

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
НИЖЕГОРОДСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ
Российского федерального агентства здравоохранения и социального развития

Фармацевтический факультет

Кафедра фармацевтической химии и фармакогнозии

**Химико-токсикологический анализ на группу веществ,
изолируемых дистилляцией
(спирты, фенолы)**

Учебно–методическое пособие для студентов 5 курса
фармацевтического факультета

Количество часов:
Лекционных – 4
Лабораторно-практических - 10

Нижний Новгород
2009

Химико-токсикологический анализ на группу веществ, изолируемых дистилляцией (спирты, фенолы). Учебно–методическое пособие для студентов 5 курса фармацевтического факультета – Нижний Новгород: изд-во Нижегородской государственной медицинской академии, 2009.

Учебно-методическое пособие составлено для студентов 5 курса фармацевтического факультета. В пособии рассмотрены метод изолирования спиртов и фенолов из биологического материала, их качественное и количественное определение.

Рекомендовано к изданию ЦМС Нижегородской государственной медицинской академии (протокол № 1 от 16.02.09).

Составители: С.А. Гаврилова, Л.Н. Карякина, Н.Б. Мельникова, Т.В. Саликова.

Рецензенты:

С.А. Гаврилова,
Л.Н. Карякина,
Н.Б. Мельникова,
Т.В. Саликова

**Химико-токсикологический анализ на группу веществ,
изолируемых дистилляцией. «Летучие яды»
(спирты, фенолы)**

1. ВВЕДЕНИЕ

В химико-токсикологическом анализе перегонкой с водяным паром достигается изолирование ядовитых и сильнодействующих веществ из объектов исследования биологического происхождения (внутренние органы трупов, рвотные массы, пищевые продукты и т.п.) или небιологического происхождения (технические жидкости, лекарственные формы и т.п.).

Этим методом могут изолироваться вещества различной природы: органические, неорганические, а также металлоорганические соединения. В качестве примеров можно привести синильную кислоту, галогенопроизводные алифатического ряда (хлороформ, хлоралгидрат, хлористый этилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, гексахлорэтан), альдегиды и кетоны алифатического ряда (формальдегид, ацетон), спирты алифатического ряда (метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, амиловый, изоамиловый, этиленгликоль), сложные эфиры алифатического ряда (уксусноамиловый эфир, амилнитрит), карбоновые кислоты алифатического ряда (уксусная кислота, молочная кислота), сероуглерод, элементорганические соединения (тетраэтилсвинец), ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), нитропроизводные и амины ароматического ряда (нитробензол, анилин), фенолы и фенолокислоты (фенол, крезолы,

салициловая кислота), фосфор и его продукты (кислоты фосфорноватистая и фосфористая, фосфористый водород, фосфид цинка).

Особенно удобно изолировать дистилляцией с водяным паром вещества, труднорастворимые или практически нерастворимые в воде. При нагревании двухкомпонентной смеси, состоящей из практически нерастворимых друг в друге веществ, каждое из них увеличивает упругость своих паров независимо от другого. Когда упругость паров смеси достигает атмосферного давления (точнее, превышает его на бесконечно малую величину), смесь закипает, и оба вещества начинают перегоняться. Так как сумма упругости паров обоих веществ равна атмосферному давлению, температура перегонки каждого вещества в смеси будет ниже температуры кипения каждого компонента в чистом виде. Дистиляция с водяным паром особенно выгодна, когда изолируемое вещество кипит при очень высокой температуре или разлагается при температуре кипения.

2. ИЗОЛИРОВАНИЕ

Дистилляция с водяным паром.

Прибор для дистилляции с водяным паром (рис. 1) состоит из четырех частей: парообразователя (1); круглодонной колбы (2), холодильника (3) и приемника (4).

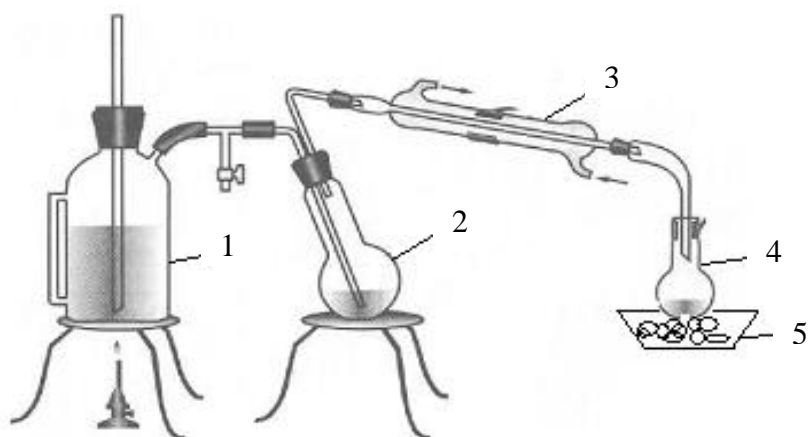


Рис. 1. Установка для изолирования летучих ядов перегонкой с водяным паром. 1 - парообразователь; 2 – колба с объектом исследования; 3 - холодильник; 4 – приемник дистиллята, 5 – охлаждающий кристаллизатор.

Парообразователь (1) представляет собой сосуд с отводной боковой трубкой, которая служит для соединения его с колбой (2). Для уравнивания давления в горлышко парообразователя вставляется длинная стеклянная трубка (~1 м), доходящая почти до дна цилиндра.

Парообразователь заполняют водой на $1/3 - 1/4$ объема. О количестве введенной в него воды судят по водомерной трубке.

Изолирование из биологического материала проводят следующим образом (рис. 2):

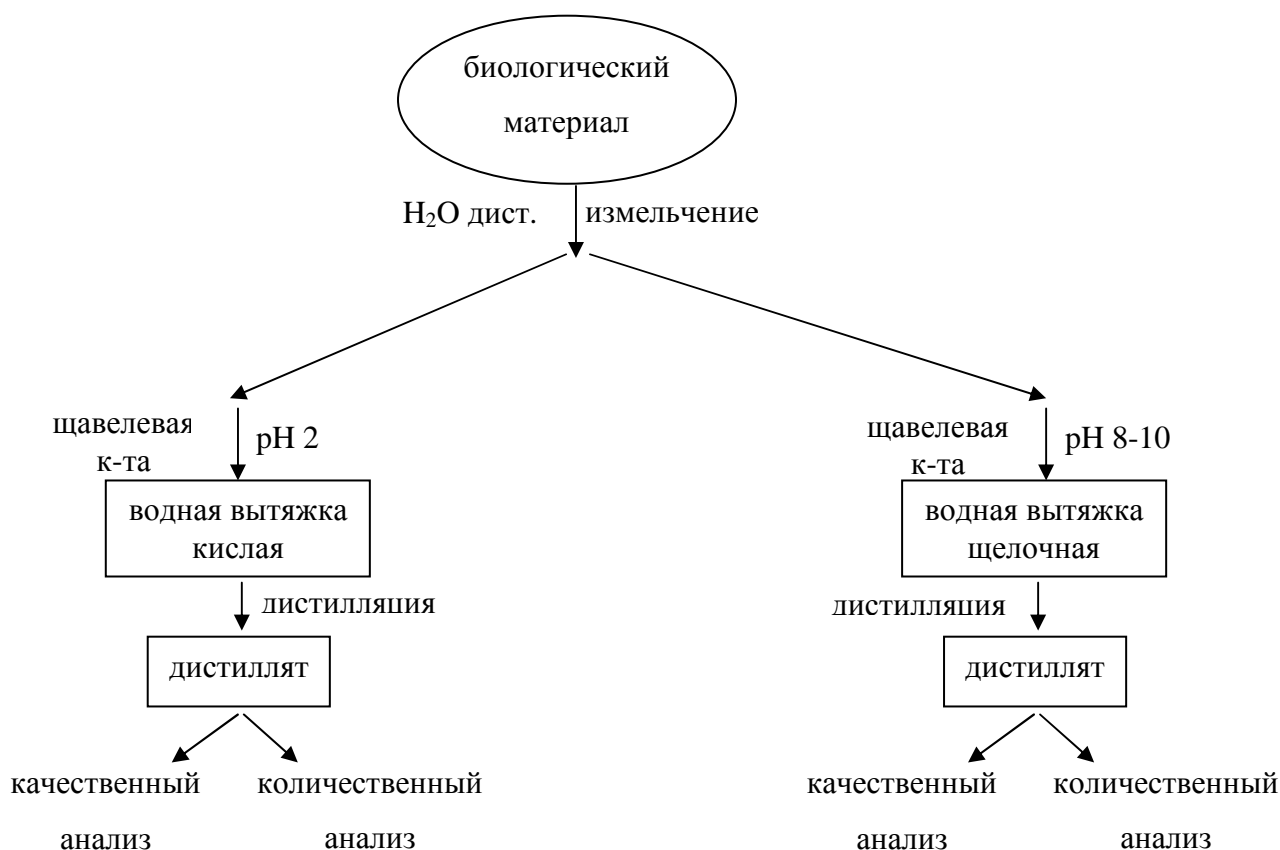


Рис. 2. Схема изолирования из биологического материала.

Биологический материал смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы и помещают в круглодонную колбу (2) с таким расчетом, чтобы колба была заполнена не более чем на 1/3 ее объема.

Колбу с объектом закрепляют в штативе и закрывают пробкой так, чтобы конец стеклянной трубки, вводящей пар, доходил почти до дна колбы. После этого соединяют все части прибора и доводят водяную баню до кипения. Дистилляция производится по возможности медленно, так, чтобы можно было считать капли в приемнике. Это достигается регулированием

нагревания парообразователя. В зависимости от исследуемого токсиканта приёмник должен быть охлажден.

После окончания дистилляции сначала отсоединяют от парообразователя колбу с биоматериалом, потом прекращают нагревать парообразователь и водяную баню.

В процессе исследования дистилляты хранят в закрытых пробками колбах.

При необходимости проведения количественного определения того или иного вещества отгонку дистиллята ведут до полного его изолирования из биологического материала, что узнается по получению отрицательного результата качественных реакций на это вещество (при исследовании последней порции дистиллята).

При изолировании веществ кислого характера объект подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой до рН 2.

При перегонке с водяным паром из подкисленного объекта первые порции дистиллята собирают в объеме 3 мл в заранее подготовленную коническую колбу-приемник с 2 мл 5% раствора едкой щелочи во избежании потерь синильной кислоты (при количественном определении – в титрованный раствор нитрата серебра), для чего конец форштосса вводят в приемник таким образом, чтобы он был погружен в щелочь, находящуюся в нем. Второй и третий дистилляты собирают в приемники без едкой щелочи в количестве 25 мл каждый. При отсутствии синильной кислоты данную операцию исключают.

При изолировании с водяным паром веществ основного характера из подщелоченного объекта до pH 8-10, дистиллят собирают в раствор кислоты хлористоводородной.

При специальном исследовании на метанол приемник охлаждают льдом для уменьшения потерь искомого токсического вещества. При целенаправленном исследовании на этанол приемник охлаждают водой, чтобы предотвратить испарение спирта. Ввиду высокой летучести уксусной кислоты при перегонке ее собирают в сосуд, содержащий 0,1 М раствор едкого натра.

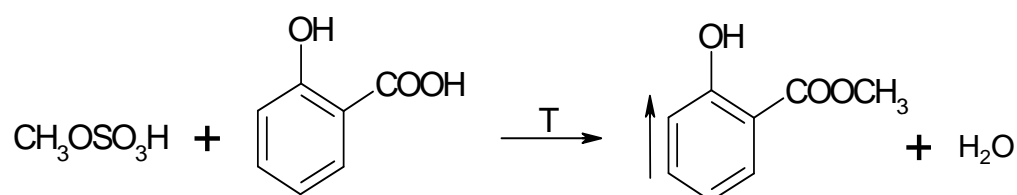
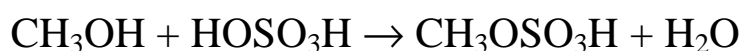
3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Описанные ниже качественные реакции изучаются сначала на водных растворах (или сухом остатке) известных веществ. При выполнении контрольной задачи описанные реакции применяют к исследованию дистиллята.

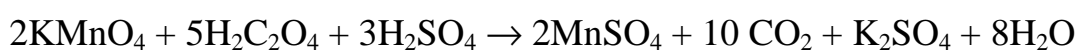
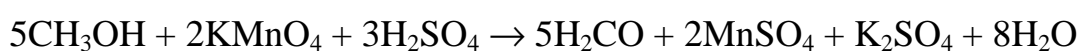
Метиловый спирт

3.1.1. Реакция этерификации (образование метилсалицилата).

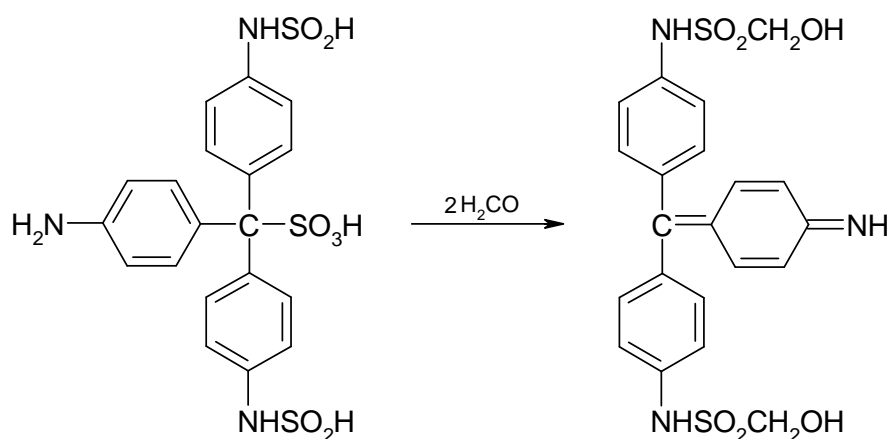
К 1 мл дистиллята прибавляют 0,03 – 0,05 г кислоты салициловой и 2 мл кислоты серной концентрированной, затем смесь осторожно нагревают в пламени горелки. При наличии метилового спирта в исследуемом растворе ощущается характерный запах метилсалицилата.



3.1.2. Реакция окисления метанола до формальдегида и обнаружение последнего реакциями окрашивания. К 2 мл дистиллята прибавляют 1 мл раствора калия перманганата и несколько капель 10% раствора кислоты серной, жидкость охлаждают и перемешивают, затем для удаления избытка калия перманганата прибавляют 1 мл 5% раствора кислоты щавелевой в кислоте серной разбавленной (1:1).



Образующийся формальдегид открывают реакцией с кислотой фуксинсернистой.

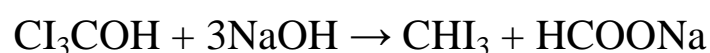
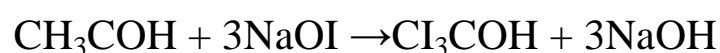


Несоблюдение условий проведения реакции может привести к переоткрытию метанола за счет того, что формальдегид будет образовываться из этилового спирта, который может находиться в дистилляте.

Этиловый спирт

3.2.1. Реакция образования йодоформа. К 1 мл исследуемого раствора добавляют 2 мл 5% раствора гидроксида натрия, а затем по каплям 1% раствор йода в 2% растворе

йодида калия до сохранения слабо-желтого окрашивания. Смесь нагревают несколько минут на водяном бане, при этом ощущается запах йодоформа. При охлаждении раствора образуются кристаллы йодоформа в виде шестиугольников и звездочек при рассматривании под микроскопом.



Чувствительность реакции 0,04 мг.

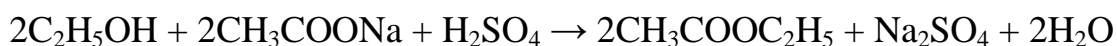
3.2.2. Реакция окисления (образование ацетальдегида). К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 10% раствор серной кислоты до кислой реакции. К этой смеси по каплям прибавляют 10% раствор дихромата калия до оранжево-красной окраски, нагревают на кипящей водяной бане. Наблюдается переход окраски из оранжевой в зеленую и ощущается характерный запах ацетальдегида (запах резаных яблок). Эффект реакции также наблюдается, если смесь оставить на несколько минут при комнатной температуре или при слабом нагревании.



Чувствительность реакции 3 мг.

3.2.3. Реакция этерификации (образование этилацетата). В пробирку вносят 1 мл исследуемого раствора и 0,1 г высушенного ацетата натрия, затем осторожно по каплям

прибавляет 2 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане до выделения пузырьков газа. После охлаждения пробирки ощущается запах этилацетата, который появляется более отчетливо, если содержимое пробирки вылить в 20-25 кратный объем воды.



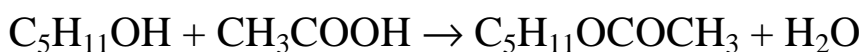
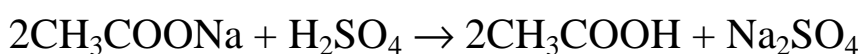
Чувствительность реакции 15-20 мг.

Изоамиловый спирт

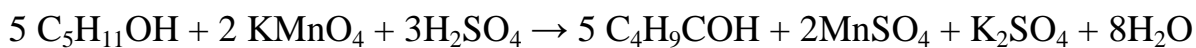
Все реакции на изоамиловый спирт дают положительный эффект только при отсутствии воды, поэтому перед выполнением реакций изоамиловый спирт экстрагируют из дистиллята эфиром (5 мл), эфирную вытяжку делят на 4 части и эфир испаряют при комнатной температуре. С полученным остатком проделывают реакции:

3.3.1. Реакция этерификации (образование изоамилацетата).

К остатку в фарфоровой чашке прибавляют 2 капли кислоты серной концентрированной и 0,03 г высушенного порошка натрия ацетата. Нагревают на водяной бане. Ощущается характерный запах амилацетата (запах грушевой эссенции). Запах ощущается более отчетливо, если к реакционной смеси добавить 20-25 кратный объем воды.



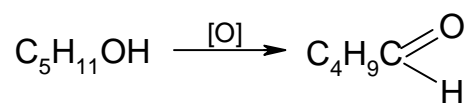
3.3.2. *Реакция окисления (образование изовалерианового альдегида).* К остатку в фарфоровой чашке прибавляют 3-5 капель 10 % раствора калия перманганата и 5-10 капель кислоты серной концентрированной. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 1-2 мин. Появляется едва уловимый приятный запах изовалерианового альдегида, затем неприятный запах гнилого сыра, характерный для изовалериановой кислоты, который вновь переходит в приятный запах изоамилового эфира изовалериановой кислоты.

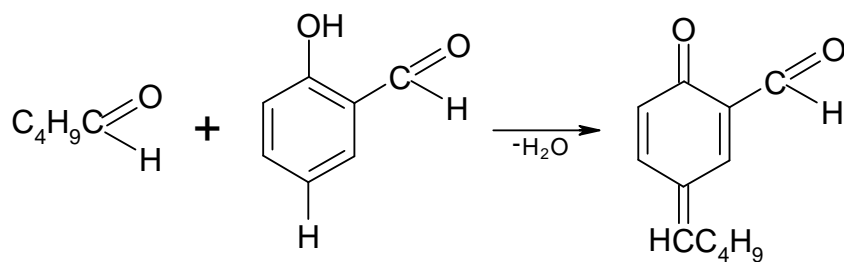


Чувствительность реакции 0,11 мг.

3.3.3. *Реакция Комаровского с салициловым альдегидом (на высшие спирты, содержащие более 3 атомов углерода).*

К сухому остатку в фарфоровой чашке прибавляют 1 мл 1% спиртового раствора альдегида салицилового и 3 мл кислоты серной концентрированной. Чашку помещают на водяную баню на 3 мин. Появление розово-красной окраски указывает на наличие спирта изоамилового в пробе. При больших количествах спирта изоамилового окраска жидкости появляется без нагревания.





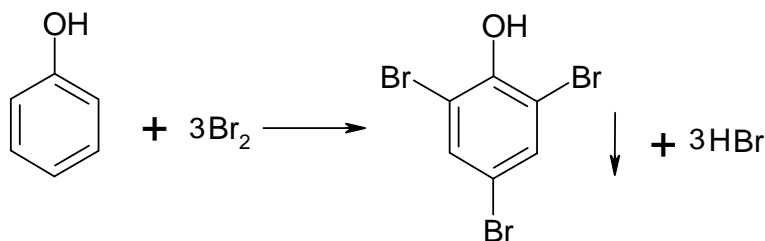
Чувствительность реакции 1,5 мг,

Фенол

Для обнаружения фенола используется часть второго дистиллята, который подвергается пробоподготовке, так как проведению реакций на фенол мешают карбоновые кислоты и этанол. Дистиллят подщелачивают раствором гидрокарбоната натрия до щелочной реакции, вносят в делительную воронку и извлекают двумя порциями эфира по 5 мл. Эфирные вытяжки объединяют и выпаривают при комнатной температуре досуха. Сухой остаток растворяют в 2-3 мл воды и проводят качественные реакции на фенол:

3.4.1. Реакция с бромной водой (образование трибромфенола).

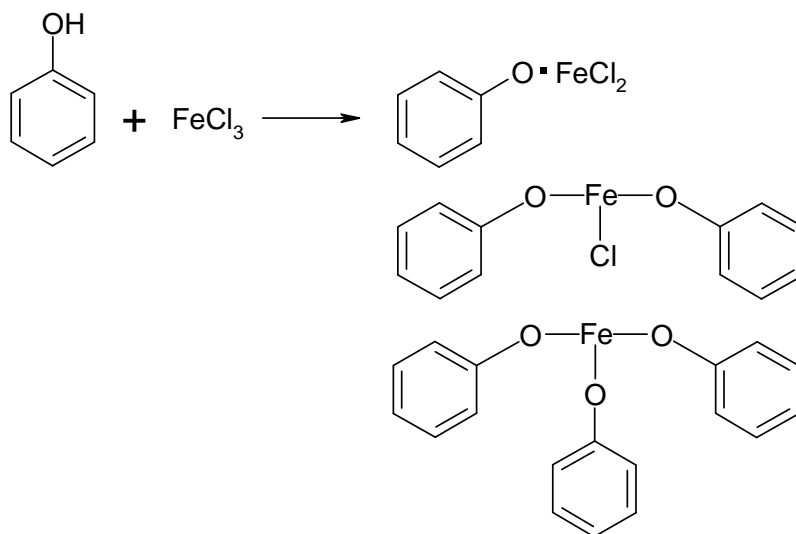
К 0,5-1,0 мл исследуемого раствора прибавляют 3-5 капель бромной воды. Образуется желтовато-белый осадок трибромфенола, растворимый в избытке реактива.



Чувствительность реакции 1:50 000.

3.4.2. Реакция с хлоридом окисного железа. К 1 мл исследуемого раствора прибавляют 1 – 2 капли раствора хлорида окисного железа. Появляется сине-фиолетовое

окрашивание, исчезающее от добавления воды, спирта, кислоты уксусной.



Чувствительность реакции 1:1000.

Результаты наблюдения качественных реакций занести в таблицу:

Таблица 1. Реакции обнаружения веществ, изолируемых дистилляцией (спирты, фенолы).

Вещество	Аналитический эффект						
	Реакция этерификации	с KMnO ₄ (реакция окисления)	обр-ние йодоформа	с K ₂ Cr ₂ O ₇ (реакция окисления)	с салициловым альдегидом (реакция Комаровского)	с Br ₂	с FeCl ₃
Метиловый спирт							
Этиловый спирт							
Изоамиловый спирт							
Фенол							

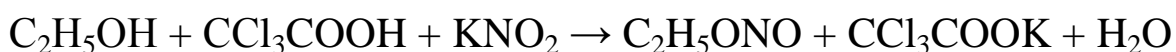
4. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественное определение спиртов.

Количественное определение одноатомных спиртов в дистилляте проводят методом ГЖХ и ИК-спектроскопии после пробоподготовки (как описано выше).

Газохроматографическое определение этилового спирта в жидких биосредах.

Обнаружение и определение спиртов основано на превращении их в алкилнитриты, более летучие, чем спирты соединения, и в дальнейшем хроматографировании алкилнитритов. Так, например, для этилового спирта $T_{\text{кип.}} = 78^{\circ}\text{C}$, а для этилнитрита $T_{\text{кип.}} = 17^{\circ}\text{C}$. В качестве эталонного вещества применяют 95-96%-й этиловый спирт. Для получения этилнитрита к этиловому спирту прибавляют нитрит натрия и трихлоруксусную кислоту:



Образовавшийся этилнитрит, который находится в газообразном состоянии над жидкостью, вводят в газовый хроматограф, и проводят хроматографирование. После окончания хроматографирования эталонного вещества производят точно такой же опыт с исследуемым раствором, в котором предполагается наличие этилового спирта. Идентификация этилового спирта и других веществ проводится по времени удерживания их алкилнитритов хроматографической колонкой. Для количественного определения этилового спирта в моче и крови

применяют метод внутреннего стандарта как один из методов газожидкостной хроматографии. Внутренним стандартом служит пропиловый спирт ($T_{\text{кип.}} = 97,5^{\circ}\text{C}$). Содержащийся в биологической жидкости этиловый спирт, а также пропиловый спирт, прибавленный в качестве внутреннего стандарта, переводят в более летучие соединения (в этилнитрит $T_{\text{кип.}} = 78^{\circ}\text{C}$ и пропилнитрит $T_{\text{кип.}} = 46-48^{\circ}\text{C}$). Смесь этилнитрита и пропилнитрита вводят в дозатор хроматографа и проводят хроматографирование. При этом на хроматограмме выписывается два пика, один из которых соответствует этиловому спирту (этилнитриту), а второй – пропиловому спирту (пропилнитриту). Затем рассчитывают отношение высоты или площади пика этилового спирта (этилнитрита) к высоте или площади пика внутреннего стандарта – пропилового спирта (пропилнитрита). Расчет количественного содержания этилового спирта в крови или в моче производится по калибровочному графику. Чувствительность метода для этилового спирта составляет 0,01 %.

Выполнение работы

I. Обнаружение этилового спирта в биологической пробе.

Предварительно готовят растворы нитрита натрия, трихлоруксусной кислоты и пропанола.

Нитрит натрия. 30 г NaNO_2 растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

Трихлоруксусная кислота. 50 г CCl_3COOH растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла при комнатной температуре.

Пропанол. 0,4 мл спирта в мерной колбе доводят дистиллированной водой до 100 мл. Хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике до 5 суток.

Во флаконы из-под пенициллина, содержащие 0,5 мл раствора трихлоруксусной кислоты, вносят 0,5 мл эталонного раствора этилового спирта (концентрация 3 - 4,0 ‰) и 0,5 мл исследуемой пробы. Флаконы закрывают стандартными резиновыми пробками и фиксируют алюминиевыми колпачками с помощью ПОК (прибор для обжима пенициллиновых флаконов). После энергичного перемешивания во флаконы шприцем вводят по 0,35 мл 30 %-ного раствора нитрита натрия. Содержимое флаконов энергично встряхивают (30 маятникообразных движений) и оставляют на 1 минуту. Затем из флаконов шприцем путем прокола пробки отбирают 0,5 мл парогазовой фазы, которую тотчас же вводят в прибор. С помощью секундомера измеряют время удерживания от начала выхода пика несорбирующегося компонента (воздуха) до максимума измеряемого пика. Это исправленное время удерживания вещества в колонке. При наличии в исследуемой биологической жидкости алифатических спиртов на хроматограмме появляются пики соответствующих алкилнитритов.

По формулам 1, 2, 3 рассчитывают параметры удерживания:

$$V_{Ri}^0 = u \times t_{Ri}^0 \quad (1),$$

$$V_q = \frac{V_{Ri}^0}{V_{Rcm}} \quad (2),$$

$$t_q = \frac{t_{Ri}^0}{t_{cm}} \quad (3),$$

где V_{Ri}^0 – исправленный удерживаемый объем вещества i , мл;

V_{Rct} – исправленный удерживаемый объем вещества – стандарта, мл;

V_q – относительный удерживаемый объем, мл;

u – скорость потока газа - носителя, мл/с;

t_{Ri}^0 – исправленное время удерживания вещества, с;

t_{ct} – исправленное время удерживания вещества – стандарта, с;

t_q - относительное время удерживания, с.

Для идентификации алкилнитритов часто достаточно вычислить относительное время удерживания.

Если на хроматограмме исследуемой пробы отсутствуют пики, то делают заключение о необнаружении алифатических спиртов C_1 - C_5 .

II. Количественное определение этилового спирта.

Количественный анализ проводят с помощью калибровки по методу внутреннего стандарта, используя для расчета отношение высот пика этанола к пику пропанола. Градуировочный график для количественных исследований строят ежедневно, так как при повторном включении прибора условия хроматографирования могут изменяться. При построении графика используются стандартные растворы этанола с концентрацией 0,4-2,0-4,0‰,

которые подвергаются газохроматографическому исследованию в тех же условиях, что и исследуемые пробы. Для приготовления эталонных растворов используют 95-96%-ный этиловый спирт. Предварительно спиртомером измеряют процент (объемный) исходного алкоголя. Для получения 100 мл 10%-ного раствора из исходного спирта, содержащего 95,9 % (объемных), следует:

– перевести по алкоголеметрической таблице объемные проценты в массовые, что будет соответствовать 93,7 % с плотностью 0,8129 г/см³;

– вычислить массу этилового спирта, необходимого для приготовления раствора требуемой концентрации

$$93,7 \% - 100 \text{ г}$$

$$10,0\% - x \text{ г}$$

$$x = \frac{100 \times 10}{93,7} = 10,6723 \text{ г};$$

– определить объем исходного раствора этилового спирта, соответствующий вычисленной массе

$$V = \frac{10,6723}{0,8129} = 13,1286 \text{ мл.}$$

13,1 мл этилового спирта переносят количественно в мерную колбу емкостью 100 мл. Объем доводится дистиллированной водой до метки. Полученный раствор используется для приготовления эталонных растворов.

Для приготовления стандартного раствора с концентрацией 0,4‰ пипеткой отмеривают 2 мл раствора спирта, количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют

дистиллированной водой до метки. Для приготовления 2 ‰ раствора берут 10 мл 10 ‰ раствора спирта, а для приготовления 4‰ эталонного раствора – 20 мл 10%-ного раствора спирта, дальнейшее разведение осуществляется как указано выше. Эталонные растворы хранятся в склянках из темного стекла с хорошо пришлифованными пробками при температуре +4 - +6⁰С. При пользовании эталонными растворами следует как можно меньше оставлять их открытыми. Перед открыванием склянки с эталоном ее необходимо тщательно встряхнуть. При соблюдении этих условий стандартные растворы могут использоваться в течение 5-10 дней, практически не теряя своей концентрации. По истечении указанного срока готовятся новые эталонные растворы.

Во флаконы из-под пенициллина вносят 0,5 мл трихлоруксусной кислоты, 0,5 мл раствора пропанола, 0,5 мл раствора этилового спирта различной концентрации (0,4; 2,0; 4,0‰) и 0,5 мл исследуемой пробы. Флаконы закрывают стандартными пробками, пробки фиксируют. Содержимое флаконов перемешивают и шприцем вводят по 0,35 мл раствора нитрита натрия. Флаконы энергично встряхивают (30 маятникообразных движений) и оставляют на 1 минуту. После чего из каждого флакона шприцем путем прокола пробки отбирают 0,5 мл парогазовой фазы, которую тотчас же вводят в дозатор прибора и хроматографируют. Для получения достоверных результатов проводят три параллельных исследования.

На полученных хроматограммах должны быть проставлены ФИО освидетельствуемого, номер акта медицинского

освидетельствования или номер медицинской карты стационарного или амбулаторного больного, дата и время исследования. На градуировочном графике по оси абсцисс откладываются значения отношения высот пиков этилнитрита к пропилнитриту. Во избежание дробных чисел среднее значение соотношения высот пиков для каждой концентрации этанола умножают на 100 (масштаб: 1 см = 0,1). По оси ординат откладывают соответствующие им значения концентрации эталонных растворов (масштаб: 1 см = 0,4 ‰).

Для расчета концентрации этилового спирта удобнее пользоваться величиной f_R – фактор чувствительности, который рассчитывается по формуле:

$$f_R = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c \cdot h_{cm}}{h_x}}{n}, \quad (4)$$

где c – концентрация исследуемого вещества, г/л;

h_{ct} – высота пика внутреннего стандарта, см;

h_x – высота пика исследуемого вещества, см;

n – число текущих измерений;

f_R – постоянная величина для данной пары веществ на каждой колонке, зависящая от летучести определяемых соединений при условиях опыта.

Концентрацию этилового спирта соответственно определяют по формуле:

$$c = f_R \frac{h_x}{h_{cm}} . \quad (5)$$

Для вычисления концентрации этанола в исследуемых пробах необходимо полученную концентрацию умножить на коэффициенты пересчета: для крови – 0,95, для мочи – 1,05.

На основании полученных результатов составляется экспертное заключение.

Количественное определение фенолов.

Количественное определение фенолов проводят методом ИК-спектроскопии после пробоподготовки (как описано выше).

Количественное определение фенола (при малом его содержании) в дистилляте проводят методом броматометрического титрования после пробоподготовки (как описано выше).

Количественное определение фенола методом броматометрического титрования.

Отбирают 25 мл дистиллята, переносят его в коническую колбу 300-500 мл с притертой пробкой, прибавляют 25 мл бромид-броматной смеси и 10 мл серной кислоты, закрывают колбу пробкой и оставляют на 0,5 часа. Затем прибавляют 1 г сухого йодида калия, снова закрывают колбу и через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, прибавляя к концу титрования раствор крахмала.

В другую такую же колбу наливают дистиллированную воду в таком же объеме, в каком был взят дистиллят для титрования,

прибавляют такие же количества бромид-броматной смеси, серной кислоты и йодида калия и через 5 мин титруют тиосульфатом.

Содержание летучих с паром фенолов в пересчете на фенол C_6H_5OH (x) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = (b-a) \cdot K \cdot 0,784 \cdot 500 \cdot 1000 / (V \cdot V_1), \text{ где}$$

b – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного при втором титровании, мл,

a – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы, мл,

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия к точно 0,05 н,

V – объем дистиллята, взятой для анализа, мл

V_1 – объем аликвотной части фильтрата или дистиллята, взятого для бромирования и титрования, мл,

0,784 – количество фенола, эквивалентное 1 мл 0,05 н раствора тиосульфата натрия, мг.

5. ПЛАН ЗАНЯТИЯ

1 занятие:

1. Рассказать преподавателю ход выполнения работы.
2. Взять задание у преподавателя.
3. Провести изолирование «летучих ядов» из биологического материала.
4. Сдать преподавателю теоретический допуск.
5. Провести качественные реакции на спирты, фенолы с известными веществами и показать результаты преподавателю.

2 занятие:

6. Провести качественное обнаружение спиртов и фенолов методом ИК-спектроскопии.
7. Провести идентификацию и количественное определение спиртов методом ГЖХ.
8. Провести количественное определение фенола методом броматометрического титрования.
9. Сделать выводы:

О присутствии токсиканта в биологическом материале.

О количественном содержании найденного спирта в анализируемом биологическом материале.

О количественном содержании фенола в анализируемом биологическом материале.

Обосновать выбор метода изолирования.

10. Написать отчет о проделанной работе и сдать его преподавателю.

6. ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Токсикологическое значение спиртов, фенолов.
2. Фармакологическое действие данных веществ.
3. Процессы метаболизма данных веществ в организме человека, биомишени.
4. Симптомы отравления данными токсикантами.
5. Написать структурные формулы данных соединений.
6. Метод изолирования данных веществ из биологического материала.
7. Что такое дистилляция? Область применения дистилляции. Законы, на которых основан процесс дистилляции.
8. Написать уравнения реакций данных веществ при качественном анализе.
9. Основы метода ГЖХ.
10. Основы метода ИК-спектроскопии.
11. В чем сущность нитритного метода газохроматографического определения этилового спирта? Возможно ли определение этанола в присутствии других спиртов?
12. Как проводится интерпретация результатов качественного и количественного определения этилового спирта по хроматограмме?
13. Как осуществляется экспертная оценка содержания этилового спирта при химико-токсикологическом исследовании?
14. Количественное определение спиртов и фенолов.

7. ФОРМА ОТЧЕТА

Название работы

Цель работы:

Ответы на вопросы для контроля

1.

2.

и т.д.

Ход выполнения работы

ВНЕШНИЙ ОСМОТР БИОМАТЕРИАЛА:

1. Название объекта

2. Количество, размер

3. Цвет

4. Запах

5. Состояние

Желательно структурировать ход работы по разделам:

ИЗОЛИРОВАНИЕ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Необходимо подробно описать все выполняемые в работе действия, написать уравнения реакций.

Вывод:

8. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите, с какой целью используют дистиллят в химико-токсикологическом анализе:
 - А. качественного и количественного определения ядовитых веществ
 - В. количественного определения ядовитых веществ
 - С. идентификации ядовитых веществ
 - Д. очистки ядовитых веществ
 - Е. определения рН-среды
2. Реакцией предварительного определения цианидов является:
 - А. образование берлинской лазури
 - В. образование бензидиновой сини
 - С. образование роданида железа (III)
 - Д. с пикриновой кислотой
 - Е. с гексацианоферратом (II) калия
3. Укажите во время хранения цианидов до каких веществ они распадаются:
 - А. соли муравьиной кислоты и аммиак
 - В. соли муравьиной кислоты и оксид углерода (II)
 - С. аммиак и оксид углерода (II)
 - Д. соли муравьиной кислоты и оксид углерода (IV)
4. Укажите реакции качественного определения метилового спирта:
 - А. окисление с последующим определением формальдегида
 - В. реакция образования йодоформа
 - С. реакция образования эфира салициловой кислоты
 - Д. реакция с фурфуролом
 - Е. реакция образования этилацетата
5. После окисления метанола образуется:
 - А. формальдегид
 - В. ацетальдегид
 - С. муравьиная кислота
 - Д. уксусная кислота
 - Е. формиат натрия
6. На продукт окисления метилового спирта проводят реакции:
 - А. с хромотроповой и фуксинсернистой кислотой
 - В. с уксусной кислотой и реактивом Фелинга
 - С. с хромотроповой кислотой и реактивом Фелинга

- D. с фуксинсернистой кислотой и образование йодоформа
- E. образование метилсалицилата и реакцией с хромотроповой кислотой
7. Метаболитами метилового спирта могут быть:
- A. формальдегид и муравьиная кислота
- B. вода и оксид углерода (IV)
- C. оксид углерода (IV) и формальдегид
- D. муравьиная кислота и оксид углерода (IV)
- E. формиат натрия
8. В какое вещество переводят спирт при ГЖХ:
- A. этилнитрит
- B. ацетальдегид
- C. уксусная кислота
- D. метилнитрит
- E. пропилнитрит
9. Качественное определение изоамилового спирта:
- A. реакцией Комаровского
- B. реакцией с салициловым альдегидом
- C. п-диметиламинобензальдегидом
- D. хромотроповой кислотой
- E. фуксинсернистой кислотой
10. Какой из приведенных реакций можно определить изоамиловый спирт?
- A. образование ацетэфира
- B. образование йодоформа
- C. образование формальдегида
- D. с реактивом Несслера
- E. с нитропруссидом натрия.
11. До каких веществ метаболизирует изоамиловый спирт в организме?
- A. изовалериановая кислота
- B. муравьиная кислота
- C. уксусная кислота
- D. щавелевая кислота
- E. винная кислота.
12. Основные вещества метаболизма этиленгликоля есть:
- A. оксид углерода и муравьиная кислота

- В. альдегид гликолевой кислоты и оксид углерода(IV)
С. оксид углерода(IV), гликолевая кислота
Д. муравьиная и гликолевая кислоты
Е. альдегид гликолевой кислоты, муравьиная кислота
13. В результате реакции на фенол с бромной водой образуется осадок:
А. желтовато-белого цвета
В. желтого цвета
С. белого цвета
Д. красного цвета
Е. фиолетового цвета.
14. Результатом реакции фенола с хлоридом железа (III) является раствор, какого цвета?
А. сине-фиолетового цвета
В. синего цвета
С. красно-фиолетового цвета
Д. красно-синего цвета
Е. желто-розового цвета
15. Как применяется фенол в медицинской практике?
А. дезинфицирующее средство
В. вяжущее средство
С. мочегонное средство
Д. слабительное средство
Е. противовоспалительное средство
16. Количественно фенол определяют:
А. ацидиметрией
В. броматометрией
С. перманганатометрией
Д. алкалиметрией
Е. ФЭК
17. Укажите, какое вещество мешает количественному аргентометрическому определению цианидов в несвежем трупном материале:
А. сероводород
В. биоматериал
С. азотсодержащие вещества
Д. оксид углерода (II)
Е. другие вещества

18. Предварительное определение этилового спирта в моче и крови проводят с помощью:
- A. дихромата калия и серной кислотой
 - B. метода микродиффузии
 - C. образование этилсалицилата
 - D. образование йодоформа
 - E. этилбензоата
19. В результате реакции на этанол с йодом и щелочью образуются:
- A. йодоформ и формиат натрия
 - B. йодоформ и ацетат натрия
 - C. формиат и ацетат натрия
 - D. муравьиная и уксусная кислоты
 - E. муравьиная кислота и йодоформ
20. Уксусную кислоту определяют реакцией с:
- A. этиловым спиртом
 - B. амиловым спиртом
 - C. пропиловым спиртом
 - D. изопропиловым спиртом
 - E. изоамиловым спиртом
21. При перегонке взаимонерастворимых веществ с водяным паром общее давление паров смеси ($P_{\text{общ.}}$) равно:
- A. $P_{\text{общ.}} = P_{\text{воды}}$
 - B. $P_{\text{общ.}} = P_{\text{вещества}}$
 - C. $P_{\text{общ.}} = P_{\text{вещества}} + P_{\text{воды}}$
 - D. $P_{\text{общ.}} = P_{\text{вещества}} - P_{\text{воды}}$
 - E. $P_{\text{общ.}} = P_{\text{воды}} - P_{\text{вещества}}$
22. В основе перегонки взаимонерастворимых веществ с водяным паром лежит закон:
- A. Вант-Гоффа
 - B. Ле-Шателье
 - C. Менделеева-Клапейрона
 - D. Дальтона
 - E. Бойля-Мариотта
23. При разборке прибора для дистилляции в первую очередь от колбы с объектом отсоединяют:
- A. приёмник
 - B. холодильник
 - C. алонж
 - D. парообразователь

- Е. водяную баню
24. Колбу заполняют измельченным объектом так, чтобы она была заполнена не более, чем:
- А. на 1/2 объема
 - В. на 1/4 объема
 - С. на 1/6 объёма
 - Д. на 2/3 объёма
 - Е. на 1/3 объёма
25. При перегонке «летучих» ядов первый дистиллят собирают в:
- А. пустой приемник
 - В. раствор серной кислоты
 - С. раствор гидроксида натрия
 - Д. раствор щавелевой кислоты
 - Е. дистиллированную воду
26. Этанол при судебно-химическом анализе можно обнаружить по реакции:
- А. образования изонитрила
 - В. резорцином
 - С. образования ацетальдегида
 - Д. с п-диметиламинобензальдегидом
 - Е. с хлоридом железа (III)
27. Реакцией, позволяющей обнаружить этиловый спирт в присутствии других спиртов (метилового, изоамилового), является реакция:
- А. этерификации
 - В. окисления
 - С. взаимодействия с ароматическими альдегидами
 - Д. образования йодоформа
 - Е. образования этилнитрита
28. Реакцией, позволяющей обнаружить изоамиловый спирт в присутствии других спиртов (метилового, этилового), является реакция:
- А. этерификации
 - В. окисления
 - С. образования алкилнитрита
 - Д. с ароматическими альдегидами
 - Е. образования йодоформа
29. Для Обнаружения метанола в присутствии других спиртов (этилового, изоамилового) может быть использована реакция:

- A. этерификации
 - B. образования йодоформа
 - C. окисления
 - D. с ароматическими альдегидами
 - E. образования метилнитрита
30. В основе газохроматографического метода количественного определения спиртов лежит превращение их в сложные эфиры:
- A. азотной кислоты
 - B. серной кислоты
 - C. щавелевой кислоты
 - D. виннокаменной кислоты
 - E. азотистой кислоты
31. Пострадавшему от интоксикации метанолом введен антидот. Какой антидот способствует активному выведению метанола из организма?
- A. этанол
 - B. атропин
 - C. натрия гидрокарбонат
 - D. унитиол
 - E. метиленовая синь
32. Выбор антидотов обусловлен механизмом их действия при инактивации самого яда или его токсического эффекта на организм. Для этанола, как антидота при поражении метанолом, характерен следующий механизм действия:
- A. антидот-антиоксидант;
 - B. конкурентный антагонизм за связь с функциональными группами;
 - C. антидот-метгемоглобинообразователь
 - D. химическое взаимодействие
 - E. фармакологический антагонист.
33. Судебно-медицинскому токсикологу необходимо провести направленный анализ на «сивушные масла». «Сивушные масла» из биологического материала изолируют методом:
- A. перегонкой с водяным паром
 - B. настаивания с органическими растворителями
 - C. диализа
 - D. минерализацией
 - E. изолирования подкисленным спиртом

34. При дистилляции с водяным паром яд начнет перегоняться, когда упругость пара над жидкостью:
- А. будет равна или несколько превысит атмосферное давление
 - В. намного превысит атмосферное давление
 - С. приблизится к атмосферному давлению
 - Д. будет ниже атмосферного давления
 - Е. нет правильного ответа
35. Судебно-медицинский токсиколог получил задание провести направленное исследование на кислоту уксусную. Особенностью дистилляции с водяным паром кислоты уксусной является сбор в колбу, содержащую:
- А. натрия гидроксид
 - В. раствор йода спиртовой
 - С. воду дистиллированную
 - Д. кислоту соляную
 - Е. в пустую колбу
36. Произошло отравление метанолом. Для уменьшения потерь метанола при дистилляции с водяным паром дистиллят собирают:
- А. охлажденный приемник
 - В. колбу, содержащую кислоту хлоридную
 - С. колбу, содержащую натрия гидроксид
 - Д. колбу, содержащую дистиллированную воду
 - Е. в пустую колбу
37. После проведения дистилляции с водяным паром первый дистиллят исследуют на наличие кислоты синильной. Образование какого соединения является наиболее доказательным для обнаружения кислоты синильной?
- А. берлинской лазури
 - В. полиметинового красителя
 - С. бензидиновой сини
 - Д. железа роданида
38. При проведении наружного осмотра от органов трупа исходил запах горького миндаля. На какой яд необходимо выполнить судебно-токсикологическое исследование?
- А. кислоту синильную
 - В. ацетон
 - С. кислоту ацетатную

- D. хлороформ
E. на фенол
39. Проведено изолирование ядов дистилляцией с водяным паром. В результате реакции с железом (III) хлоридом образовалось синевато-фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие:
- A. фенола
 - B. кислоты уксусной
 - C. спирта этилового
 - D. ацетона
 - E. анилина
40. Произошло отравление ядом, изолируемым методом дистилляции. Какой яд реагирует с бромной водой?
- A. фенол
 - B. изопентанол
 - C. формальдегид
 - D. кислота ацетатная
 - E. этанол
41. Количественное определение ядов является обязательным при судебно-токсикологических исследованиях. Какой метод количественного определения не применяют для определения ядов, изолируемых методом дистилляции с водяным паром?
- A. атомно-абсорбционный
 - B. спектральный
 - C. ГЖХ
 - D. фотометрический
 - E. аргентометрический
42. Судебно-медицинским токсикологом проведено количественное определение ядов, изолируемых методом дистилляции с водяным паром. Какое вещество не может быть проанализировано по алкилнитритам методом ГЖХ?
- A. ацетон
 - B. этанол
 - C. метанол
 - D. пентанол
 - E. изопентанол
43. В токсикологической химии яды делятся на группы по методам изолирования. Какое из приведенных соединений не относится к группе ядов, изолируемых методом дистилляции?
- A. кислота соляная

- В. кислота уксусная
- С. кислота синильная
- Д. кислота карболовая
- Е. крезол

44. Произошло отравление ядом, изолируемым методом дистилляции с водяным паром. Поражение каким ядом приводит к окрашиванию мочи в оливково-черный цвет?

- А. фенолом
- В. формальдегидом
- С. ацетоном
- Д. этанолом
- Е. метанолом

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Изолирование.....	5
Качественный анализ.....	8
Количественный анализ.....	15
План занятия.....	24
Вопросы для контроля.....	25
Форма отчета.....	26
Тестовые задания.....	27