиловый спирт применяют для дезинфекции, как сосудорасширяющее средство наружного применения, коагулянт белка, в том числе, при лечении ожогов. Значительная часть этилового спирта идет на изготовление спиртных напитков.

Этиловый спирт чрезвычайно гигроскопичен, при концентрации выше 70 % (по объему) прижигает кожу и слизистые оболочки; при приеме внутрь угнетает центры торможения мозга, вызывает опьянение, при многократном употреблении – алкоголизм. Летальная доза – около 300 мл.

Качественное обнаружение

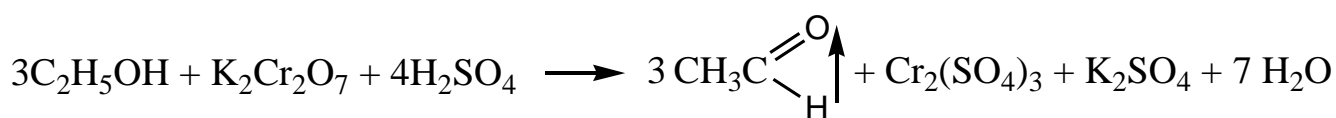
1. Реакция этерификации (образование этилацетата)



• В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 0,1 г безводного натрия ацетата, затем осторожно по каплям прибавляют 2 мл кислоты серной концентрированной. Смесь нагревают до выделения пузырьков газа. После охлаждения пробирки ощущается запах этилацетата, который появляется более отчетливо, если содержимое пробирки вылить в 20–25 кратный объем воды.

Чувствительность реакции – 15–20 мг.

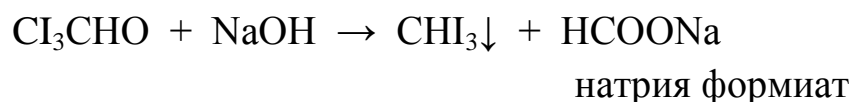
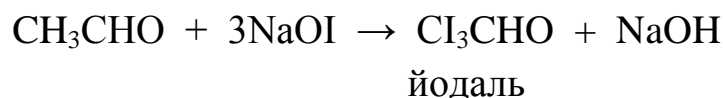
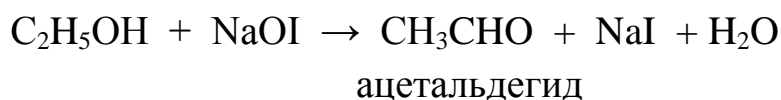
2. Реакция окисления (образование ацетальдегида)



• К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10 % раствор кислоты серной до кислой реакции. К этой смеси по каплям прибавляют 10 % раствор калия дихромата до оранжево-красной окраски. Смесь оставляют на несколько минут при комнатной температуре. Появляется запах ацетальдегида.

Чувствительность реакции – 3 мг.

3. Реакция образования йодоформа



● К 1 мл исследуемого раствора добавляют 2 мл 5 % раствора натрия гидроксида, по каплям 1 % раствор йода в 2 % растворе калия йодида до сохраняющейся слабо-желтой окраски. Смесь нагревают несколько минут на водяной бане (50 °С), при этом ощущается запах йодоформа. При охлаждении раствора образуются кристаллы йодоформа в виде шестиугольников и звездочек.

Реакция не специфична – ее дает ацетон. Чувствительность реакции – 0,04 мг.

4. Предварительная проба на этанол в моче

Проводится аналогично описанной выше пробе для метанола. Реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение.

5. Экспертиза алкогольного опьянения

У живых лиц экспертиза базируется на данных клинической диагностики и результатов химико-токсикологического исследования. Порядок и правила медицинского освидетельствования регламентируются Приказом Министерства здравоохранения РФ от 18 декабря 2015 г. № 933н «О порядке проведения медицинского освидетельствования на состояние опьянения (алкогольного, наркотического или иного токсического)».

При экспертизе алкогольного опьянения наряду с клинической диагностикой применяют химические методы определения алкоголя в выдыхаемом воздухе:

1. Проба Рапопорта А.М. – наиболее проста и удобна для применения в любом медицинском учреждении.
2. Индикаторные трубки Мохова-Шинкаренко и «Контроль трезвости».
3. Термокatalитический метод: прибор для определения паров спирта в выдыхаемом воздухе ППС-1.
4. Индикаторные полоски «Алкоскрин» и «Алкосенсор».
5. Портативные устройства с электрохимическим детектором (Alkolmeter SD-400).
6. ИК-анализаторы (Lion Intoxilyzer 8000, АКПЭ-01).

3.4.3. Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)

В промышленности получают смесь первичных спиртов (1-пентанола и 2-метил-1-бутанола), выпускаемую под названием амило-

вые спирты, а также изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$). Смесь 2-метил- и 3-метил-1-бутанолов выделяют из сивушного масла, в состав которого также входят пропиловый и бутиловый спирты. Кроме того, в сивушном масле содержатся (около 1 %) высшие спирты (с 6–9 атомами углерода), некоторые жирные кислоты и азотистые вещества.

Сивушное масло – побочный продукт спиртового брожения, очень ядовит. Изоамиловый спирт представляет собой маслянистую жидкость с резким характерным запахом. Часто при хранении приобретает желтоватую окраску. Обладает сильным раздражающим действием на слизистые, поражает ЦНС. Летальная доза – около 30–50 мл. Токсический эффект наступает от употребления внутрь не менее 0,5 мл. При этом возникают ощущение глухоты, рвотные выделения, бред. При остром отравлении сивушным маслом наблюдается коматозное состояние. Недопустимо содержание в спиртных напитках даже 0,3 % амиловых спиртов (сивушного масла).

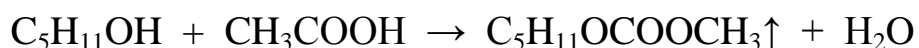
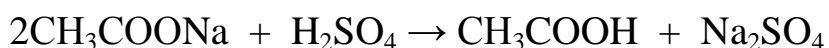
3-Метил-1-бутанол растворим в воде, температура кипения– 131,4 °С; $d_4^{20} - 0,8120$; $n_D^{20} - 1,4078$, образует азеотропную смесь с водой (температура кипения – 95,15 °С, 49,6 % воды).

Исследование на присутствие изоамилового спирта проводят при наличии специфического запаха сивушных масел и маслянистых капель на поверхности дистиллята. Все реакции на изоамиловый спирт дают положительный эффект только при отсутствии воды, поэтому перед выполнением реакций изоамиловый спирт экстрагируют из дистиллята диэтиловым эфиром (3 мл), эфирную вытяжку делят на 3 части и эфир испаряют при комнатной температуре. С полученными остатками проводят реакции 1–3.

Качественное обнаружение

1. Реакция этерификации (образование изоамилацетата)

Реакция основана на взаимодействии натрия ацетата с изоамиловым спиртом, в результате которого образуется изоамилацетат, имеющий запах грушевой эссенции:

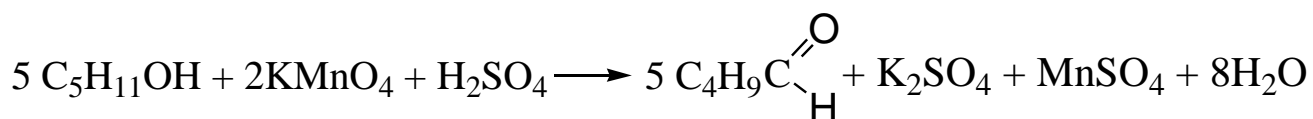


• К остатку в фарфоровой чашке прибавляют 2 капли кислоты серной концентрированной и несколько крупинок ацетата натрия. При слабом нагревании ощущается запах грушевой эссенции, который становится более выраженным при разбавлении реакционной смеси водой.

Чувствительность реакции – 1,5 мг

2. Реакция окисления (образование изовалерианового альдегида)

Изоамиловый спирт под влиянием калия перманганата в присутствии кислоты серной концентрированной окисляется до альдегида изовалериановой кислоты, а затем – до изовалериановой кислоты.



• Остаток с фарфоровой чашки смывают в пробирку с помощью эфира, который затем упаривают досуха. К остатку в пробирке прибавляют 5 капель концентрированного раствора калия перманганата и такой же объем кислоты серной концентрированной. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане 1–2 минуты. Появляется запах изовалерианового альдегида, со временем переходящий в неприятный запах изовалериановой кислоты (запах гнилого сыра).

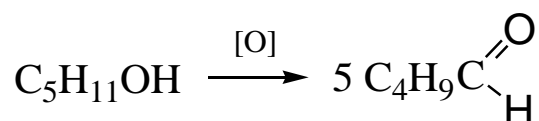
Чувствительность реакции – 0,11 мг.

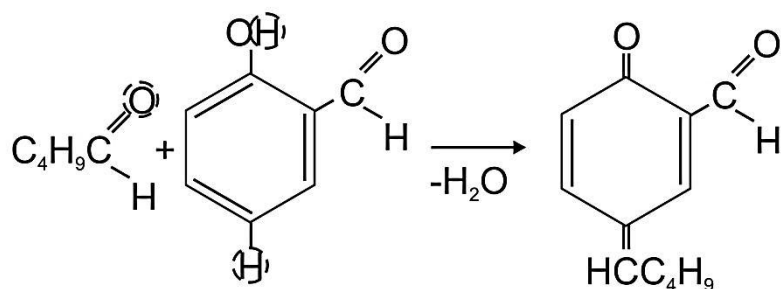
3. Реакция Комаровского с ароматическими альдегидами (на высшие спирты, содержащие более 3 атомов углерода)

Способность средних и высших алифатических спиртов превращаться в окрашенные соединения под действием ароматических альдегидов (ванилина, бензальдегида, салицилового альдегида и других) может быть использована для обнаружения амиловых спиртов.

А) Реакция с салициловым альдегидом

Механизм реакции включает в себя окисление изоамилового спирта кислотой серной концентрированной до изовалерианового альдегида, который вступает в реакцию конденсации с ароматическим альдегидом:





- К остатку в фарфоровой чашке после испарения эфира прибавляют 1 мл 1 % раствора салицилового альдегида в этаноле и 3 мл кислоты серной концентрированной. После охлаждения чашку помещают на 3 минуты на кипящую водяную баню. Появляется розово-красная окраска.

Чувствительность реакции – 1,5 мг.

Б) Реакция с п-диметиламинобензальдегидом

- В фарфоровой чашке на остаток после испарения эфира наносят 5–10 капель кислоты серной концентрированной и несколько кристаллов п-диметиламинобензальдегида. Появляется темно-красное окрашивание, переходящее, при разбавлении водой, в фиолетовое.

3.4.4. Пропиловые спирты

Среди пропиловых спиртов выделяют нормальный пропиловый (пропанол, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и изопропиловый (пропанол-2, вторичный пропиловый, петрогол, перспирит) спирты. Это бесцветные жидкости с характерным спиртовым запахом, хорошо смешиваются с водой, этанолом, бензолом. Температура кипения пропанола – 97,4 °С; $d_4^{20} - 0,8035$; $n_D^{20} - 1,3850$. Получают перегонкой сивушных масел и синтетическим путем.

Температура кипения пропанола-2 – 82,4 °С, $d_4^{20} - 0,7855$; $n_D^{20} - 1,3776$. Пропиловые спирты используют в качестве растворителей синтетических смол, некоторых эфирных масел и т.д. Изопропиловый спирт применяют в качестве антифриза. Оказывает вредное влияние на ЦНС (токсичнее этанола примерно в 2 раза). Отравление чистыми пропиловыми спиртами, вследствие приема их внутрь, наблюдаются сравнительно редко, чаще встречаются интоксикации их смесью с этиловым спиртом. Летальная доза при употреблении внутрь – около 100–400 мл.

3.4.5. Бутиловые спирты (бутанола)

Бесцветные жидкости с характерным спиртовым запахом. Получаются при брожении некоторых злаков, из отходов сахарного производства, а также синтетическим путем. К ним относятся:

- н-бутиловый спирт (бутанол-1, C₄H₉OH): температура кипения – 117,4 °С; d₄²⁰ – 0,8099; n_D²⁰ – 1,3993, мало растворим в воде;
- втор-бутиловый спирт (бутанол-2): температура кипения – 99,5–100 °С; d₄²⁰ – 0,8060; n_D²⁰ – 1,3949, в воде растворяется хуже, чем бутанол-1;
- изобутиловый спирт: температура кипения – 108,1 °С, d₄²⁰ – 0,8027; n_D²⁰ – 1,3970, мало растворим в воде;
- трет-бутиловый спирт (триметилкарбинол): температура кипения – 82,5 °С, d₄²⁰ – 0,7887; n_D²⁰ – 1,3954, в воде растворяется в любых соотношениях.

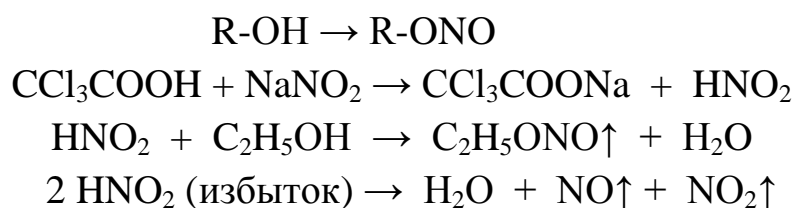
Бутиловые спирты применяются в качестве растворителей в парфюмерной и фармацевтической промышленности, в производстве синтетического каучука, для изготовления тормозной жидкости БСК (содержащей до 50 % бутанола) и т. д. Летальная доза при употреблении внутрь – около 200–250 мл.

3.4.6. Количественное определение спиртов

В настоящее время в судебно-химическом анализе и диагностике алкогольного опьянения наиболее предпочтительным является метод ГЖХ. Прочие методы определения спиртов, такие как спектрофотометрические, фотоколориметрические, ТСХ и другие самостоятельного значения не имеют.

Газо-жидкостная хроматография

Газо-жидкостная хроматография позволяет разделить спирты: метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и изоамиловый друг от друга в присутствии других летучих веществ, а также провести их качественный и количественный анализ. Метод основан на превращении спиртов в сложные эфиры азотистой кислоты – алкилнитриты, высоколетучие соединения, которые подвергаются газохроматографическому анализу. При выполнении метода спирты переводят в сложные эфиры азотистой кислоты – алкилнитриты:



Спирты выходят из колонки в порядке возрастания молекулярной массы, изомеры выходят раньше. Идентификацию спиртов проводят по относительному времени удерживания их алкилнитритов, используя в качестве стандарта пропанол. Графическим отображением процесса разделения является хроматограмма (ряд пиков, каждый из которых соответствует одному из разделяемых веществ):

- 1 пик – окислы азота NO и NO₂;
- 2 пик – CH₃ONO метилнитрит;
- 3 пик – C₂H₅ONO этилнитрит;
- 4 пик – i-C₃H₇ONO изопропилнитрит;
- 5 пик – n-C₃H₇ONO пропилнитрит;
- 6 пик – i-C₄H₉ONO изобутилнитрит;
- 7 пик – n-C₄H₉ONO бутилнитрит;
- 8 пик – i-C₅H₁₁ONO изоамилнитрит;
- 9 пик – n-C₅H₁₁ONO амилнитрит.

Для количественной оценки содержания спиртов в пробе используют метод внутреннего стандарта. Он заключается в том, что в пробу вводится стандарт (n-пропанол) в известной концентрации. При расчете учитывается соотношение площадей пиков исследуемых компонентов пробы и пика стандарта. Расчет концентрации спирта проводят по калибровочной кривой. При количественном определении n-пропанола в качестве внутреннего стандарта могут быть использованы другие алифатические спирты. Однако для этого необходимо произвести предварительное определение соответствующего поправочного коэффициента.

Методика определения этанола алкилнитрильным методом

Условия определения: газовый хроматограф, оснащенный детектором по теплопроводности (катарометром); колонка металлическая, длиной 2,0 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная твердым носителем Chromaton-N-AW-DMS (0,16–0,20 меш) с нанесенной жидкой фазой 15 % скваланом. Газ-носитель – гелий; скорость подачи – 30 мл/мин. Температура испарителя, детектора и колонки составляет 100, 80, 40 °С, соответственно.

1,0 мл крови или мочи помещают в пенициллиновый флакон; в него добавляют 1,0 мл внутреннего стандарта – 4 % раствор n-пропанола и

0,25 мл 50 % раствора трихлоруксусной кислоты (ТХУ) и закрывают резиновой пробкой. Пробу перемешивают и помещают в герметичный металлический контейнер. Затем в образец через резиновую пробку вносят 0,5 мл 30 % раствора натрия нитрита (NaNO_2) и пробу инкубируют при комнатной температуре (18–20 °С) в течение 1–4 минут. Сухим шприцем через пробку отбирают 1,0 мл парогазовой фазы и сразу вводят в испаритель хроматографа.

Идентификацию веществ осуществляют по времени удерживания. Концентрацию спирта (С) рассчитывают по формуле:

$$C (\%) = K \cdot \frac{H_1}{H_2},$$

где: H_1 – высота пика определяемого вещества, H_2 – высота пика стандарта (н-пропанола), K – градуировочный коэффициент.

Градуировочный коэффициент определяют по стандартной для газохроматографического анализа методике после анализа калибровочных растворов (в состав которых входят возрастающие концентрации этанола при постоянной концентрации внутреннего стандарта).

Биохимический метод (ферментативный, метод АДГ)

Биохимический метод основан на реакции окисления этанола до ацетальдегида под действием фермента алкогольдегидрогеназы – АДГ. ДПН – дифосфопиридиннуклеотид – акцептор. Восстановленная форма ДПН обладает характерным светопоглощением при длине волны 366 нм. Измеряя оптическую плотность продукта реакции, рассчитывают содержание спирта в исследуемом объекте, так как количество восстановленной формы ДПН пропорционально количеству этанола. Расчет ведут по калибровочному графику, для построения которого используют стандартные растворы этанола с известной концентрацией. Метод специфичен, но требует высокой чистоты реактивов (АДГ и ДПН).

3.4.7. Этиленгликоль (1,2-этандиол)

Этиленгликоль ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) – это двухатомный спирт жирного ряда, бесцветная вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, сладковатого вкуса. Температура кипения – 197,6 °С; d_{4}^{20} – 1,1088; n_{D}^{20} – 1,4316. Растворим в воде, спиртах, кетонах, умеренно растворим в бензоле, толуоле, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде. В этиленгликоле мало растворимы растительные и животные масла.

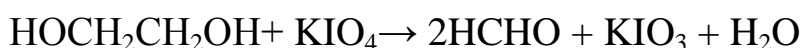
Этиленгликоль применяется в органическом синтезе, кожевенной, текстильной, табачной, фармацевтической и парфюмерной промышленности. Водные растворы этиленгликоля обладают низкими температурами замерзания. Это свойство используется при создании антифризов, тормозных жидкостей и антиобледенителей.

Этиленгликоль токсичен при попадании внутрь – действует на ЦНС, обменные процессы, эндотелий сосудов и почек (вызывает некронефроз). Выводится из организма очень медленно (от 14 до 50 дней). Легко окисляется в организме в щавелевую кислоту. Смертельная доза – 100 мл и больше. Отравление может протекать в двух формах: мозговой или гепаторенальной (в последнем случае – с выраженной почечной и печеночной недостаточностью).

Качественное обнаружение

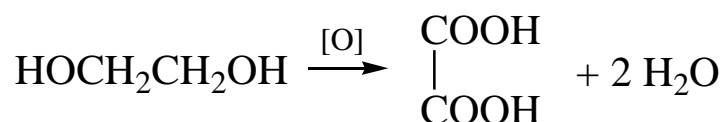
Определение этиленгликоля в остатках принятой жидкости основано на его окислении до формальдегида, который обнаруживают реакцией с фуксинсернистой кислотой, или окислении до щавелевой кислоты с последующим образованием оксалатов. Для определения этиленгликоля в остатках принятой жидкости также используют реакцию этиленгликоля с меди сульфатом в присутствии щелочи, в результате которой образуется соединение, имеющее синюю окраску.

1. Реакция окисления калия периодатом



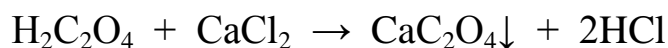
• К 3–5 мл дистиллята прибавляют 5 капель 12 % раствора кислоты серной, 5 капель 5 % раствора калия периодата в 5 % растворе кислоты серной и взбалтывают. Через 5 минут прибавляют 3–5 капель раствора кислоты сернистой (для связывания избытка йодат- и периодат-ионов), а затем 4 капли раствора кислоты фуксинсернистой. Появляется красно-фиолетовое или розовое окрашивание.

2. Реакция окисления до щавелевой кислоты при многократном выпаривании этиленгликоля с азотной кислотой

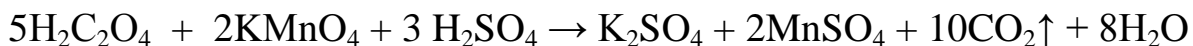


Образующуюся щавелевую кислоту обнаруживают:

а) по характерным кристаллам оксалата кальция:

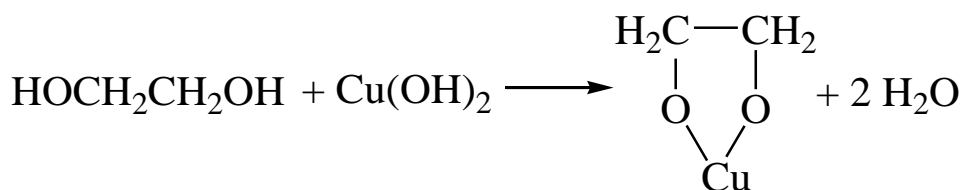
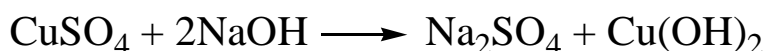


б) по обесцвечиванию раствора калия перманганата:



3. Реакция с сульфатом меди (голубое окрашивание раствора)

Реакция применяется для обнаружения этиленгликоля в технических жидкостях. Для дистиллятов – неприемлема.



• К 2–3 мл исследуемого раствора прибавляют 1–2 мл 10 % раствора натрия гидроксида и несколько капель 10 % раствора меди сульфата, появляется голубая окраска.

Химические реакции идентификации этиленгликоля по продуктам его окисления не специфичны и утратили свое значение при анализе биологического материала.

Количественное определение

Этиленгликоль обладает высокой температурой кипения, в то же время является высоко полярным соединением, в связи с этим плохо перегоняется с водяным паром и не экстрагируется несмешивающимися с водой органическими растворителями. Поэтому этиленгликоль не может быть извлечен из биологических объектов с помощью используемых в химико-токсикологическом анализе методик изолирования летучих и нелетучих ядов. В настоящее время наиболее специфичным методом определения и количественного анализа этиленгликоля в биологических объектах считается газовая хроматография.

Условия экспресс-определения этиленгликоля в моче и плазме крови методом газовой хроматографии: газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, колонка стеклянная, длиной 1,2 м, внутренним диаметром 3 мм, насадка – SeparonBD (100 мкм) или PorapakQ-S

(80–100 мкм), газ-носитель – гелий, скорость подачи – 45 мл/мин, температура колонки при использовании SeparonBD – 180 °С, PorapakQ-S–200 °С.

2–3 мкл мочи или плазмы крови вводят в колонку хроматографа. Идентификацию осуществляют по абсолютному времени удерживания, совпадающему с абсолютным временем удерживания внутреннего или внешнего стандарта.

3.5. Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота)

К группе фенолов относятся карболовая кислота, крезол, резорцин, гидрохинон. Они представляют собой бесцветные или окрашенные кристаллы либо аморфные вещества; часто имеют сильный характерный запах.

Фенол (C_6H_5OH) представляет собой бесцветные, розовеющие на воздухе кристаллы с характерным запахом. Температура плавления– 40,8 °С, температура кипения – 181,4 °С; d_{4}^{25} – 1,132; d_{4}^{41} (жидкость)– 1,0576; n_{D}^{41} – 1,5509. Образует с водой двухкомпонентную азеотропную смесь (температура кипения – 99,6 °С, 9,2 % по массе фенола).

Фенол оказывают местное прижигающее, психотропное (наркотическое), нейротоксическое (судорожное), нефротоксическое действие. Смертельная доза при приеме внутрь – 2 г. Возможны отравления парами фенолов при попадании через рот или на кожу. При приеме внутрь фенол быстро всасывается кровью, транспортируется и распределяется по всему организму. В печени фенол подвергается биотрансформации: 10 % фенола окисляется до двухатомных фенолов (орто- и пара-соединений). При отравлении фенолом у больного появляется темно-зеленое окрашивание мочи, что объясняется присутствием в ней гидрохинона и хингидрона.

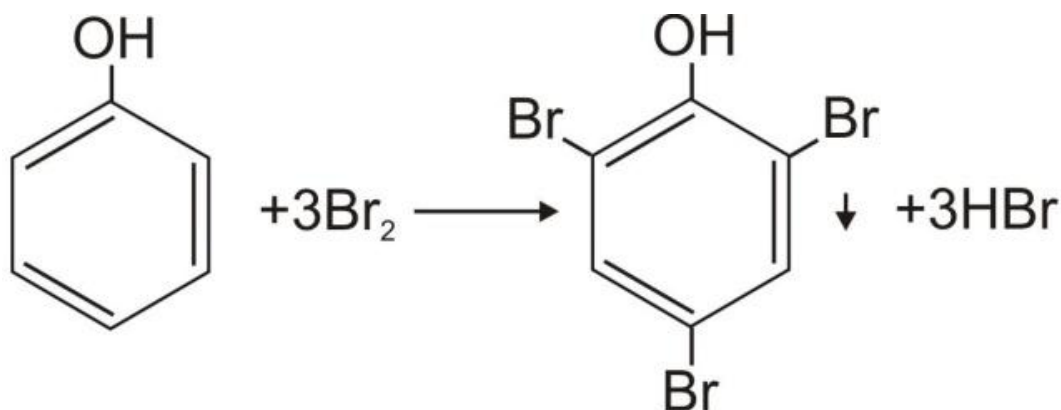
Фенол относится к группе печеночных ядов. Его гепатотоксическое действие проявляется в развитии токсической дистрофии печени. Выражается в увеличении размеров печени и появлением болей. Также появляются желтуха, бледность, головокружение, признаки геморрагического диатеза, повышение температуры тела, нарушение психической деятельности. Церебротоксическое действие фенола выражается в печеночной энцефалопатии. Тяжелые формы отравления фенолом сопровождаются потерей сознания и печеночной комой. При пероральном попадании фенола в организм наблюдаются боли в желудке, понос, иногда с кровью, рвота беловатыми, хлопьевидными массами, появляется запах фенола изо

рта, моча приобретает оливковое окрашивание. На вскрытии: слизистые оболочки рта, пищевода и желудка покрыты молочного цвета пятнами, жесткими на ощупь. Отмечаются белковое и жировое перерождение паренхиматозных органов, мелкие кровоизлияния во внутренних органах и тканях мозга.

Изолирование фенола проводят методом дистилляции водяным паром. При этом фенол образует азеотропную смесь, состав которой не меняется при перегонке. При больших количествах фенола в дистилляте, ощущается характерный запах и заметны молочная муть и бесцветные или красноватые капли, растворяющиеся вследствие образования фенолята от добавления раствора натрия гидроксида. Для обнаружения в моче свободного фенола ее подкисляют уксусной кислотой и подвергают перегонке с водяным паром. Дистиллят нейтрализуют бикарбонатом натрия и фенол извлекают эфиром. При изолировании дистилляцией с водяным паром фенол выделяется в чистом виде, поэтому дополнительных методов очистки не требуется.

Качественное обнаружение

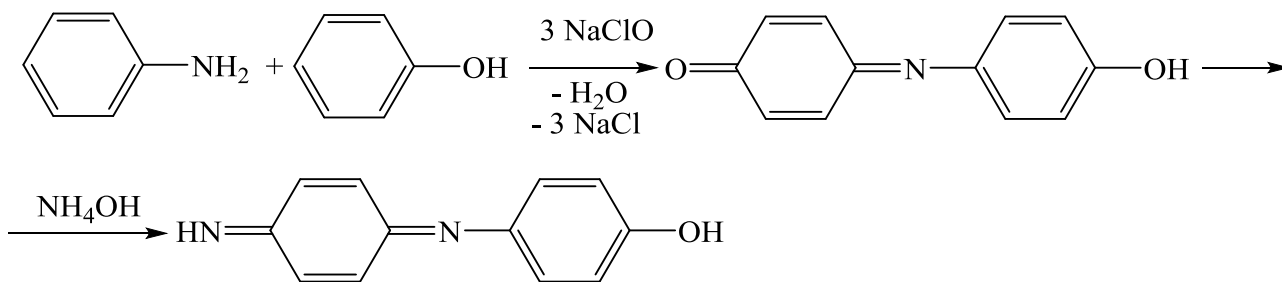
1. Реакция с бромной водой (образования трибромфенола)



● К 0,5–1,0 мл исследуемого раствора прибавляют 3–5 капель бромной воды. Образуется желтовато-белый осадок трибромфенола.

Чувствительность реакции – 1:50000. Реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение, так как ее дают анилин и другие ароматические амины.

2. Реакция образования индофенола

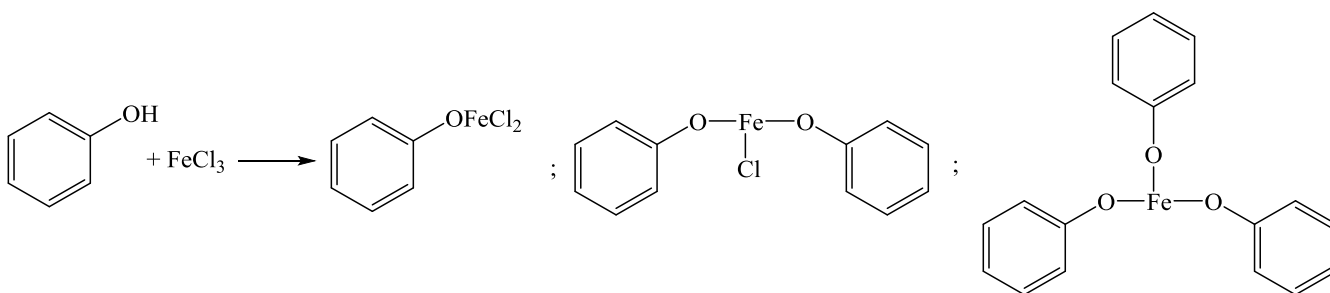


● К 0,5–1,0 мл исследуемого раствора прибавляют 1 каплю анилина и 2 мл раствора натрия гипохлорита. Появляется грязно-фиолетовая окраска, которая, после прибавления раствора аммиака, переходит в синюю (щелочная соль индофенола).

Реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение – ее дают любые соединения, содержащие фенольный гидроксил.

3. Реакция с железа (III) хлоридом

Для извлечения фенола из дистиллята, его подщелачивают раствором натрия гидрокарбоната до щелочной реакции, раствор вносят в делительную воронку и экстрагируют 2 мл эфира жидкофазным способом. Эфирное извлечение упаривают при комнатной температуре досуха. Сухой остаток растворяют в 2–3 мл воды и с полученным раствором прodelьывают реакцию.



● 1–2 капли раствора помещают на фарфоровую пластинку и прибавляют 1–2 капли свежеприготовленного 5 % раствора железа (III) хлорида. Появляется сине-фиолетовая окраска, исчезающая от добавления воды, спирта и кислот (отличие от салициловой кислоты).

Чувствительность реакции – 1:1000. Реакция имеет положительное судебно-химическое значение.

Количественное определение

1. Гравиметрическое определение в виде трибромфенола (при достаточном количестве фенола).
2. Титриметрический метод – прямая или обратная броматометрия.

3.6. Уксусная кислота (этановая кислота)

Уксусная кислота (CH₃COOH) – бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. Для безводной («ледяной») уксусной кислоты температура плавления – 16,64 °С, температура кипения – 117,8 °С; d_4^{20} – 1,0492; n_D^{20} – 1,3715. Смешивается со многими растворителями, хорошо растворяет органические соединения.

Уксусная кислота – один из главных промежуточных метаболитов, выполняющих как структурную, так и энергетическую функцию в обмене веществ. Уксусную кислоту используют в пищевой, химической промышленности, в фармации.

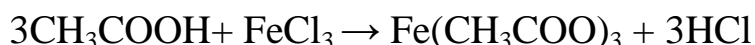
Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей, растворы (с концентрацией выше 30 % по массе) при соприкосновении с кожей вызывают ожоги.

Химико-токсикологическое исследование на наличие уксусной кислоты проводят при специальных заданиях или при наличии соответствующих указаний в материалах дела.

Уксусную кислоту отгоняют из объектов биологического происхождения, подкисленных 10 % кислотой серной или фосфорной. Ввиду летучести уксусной кислоты дистилят собирают в сосуд, содержащий 0,1 моль/л раствор натрия гидроксида. Количество уксусной кислоты определяют титрованием кислотой избытка натрия гидроксида.

Качественное обнаружение

1. Реакция с железом (III) хлоридом

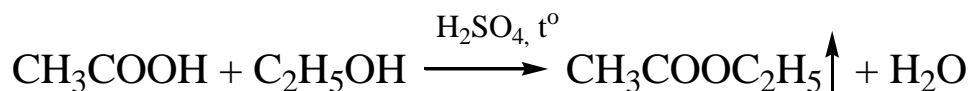


● К 2–3 мл исследуемого раствора, внесенным в пробирку, добавляют 1 каплю 5 % свежеприготовленного раствора железа (III) хлорида. Появ-

ляется красная окраска. При нагревании окрашенного раствора происходит гидролиз, в результате которого выпадает бурый осадок.

Чувствительность реакции – 1,25 мг.

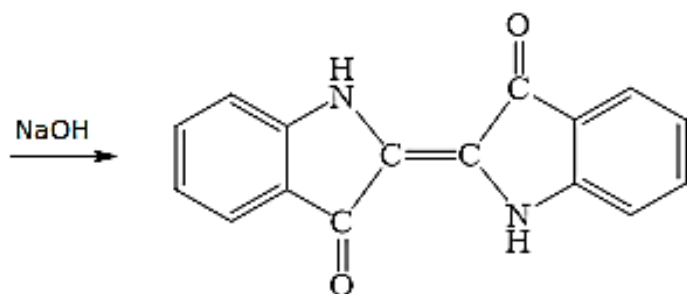
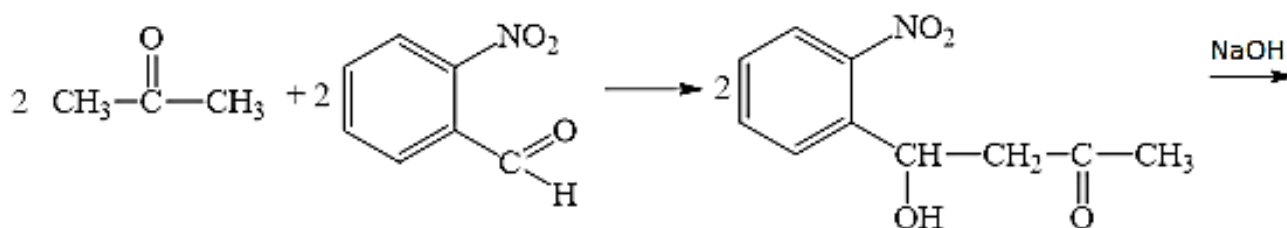
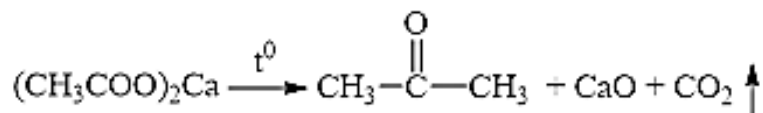
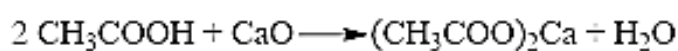
2. Реакция этерификации (образование этилацетата)



• В пробирку вносят 3–5 мл исследуемого раствора и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1 мл этанола и 2 мл кислоты серной концентрированной, а затем смесь осторожно нагревают. Появляется специфический запах этилацетата.

3. Реакция образования индиго

При нагревании уксусной кислоты с солями кальция образуется ацетон, который подвергается конденсации с о-нитробензальдегидом. Образуется ряд промежуточных продуктов, конечным продуктом является индиго.



Часть дистиллята выпаривают досуха, остаток переносят в пробирку, добавляют смесь кальция оксида и кальция карбоната (1:1). Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной свежеприго-

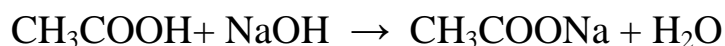
товленным раствором о-нитробензальдегида в 5 % растворе натрия гидроксида. Пробирку нагревают, образующийся ацетон улавливается бумагой с нанесенным реактивом. Окраска пятна на бумаге меняется из желтой в синюю (окраска индиго).

Чувствительность реакции – 10 мг.

Реакция неспецифична, ее способны дать вещества, при гидролизе которых образуется ацетильная группа. Имеет судебно-химическое значение при отрицательном результате.

Количественное определение

Содержание уксусной кислоты определяют титриметрическим методом, которую изолируют перегонкой с водяным паром из объекта, подкисленного серной или фосфорной кислотой. Дистиллят собирают в титрованный раствор натрия гидроксида.



Избыток натрия гидроксида оттитровывают кислотой хлороводородной (индикатор – фенолфталеин).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Группы органических веществ, изолируемых путем перегонки с водяным паром при химико-токсикологических исследованиях.
2. Перечень веществ, изолируемых методом перегонки с водяным паром, подлежащих анализу при общем ненаправленном исследовании.
3. Вещества, анализируемые при специальных заданиях или при наличии характерных особенностей дистиллята.
4. Объекты исследования при химико-токсикологическом анализе на «летучие яды».
5. Принцип перегонки с водяным паром. Понятие азеотропной смеси.
6. Порядок подготовки биологического материала к изолированию. Принцип выбора кислот.
7. Особенности перегонки с водяным паром для этиленгликоля, синильной и уксусной кислот.
8. Общий методологический подход к исследованию дистиллята.
9. Групповые и частные качественные реакции на вещества, изолируемые методом дистилляции.
10. Использование газовой хроматографии для обнаружения, идентификации и количественного определения спиртов.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ПОГЛОЩЕНИЕ СИНЬНОЙ КИСЛОТЫ В МИКРОДИФФУЗИОННОМ МЕТОДЕ ПРОВОДИТСЯ С ПОМОЩЬЮ
 - 1) натрия сульфита
 - 2) калия бихромата
 - 3) серной кислоты
 - 4) натрия гидроксида

2. ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАКЦИЮ С
 - 1) раствором резорцина в щелочной среде
 - 2) нитропруссидом натрия
 - 3) раствором кодеина в концентрированной кислоте серной
 - 4) хромотроповой кислотой

3. ПРИ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ НА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ
 - 1) химические реакции
 - 2) газо-жидкостную хроматографию
 - 3) спектрофотометрию
 - 4) микрокристаллоскопию

4. АЦЕТОН В ДИСТИЛЛЯТЕ ОБНАРУЖИВАЮТ РЕАКЦИЕЙ С
 - 1) нитропруссидом натрия
 - 2) пиридином в щелочной среде
 - 3) бромной водой
 - 4) хлоридом железа

5. ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ТРУПНОМ МАТЕРИАЛЕ НЕ РЕКОМЕНДУЮТСЯ РЕАКЦИИ
 - 1) окисления до щавелевой кислоты
 - 2) образования сложного эфира
 - 3) окисления до формальдегида
 - 4) образования кальция оксалата

6. В РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ КРАСИТЕЛЯ С ХИНОЛИНОМ ВСТУПАЕТ

- 1) четыреххлористый углерод
- 2) дихлорэтан
- 3) хлороформ
- 4) хлоралгидрат

7. ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В ДИСТИЛЛЯТЕ ПОСЛЕ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ ДО ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МОЖНО ОБНАРУЖИТЬ РЕАКЦИЕЙ С

- 1) кальция хлоридом
- 2) фуксинсернистой кислотой
- 3) реактивом Несслера
- 4) кодеином и кислотой серной

8. ВЫВОД, ЕСЛИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЙОДОФОРМА, АЦЕТАЛЬДЕГИДА, ЭТИЛАЦЕТАТА БУДУТ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫ, А РЕАКЦИЯ С НАТРИЯ НИТРОПРУССИДОМ ОТРИЦАТЕЛЬНА (ПРИ АНАЛИЗЕ ДИСТИЛЛЯТА)

- 1) найден ацетон и этанол
- 2) найден метиловый спирт, не найден ацетон
- 3) найден этанол, не найден ацетон
- 4) найден этанол, не найден фенол

9. ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ ДИХЛОРЭТАНА ИСПОЛЬЗУЮТ МЕТОД

- 1) экстракции органическим растворителем
- 2) извлечения полярными растворителями
- 3) дистилляции с водяным паром с последующим концентрированием образца дефлегмацией
- 4) извлечения водой с последующей очисткой извлечения методом диализа

10. РАСТВОРИМОСТЬ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

- 1) взаимно не растворимы
- 2) смешиваются в любых соотношениях
- 3) ограниченно растворимы

11. КОЛБУ ЗАПОЛНЯЮТ ИЗМЕЛЬЧЕННЫМ ОБЪЕКТОМ ТАК, ЧТОБЫ ОНА БЫЛА ЗАПОЛНЕНА НЕ БОЛЕЕ, ЧЕМ НА

- 1) 1/2 объема
- 2) 1/4 объема
- 3) 1/6 объема
- 4) 2/3 объема
- 5) 1/3 объема

12. ПРИ ПЕРЕГОНКЕ «ЛЕТУЧИХ ЯДОВ» ПЕРВЫЙ ДИСТИЛЛЯТ СОБИРАЮТ В

- 1) пустой приемник
- 2) раствор серной кислоты
- 3) раствор гидроксида натрия
- 4) раствор щавелевой кислоты
- 5) очищенную воду

13. ПРИ НАГРЕВАНИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ С О-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) окись какодила
- 2) сложный эфир
- 3) индиго
- 4) индофенол
- 5) йодоформ

14. ХЛОРОФОРМ НЕ ДАЕТ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ РЕЗУЛЬТАТ В РЕАКЦИИ

- 1) отщепления хлорид-иона
- 2) с реактивом Несслера
- 3) с реактивом Фелинга
- 4) образования изонитрила
- 5) Фудживара

15. ПРИ СБОРЕ ПЕРВОГО ДИСТИЛЛЯТА 5 % РАСТВОР НАТРИЯ ГИДРОКСИДА НЕОБХОДИМ ДЛЯ

- 1) предотвращения потерь летучей синильной кислоты
- 2) образования фенолята натрия
- 3) образования цианида натрия
- 4) образования ацетата натрия
- 5) разложения сложных эфиров

16. В ОСНОВЕ МЕТОДА ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ВЗАИМНО НЕРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ЛЕЖИТ ЗАКОН

- 1) Ле-Шателье
- 2) Дальтона
- 3) Вант-Гоффа
- 4) Менделеева-Клапейрона

17. ДЛЯ ОТЛИЧИЯ ХЛОРАЛГИДРАТА ОТ ХЛОРОФОРМА ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАКЦИЮ

- 1) Фудживара
- 2) с резорцином
- 3) с реактивом Несслера
- 4) образования изонитрила
- 5) с реактивом Фелинга

18. ЭФФЕКТОМ РЕАКЦИИ ФЕНОЛА С БРОМНОЙ ВОДОЙ ЯВЛЯЕТСЯ

- 1) появление красного окрашивания
- 2) рост кристаллов в виде шестиугольников
- 3) появление сине-фиолетового окрашивания
- 4) образование желтовато-белого осадка
- 5) ощущение резкого неприятного запаха

19. СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОСЧИК ДЛЯ ПЕРЕГОНКИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ – ЭТО

- 1) гексан
- 2) гептан
- 3) бензол
- 4) щавелевая кислота
- 5) толуол

20. СЕЛЕКТИВНЫЕ ПЕРЕНОСЧИКИ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ДЛЯ

- 1) полноты отгонки высококипящего вещества
- 2) повышения температуры кипения
- 3) повышения устойчивости вещества
- 4) образования азеотропной смеси
- 5) более полного растворения вещества в воде

21. РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТОНА В ВОДЕ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

- 1) взаимно не растворимы
- 2) смешиваются в любых соотношениях
- 3) ограниченно растворимы

22. СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОСЧИК ДЛЯ ПЕРЕГОНКИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

- 1) гексан
- 2) гептан
- 3) бензол
- 4) толуол
- 5) щавелевая кислота

23. РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРОФОРМА В ВОДЕ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

- 1) взаимно не растворимы
- 2) смешиваются в любых соотношениях
- 3) ограниченно растворимы

24. ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ ОБНАРУЖИВАЮТ В

- 1) первом дистилляте
- 2) втором дистилляте

25. ОБНАРУЖЕНИЕ «ЛЕТУЧИХ ЯДОВ» ПРОВОДЯТ РЕАКЦИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ

- 1) йодоформа
- 2) изонитрила
- 3) берлинской лазури
- 4) индофенола
- 5) оксида меди (I)

26. ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИМЕЕТ РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

- 1) берлинской лазури
- 2) роданида железа
- 3) цианида серебра

27. ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТАНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ ПРОВОДЯТ РЕАКЦИЕЙ

- 1) этерификации
- 2) окисления до альдегида
- 3) йодоформной пробы
- 4) взаимодействия с ароматическими альдегидами

28. РЕАКЦИЮ КОМАРОВСКОГО (КОНДЕНСАЦИЯ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ) ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ

- 1) метанола
- 2) фенола
- 3) изоамилового спирта
- 4) синильной кислоты
- 5) уксусной кислоты

29. ПРИ СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА НЕОБХОДИМО ИСПОЛЬЗОВАТЬ РЕАКТИВ

- 1) концентрированная серная кислота
- 2) хлороформ
- 3) натрия гидроксид
- 4) натрия карбонат
- 5) кислота уксусная

30. ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД ОТЛИЧАЮТ ОТ ХЛОРОФОРМА РЕАКЦИЕЙ

- 1) образования изонитрила
- 2) с реактивом Фелинга
- 3) с реактивом Несслера
- 4) с резорцином
- 5) с пиридином

31. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ СПИРТОВ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ ОТЛИЧАЮТСЯ

- 1) низкой растворимостью в подвижной фазе
- 2) высокой летучестью
- 3) низкой летучестью
- 4) высокой температурой плавления
- 5) легким взаимодействием с сорбентом

32. ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ «ЛЕТУЧИХ ЯДОВ» ИСПОЛЬЗУЮТ МЕТОДЫ

- 1) перегонка с водяным паром (дистилляция)
- 2) микроперегонка
- 3) электрофорез
- 4) микродиффузия
- 5) электродиализ

33. В ГРУППУ «ЛЕТУЧИХ ЯДОВ» ВХОДЯТ

- 1) уксусная кислота
- 2) антипирин
- 3) фенол
- 4) амидопирин
- 5) этиленгликоль

34. ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

- 1) температура кипения вещества снижается
- 2) устраняется опасность термического разложения вещества
- 3) вещество перегоняется при температуре меньше 100 °С
- 4) вещество разлагается
- 5) не происходит подгорания органических веществ

35. ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ОБЪЕКТ ПОД-
КИСЛЯЮТ КИСЛОТОЙ

- 1) щавелевой
- 2) хлороводородной
- 3) фосфорной
- 4) серной
- 5) виннокаменной

36. В ДИСТИЛЛЯТЕ ОБРАЗУЮТСЯ КАПЛИ ПРИ НАЛИЧИИ

- 1) ацетона
- 2) четыреххлористого углерода
- 3) метанола
- 4) хлороформа
- 5) изоамилового спирта

37. ПРИЗНАКАМИ НАЛИЧИЯ В ДИСТИЛЛЯТЕ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) бесцветные капли на дне приемника
- 2) характерный раздражающий запах сивушных масел
- 3) розоватые капли на дне приемника
- 4) капли на поверхности дистиллята
- 5) молочновидное помутнение дистиллята

38. ОБНАРУЖЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРОВОДЯТ РЕАКЦИЯМИ

- 1) с бромной водой
- 2) этерификации
- 3) с резорцином
- 4) с хлоридом железа (III)
- 5) с кодеином

39. УСЛОВИЯМИ РЕАКЦИИ ОТЩЕПЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ ДЛЯ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) выдерживание при комнатной температуре
- 2) присутствие спиртового раствора щелочи
- 3) присутствие раствора органической кислоты
- 4) нагревание
- 5) присутствие водного раствора щелочи

40. ДИСТИЛЛЯТ ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ ПРОЗРАЧНЫЙ БЕСЦВЕТНЫЙ РАСТВОР ПРИ НАЛИЧИИ

- 1) изоамилового спирта
- 2) ацетона
- 3) хлороформа
- 4) метанола
- 5) четыреххлористого углерода

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Номер задания	Номер ответа	Номер задания	Номер ответа
1	4	21	2
2	2	22	3
3	4	23	1
4	1	24	2
5	2	25	3
6	2	26	1
7	1	27	2
8	3	28	3
9	3	29	1
10	2	30	2
11	5	31	2
12	3	32	1, 2, 4
13	3	33	1, 3, 5
14	2	34	1, 2, 3, 5
15	1	35	1, 5
16	2	36	2, 4
17	3	37	2, 4
18	4	38	2, 4
19	2	39	2, 4
20	1	40	2, 4

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

К	– константа ионизации (кислоты, основания)
ГЖХ	– газожидкостная хроматография
ГХ	– газовая хроматография
ЖКТ	– желудочно-кишечный тракт
ТСХ	– хроматография в тонком слое
ПДК	– предельно допустимая концентрация
ХТА	– химико-токсикологический анализ
ЦНС	– центральная нервная система
pH	– водородный показатель
$[\alpha]_D^t$	– удельное вращение для желтой линии натрия (589 нм) при температуре t
d_4^{20}	– плотность при температуре 20 °С, отнесенная к плотности воды при 4 °С
n_D^{20}	– показатель преломления для желтой линии натрия (589 нм) при температуре 20 °С

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Плетенева, Т. В. Токсикологическая химия [Электронный ресурс] : учебник / Т. В. Плетенева, А. В. Сыроешкин, Т. В. Максимова ; ред. Т. В. Плетенева. – Электрон. текстовые дан. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 512 с.: Режим доступа : <http://www.studentlibrary.ru/>
2. Плетнева Т. В. Токсикологическая химия / Т. В. Плетнева, Е. М. Соломатин, А. В. Сыроешкин [и др.] ; ред. Т. В. Плетневой – М. : «ГЭОТАР-Медиа», 2005. – 512 с.
3. Бережной, Р. В. Судебно-медицинская экспертиза отравлений техническими жидкостями / Р. В. Бережной. – М., 1977. – 205 с.
4. Богоявленский В. Ф. Острые отравления / В. Ф. Богоявленский, И. Ф. Богоявленский. – С.-Петербург: Гиппократ, 1999. – 160 с.
5. Вредные химические вещества : Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов / А. Л. Бандман, Г. А. Войтенко, Н. В. Волкова [и др.] ; ред. В.А. Филова и др. – Л. : Химия, 1990. – 732 с.
6. Вредные вещества в промышленности / ред. Н. В. Лазарева. – Т. II. : Органические вещества. – Л., «Химия», 1976. – 624 с.
7. Вергейчик, Т. Х. Токсикологическая химия: учебник ; ред. Е. Н. Вергейчик. – М. : МЕДпресс-информ, 2009. – 400 с.
8. Медицинская токсикология [Электронный ресурс]: национальное руководство / Ассоциация медицинских обществ по качеству (М.), Ассоциация клинических токсикологов (М.) ; ред. Е. А. Лужников. – Электрон. текстовые дан. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. – 928 с. : Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/>
9. Лужников, Е. А. Острые отравления / Е.А. Лужников, Л. Г. Костомарова. – М. : Медицина, 1989. – 432 с.
10. Острые отравления этанолом и его суррогатами / ред. Ю. Ю. Ботиненко. – С.-Петербург : «ЭЛБИ-СПб», 2005. – 223 с.
11. Белова, А. В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии / А. В. Белова. – М.: Медицина, 1976. – 232 с.

Правила оформления рабочего журнала судебно-химического исследования

В течение каждого занятия студенты оформляют рабочий журнал, в котором указывают:

- дату;
- название общей темы;
- результаты наружного осмотра объекта исследования;
- данные сопроводительных документов;
- краткое описание метода изолирования и очистки исследуемых веществ;
- условия проведения реакций идентификации и их химизм, результаты проведенных исследований (цвет раствора, осадок, форма кристаллов и т. д.);
- краткое описание метода количественного определения, расчеты и результаты;
- заключение (по совокупности результатов проведенных исследований делается вывод об обнаружении или необнаружении веществ);
- дата, подпись.

**Образец оформления акта
химико-токсикологической экспертизы**

**АКТ
судебно-химического исследования № 1**

Исследование начато « ___ » _____ 201__ г.

Исследование окончено « ___ » _____ 201__ г.

На основании направления кафедры фармацевтического анализа Сибирского государственного медицинского университета от _____ 201__ года мною, студентом _____ группы Фроловой Ю.Е., _____ 201__ года начато судебно-химическое исследование внутренних органов (печень) гражданки Орловой О.Н. с целью обнаружения ядовитых и сильнодействующих веществ, изолируемых дистилляцией с водяным паром.

Обстоятельства дела: неизвестны, письменных сопроводительных документов не поступило.

Наружный осмотр: на исследование поступил объект в склянке прозрачного стекла емкостью 200 мл с надписью синим восковым карандашом «Орлова О.Н.». Склянка не укупорена и не опечатана. Содержимое склянки представляет собой кусочки печени весом 20 г, цвет и запах без особенностей (*если ощущается запах – указать, какой именно*), инородных включений нет, реакция среды рН ___ по универсальному индикатору. Объект не консервирован.

Химическое исследование: содержимое банки – 20 г, измельченной печени – смешал(а) с водой очищенной до кашицеобразного состояния, подкислил(а) щавелевой кислотой до рН 2 по универсальному индикатору и подверг(ла) перегонке с водяным паром. Первую порцию дистиллята в количестве 1 мл собрал(а) в 2 мл 5 % раствора натрия гидроксида, вторую порцию дистиллята в количестве 20 мл – в чистый сухой приемник (*отметить характерный вид и запах дистиллята, если они имеются*).

Исследование первого дистиллята: к 1 мл исследуемого дистиллята добавила(а) 1–3 капли 40 % раствора железа (II), содержащего следы железа (III) сульфата. Смесь растворов нагрел(а) почти до кипения и по каплям подкислил(а) раствором кислоты хлористоводородной до исчезновения бурого осадка. Ни сразу, ни по прошествии 3 часов не наблюдал(а) голубого окрашивания (или наблюдал(а) синее окрашивание).

Исследование второго дистиллята:

1. К 1 мл дистиллята добавил(а) 1 мл 1 % свежеприготовленного раствора резорцина в 10 % водном растворе натрия гидроксида, нагревал(а) на кипящей водяной бане 10 минут. Розового или малинового окрашивания не наблюдал(а).

2. К 1 мл дистиллята в пробирке прибавил(а) 1 мл 10 % спиртового раствора натрия гидроксида и осторожно нагревал(а) на водяной бане в течение 2–3 минут. После охлаждения раствор подкислял(а) по универсальному индикатору до рН 3–4 10 % раствором кислоты азотной и добавил(а) 0,5 мл 10 % раствора серебра нитрата. Образование мути или осадка не наблюдал(а)и т. д. по плану исследования.

Заключение. На основании проведенного судебно-химического исследования внутренних органов (печень) гражданки Орловой О.Н., направленных с кафедры фармацевтического анализа Сибирского государственного медицинского университета _____201__ года с целью обнаружения ядовитых и сильнодействующих веществ,

изолируемых из биологического материала дистилляцией с водяным паром, найдены _____.

Не обнаружены (перечисляются все вещества, на которые проводилось исследование).

Анализ проводил(а) _____ Фролова Ю.Е.

« ___ » _____ 201__ года.

Учебное издание

**Людмила Николаевна Прибыткова,
Михаил Валерьевич Белоусов,
Илья Петрович Каминский**

**ГРУППА ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ
ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ.**

«ЛЕТУЧИЕ ЯДЫ»

Учебное пособие

Редактор Харитоновна Е.М.
Технический редактор Коломийцева О.В.
Обложка Забоенкова И.Г.

Издательство СибГМУ
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107
Тел.: 8(382-2) 51-41-53
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

Подписано в печать 30.11.2018 г.
Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. лист 5. Авт. л. 2,5
Тираж 110 экз. Заказ №

Отпечатано в Издательстве СибГМУ
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru