

## Лекція 3

### ГРУПА РЕЧОВИН, ЩО ІЗОЛЮЮТЬСЯ ДИСТИЛЯЦІЄЮ З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ

1. *Загальна характеристика «летких» отрут»*
2. *Методи ізолювання «легких отрут» із біологічного матеріалу*
3. *Загальна схема аналізу дистилатів хімічним методом*
4. *Кількісний аналіз «летких» отрут*

Леткі» отрути – це токсичні речовини, що ізолюються з біологічного матеріалу дистиляцією (перегонкою) з водяною парою та іншими методами і характеризуються леткістю: синильна та оцтова кислоти; галоїдопохідні аліфатичного ряду (хлороформ, чотирихлористий вуглець, дихлоретан, хлоралгідрат); альдегіди і кетони (формальдегід, ацетон); спирти (метиловий, етиловий, ізоаміловий, етиленгліколь); складні естери (оцтово-етиловий, оцтово-аміловий); ароматичні вуглеводи та їх похідні (бензол, толуол, ксилол, анілін); феноли і фенолокислоти (фенол, саліцилова кислота); тетраетилсвинець (ТЕС); сірковуглець; фосфор і речовини, отримані після його окислення (фосфорні кислоти) чи відновлення (фосфористий водень).

Вони доступні, тому що широко використовуються в промисловості, сільському господарстві, медицині. Наприклад, у медицині застосовуються хлороформ, етанол, фенол, естер; у сільському господарстві – циклони В і С (для боротьби зі шкідниками); на заводах і фабриках- бензол, ацетон та інші органічні розчинники. Загальні властивості «летких» отрут – здатність переганятися з водяною парою незалежно від зміщуваності з водою. Цей метод дозволяє створити м'якші умови для виділення зазначених речовин із біологічного матеріалу, адже деякі речовини можуть осмолятися, розпадатися при високих температурах.

#### 3.2. Методи ізолювання «легких отрут» із біологічного матеріалу

Для ізолювання «летких» отрут в хіміко-токсикологічному аналізі існують такі методи: перегонка (дистиляція) з водяною парою при атмосферному тиску; перегонка з водяною парою при зменшеному тиску; перегонка з водяною парою при підвищеному тиску; методи мікродифузії; сухоповітряна відгонка; 69 парофазний метод. У судово-хімічних лабораторіях ізолювання «летких» отрут із біологічного матеріалу

найчастіше здійснюють методом перегонки (дистиляції) з водяною парою при атмосферному тиску за методикою: 100 г біологічного матеріалу подрібнюють, змішують з дистильованою водою ( $V_{\text{колби}} = 1/3 V_{\text{суміші}}$ ) і поміщають у колбу, яку ставлять на холодну водяну баню. Потім нагрівають пароутворювач до появи пари води, досліджувану суміш підкислюють насиченим водним розчином щавлевої або винної кислоти до  $\text{pH} = 2-2,5$ , негайно з'єднують усі частини (пароутворювач, колбу, холодильник та приймач) і тільки потім нагрівають водяну баню. Вибір  $\text{pH}$  зумовлений тим, що  $\text{pH} = 2-2,5$  забезпечує найбільше руйнування зв'язку білків і речовин. Вибір кислот зумовлений тим, що мінеральні кислоти можуть розкласти «леткі» отрути, приміром синильну кислоту:  $\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_4^+$ , або викликати утворення отруйних речовин при дослідженні біологічного матеріалу, наприклад у результаті гниття білків в організмі утворюється сірчаноокислий естер фенолу:  $\text{O} \text{ SO}_3\text{H} \text{ OH} \text{ H} + \text{H}_2\text{O}$  Слабкі органічні кислоти ефір не руйнують.

Всі «леткі» отрути діляться за здатністю змішуватися з водою на:

1. Речовини, що не змішуються або погано змішуються з водою (бензол, хлороформ), дають після перегонки два чітких шари: вода і речовина, які легко можна розділити.
2. Речовини, що дають з водою суміші, у яких склад пари і рідини однаковий (фенол, етанол), – азеотропні суміші. У дистиляті не розділяються. Для розділення азеотропних сумішей використовують перегонку при зниженні або підвищенні тиску (азеотропна суміш етанолу з водою – 96 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 4 %  $\text{H}_2\text{O}$  – переганяється за атмосферного тиску при 78 °С. Із зниженням тиску до 100 мм рт. ст. ( $\approx 13,3$  кПа) під час дистиляції суміш має склад 99,62 %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 0,4 %  $\text{H}_2\text{O}$  і переганяється при 34 °С). Якщо після перегонки з водяною парою склад отрут у дистилятах малий або у дистиляти потрапляють речовини, які утворилися внаслідок гниття біологічного матеріалу, то для очищення їх піддають фракційній перегонці.

71 Метод перегонки при зменшеному тиску проводиться за допомогою ротаційних випаровувачів і застосовується частіше для дослідження термічно нестійких речовин. Методом перегонки при підвищеному тиску ізолюють термічно стійкі речовини, які мають високу температуру кипіння. Метод мікродифузії застосовується для аналізу проб крові, сечі, невеличких наважок гомогенізованих органів.

3.3. Загальна схема аналізу дистилятів хімічним методом 3.3.1. Аналіз першого дистиляту Аналіз починають з першого дистиляту на наявність

синильної кислоти. Синільна кислота Фізичні властивості – це рідина без кольору, має запах гіркого мигдалю, летка, температура кипіння – 25,6 °С. Дуже слабка кислота  $KD = 4,8 \cdot 10^{-10}$ , солі її у воді нестійкі:  $72 KCN + H_2O + CO_2 \rightarrow HCN + KHC_2O_4$   $HCN + 2H_2O \rightarrow HCOONH_4 + KCN$   $HCN + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCOOK$  Токсична дія. Синільна кислота уражає дихання, тобто блокує дихальний фермент – цитохромоксидазу, при цьому кисень від гемоглобіну не надходить у тканини.  $HCN + \text{білок-R-Fe}^{3+} \rightarrow \text{білок-R-Fe}^{3+} -CN + H^+$  цитохромоксидаза стійкий комплекс Метаболізм синильної кислоти протікає у двох основних напрямках – гідроліз з утворенням амонію формиату і перетворення ціанід-іона в роданід – іон під дією ферменту роданази:  $HCN + HCOONH_4 \rightarrow SCN^- + H^+$  Гідроліз Роданаза Антидоти при отруєнні синильною кислотою: 1. Речовини, що містять натрію або калію тіосульфати.  $HCN + S_2O_3^{2-} + O \rightarrow SCN^- + SO_4^{2-}$  Роданаза 2- 2. Речовини, що утворюють метгемоглобін – солі й естери азотистої кислоти:  $NaNO_2$ ,  $KNO_2$ , амільовий естер  $C_5H_{11}O-NO$ , метиленовий синій.  $Hb(Fe^{2+})$   $MtHb(Fe^{3+})$   $MtHb(Fe^{3+})$   $CN$  Гемоглобін метгемоглобін ціанметгемоглобін  $NO_2 - CN -$  Але  $CN^-$  -іон може відокремлюватися, тому необхідно вводити хворому одночасно сірковмісні речовини і вуглеводи. 3. Вуглеводи (глюкоза) зв'язують синільну кислоту та її солі з утворенням ціангідрину глюкози.

### 3.4. Кількісний аналіз «летких» отрут

При виявленні летких отрут у дистилаті кількісне визначення більшості з них є обов'язковим при судово-хімічних дослідженнях, тому що деякі отрути надходять в організм як лікарські речовини (хлороформ, хлоралгідрат), інші можуть бути ендogenousного походження (етанол, ацетон, фенол, оцтова кислота, сліди синильної кислоти). При роботі з біологічними рідинами живих осіб у разі гострих інтоксикацій потрібен контроль за всмоктуваністю і виведенням отрут з організму, що так само пов'язано з кількісним визначенням «летких» отрут у сечі та крові. Для кількісного визначення «летких» отрут можуть бути застосовані вагові, об'ємні, фотоколориметричні методи і метод газо-рідинної хроматографії. Ваговим методом можна визначити синільну кислоту (ціаніди) за срібла ціанідом, фенол – за трибромфенолом, алкілгалогеніди – за срібла хлоридом. Об'ємними методами слід аналізувати синільну кислоту й алкілгалогеніди (аргентометрично), фенол (броматометрично), формальдегід і ацетон (йодометрично), оцтову кислоту (нейтралізацією). Фотоколориметрично визначають: синільну кислоту – за інтенсивністю забарвлення

поліметинового барвника; формальдегід і етиленгліколь (після переведення у формальдегід) – з фуксиносірчистою кислотою; етанол – з калію дихроматом у сірчано кислому середовищі; алкілгалогеніди (хлороформ, хлоралгідрат, чотири-хлористий вуглець) – за ступенем забарвлення продукту реакції Фуджівара. Фотоколориметричний метод перевершує за чутливістю вагові й об'ємні методи, але поступається методу газорідинної хроматографії. Зараз для кількісного визначення алкілгалогенідів, етанолу та інших спиртів рекомендується тільки метод газо-рідинної хроматографії.