

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НА ГРУППУ
ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ.
“ЛЕТУЧИЕ ЯДЫ”**

*Учебно-методическое пособие для студентов
по специальности*

060108 – Фармация

Воронеж 2004

Утверждено научно-методическим советом фармацевтического факультета, протокол № 3 от 11.05.2004 г.

Составители: асс., к.б.н. Шкутина И.В.
асс. Евстигнеева В.П.
асс., к.ф.н. Брежнева Т.А.
проф., д.ф.н. Сливкин А.И.
проф., д.х.н. Селеменев В.Ф.

Учебно-методическое пособие подготовлено на кафедре аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Рекомендуется для студентов 4 и 5 курсов фармацевтического факультета.

СОДЕРЖАНИЕ

Ядовитые и сильнодействующие вещества, изолируемые из биологического материала перегонкой с водяным паром и их токсикологическое значение	4
Правила отбора проб и направление объектов на анализ	7
Осмотр объектов исследования и определение некоторых свойств	9
Изолирование “летучих ядов” из биологических объектов	10
Схема качественного анализа дистиллята	12
Лабораторная работа №1. Перегонка веществ с водяным паром	13
Лабораторная работа №2. Обнаружение “летучих ядов” в дистилляте	16
Вопросы для самоконтроля	41
Литература	42

ЯДОВИТЫЕ И СИЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, ИЗОЛИРУЕМЫЕ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПЕРЕГОНКОЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ, И ИХ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Метод перегонки с водяным паром применяется в химико-токсикологических лабораториях для разделения, очистки и концентрирования некоторых соединений, которые разлагаются или осмоляются при высокой температуре. При перегонке с водяным паром понижается температура кипения перегоняемых соединений и устраняется опасность их термического разложения.

К группе веществ, изолируемых из биологического материала путем перегонки с водяным паром, относятся представители различных классов химических соединений:

- синильная кислота;
- углеводороды алифатического ряда: пентан, гексан, гептан, октан, изооктан;
- ядовитые галогенопроизводные: хлороформ, четырехлористый углерод, дихлорметан, дихлорэтан, трихлорэтан, гексахлорэтан, хлористый этилен, трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлоралгидрат, фреоны, фторэтан;
- циклические и ароматические углеводороды: циклопропан, циклогексан, циклогептан, бензол, толуол, ксилолы;
- спирты: метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, н-пентанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль;
- альдегиды и кетоны алифатического ряда: формальдегид, ацетон;
- карбоновые кислоты алифатического ряда: уксусная кислота, молочная кислота;
- сложные эфиры: диэтиловый эфир, этилацетат, бутилацетат, изоамилацетат, амилнитрит;
- нитропроизводные и амины ароматического ряда: нитробензол, анилин;
- фенолы и фенолокислоты: фенол, крезолы, салициловая кислота;
- фосфор и первые продукты его окисления (фосфорноватистая и фосфористая кислоты) или восстановления (фосфористый водород);
- сероуглерод;
- элементоорганические соединения: тетраэтилсвинец;
- смесевые технические растворители красок, лаков, эмалей.

Перечисленные выше вещества обладают широким спектром токсикологического действия (табл.).

Токсикологическое значение “летучих ядов”

Вещество	Токсикологическое значение
Синильная кислота, HCN	При вдыхании больших количеств синильной кислоты смерть может наступить мгновенно от остановки сердца и дыхания. HCN угнетает внутриклеточные железосодержащие ферменты и блокирует гемоглобин крови. Смертельная доза для HCN – 0,05-0,1 г, для KCN – 0,15-0,25 г.
Формальдегид, HCHO	При вдыхании небольших количеств формальдегида происходит раздражение верхних дыхательных путей. При вдыхании больших концентраций может наступить внезапная смерть в результате отека и спазма голосовой щели. При попадании формальдегида в организм через рот могут наступить некротические поражения слизистой оболочки рта, пищевого канала, появляются слюнотечение, рвота. HCHO угнетает центральную нервную систему, в результате этого может наступить потеря сознания, появляются судороги. Под влиянием HCHO развиваются дегенеративные поражения печени, почек, сердца и головного мозга. Смертельная доза – 60-90 мл формалина (36,5-37,5% раствор формальдегида).
Метиловый спирт, CH ₃ OH	Под влиянием метилового спирта происходит поражение сетчатки глаза и зрительного нерва, а иногда наступает неизлечимая слепота. CH ₃ OH нарушает окислительные процессы и кислотно-основное равновесие в клетках и тканях, приводящее к наступлению ацидоза. Смерть возникает в результате остановки дыхания, отека головного мозга и легких. Смертельная доза – 30-100 мл.
Этиловый спирт, C ₂ H ₅ OH	Этиловый спирт вызывает угнетение как спинного, так и продолговатого мозга. При этом может наступить состояние длительного глубокого наркоза с потерей рефлексов и угнетением жизненно важных центров. Под влиянием этилового спирта может наступить смерть в результате паралича дыхательного центра. В результате длительного приема этилового спирта происходит ряд тяжелых нарушений функций организма: цирроз печени, перерождение сердечной мышцы и почек, половых желез, дрожание мышц. Смертельная доза 6-8 мл чистого этилового спирта на 1 кг массы тела.
Изоамиловый спирт, C ₅ H ₁₁ OH	Изоамиловый спирт действует на центральную нервную систему, обладает наркотическими свойствами. При приеме спирта появляется головная боль, тошнота, рвота. Смертельная доза – 10-15 г.

Продолжение таблицы

Вещество	Токсикологическое значение
Ацетон, CH_3COCH_3	Ацетон проявляет наркотическое действие, обладает кумулятивными свойствами, оказывает воздействие на функции головного мозга, печень, почки, легкие, сердце.
Фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Фенол, поступивший в организм через пищевой канал, вызывает боли в желудке, рвоту. Фенол действует на печень, почки, сердце. Смертельная доза – 10-15 г.
Хлороформ, CHCl_3	Хлороформ действует на центральную нервную систему, вызывая наркоз. Он накапливается в тканях, богатых жирами. При отравлениях большими количествами хлороформа могут появляться дистрофические изменения во внутренних органах, особенно в печени. При отравлении хлороформом смерть наступает в результате остановки дыхания. Смертельная доза – 50-70 г.
Хлоралгидрит, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	По токсическому действию близок к хлороформу. Смертельная доза около 10 г.
Дихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	Вызывает поражение нервной системы, печени, почек, сердечной мышцы. Дихлорэтан оказывает канцерогенное и мутагенное действие на организм. Смертельная доза – 15-50 мл.
Четыреххлористый углерод, CCl_4	CCl_4 обладает наркотическим действием, поражает центральную нервную систему, вызывает дистрофические изменения в почках, печени. Смертельная доза — 30-50 мл.
Тетраэтилсвинец, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ вызывает расстройство центральной нервной системы: появляется головная боль, состояние возбуждения, бессонница, расстройство зрения, судороги.
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Этиленгликоль действует как сосудистый и протоплазматический яд, подавляющий окислительные процессы и вызывающий дегенеративные изменения сосудов. Смертельная доза – 100-150 мл.
Уксусная кислота, CH_3COOH	При контакте с кожей CH_3COOH вызывает ожоги. При приеме внутрь поражается верхняя часть пищевого канала, появляется кровавая рвота, развивается гемолитическая анемия, анурия, уремия. CH_3COOH оказывает влияние на кровь и почки. При вдыхании паров уксусной кислоты происходит раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, могут развиваться бронхит, воспаление глотки. Смертельная доза — 10-20 г уксусной эссенции или 200-300 мл уксуса.

ПРАВИЛА ОТБОРА И НАПРАВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ НА АНАЛИЗ

Документирование и оформление результатов ХТА. Основным документом химико-токсикологической лаборатории является журнал регистрации ХТА. Журнал служит юридическим документом, будучи прошнурованным и опечатанным, заполняется и ведется по установленной форме.

Сопроводительная документация: “Направление на химико-токсикологическое исследование” и “Справка о доставке проб на химико-токсикологическое исследование” заполняются по установленным формам и передаются в химико-токсикологическую лабораторию (ХТЛ) вместе с пробами.

Направление на химико-токсикологическое исследование остается в ХТЛ, является главным документом, на основании которого ХТЛ проводит химико-токсикологический анализ и выдает результаты о содержании или отсутствии алкоголя в пробе представителям органов здравоохранения. Направление на химико-токсикологическое исследование подписывается дежурным врачом и медсестрой (фельдшером), производившими отбор проб, и хранится в ХТЛ в течение двух месяцев.

Справка о доставке проб на химико-токсикологическое исследование выдается лицу, осуществляющему транспортировку образцов и документации в ХТЛ, и служит документом, удостоверяющим полномочия лица на доставку, а также содержит сведения об отправке и получении образца.

Внутренние органы. Отобранная средняя проба помещается в широкогорлую сухую банку или пакет. Отобранные внутренние органы не следует мыть водой и подвергать загрязнению химическими веществами и механическими примесями. Банки после их заполнения сразу же герметически закрываются притертыми стеклянными пробками, затем обертываются чистой бумагой, обвязываются шпагатом и опечатываются сургучной печатью. На упаковке наклеивается этикетка с указанием Ф.И.О. пострадавшего, характер объекта, его вес, дата изъятия объекта и фамилия лица, направившего объект на анализ.

Моча отбирается в сухой стерильный флакон из-под пенициллина “под пробку” в количестве не менее 10 мл. При исследовании только на алкоголь достаточно 2-5 мл мочи. Флакон тотчас же закрывают пробкой. Отбор пробы мочи должен производиться в условиях, исключающих подмену или замену ее другими жидкостями.

Слюна отбирается в стерильный сухой флакон из-под пенициллина в количестве 5 мл и тут же закрывается пробкой.

Кровь отбирается при строгом соблюдении асептических условий из поверхностной вены через иглу самотеком в сухой пенициллиновый флакон, содержащий раствор гепарина (3-5 капель на каждые 10 мл крови). Флакон тотчас же закрывают стандартной резиновой пробкой, фиксируют пробку,

содержимое флакона сразу же перемешивают. Для химико-токсикологического исследования необходимо не менее 10 мл крови, для исследования только на наличие алкоголя достаточно 2-3 мл крови.

У всех флаконов с отобранными пробами (мочи, слюны или крови) фиксируют пробки алюминиевыми колпачками с помощью приспособления для обжима колпачков, обеспечивающего герметизацию флакона, и ставят их в холодильник. В случае герметизации другим способом флаконы должны быть опечатаны. На каждый флакон наклеивается этикетка с указанием номера пробы (по регистрационной книге), даты, времени забора пробы, фамилии освидетельствуемого, фамилии медицинского работника, подготовившего пробу.

Исследование на наличие алкоголя проводится в течение 1 часа после получения биологических проб. Допускается хранение пробы при условии асептического отбора в холодильнике при температуре $0+2^{\circ}\text{C}$ не более суток. При длительном хранении биосред с нарушением температурного режима в них развиваются бродильные и гнилостные процессы, которые могут существенно исказить результаты количественного определения.

Данные об отборе биологической пробы заносятся в журнал регистрации анализов и их результатов. При этом указываются: порядковый номер, дата и время взятия мочи, крови или слюны; фамилия, имя, отчество обследуемого, год рождения, пол; фамилия, имя, отчество врача, производившего взятие пробы крови (откуда взята кровь и способ обработки кожи), количество взятых биосред, дата и время передачи биосред на анализ, дата проведения исследования, результаты исследования.

Склянки, пробирки, предназначенные для взятия крови и мочи, моются 2% раствором соды, ополаскиваются дистиллированной водой и стерилизуются обычным способом.

Подготовка образцов и документов к транспортировке в ХТЛ. Для отправки биопроб в ХТЛ готовятся два сосуда, в которых находится проба биожидкости одного освидетельствуемого. Первый – “образец”- предназначен для анализа, второй – “контрольный образец” – по прибытии в ХТЛ помещается на хранение без нарушения упаковки и используется для повторного анализа пробы в случае необходимости: при повторной экспертизе, по требованию правоохранительных органов, при необходимости использования более совершенных методов анализа и связанной с этим необходимостью отправки контрольного образца в другую ХТЛ и т.д.

Транспортировка образцов и документов. Транспортировку образцов проб с направлениями на химико-токсикологическое исследование осуществляет лицо, на имя которого составлена справка о доставке. ХТЛ незамедлительно уведомляется об отправке проб и документации с использованием телефона, телефакса или телеграфа.

Независимо от степени удаленности, образцы рекомендуется транспортировать в контейнере-ящике, в который вмещается достаточное количество образцов. Каждый контейнер маркируется номером и кодовым обозначением. После упаковки образцов контейнер закрывается крышкой,

запирается и заклеивается бумажной лентой. Лента располагается таким образом, чтобы было невозможно вскрыть контейнер без нарушения ее целостности. Перевозка образцов в жаркое время года производится в сумках - холодильниках.

Передача образцов и документов в ХТЛ. В лабораторию пробы мочи, крови и слюны передаются с направлением, в котором указаны порядковый номер пробы (по регистрационной книге), наименование, количество, дата и время взятия биосред, условия хранения, цель анализа, Ф.И.О. направившего врача, адрес направившего учреждения.

При получении образцов проб в ХТЛ производят наружный осмотр целостности упаковки. Доставленные образцы проб вскрывает заведующий ХТЛ или ответственное лицо. Проверяется наружная упаковка образцов и соответствие записей на ярлыках. Распакованные образцы проб передают персоналу ХТЛ для анализа. Все сведения по приемке образцов регистрируются в журнале регистрации результатов химико-токсикологических исследований ХТЛ.

Контрольные образцы ставят на хранение в запираемые и опечатываемые холодильные шкафы (при температуре -18°C) для возможных контрольных исследований в течение 2-х месяцев со дня поступления в ХТЛ. Если в течение этого срока отсутствовала необходимость в повторном химико-токсикологическом исследовании, то по истечении двух месяцев образец уничтожают.

ОСМОТР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ

Предварительные испытания с объектом исследования включают установление характера объекта, его консистенции; наличие консервирования; запаха и окраски объекта; наличие инородных включений; рН среды объекта.

При установлении *характера объекта* необходимо определить, какие органы или их части доставлены на исследование. Если объект жидкий – какая жидкость, вязкая или подвижная, если порошок – аморфный или кристаллический.

Иногда специфический *запах объекта*, если он не осложнен гнилостным запахом, может указать на наличие определенного вещества, вызвавшего отравление. Например, фенолы, креозот имеют фенольный запах; алифатические спирты и их эфиры – спиртовой, фруктовый. Запах горького миндаля указывает на возможное отравление цианидами, сладкий – хлороформом, чесночный – фосфором, мышьяком. Моча имеет запах фиалок при отравлении скипидаром, запах ацетона присутствует при отравлении изопропиловым спиртом, ацетоном, у больных диабетом.

Окраска объекта также дает ценные данные для составления плана исследования. Желтая окраска объектов характерна при отравлении хроматами, пикриновой кислотой, азотной кислотой, которая дает окраску с белками стенок желудка, некоторыми анилиновыми красителями. Зеленая окраска

указывает на возможное отравление солями меди, соединениями мышьяка. Черная окраска слизистой желудка может быть при отравлении концентрированной серной кислотой.

В качестве *инородных включений* в содержимом желудка могут быть кристаллы препаратов, семена растений. Инородные включения отбираются и отдельно исследуются химически и фармакогностически.

Для определения *pH среды* небольшое количество исследуемого объекта измельчают, вносят в пробирку, прибавляют дистиллированную воду и взбалтывают. Водную вытяжку отделяют от твердого осадка. В полученной водной вытяжке определяют кислотность или щелочность среды с помощью индикаторных бумажек.

Результаты предварительных испытаний позволяют включить в план исследование прежде всего на те вещества, которые с их помощью обнаружены, что позволяет сократить время анализа.

ИЗОЛИРОВАНИЕ “ЛЕТУЧИХ ЯДОВ” ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Для изолирования “летучих ядов” из объектов применяют дистилляцию с водяным паром, простую и азеотропную перегонку, диффузионную перегонку.

Способность химических соединений перегоняться с водяным паром зависит от их физических свойств. С водяным паром перегоняются жидкости, практически не смешивающиеся с водой или ограниченно смешивающиеся с водой, а также вещества, образующие с водой азеотропные смеси.

Перегонка с водяным паром веществ, не смешивающихся или ограниченно смешивающихся с водой. В основе перегонки веществ с водяным паром лежит закон парциальных давлений. Смеси взаимно нерастворимых жидкостей кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов. Это объясняется тем, что суммарное давление паров компонентов над системой P , равное сумме парциальных давлений $p_1^o + p_2^o$, всегда выше давления пара каждого компонента в отдельности, поэтому давление, при котором начинается кипение достигается при температурах, меньших температур кипения отдельных компонентов.

Рассмотрим процесс перегонки с водяным паром практически не смешивающихся друг с другом веществ на примере смеси бензола с водой. Чистый бензол при атмосферном давлении (101,3 кПа) имеет температуру кипения 80,2°C, а чистая вода – 100°C. Смесь же этих веществ кипит при 69,2°C. При этой температуре парциальное давление паров бензола составляет 71,3 кПа, а парциальное давление воды – 30,0 кПа.

Относительные количества взаимно нерастворимых жидкостей равны

$$p_1^o / p_2^o = n_1 / n_2,$$

где p_1^o и p_2^o – парциальные давления компонентов 1 и 2; n_1 и n_2 – число молей соответственно компонентов 1 и 2.

Масса компонентов 1 и 2 выражается соотношениями:

$$m_1 = n_1 M_1 \text{ и } m_2 = n_2 M_2,$$

где M_1 и M_2 – молекулярная масса соответственно компонента 1 и 2.
Отсюда,

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{M_1}{M_2}.$$

Если компонент 1-вода, то соотношение m_1/m_2 называют расходным коэффициентом водяного пара. Он показывает массу водяного пара, необходимую для перегонки единицы массы перегоняемого вещества (компонента 2). Расходный коэффициент водяного пара тем меньше, чем больше давление насыщенного пара и молекулярная масса перегоняемого вещества.

В ряде случаев летучими с водяным паром оказываются вещества, растворимые в воде в том или ином соотношении. Для веществ, которые растворимы в воде (смешиваются с ней), а вода оказывает влияние на упругость их паров, как, например, кислоты, фенолы, амины, также имеются свои закономерности. Установлено, что более летучими с водяным паром при этом оказываются вещества с большим молекулярным весом и более высокой температурой кипения, чем низшие члены гомологического ряда.

Перегонка с водяным паром веществ, образующих с водой азеотропные смеси. Для многих органических веществ способность их перегоняться с водяным паром может быть объяснена образованием азеотропных (нераздельнокипящих) смесей. Азеотропные смеси характеризуются равенством составов равновесных жидкой и газовой фаз. При перегонке азеотропных смесей образуется конденсат того же состава, что и исходная смесь. Азеотропные смеси могут быть как двух-, так и многокомпонентными. Около 50% всех изученных жидких смесей образуют азеотропные смеси (вода-изоамиловый спирт, вода-хлороформ, вода-фенол и др.). Температура кипения азеотропа ниже, чем температура кипения чистого компонента смеси. Например, изоамиловый спирт кипит при температуре 132,05°C, а его азеотроп с водой – при температуре 95,15°C.

В отдельных случаях, если вещество с водой не дает азеотропа, в реакционную смесь дополнительно вводят вещество, образующее с токсичным компонентом азеотроп. Например, для перегонки уксусной кислоты в колбу с объектом добавляют гептан, являющийся селективным переносчиком уксусной кислоты. В результате смесь закипает и перегоняется.

Зависимость азеотропных смесей от температуры и давления позволяет разделять эти смеси, поскольку смесь азеотропная при одной температуре становится неазеотропной при другой. Для разделения азеотропных смесей на компоненты могут быть использованы также химические методы.

Фракционная перегонка веществ, содержащихся в дистиллятах. После перегонки с водяным паром концентрация ядовитых веществ в

дистиллятах может быть незначительной. В ряде случаев в дистиллятах содержатся ядовитые вещества, концентрация которых находится ниже предела их обнаружения. Кроме того, с водяным паром могут перегоняться летучие примеси, являющиеся продуктами гнилостного разложения биологического материала. Эти примеси могут давать некоторые реакции, применяемые для обнаружения ядов, летучих с водяным паром. Поэтому в отдельных случаях дистилляты подвергают фракционной перегонке. Фракционную перегонку производят в колбах, снабженных дефлегматорами. Для более полного разделения жидкостей по температурам кипения вместо дефлегматоров применяют фракционные колонки.

С помощью фракционной перегонки можно разделить смеси веществ на отдельные компоненты или на небольшие группы компонентов, имеющих близкие температуры кипения. После фракционной перегонки получают более концентрированные растворы соответствующих веществ, чем в дистилляте, подвергающемся этой перегонке.

Метод микродиффузии применяется для изолирования и обнаружения “летучих ядов”, содержащихся в жидких биосредах, желудочном содержимом, конденсатах.

Для обнаружения ядовитых веществ методом микродиффузии применяют чашки Конвея или подобные им сосуды, в которые летучие вещества переходят из исследуемых объектов сначала в пространство прибора, а затем в соответствующий растворитель или в раствор реактивов, реагирующих с определяемыми веществами.

В сосуд с меньшим диаметром (тигель, бюкс) вносят поглотительный реактив: воду, кислоту, щелочь, дихромат калия. Данный сосуд ставят в сосуд с большим диаметром, на дне которого помещают исследуемый объект (кровь, моча), смешанный для высаливающего эффекта с электролитом (хлоридом натрия или сульфатом аммония). Сосуд закрывают крышкой и помещают в термостат на 1-2 часа при температуре 40-50°C. При разогревании воздуха внутри сосудов ядовитое вещество поступает в воздушную среду большого сосуда и поглощается поглотительным раствором. После охлаждения поглотительный раствор исследуют на присутствие токсичных веществ.

Метод используется для изолирования и обнаружения в объекте летучих ядов: формальдегида, ацетона, фенолов, цианидов, некоторых спиртов

СХЕМА КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДИСТИЛЛЯТА

Первый дистиллят (легколетучие яды). Весь первый дистиллят тотчас после перегонки исследуют на наличие синильной кислоты реакцией образования берлинской лазури; заключение о нахождении синильной кислоты или не обнаружении ее делается по истечении 48 часов.

Второй дистиллят (средней летучести яды). Со вторым дистиллятом проводят исследования на ядовитые галогенпроизводные (реакция отщепления хлора (1), реакция образования изонитрила (2), а если будет необходимо реакция с резорцином (3), реакция с реактивом Фелинга (4) и другие).

При положительном результате реакции отщепления хлора и отрицательном результате реакций (2,3,4) производят специальное исследование на дихлорэтан.

Далее проводят исследование на формальдегид. При отрицательном результате реакций на формальдегид приступают к исследованию на метиловый спирт (реакции окисления до формальдегида с последующим его обнаружением, реакция образования сложного эфира), затем на этиловый спирт (реакция образования иодоформа, а если будет необходимо, то и остальные реакции).

Третий дистиллят (труднолетучие яды). Остаток второго дистиллята смешивают с третьим дистиллятом и проводят следующие исследования: при положительном результате реакций на галогенпроизводные с частью смеси дистиллятов (7 мл) проводят реакцию отличия хлороформа и хлоралгидрата друг от друга (реакция с реактивом Несслера).

Часть смеси дистиллята (~5 мл) при положительном результате исследуют на наличие формальдегида. С оставшейся частью дистиллятов проводят исследование на фенолы (реакция образования трибромфенола, а при положительном ее результате и другие) и на изоамиловый спирт.

Для ведения исследования на фенолы и изоамиловый спирт оставшийся дистиллят подщелачивают бикарбонатом натрия и извлекают 2-3 порциями эфира (по 5-10 мл). Эфирные извлечения соединяют, фильтруют, осушают и распределяют в 4 фарфоровые чашки. После испарения эфира отмечают характер остатков и с остатками проводят реакции на фенолы и изоамиловый спирт.

При специальных заданиях дистиллят исследуют на ацетон, уксусную кислоту и этиленгликоль.

Лабораторная работа №1

ПЕРЕГОНКА ВЕЩЕСТВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Цель работы: овладение методикой изолирования “летучих ядов” из биологического материала.

Приборы и материалы:

1. Биологический материал.
2. Щавелевая кислота, HOOC-COOH .
3. Парообразователь.
4. Колба для перегонки.
5. Холодильник.
6. Приемник дистиллята.
7. Водяная баня.

Сущность работы

В качестве объектов, в которых определяют летучие с водяным паром вещества, используются органы трупов (желудок, кишечник с содержимым и др.) Эти объекты подкисляют раствором органической (винной или щавелевой) кислоты. Минеральные кислоты не применяются для этой цели (исключение составляет перегонка уксусной кислоты). При подкислении объектов минеральными кислотами происходит быстрое разложение цианидов с выделением синильной кислоты, которая может улетучиться еще до начала перегонки с водяным паром. Также возможно переоткрытие фенола за счет гидролиза сернокислого эфира фенола, естественно находящегося в кишечнике человека.

В химико-токсикологические лаборатории на исследование могут поступать не только объекты биологического происхождения. Объектами исследования также могут быть различные жидкости, эмульсии и т. д. При исследовании водных растворов их подкисляют винной или щавелевой кислотой, а затем производят перегонку. Жидкости, имеющие кислую реакцию, вначале нейтрализуют карбонатом натрия, затем подкисляют винной или щавелевой кислотой и производят перегонку. Если объектами исследования являются маслянистые жидкости или эмульсии, то вначале к ним прибавляют воду, а потом раствор щавелевой или винной кислоты и отгоняют находящиеся в них летучие вещества.

При нагревании смеси, состоящей из практически нерастворимых друг в друге веществ, каждое из них увеличивает упругость своих паров независимо от другого. Когда упругость паров достигнет атмосферного давления, смесь закипает и вещества начинают перегоняться. Так как сумма упругостей паров обоих веществ равна атмосферному давлению, температура перегонки каждого вещества в смеси будет ниже температуры кипения каждого компонента в чистом виде.

Учитывая, что вещества, которые перегоняются с водяным паром, имеют различную летучесть, дистиллят собирают в виде нескольких фракций.

Выполнение работы

В химико-токсикологических лабораториях для перегонки ядовитых и сильнодействующих веществ с водяным паром применяют аппарат, состоящий из парообразователя, колбы для перегонки, холодильника, приемника, водяной бани (рис.).

В качестве парообразователя используется круглодонная колба вместимостью 2 л, которую закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют предохранительную стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы, а во второе отверстие вставляют изогнутую под прямым углом стеклянную трубку для отвода пара из парообразователя в колбу для перегонки. Нижний конец этой трубки должен выступать ниже пробки на 0,5-1 см.

Подготовленный таким образом парообразователь через пароотводную трубку соединяют с колбой для перегонки, содержащей смесь, из которой

отгоняют вещества, летучие с водяным паром. В качестве колбы для перегонки применяют обычную круглодонную колбу, которую закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют стеклянную трубку для соединения с парообразователем. Эта трубка должна быть изогнута под прямым углом и доходить почти до дна колбы. Во второе отверстие в пробке вставляют изогнутую под прямым углом отводную трубку, с помощью которой колбу для перегонки соединяют с холодильником Либиха, к концу которого через пробку присоединяют аллонж для стекания в приемник перегнанной жидкости.

Рис. Аппарат для перегонки ядовитых веществ с водяным паром.
(1- парообразователь, 2-колба для перегонки, 3-холодильник, 4-приемник, 5-водяная баня).

В колбу аппарата для перегонки веществ с водяным паром вносят 100 г тщательно измельченного биологического объекта, прибавляют воду до получения кашицеобразной массы, объем которой не должен превышать третью часть объема колбы. Колбу устанавливают на холодную водяную баню. Содержимое колбы подкисляют раствором щавелевой или винной кислоты до рН 2,0 – 2,5 и сразу же колбу соединяют с холодильником и заранее нагретым парообразователем. После этого парообразователь и водяную баню нагревают до кипения. Дальнейшее нагревание водяной бани регулируют так, чтобы дистилляция происходила относительно медленно. В процессе перегонки водяной пар, поступающий из парообразователя, может конденсироваться в перегонной колбе. В результате этого будет увеличиваться объем жидкости в этой колбе. Чтобы во время перегонки уменьшить возможность конденсации водяного пара в колбе для перегонки, ее нагревают на кипящей водяной бане.

После окончания перегонки летучих веществ с водяным паром от парообразователя отсоединяют колбу для перегонки и только после этого прекращают нагревание парообразователя и колбы. Если прекратить нагревание парообразователя, к которому присоединена колба для перегонки, то в парообразователе образуется вакуум, в результате чего содержимое колбы для перегонки будет перебрасываться в парообразователь. При неосторожном обращении с прибором во время разъединения нагретого парообразователя, содержащего кипящую воду, и колбы для перегонки может произойти ожог рук

водяным паром. Поэтому разъединять указанные части аппарата для перегонки с водяным паром нужно очень осторожно.

Первый дистиллят в количестве 3 мл собирают в приемник, содержащий 2 мл 2%-го раствора едкого натра, и исследуют на наличие синильной кислоты (цианидов). Последующие две фракции дистиллята (по 25 мл) собирают в другие приемники. Эти дистилляты используют для обнаружения в них других ядовитых веществ (кроме цианидов), перегоняющихся с водяным паром.

Описанная выше методика перегонки с водяным паром обеспечивает изолирование большинства летучих ядов из биологического материала. Однако эта методика не дает удовлетворительных результатов при изолировании уксусной кислоты, тетраэтилсвинца, этиленгликоля и некоторых других веществ.

Дистилляты, полученные при перегонке с водяным паром, используют для идентификации и количественного определения ядовитых веществ.

Лабораторная работа №2

ОБНАРУЖЕНИЕ “ЛЕТУЧИХ ЯДОВ” В ДИСТИЛЛЯТЕ

Цель работы: исследование дистиллята на присутствие токсичных веществ, перегоняемых с водяным паром, с помощью характерных качественных реакций.

Приборы и материалы:

1. Дистиллят.
2. Газовая горелка.
3. Пробирки, штатив для пробирок.
4. Ампула.
5. Фарфоровый тигель.
6. Реактивы для идентификации “летучих ядов”.

Синильная кислота, HCN:

- сульфат железа(II), FeSO₄;
- хлорид железа(III), FeCl₃, 10%-ный раствор;
- соляная кислота, HCl, 10%-ный раствор;
- хлорид бария, BaCl₂, 5%-ный раствор;
- полисульфид аммония, (NH₄)₂S₂, 10%-ный раствор;
- соляная кислота, HCl, 8%-ный раствор;
- диэтиловый эфир, C₂H₅OC₂H₅;
- индикаторная бумага, пропитанная растворами ацетата меди (Cu(CH₃COO)₂) и бензидином (C₁₂H₈(NH₂)₂);
- винная кислота, HOOCCH₂(OH)₂COOH, 10%-ный раствор.

Формальдегид, HCHO:

- хромотроповая кислота, C₁₀H₄(OH)₂(SO₃H)₂, 1%-ный раствор в конц. H₂SO₄;
- серная кислота, H₂SO₄, 6 М раствор;
- резорцин, C₆H₄(OH)₂, 1%-ный раствор в 10%-ном растворе NaOH;

- нитрат серебра, AgNO_3 , 1%-ный раствор;
- раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор;
- гидроксид натрия, NaOH , 10%-ный раствор;
- реактив Фелинга;
- серная кислота, H_2SO_4 , 10%-ный раствор;
- фуксинсернистая кислота (реактив Шиффа);
- метиловый фиолетовый, обесцвеченный раствором гидросульфита натрия, NaHSO_3 .

Метиловый спирт, CH_3OH :

- дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10%-ный раствор в 50%-ном растворе H_2SO_4 ;
- салициловая кислота, $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$;
- серная кислота, H_2SO_4 , концентрированный раствор;
- перманганат калия, KMnO_4 , 3%-ный раствор;
- щавелевая кислота, HOOC-COOH , 5%-ный раствор в разбавленной серной кислоте, H_2SO_4 , раствор (1:1);
- фосфорная кислота, H_3PO_4 , 87%-ный раствор;
- хромотроповая кислота, $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Этиловый спирт, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

- гидроксид натрия, NaOH , 5%-ный раствор;
- раствор иода в иодиде калия, 1%-ный I_2 в 2%-ном KI ;
- ацетат натрия, CH_3COONa ;
- серная кислота, H_2SO_4 , концентрированный раствор;
- бензоилхлорид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$;
- гидроксид натрия, NaOH , 10%-ный раствор;
- серная кислота, H_2SO_4 , 10%-ный раствор;
- дихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10%-ный раствор;
- морфолин, 20%-ный раствор;
- нитропруссид натрия, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 5%-ный раствор.

Изоамиловый спирт, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$:

- диэтиловый эфир, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$;
- салициловый альдегид, $\text{HOOC}_6\text{H}_3\text{CHO}$, 1%-ный спиртовой раствор;
- серная кислота, H_2SO_4 , концентрированный раствор;
- ацетат натрия, CH_3COONa ;
- перманганат калия, KMnO_4 10%-ный раствор;
- салициловый альдегид, $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, 1%-ный раствор.

Хлороформ, CHCl_3 :

- гидроксид натрия, NaOH , 10%-ный спиртовой раствор;
- азотная кислота, HNO_3 , 10%-ный раствор;
- нитрат серебра, AgNO_3 , 1%-ный раствор;
- пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, свежеперегнанный раствор;
- анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;
- реактив Фелинга, $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]$;
- резорцин, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 1%-ный раствор в 10%-ном растворе NaOH .

Хлоралгидрат, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$:

- реактив Несслера, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$;

- пиридин, C_5H_5N , свежеперегнанный раствор;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный спиртовой раствор;
- анилин, $C_6H_5NH_2$;
- реактив Фелинга, $K_2Na_2[Cu(C_4H_3O_6)_2]$.

Дихлорэтан, $C_2H_4Cl_2$:

- пиридин, C_5H_5N , свежеперегнанный раствор;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор;
- карбонат натрия, Na_2CO_3 , 10%-ный раствор;
- азотная кислота, HNO_3 , 10%-ный раствор;
- нитрат серебра, $AgNO_3$, 1%-ный раствор;
- серная кислота, H_2SO_4 , 10%-ный раствор;
- периодат калия, KIO_4 , 5%-ный раствор;
- серная кислота, H_2SO_4 , 0,5М раствор;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 30%-ный раствор;
- уксусная кислота, CH_3COOH , 30%-ный раствор;
- нитрат меди(I), $CuNO_3$.

Четыреххлористый углерод, CCl_4 :

- пиридин, C_5H_5N , свежеперегнанный раствор;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор;
- азотная кислота, HNO_3 , 10%-ный раствор;
- нитрат серебра, $AgNO_3$, 1%-ный раствор;
- резорцин, $C_6H_4(OH)_2$ 1%-ный раствор в 10%-ном растворе $NaOH$;
- анилин, $C_6H_5NH_2$;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор.

Фенол, C_6H_5OH :

- бромная вода, Br_2 ;
- нитрит натрия, $NaNO_2$, 1%-ный свежеприготовленный раствор в конц. H_2SO_4 ;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 4 М раствор;
- гидроксид железа (III), $FeCl_3$, 5%-ный раствор;
- анилин, $C_6H_5NH_2$;
- гипохлорит натрия, $NaClO$;
- аммиак, NH_3 .

Ацетон, CH_3COCH_3 :

- раствор аммиака, $NH_3 \cdot H_2O$, 10%-ный раствор;
- раствор иода I_2 в иодиде калия KI ;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор;
- нитропруссид натрия, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ свежеприготовленный 1%-ный раствор;
- уксусная кислота, CH_3COOH , 10%-ный раствор;
- фурфурол, C_4H_3OCHO , 1%-ный раствор в этиловом спирте;
- соляная кислота, HCl , концентрированный раствор;
- нитробензальдегид, $NO_2C_6H_4CHO$ в 2 М растворе $NaOH$;
- хлороформ, $CHCl_3$.

Уксусная кислота, CH_3COOH :

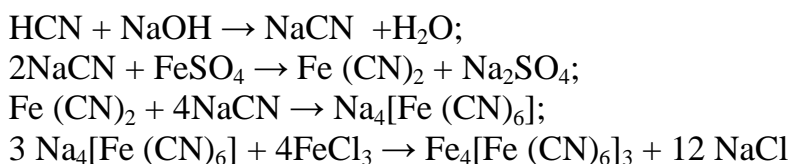
- гидроксид железа (III), $FeCl_3$, 5%-ный раствор;
- этиловый спирт, C_2H_5OH ;
- серная кислота, H_2SO_4 , концентрированный раствор;
- оксид кальция, CaO ;
- карбонат кальция, $CaCO_3$;
- нитробензальдегид ($NO_2C_6H_4CHO$) в 5%-ном растворе $NaOH$.

Этиленгликоль, $HOCH_2CH_2OH$:

- серная кислота, H_2SO_4 , 12%-ный раствор;
- периодат калия, KIO_4 , 5%-ный раствор;
- серная кислота, H_2SO_4 , 5%-ный раствор;
- сернистая кислота, H_2SO_3 ;
- фуксинсернистая кислота;
- азотная кислота, HNO_3 , концентрированный раствор;
- хлорид кальция, $CaCl_2$;
- гидроксид натрия, $NaOH$, 10%-ный раствор;
- сульфат меди, $CuSO_4$.

Выполнение работы.**Синильная кислота**

Реакция образования берлинской лазури (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). От прибавления сульфата железа(II) $FeSO_4$ к щелочному раствору цианидов, образуется цианид железа(II) $Fe(CN)_2$, который при взаимодействии с избытком цианидов, а затем с сульфатом или хлоридом железа(III) образует берлинскую лазурь:



Методика. К нескольким миллилитрам дистиллята прибавляют 1-4 капли разбавленного раствора сульфата железа(II) и такой же объем разбавленного раствора хлорида железа(III). Смесь хорошо взбалтывают и нагревают на пламени газовой горелки почти до кипения, а затем охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 10%-ный раствор соляной кислоты до слабокислой реакции на лакмус. Появление синего осадка или синей окраски указывает на наличие синильной кислоты (цианидов) в дистилляте.

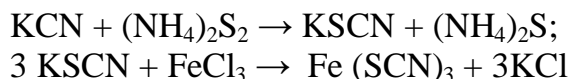
При малых количествах синильной кислоты в растворах синяя окраска появляется только через 24-48 часов. При длительном отсутствии синего осадка или синей окраски к смеси прибавляют 5%-ный раствор хлорида бария. При

этом выпадает осадок сульфата бария и происходит соосаждение берлинской лазури.

Достаточно высокая чувствительность реакции, ее специфичность и возможность сохранения осадка делает ее особенно ценной для судебно-химических исследований.

Предел обнаружения: 20 мкг синильной кислоты в 1 мл раствора.

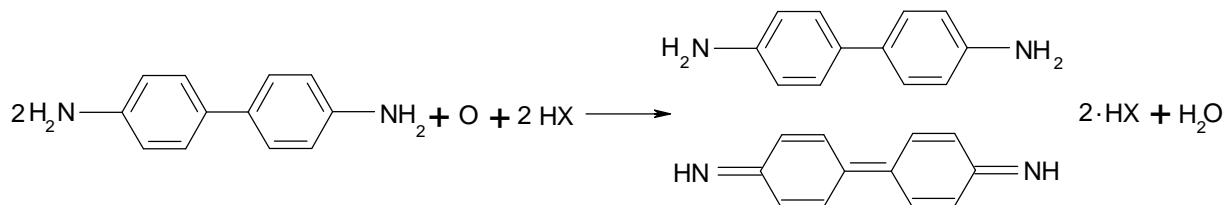
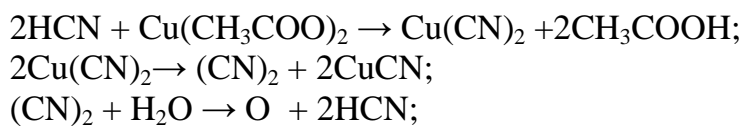
Реакция образования роданида железа. Эта реакция основана на том, что при нагревании цианидов с раствором полисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ образуется роданид, от прибавления к которому раствора хлорида железа(III) FeCl_3 появляется кроваво-красная окраска:



Методика. К 2-3 мл исследуемого раствора прибавляют 3-5 капель 10-20%-ного раствора полисульфида аммония и смесь упаривают на водяной бане до небольшого объема. К упаренной жидкости по каплям прибавляют 8%-ный раствор соляной кислоты до кислой реакции (по лакмусу), а затем прибавляют 1 каплю 10%-ного раствора хлорида железа(III). 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.

Реакция образования бензидиновой сини. 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:

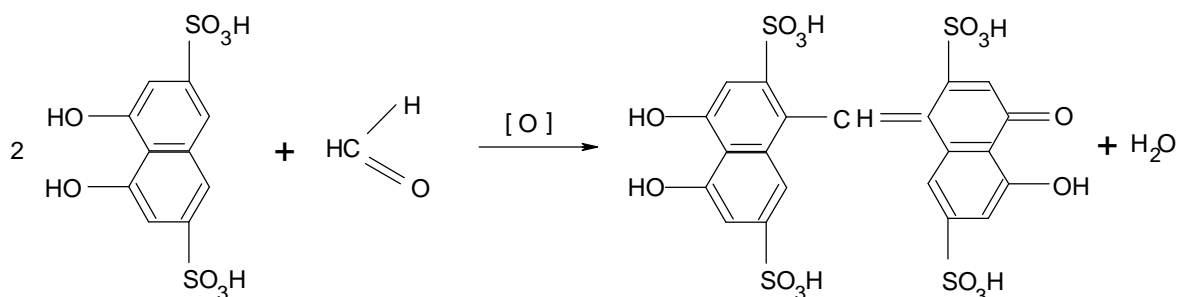


Для выполнения этой реакции пользуются индикаторной бумагой, смоченной смесью растворов ацетата меди и бензидина.

Методика. В колбу вносят 2-3 мл исследуемого раствора, к которому прибавляют 1 мл 10%-ного раствора винной кислоты. Колбу сразу же закрывают пробкой, к которой прикреплена влажная индикаторная бумага. Затем колбу нагревают несколько минут на водяной бане. При наличии синильной кислоты или ее солей в пробе бумага синее.

Формальдегид

Реакция с хромотроповой кислотой (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). При взаимодействии формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-диоксинафталином-3,6-дисульфокислотой) концентрированная серная кислота одновременно является водоотнимающим средством и окислителем. Вначале серная кислота вызывает конденсацию формальдегида с хромотроповой кислотой, а затем окисляет образовавшийся продукт конденсации.

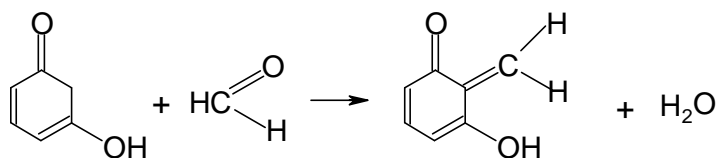


Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора, 0,2 мл 1%-ного раствора хромотроповой кислоты в концентрированной серной кислоте, 5 мл концентрированной серной кислоты и взбалтывают. Появление фиолетовой или красно-фиолетовой окраски указывает на наличие формальдегида в исследуемом растворе.

Предел обнаружения: 1 мкг формальдегида в пробе.

Не дают этой реакции альдегиды уксусной, пропионовой, масляной кислот, хлоралгидрат и др. Эту реакцию дают вещества, которые при гидролизе, дегидратации или окислении образуют формальдегид.

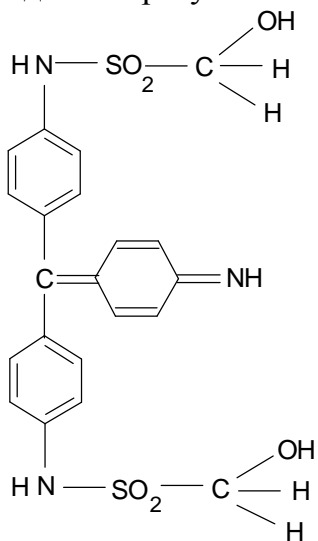
Реакция с резорцином (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). Формальдегид реагирует с резорцином в таутомерной форме (кетоформе) с образованием окрашенного соединения:



Методика. В пробирку вносят 1мл исследуемого раствора и 1мл 1%-ного раствора резорцина в 10%-ном растворе едкого натра. Смесь нагревают в течение 5-ти минут на водяной бане. Появление розовой или малиновой окраски указывает на наличие формальдегида.

Эту реакцию дают уксусный альдегид, акролеин, фурфурол и др.

Реакция с фуксинсернистой кислотой (реакция имеет отрицательное судебное-химическое значение). Фуксинсернистая кислота (реактив Шиффа) с формальдегидом дает синюю или сине-фиолетовую окраску. Эта кислота с альдегидами образует хиноидный краситель розового цвета.



Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 2-3 капли концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки взбалтывают и охлаждают проточной водой, затем прибавляют 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты. Появление сине-фиолетовой или красно-фиолетовой окраски указывает на наличие формальдегида.

Раствор может окрашиваться не сразу, а через 10-15 минут. Окраска может появляться не только под влиянием формальдегида, но и под влиянием окислителей (хлор, оксиды азота, кислород воздуха и др.). Поэтому появление окраски через 30 мин после прибавления реактивов не должно рассматриваться как положительный результат на формальдегид.

Эта реакция не специфична для обнаружения формальдегида. Ее дают ацетальдегид, нитробензальдегид и др. Не дает указанной окраски хлоралгидрат. В сильно кислой среде (рН 0,7) с фуксинсернистой кислотой реагирует только формальдегид.

Реакция с метиловым фиолетовым. Метиловый фиолетовый с формальдегидом дает сине-фиолетовую окраску.

Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 0,5 мл 10%-ного раствора серной кислоты, а затем прибавляют такой же объем раствора метилового фиолетового, обесцвеченного сульфитом или

гидросульфитом натрия. При наличии формальдегида в пробе появляется синевато-фиолетовая окраска.

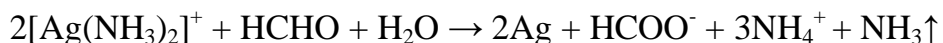
Эта реакция не специфична для обнаружения формальдегида. Ее дают и некоторые другие альдегиды.

Реакция с реактивом Фелинга. При нагревании реактива Фелинга (смесь сульфата меди, щелочи и сегнетовой соли) с формальдегидом выпадает осадок оксида или гидроксида меди. Оксид меди(I) имеет красную окраску. Окраска гидроксида меди(II) зависит от размера частиц. Очень мелкие частицы имеют голубовато-зеленую окраску, а крупные – красную. Поэтому при взаимодействии реактива Фелинга с восстановителями в большинстве случаев выпадает желтый или красный осадок.

Методика. В пробирку вносят 1мл исследуемого раствора, прибавляют 1-2 капли 10%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции (по лакмусу), а затем прибавляют 2-3 капли реактива Фелинга. Жидкость интенсивно взбалтывают и нагревают на пламени газовой горелки. Образование желтого или красного осадка указывает на наличие формальдегида.

Кроме формальдегида эту реакцию дают и другие альдегиды алифатического ряда, восстанавливающие сахара и др.

Реакция восстановления ионов серебра. Из аммиачного раствора солей серебра формальдегид выделяет металлическое серебро:



Методика. В хорошо очищенную от жира пробирку вносят 5 капель 1%-ного раствора нитрата серебра и по каплям прибавляют 10%-ный раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка гидроксида серебра. К полученному раствору прибавляют 1 мл исследуемого раствора, а затем смесь осторожно нагревают на пламени горелки. При наличии формальдегида происходит реакция образования “серебряного зеркала”. Эта реакция успешно протекает при pH 8-9. Нагревание пробирки должно быть умеренным. При высокой температуре “серебряное зеркало” не образуется, а выпадает бурый осадок серебра.

Данную реакцию дают и некоторые другие восстанавливающие вещества.

Метиловый спирт

Проведение предварительных проб на метиловый и этиловый спирты в моче и крови.

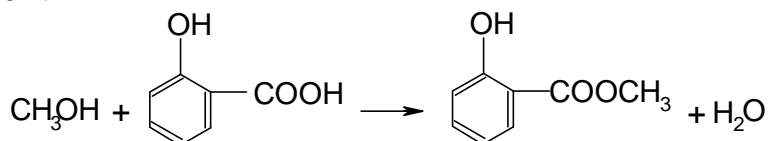
Методика. К 1мл мочи прибавляют 1 мл 10%-ного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 50% растворе серной кислоты H_2SO_4 . Появление зеленой окраски указывает на наличие метилового и этилового спиртов в моче.



Поскольку такую реакцию дают некоторые другие спирты и соединения, способные окисляться дихроматом калия, то положительные результаты этой реакции необходимо подтвердить другими предварительными пробами.

Реакция образования метилового эфира салициловой кислоты.

При взаимодействии метилового спирта с салициловой кислотой образуется метиловый эфир салициловой кислоты, обладающий характерным запахом.



Методика. В пробирку вносят 1 мл дистиллята, прибавляют 0,05 г салициловой кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты, а затем смесь осторожно нагревают на пламени горелки. При наличии метилового спирта в исследуемом растворе ощущается характерный запах метилового эфира салициловой кислоты.

Предел обнаружения: 0,3 мг метилового спирта в пробе.

Реакция не специфична, поскольку при указанных выше условиях этиловый спирт также образует эфир, запах которого напоминает запах метилового эфира салициловой кислоты.

Реакция окисления метилового спирта (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). Обнаружение метилового спирта основано на окислении его до формальдегида и определения последнего с помощью реакций окрашивания.



Методика. В пробирку вносят 2 мл дистиллята прибавляют 1 мл 3%-ного раствора перманганата калия, содержащего фосфорную кислоту. Жидкость нагревают при 50°C на водяной бане в течение 10 мин, затем для удаления избытка окислителя прибавляют 1 мл 5%-ного раствора щавелевой кислоты в разбавленной серной (1:1).

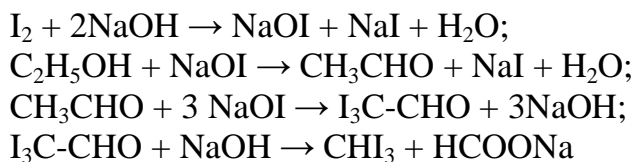
К этой жидкости прибавляют 0,1 г хромотроповой кислоты и осторожно по стенкам пробирки прибавляют 1,5 мл концентрированной серной кислоты таким образом, чтобы кислота попала под дистиллят и не смешалась с ним. Появление красной или фиолетовой окраски на границе раздела двух жидкостей указывает на наличие метилового спирта в дистилляте.

Обнаружение метилового спирта после его окисления. После окисления метилового спирта до формальдегида последний определяют при помощи реакций с хромотроповой кислотой, фуксинсернистой кислотой и резорцином. Эти реакции описаны выше.

Из этих реакций специфической на метиловый спирт (после его окисления) является реакция с хромотроповой кислотой. Не дают этой реакции этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый и изоамиловый спирты. Некоторые вещества, содержащие спиртовые группы, при выполнении указанной реакции могут давать желтую или коричневую окраску.

Этиловый спирт

Реакция образования иодоформа (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). При нагревании этилового спирта с раствором иода и щелочью образуется иодоформ (CHI_3), имеющий специфический запах:

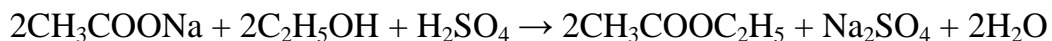


Методика. К 2 мл исследуемого раствора прибавляют 2 мл 5%-го раствора гидроксида натрия, а затем несколько капель 1%-ного раствора иода в 2%-ном растворе иодида калия до появления стойкой желтой окраски. Затем смесь нагревают на водяной бане (50°C). Образование желтых кристаллов или появление специфического запаха иодоформа свидетельствует о том, что в моче или крови содержится этиловый спирт.

Предел обнаружения: 0,04 мг этилового спирта в 1 мл раствора.

Этой реакции не мешает наличие метилового спирта в дистилляте. Ацетон дает такую же реакцию, как и этиловый спирт.

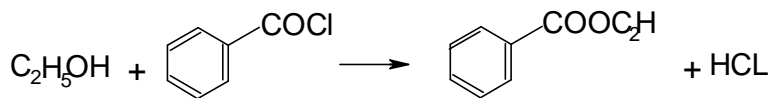
Реакция образования уксусноэтилового эфира. Этиловый спирт с ацетатом натрия в присутствии серной кислоты образует уксусноэтиловый эфир, имеющий характерный запах:



Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 0,1 г высушенного ацетата натрия, затем осторожно по каплям прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на пламени горелки до выделения пузырьков газа. Появление специфического запаха уксусноэтилового эфира указывает на наличие этилового спирта в исследуемом растворе. Запах уксусноэтилового эфира более отчетливо ощущается, если содержимое пробирки вылить в 20-25-кратный объем воды.

Предел обнаружения: 15 мкг этилового спирта в 1 мл раствора.

Реакция образования этилбензоата. При взаимодействии этилового спирта с бензоилхлоридом образуется этилбензоат, имеющий характерный запах:



Распознаванию запаха этилбензоата мешает избыток бензоилхлорида, имеющий неприятный запах, поэтому для разложения бензоилхлорида прибавляют раствор щелочи.

Методика. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1-2 капли бензоилхлорида. При частом взбалтывании смеси к ней прибавляют по каплям 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения удушливого запаха бензоилхлорида. Запах этилбензоата лучше ощущается после нанесения нескольких капель реакционной смеси на кусочек фильтровальной бумаги.

Реакции мешает этиловый спирт, так как запах этилбензоата напоминает запах бензойнометилового эфира.

Реакция образования ацетальдегида. Этиловый спирт окисляется дихроматом калия, перманганатом калия и некоторыми другими окислителями до ацетальдегида:



Методика. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10%-ный раствор серной кислоты до получения кислой среды. К этой смеси по каплям прибавляют 10%-ный раствор дихромата калия до тех пор, пока жидкость не станет оранжево-красной. Смесь оставляют на несколько минут при комнатной температуре. При наличии этилового спирта в исследуемом растворе появляется запах ацетальдегида.

При этой реакции может образоваться и некоторое количество уксусной кислоты, понижающей чувствительность реакции. Ацетальдегид, образующийся при окислении этилового спирта, можно обнаружить по реакции с нитропруссидом натрия.

Окисление этилового спирта и обнаружение его по ацетальдегиду. Ацетальдегид, образующийся при окислении этилового спирта, можно обнаружить при помощи реакции с нитропруссидом натрия и морфолином.

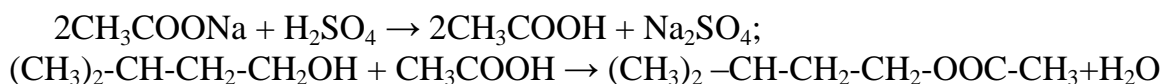
Методика. 2-3 капли раствора, содержащего ацетальдегид, наносят на капельную пластинку или фильтровальную бумагу и прибавляют каплю реактива (свежеприготовленная смесь равных объемов 20%-ного водного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропрусида натрия). При наличии ацетальдегида в растворе появляется синяя окраска.

Предел обнаружения: 1 мкг ацетальдегида в пробе.

Эту реакцию дают акролеин и некоторые другие альдегиды. Формальдегид не дает этой реакции. Поэтому реакцию окисления этилового спирта до ацетальдегида и обнаружение его с морфолином и нитропруссидом натрия можно использовать для различия метилового и этилового спиртов.

Изоамиловый спирт

Реакция образования изоамилацетата. Эта реакция основана на том, что при взаимодействии ацетата натрия с изоамиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты образуется амилацетат, имеющий запах грушевой эссенции:



Методика. К осадку, находящемуся в фарфоровой чашке после испарения эфира, прибавляют 2 капли концентрированной серной кислоты и около 0,03 г высушенного ацетата натрия. При слабом нагревании в фарфоровой чашке ощущается запах изоамилацетата (запах грушевой эссенции), который становится более выраженным, если под конец реакции к смеси реагирующих веществ добавить 20-25-кратный объем воды.

Реакция окисления изоамилового спирта (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). Изоамиловый спирт под влиянием перманганата калия в присутствии концентрированной серной кислоты окисляется до альдегида изовалериановой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CHO}$, а затем до изовалериановой кислоты $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-COOH}$.

Методика. Остаток, находящийся в фарфоровой чашке, смывают в пробирку с помощью диэтилового эфира, который затем выпаривают досуха. К остатку в пробирке затем прибавляют 3-5 капель 10%-ного раствора перманганата калия и такой же объем концентрированной серной кислоты. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 1-2 мин. После этого появляется запах альдегида изовалериановой кислоты, а затем – запах изовалериановой кислоты.

Реакция с салициловым альдегидом. Изоамиловый спирт с салициловым альдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты дает окраску (реакция Комаровского). По одним данным, при этой реакции концентрированная серная кислота отнимает воду от изоамилового спирта, в результате чего образуется изоамилен $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH=CH}_2$, который взаимодействует с салициловым альдегидом. Согласно другим данным, концентрированная серная кислота окисляет изоамиловый спирт.

Образовавшийся при этом альдегид изовалериановой кислоты вступает в реакцию конденсации с салициловым альдегидом.

Методика. В фарфоровую чашку к остатку после выпаривания диэтилового эфира прибавляют 1 мл 1%-ного спиртового раствора салицилового альдегида и 3 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимого фарфоровой чашки ее помещают на 3 мин на кипящую водяную баню. Появление розово-красной окраски указывает на наличие изоамилового спирта в пробе. При больших количествах изоамилового спирта окраска жидкости появляется без нагревания.

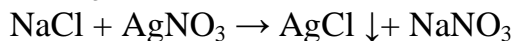
Эту реакцию дают спирты, содержащие более трех атомов углерода в молекуле. Не дают этой реакции метиловый и этиловый спирты.

Хлороформ

Предварительная проба на хлороформ и другие хлорпроизводные. Для обнаружения хлороформа и других хлорпроизводных в моче применяют предварительную пробу, основанную на реакции Фудживара.

Методика. В пробирку вносят 1 мл мочи, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 мл свежеперегнанного пиридина. Содержимое пробирки взбалтывают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 мин. Появление розовой или красной окраски указывает на наличие в моче хлороформа или других трихлорпроизводных углеводородов. При этом необходимо производить “холостой” опыт, так как пары некоторых веществ, которые могут находиться в воздухе, тоже дают эту реакцию.

Реакция отщепления хлора (реакция имеет отрицательное судебное-химическое значение). При нагревании хлороформа со спиртовым раствором щелочи происходит отщепление атомов хлора, которые можно обнаружить при помощи реакции с нитратом серебра:



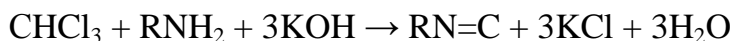
Перед выполнением реакции необходимо убедиться в том, что в исследуемом дистилляте и в реактивах отсутствуют ионы хлора.

Методика. В пробирку вносят 1-2 мл исследуемого раствора и 1 мл 10%-ного спиртового раствора гидроксида натрия. Пробирку осторожно нагревают на пламени газовой горелки в течение 3-5 мин. После охлаждения раствора его подкисляют 10%-ным раствором азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора нитрата серебра. Появление белого растворимого в аммиаке осадка указывает на наличие хлороформа в исследуемом растворе.

Предел обнаружения: 0,2 мг хлороформа в пробе.

Реакция не специфична. Ее дают хлоралгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан и др.

Реакция образования изонитрила (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). При нагревании хлороформа с первичными аминами и щелочью образуется изонитрил, имеющий неприятный запах:

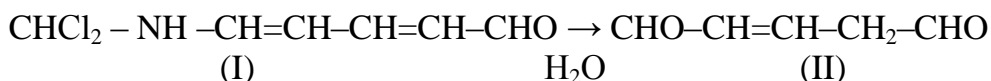


Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 1 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора резорцина в 10%-ном растворе едкого натра. После нагревания пробирки на кипящей водяной бане в течение 5-10 минут появляется розовая или малиново-красная окраска.

Изонитрильную реакцию выполняют под тягой.

Предел обнаружения: 0,01 мг хлороформа в пробе.

Реакция Фудживара. При взаимодействии хлороформа с пиридином и щелочью образуется соль пиридиния. Под влиянием щелочи соль пиридиния превращается в производное глутаконового альдегида (I), при гидролизе которого образуется глутаконовый альдегид (II), имеющий окраску:



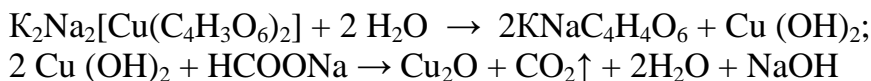
Методика. К 2-3 мл исследуемого раствора прибавляют 2 мл пиридина и 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2-3 мин. При наличии хлороформа в исследуемом растворе появляется красная окраска.

Реакция не специфична. Кроме хлороформа ее дают хлоралгидрат, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, трихлоруксусная кислота и др.

Реакция с реактивом Фелинга. При взаимодействии хлороформа со щелочью образуется соль муравьиной кислоты:



Реактив Фелинга, содержащий внутрикомплексное соединение $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2]$, при нагревании окисляет муравьиную кислоту и ее соли. В результате реакции выпадает осадок оксида меди (I) красного цвета:



Методика. В пробирку вносят 2 мл исследуемого раствора, 2 мл 10%-ного раствора едкого натра и 5 капель реактива Фелинга, затем нагревают на

водяной бане. При наличии хлороформа в исследуемом растворе выпадает осадок желтого цвета, переходящего затем в красный.

Предел обнаружения: 3,0 мг хлороформа в пробе.

Кроме хлороформа эту реакцию дают хлоралгидрат, формальдегид, уксусный альдегид. Не дают этой реакции 1,2-дихлорэтан, дихлорэтил, четыреххлористый углерод и др.

Реакция с резорцином. При нагревании хлороформа с резорцином в присутствии щелочи появляется розовая или малиновая окраска.

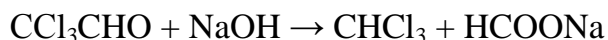
Методика. В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 1 мл 10%-ного свежеприготовленного раствора резорцина в 10%-ном растворе гидроксида натрия. После нагревания пробирки на кипящей водяной бане в течение 5-10 мин появляется розовая или малиновая окраска. Параллельно выполняют “холостой” опыт.

Предел обнаружения: 0,3 мг хлороформа в пробе.

Эту реакцию кроме хлороформа дают четыреххлористый углерод, хлоралгидрат и др. Не дает этой реакции дихлорэтан.

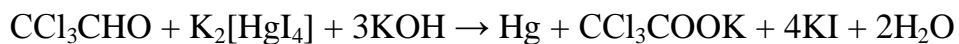
Хлоралгидрат

Хлоралгидрат ($\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) дает все реакции, которые в химико-токсикологическом анализе применяются для обнаружения хлороформа. Это объясняется тем, что применяемые в химико-токсикологическом анализе реакции на хлороформ производятся в присутствии щелочи, под влиянием которой хлоралгидрат разлагается с выделением хлороформа:



Для отличия хлоралгидрата от хлороформа может быть использована реакция с реактивом Несслера.

Реакция с реактивом Несслера. При взаимодействии хлоралгидрата с реактивом Несслера выделяется свободная ртуть:



Методика. К нескольким каплям исследуемого раствора прибавляют 2-3 капли реактива Несслера и взбалтывают жидкость. При наличии хлоралгидрата в исследуемом растворе образуется кирпично-красный осадок, который затем становится грязно-зеленым.

С реактивом Несслера дают реакции альдегиды и некоторые другие восстанавливающие вещества.

Отличие хлоралгидрата от хлороформа. Кроме реакции с реактивом Несслера для отличия хлоралгидрата от хлороформа может быть исследована следующая проба: дистиллят, полученный после перегонки ядовитых веществ с водяным паром, проверяют на наличие хлорпроизводных углеводородов с помощью реакций на хлороформ. При наличии хлорпроизводных часть дистиллята 2-3 раза взбалтывают с новыми порциями диэтилового эфира (по 5 мл). Эфирные вытяжки соединяют и фильтруют через сухой фильтр. Фильтрат собирают в фарфоровую чашку и выпаривают диэтиловый эфир при комнатной температуре. Если в дистилляте содержался хлороформ, то при выпаривании диэтилового эфира он улетучивается вместе с растворителем. При наличии хлоралгидрата в дистилляте после выпаривания эфирной вытяжки он остается в фарфоровой чашке. Для подтверждения наличия хлоралгидрата в остатке к нему прибавляют 5-7 капель воды. Полученный раствор подвергают исследованию на наличие хлоралгидрата при помощи описанных выше реакций (реакция Фудживара, реакция образования изонитрила, реакция с реактивом Фелинга и др.).

Четыреххлористый углерод

В химико-токсикологическом анализе для обнаружения четыреххлористого углерода CCl_4 в дистиллятах применяют реакции, большинство из которых характерны и для других галогенпроизводных.

Реакция отщепления хлора. Четыреххлористый углерод можно обнаружить по наличию в его молекуле атомов хлора. Способ выполнения этой реакции приводится выше.

Предел обнаружения: 6,8 мг четыреххлористого углерода в пробе.

Реакция Фудживара. При нагревании CCl_4 с пиридином в присутствии щелочи появляется красная окраска. Выполнение этой реакции описано выше.

Реакция образования изонитрила. CCl_4 при взаимодействии с анилином образует изонитрил, имеющий неприятный запах. Описание реакции приводится выше.

Предел обнаружения: 2,3 мг четыреххлористого углерода в пробе.

Реакция с резорцином. При нагревании четыреххлористого углерода с резорцином в присутствии щелочи появляется розовая или малиново-красная окраска. Способ выполнения реакции описан выше.

Предел обнаружения: 4,5 мг четыреххлористого углерода в пробе.

Реакция с 2,7-диоксинафталином. Для обнаружения четыреххлористого углерода в дистиллятах, а также в различных технических жидкостях, содержащих указанный препарат, применяют реакцию с 2,7-

диокси-нафталином, при которой появляется светло-бурая окраска, переходящая в зелено-желтую.

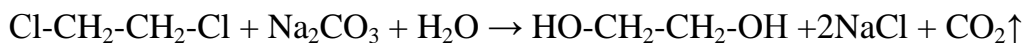
Методика. Каплю исследуемой жидкости вносят в пробирку, прибавляют 2 мл циклогексанола, крупинку едкого натра и несколько кристаллов 2,7-диокси-нафталина. Смесь нагревают до кипения на гликолевой бане в течение 45-60 с. Затем раствор сливают с нерастворившегося едкого натра. Этот раствор охлаждают и прибавляют к нему 2 мл ледяной уксусной кислоты и 4 мл этилового спирта, а затем взбалтывают. При наличии четыреххлористого углерода в исследуемой жидкости появляется светло-бурая окраска, переходящая в зелено-желтую.

Дихлорэтан

В химико-токсикологическом анализе для обнаружения дихлорэтана $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ применяют ряд реакций, которые дают и другие хлорпроизводные углеводородов. Кроме общих реакций на хлорпроизводные углеводородов для обнаружения 1,2-дихлорэтана используются и некоторые специфические реакции.

Реакция Фудживара. При нагревании 1,2-дихлорэтана с пиридином в присутствии щелочи появляется красная окраска. Выполнение реакции описано выше.

Реакция отщепления атомов хлора. При нагревании дихлорэтана со щелочью отщепляются атомы хлора, которые можно обнаружить при помощи реакции с нитратом серебра (реакция описана выше). Атомы хлора отщепляются значительно легче от молекулы дихлорэтана, если нагреть его с раствором щелочи или карбоната натрия под давлением (в запаянной ампуле):

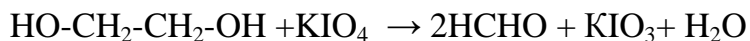


Методика. В ампулу вместимостью 1 мл вносят 0,5 мл дистиллята и 0,5 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. Ампулу запаивают и помещают на 1 ч в кипящую воду. После охлаждения ее вскрывают. Содержимое ампулы переносят в пробирку, прибавляют 10%-ный раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и 3-5 капель 1%-ного раствора нитрата серебра. Появление белого творожистого осадка хлорида серебра указывает на наличие 1,2-дихлорэтана в пробе.

Предел обнаружения: 2,5 мг в пробе.

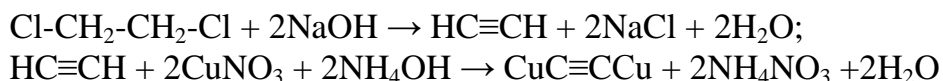
Реакция образования этиленгликоля и обнаружение его после переведения в формальдегид. Эта реакция основана на том, что при нагревании дихлорэтана с раствором карбоната натрия в запаянной ампуле образуется этиленгликоль.

При взаимодействии этиленгликоля с периодатом калия KIO_4 образуется формальдегид:



Методика. В ампулу вместимостью 1 мл вносят 0,5 мл дистиллята и 0,5 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. Ампулу запаивают и в течение 1-2 ч нагревают на кипящей водяной бане. Затем ампулу вынимают, охлаждают, вскрывают и содержимое переносят в пробирку. Добавляют 10%-ный раствор серной кислоты до кислой реакции на лакмус, а затем прибавляют 2 капли 5%-ного раствора периодата калия в 0,5 М растворе серной кислоты. Через 5 мин наличие формальдегида определяют при помощи реакций с хромотроповой или фуксинсернистой кислотой.

Реакция образования ацетиленида меди. При нагревании 1,2-дихлорэтана в запаянной ампуле с раствором гидроксида натрия образуется ацетилен, который при взаимодействии с солями меди(I) дает ацетиленид меди $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$, имеющий розовую или вишнево-красную окраску:



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

Реакции, позволяющие отличить хлорпроизводные друг от друга

Выше описаны реакции, при помощи которых можно обнаружить хлороформ, хлоралгидрат, четыреххлористый углерод и 1,2-дихлорэтан. Некоторые из этих реакций являются общими для обнаружения всех перечисленных веществ. Однако эти соединения отличаются друг от друга тем, что каждое из них дает отдельные реакции, которых не дают другие препараты (табл.2). Пользуясь указанными свойствами отдельных веществ, их можно отличить друг от друга.

Таблица 2

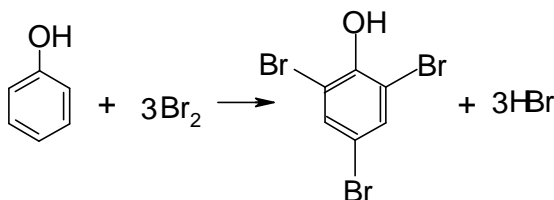
**Реакции обнаружения хлорпроизводных,
имеющих токсикологическое значение**

Реакции	Исследуемые вещества			
	CHCl ₃	CCl ₃ CHO	CCl ₄	C ₂ H ₄ Cl ₂
Отщепление хлора	+	+	+	+
Фудживара	+	+	+	+
Образование изонитрила	+	+	+	-
С резорцином	+	+	+	-
С реактивом Фелинга	+	+	-	-
С реактивом Нesslerа	-	+	-	-
Образование этиленгликоля	-	-	-	+
Образование ацетиленида меди	-	-	-	+
С 2,7-диоксинафталином	+	-	+	-

Примечание. Знаком плюс (+) обозначены положительные результаты реакций, знаком минус (-) отрицательные результаты реакций.

Фенол

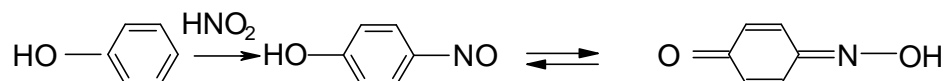
Реакция с бромной водой. (реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). При прибавлении бромной воды к фенолу выпадает осадок трибромфенола:



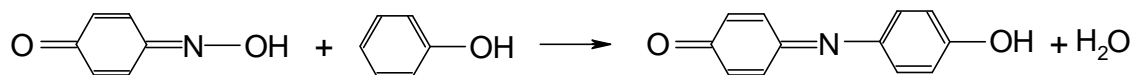
Методика. К 0,5-1,0 мл исследуемого раствора прибавляют 3-5 капель бромной воды. При наличии фенола в исследуемом растворе образуется желтовато-белый осадок трибромфенола.

Эту реакцию дают крезолы, анилин и некоторые другие ароматические амины.

Реакция Либермана. Данная реакция основана на образовании индофенола. При взаимодействии нитрита натрия и серной кислоты образуется азотистая кислота, которая с фенолом образует п-нитробензол, при изомеризации которого образуется п-хиноидоксим:



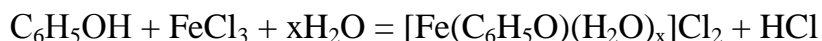
При взаимодействии *p*-хиноидоксима с избытком фенола образуется индофенол, имеющий синюю окраску:



Методика. В тигель вносят 1-2 капли исследуемого раствора и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют каплю свежеприготовленного 1%-ного раствора нитрата натрия в концентрированной серной кислоте и смесь оставляют на несколько минут. После охлаждения смеси по каплям прибавляют 4 М раствор едкого натра до щелочной среды по лакмусу. Появление синей окраски, которая может переходить в красную, а затем в зеленую указывает на наличие фенола в пробе.

Реакцию Либермана дают некоторые фенолы, эфиры фенолов, тиофен и др.

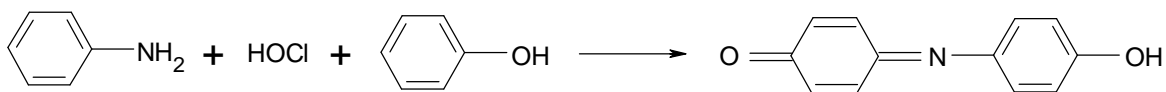
Реакция с хлоридом железа(III). При прибавлении хлорида железа(III) к фенолу появляется сине-фиолетовая окраска.



Методика. 1-2 капли исследуемого раствора помещают на фарфоровую пластину или в фарфоровую чашку и прибавляют 1-2 капли свежеприготовленного 5%-ного раствора хлорида железа (III). При наличии фенола появляется фиолетовая или сине-фиолетовая окраска, исчезающая при добавлении воды, спирта или кислот.

o-Крезол и *p*-крезол с хлоридом железа(III) дают синюю окраску, а *m*-крезол – красно-фиолетовую.

Индофеноловая реакция. При окислении смеси фенолов и аминов (в том числе и аммиака) образуются индофенолы, имеющие соответствующую окраску:



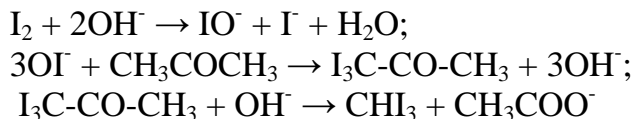
При выполнении индофеноловой реакции в качестве окислителей могут быть использованы гипохлорит натрия, хлорная известь, хлорная или бромная вода, пероксид водорода, кислород воздуха и др.

Методика. К 0,5-1,0 мл исследуемого раствора прибавляют 1 каплю анилина и 2 мл раствора гипохлорита натрия. Появление грязно-фиолетовой окраски указывает на наличие фенола в пробе. После прибавления аммиака появляется устойчивая синяя окраска.

Индофеноловую реакцию дают фенолы, имеющие свободное парарасположение, крезолы и другие соединения, содержащие фенольную группу.

Ацетон

Реакция образования иодоформа (реакция имеет отрицательное значение). При взаимодействии ацетона с раствором иода в щелочной среде образуется иодоформ:

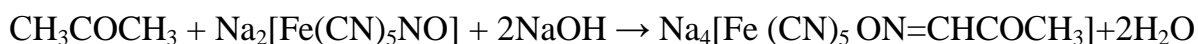


Методика. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10%-ного р-ра аммиака и несколько капель раствора иода в иодиде калия. В присутствии ацетона образуется желтый осадок иодоформа с характерным запахом.

Предел обнаружения: 0,1 мг ацетона в пробе.

Эту реакцию дает и этиловый спирт.

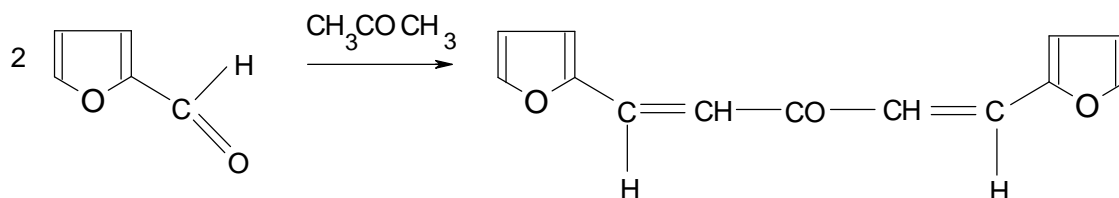
Реакция с нитропруссидом натрия. Ацетон с нитропруссидом натрия в щелочной среде дает интенсивно-красную окраску. При подкислении уксусной кислотой окраска переходит в красно-фиолетовую:



Методика. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл 10%-ного раствора едкого натра и 5 капель свежеприготовленного 1%-ного раствора нитропрусида натрия. При наличии ацетона в пробе появляется красная или оранжево-красная окраска. При добавлении 10%-ного раствора уксусной кислоты до кислой реакции через несколько минут окраска переходит в красно-фиолетовую или вишнево-красную.

Такую же окраску с нитропруссидом натрия дает метилэтилкетон.

Реакция с фурфуролом. Эта реакция основывается на способности ацетона конденсироваться с фурфуролом и некоторыми другими альдегидами (ванилин, салициловый альдегид) с образованием окрашенных соединений:

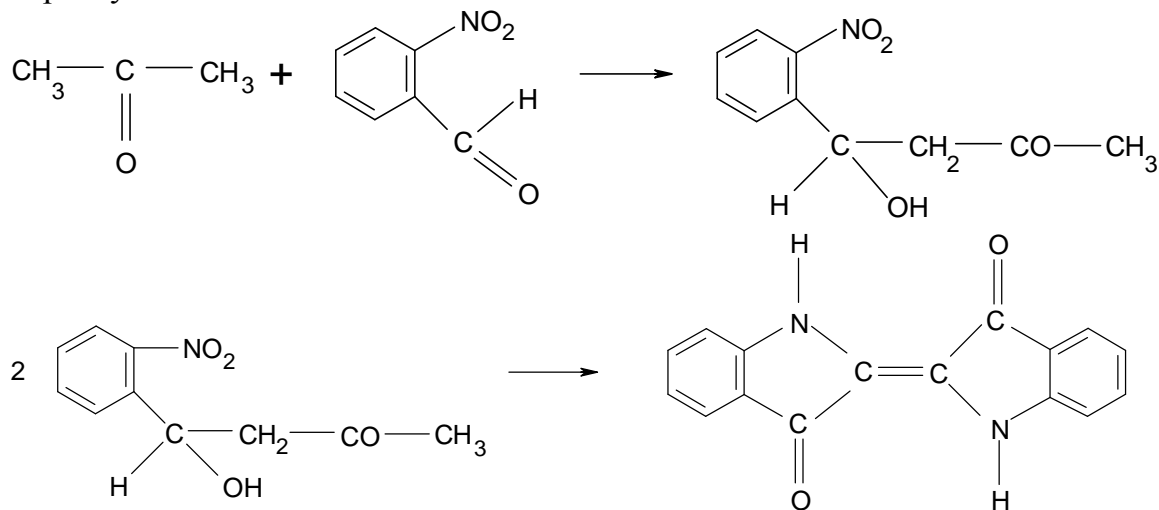


Методика. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 5 капель 1%-ного раствора фурфурола в этиловом спирте и 3 капли 10%-ного раствора

гидроксида натрия. Через 3-5 мин к этой жидкости прибавляют 10-12 капель концентрированной соляной кислоты. При наличии ацетона появляется красная окраска.

Эта реакция не специфична для обнаружения ацетона. Ее дают некоторые альдегиды и кетоны.

Реакция с о-нитробензальдегидом. При взаимодействии ацетона с о-нитробензальдегидом в щелочной среде образуется индиго, имеющее синюю окраску:



Малые количества ацетона с о-нитробензальдегидом реагируют медленно. При этом сначала появляется желтая окраска, переходящая в желто-зеленую, а затем – в зелено-синюю. Образовавшееся при этой реакции индиго хорошо экстрагируется хлороформом, который приобретает синюю окраску.

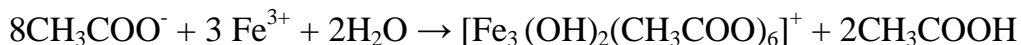
Методика. В пробирку вносят 3-5 капель исследуемого раствора и каплю насыщенного раствора о-нитробензальдегида в 2 М растворе гидроксида натрия. Смесь слегка нагревают на водяной бане, а затем охлаждают до комнатной температуры. После этого в пробирку прибавляют 1 мл хлороформа и взбалтывают. При наличии ацетона хлороформный слой приобретает синюю окраску.

Предел обнаружения: 100 мкг ацетона в пробе.

о-Нитробензальдегид также дает окраску с ацетофенолом, ацетилацетоном, диацетилом, ацетоуксусным эфиром, ацетальдегидом и др.

Уксусная кислота

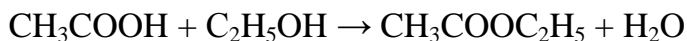
Реакция с хлоридом железа(III). (Реакция имеет отрицательное судебно-химическое значение). При прибавлении хлорида железа (III) к ацетат-ионам появляется красная окраска, обусловленная образованием основного ацетата железа:



Методика. В пробирку вносят 2-3 мл исследуемого раствора и прибавляют 1 каплю свежеприготовленного 5%-ного раствора хлорида железа(III). Появление красной окраски указывает на наличие ацетат-ионов в дистилляте. При нагревании окрашенного раствора происходит гидролиз, в результате которого выпадает бурый осадок.

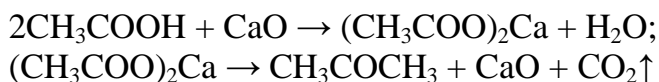
Предел обнаружения: 1,25 мг ацетат-ионов в 1 мл дистиллята.

Реакция образования уксусноэтилового эфира. При нагревании ацетатов с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты образуется уксусноэтиловый эфир (этилацетат):



Методика. В пробирку вносят 3-5 мл дистиллята и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 1 мл этилового спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты, а затем смесь осторожно нагревают на пламени горелки. При наличии ацетатов в дистилляте появляется специфический запах этилацетата.

Реакция образования индиго. При нагревании уксусной кислоты или ацетатов с солями кальция образуется ацетон:



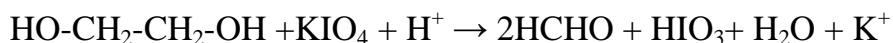
Образовавшийся ацетон в присутствии щелочей взаимодействует с о-нитробензальдегидом. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, конечным продуктом является индиго (уравнение этой реакции см. выше).

Методика. Около половины дистиллята вносят в пробирку и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют смесь равных количеств оксида кальция и карбоната кальция. Отверстие пробирки накрывают фильтровальной бумагой, смоченной свежеприготовленным раствором о-нитробензальдегида в 5%-ном растворе гидроксида натрия. Затем пробирку нагревают на пламени газовой горелки до прокалывания ее содержимого. При наличии ацетат-ионов в исследуемом растворе на бумаге, пропитанной раствором о-нитробензальдегида, появляется синее пятно (окраска индиго).

Эту реакцию дают соединения, при гидролизе которых образуется группа $\text{CH}_3\text{CO}-$, например диацетил.

Этиленгликоль

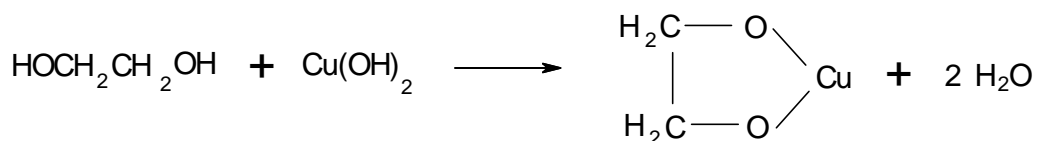
Реакция окисления этиленгликоля периодатом и обнаружение образовавшегося формальдегида. В результате указанной реакции образуется формальдегид, который затем можно обнаружить при помощи соответствующих реакций.



Методика. К 3-5 мл дистиллята прибавляют 5 капель 12%-ного раствора серной кислоты, 5 капель 5%-ного раствора периодата калия в 5%-ном растворе серной кислоты и взбалтывают. Далее определяют выделившийся в результате реакции формальдегид.

Окисление этиленгликоля азотной кислотой и обнаружение щавелевой кислоты. При многократном выпаривании этиленгликоля с азотной кислотой образуется щавелевая кислота, которая с солями кальция образует кристаллы оксалата кальция, имеющие характерную форму. Эти кристаллы в ряде случаев могут появляться через 2-3 суток.

Реакция с сульфатом меди. От прибавления сульфата меди и щелочи к этиленгликолю образуется соединение, имеющее синюю окраску:



Методика. К 2-3 мл исследуемого раствора прибавляют 1-2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и несколько капель 10%-ного раствора сульфата меди. Появление голубой окраски указывает на наличие этиленгликоля в растворе.

На основании полученных результатов химико-токсикологического анализа дистиллята составляется “Акт судебно-химического исследования”.

Бюро судебно-медицинской экспертизы
Воронежского облздравотдела
г.Воронеж, ул.Феоктистова,1

Код формы по ОКУД _____
Код формы по ОКПО _____
Медицинская документация
Форма 3 175/У
Утверждена Минздравом РФ

А К Т
судебно-химического исследования
№ _____

На основании отношения _____

от № _____ в химическом отделении судебно-медицинской лаборатории
бюро судебно-медицинской экспертизы Воронежского облздравотдела, _____
экспертом-химиком отделения _____

произведено исследование _____

Исследование начато _____

Исследование закончено _____

Вопросы, подлежащие разрешению при исследовании, и другие разделы
“Акта судебно-химического исследования” излагаются на следующих
_____ листах.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие группы органических веществ и какие именно вещества при химико-токсикологическом исследовании изолируются дистилляцией с водяным паром?
2. Какие объекты исследования используются в ХТА для изолирования “летучих веществ”? Как осуществляется отбор проб на обнаружение “летучих ядов”?
3. Как проводится документирование результатов ХТА?
4. В чем состоит сущность метода перегонки ядовитых веществ с водяным паром? Какой закон лежит в основе данного метода?
5. Чем объяснить, что колба с объектом исследования должна помещаться не на асбестовую сетку, а на водяную баню, а также почему подкисление объекта необходимо производить до нагревания его на водяной бане?
6. Почему для подкисления биологического материала при перегонке токсических веществ с водяным паром применяют органические кислоты? В каких случаях для подкисления используют минеральные кислоты? Что такое азеотропные смеси? Как проводят разделение азеотропных смесей?
7. В чем сущность метода микродиффузии? Для изолирования каких веществ применяют этот метод?
8. В каких случаях проводят фракционную перегонку дистиллятов? В чем заключается данный метод перегонки?
9. Почему первый дистиллят собирают в раствор едкой щелочи? С помощью каких реакций можно обнаружить синильную кислоту и ее соли в дистиллятах? Какая из реакций на синильную кислоту является наиболее доказательной в химико-токсикологическом анализе?
10. Чем объяснить, что при получении берлинской лазури рекомендуется избегать избытка солей железа? Почему заключение о ненахождении синильной кислоты рекомендуется давать лишь по истечении 48 часов?
11. Какие реакции применяются для обнаружения формальдегида? Какие из этих реакций являются наиболее чувствительные?
12. Что значит: “реакция с раствором резорцина в щелочной среде имеет отрицательное значение для формальдегида”?
13. С помощью каких реакций можно обнаружить метиловый спирт в дистиллятах? Почему перед обнаружением метилового спирта необходимо убедиться в отсутствии формальдегида в дистилляте?
14. Почему при проведении реакции окисления метилового спирта в формальдегид необходимо охлаждение исследуемого раствора, а также применение разбавленной серной кислоты, а не концентрированной?
15. Как отличить метиловый спирт от этилового?
16. Специфична ли реакция получения иодоформа для этилового спирта и какое значение этой реакции придается в судебно-химическом анализе?
17. Специфичны ли для этилового спирта реакции получения уксусного альдегида и сложных эфиров?
18. Что такое сивушные масла, их состав и способы обнаружения?

19. Каковы особенности исследования дистиллята на наличие изоамилового спирта? Все ли реакции на изоамиловый спирт являются специфическими при химико-токсикологическом исследовании биологического материала?
20. Как обнаружить в дистиллятах и отличить друг от друга хлорпроизводные углеводов (хлороформ, хлоралгидрат, четыреххлористый углерод и 1,2-дихлорэтан)?
21. На чем основан метод раздельного обнаружения хлороформа и хлоралгидрата?
22. Что положено в основу специального исследования на дихлорэтан?
23. Чем объяснить, что для исследования дистиллята на наличие фенолов необходимо предварительное извлечение фенолов эфиром из подщелоченного бикарбонатом натрия раствором?
24. Какие реакции обнаружения фенола в дистилляте имеют отрицательное судебно-химическое значение?
25. С какими веществами помимо ацетона о-нитробензальдегид дает окрашенные соединения? Какая из качественных реакций используется для обнаружения ацетона и этилового спирта в дистилляте?
26. В каких случаях производится исследование на уксусную кислоту?
27. Специфична ли реакция с хлоридом железа для обнаружения в дистилляте уксусной кислоты?
28. В чем состоит метод перегонки этиленгликоля из биологического материала? Какие реакции используются для обнаружения этиленгликоля?

ЛИТЕРАТУРА

1. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия / В.Ф. Крамаренко. – Киев : Высшая школа, 1989.
2. Швайкова М.Д. Токсикологическая химия / М.Д. Швайкова. – М. : Медицина, 1975.
3. Основы аналитической токсикологии : международная программа по химической безопасности. – М. : Медицина, 1997.
4. Клиническая токсикология детей и подростков : в 2-х т. / под ред. И.В. Марковой [и др.]. – С.-Пб.:Интермедика, 1998.
5. Лужников Е.А. Клиническая токсикология / Е.А. Лужников. – М. : Медицина, 1998.
6. Руководство по судебной медицине / под ред. В.В.Томилина. – М. : Медицина, 2001.
7. Энциклопедия клинических лабораторных тестов / под ред. Н.Тица. – М.: “Лабинформ”, 1997.
8. Белова А.В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии / А.В.Белова. – М.: Медицина, 1978.

Составители: Шкутина Ирина Викторовна
Евстигнеева Валентина Петровна
Брежнева Татьяна Александровна
Сливкин Алексей Иванович
Селеменев Владимир Федорович

Редактор Тихомирова О.А.

.