

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ «ЛЕТУЧИХ» ЯДОВ

К «летучим» ядам в токсикологической химии относят несколько групп химических соединений. Несмотря на различие в химическом строении, общим свойством является их летучесть при нагревании или способность перегоняться с водой.

Способность химических соединений перегоняться с водяным паром зависит от их физических свойств. С водяным паром перегоняются некоторые жидкости, практически не смешивающиеся или ограниченно смешивающиеся с водой, а также вещества, образующие с водой азеотропные смеси. Известны ядовитые соединения (метиловый спирт, ацетон, уксусная кислота, этиленгликоль и др.), которые смешиваются с водой и перегоняются с водяным паром, но не образуют азеотропных смесей.

В химико-токсикологических лабораториях для перегонки ядовитых и сильнодействующих веществ с водяным паром применяют аппарат, представленный на рис. 2.

Этот аппарат состоит из парообразователя 1, колбы для перегонки 2, холодильника 3, приемника 4 и водяной бани 5.

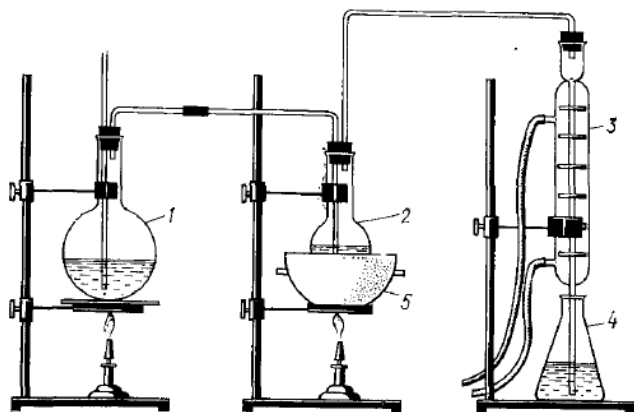


Рис. 2. Аппарат для перегонки ядовитых веществ с водяным паром.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПЕРЕГОНКУ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

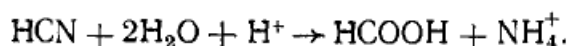
Вещества, перегоняемые с водяным паром, принадлежат к различным классам химических соединений. По химическим свойствам их можно подразделить на вещества кислого, основного и нейтрального характера.

Вещества кислого характера перегоняются с водяным паром из кислой среды. Вещества основного характера перегоняются из щелочной и частично из слабокислой среды. Вещества нейтрального характера перегоняются как из кислой, так и из щелочной среды. Причем некоторые вещества нейтрального характера перегоняются из щелочной среды в больших количествах, чем из кислой среды. Амфотерные соединения перегоняются с водяным паром из кислой и щелочной среды аналогично веществам нейтрального характера. Однако амфотерные соединения в максимальных количествах перегоняются при pH, соответствующем изоэлектрической точке этих соединений.

Несмотря на влияние pH среды на изолирование токсических веществ из биологического материала перегонкой с водяным паром, химики-токсикологи не всегда учитывают влияние степени кислотности или щелочности объектов исследования на полноту перегонки из них соответствующих соединений.

Для подкисления биологического материала перед перегонкой из него летучих ядов с водяным паром, применяют щавелевую или винную кислоту. Применение для этой цели сильных минеральных кислот в большинстве случаев является нежелательным.

При подкислении биологического материала минеральными кислотами с водяным паром перегоняется фенол, который поступил в организм извне и вызвал отравление, а также фенол, образовавшийся в кишках (в результате разложения белковых веществ пищи), а затем вступивший в реакцию конъюгации с сульфатами (см. гл. II, § 15). Если биологический материал подкислить щавелевой или винной кислотой, то разложение конъюгата фенола с сульфатами не произойдет, а перегоняться будет только фенол, поступивший в организм извне и вызвавший отравление. Под влиянием минеральных кислот могут разлагаться синильная кислота и ее соли с образованием муравьиной кислоты:



Однако в некоторых случаях для подкисления биологического материала, из которого отгоняют ядовитые вещества с водяным паром, применяют минеральные (фосфорную или серную) кислоты. В частности, эти кислоты применяют для подкисления биологического материала, исследуемого на наличие уксусной кислоты, которая относительно хорошо диссоциирует на ионы и только в незначительном количестве перегоняется с водяным паром. При подкислении биологического материала минеральными кислотами подавляется диссоциация уксусной кислоты, которая переходит в недиссоциированное состояние и хорошо перегоняется с водяным паром.

ПЕРЕГОНКА ЯДОВИТЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ИЗ ПОДКИСЛЕННОГО БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В судебно-химических (химико-токсикологических) лабораториях СССР для изолирования одной из групп ядовитых веществ применяют описанный ниже метод, основанный на перегонке их с водяным паром из подкисленного биологического материала. Перегонку летучих веществ с водяным паром производят с помощью аппарата, представленного на рис. 2.

Первую порцию дистиллята в количестве 3 мл собирают в приемник, содержащий 2—3 мл 2 %-го раствора гидроксида натрия. При этом конец аллонжа должен быть погружен в указанный раствор щелочи. Собранный в раствор щелочи дистиллят используют для обнаружения в нем цианидов. Затем в конические колбы вместимостью 50 мл собирают 1—2 порции дистиллята по 25 мл.

Если в обоих дистиллятах реакции на соответствующие вещества положительные, то перегонку продолжают до тех пор, пока реакции дистиллятов на эти вещества будут отрицательными. После окончания перегонки разъединяют парообразователь и колбу для перегонки, а затем прекращают нагревание парообразователя и водяной бани.

Полученные дистилляты исследуют на наличие представителей отдельных веществ этой группы ядов. Учитывая незначительную растворимость в воде некоторых из них (изоамиловый спирт, анилин, фенол, крезолы), их концентрируют экстрагированием из дистиллятов органическими растворителями (диэтиловым эфиром или хлороформом).

С помощью описанного выше метода из биологического материала перегоняются незначительные количества тетраэтилсвинца, этиленгликоля и уксусной кислоты. Поэтому для исследования биологического материала на наличие этих веществ применяются специальные методы, приведенные ниже.

Для количественного определения обнаруженного вещества берут новую порцию биологического материала и отгоняют из него вещество, которое затем определяют количественно.

ПЕРЕГОНКА ЯДОВИТЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ ИЗ ПОДКИСЛЕННОГО, А ЗАТЕМ ИЗ ПОДЩЕЛОЧЕННОГО БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Учитывая, что из подкисленного биологического материала не все летучие ядовитые вещества перегоняются с водяным паром, предложен метод, согласно которому перегонку этих веществ производят последовательно из подкисленных, а затем из подщелоченных объектов биологического происхождения. Перегонку летучих ядовитых веществ с водяным паром производят при помощи аппаратов, представленных на рис. 2

Полученные дистилляты используют для обнаружения летучих ядов, перегоняемых с водяным паром из кислой среды. В первой порции дистиллята, собранного в раствор гидроксида натрия, определяют наличие синильной кислоты (цианидов). В последующих дистиллятах, собранных в колбы вместимостью 50 мл, определяют наличие ядовитых веществ, которые перегоняются с водяным паром из кислых растворов. Эти вещества перегоняются примерно в такой последовательности: синильная кислота, желтый фосфор, диэтиловый эфир, хлороформ, ацетон, спирты алифатического ряда, нитробензол, муравьиная и уксусная кислоты, хлоралгидрат, формальдегид, сероуглерод, салициловая кислота и др.

После отгонки ядовитых веществ из подкисленного биологического материала в охлажденную перегонную колбу с биологическим материалом небольшими порциями прибавляют 5 %-й водный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции (по лакмусу). Колбу для перегонки закрывают пробкой, помещают на кипящую водяную баню, присоединяют к парообразователю с кипящей водой и к холодильнику Либиха, а затем производят перегонку. При этом собирают 3—4 порции дистиллятов (по 10—15 мл) в конические колбы вместимостью 50 мл, содержащие по 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. В процессе перегонки конец аллонжа должен быть погружен в указанный раствор соляной кислоты.

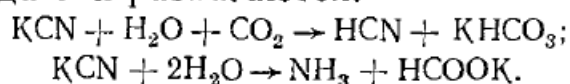
Полученные дистилляты исследуют на наличие анилина, пиридина, ареколина, кониина, никотина, анабазина, эфедрина, фенамина и ряда других веществ основного и нейтрального характера.

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА

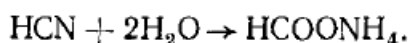
Синильная кислота (цианистоводородная кислота) — газ или бесцветная жидкость (т. кип. $25,6^{\circ}\text{C}$, т. пл. — $13,3^{\circ}\text{C}$, плотность 0,699), имеет запах горького миндаля, легко смешивается с водой и с рядом органических растворителей. При $-13,3^{\circ}\text{C}$ синильная кислота затвердевает, образуя волокнистую кристаллическую массу. Синильная кислота является слабой кислотой. Ее вытесняют из солей даже углекислота и слабые органические кислоты.

В свободном состоянии в природе синильная кислота не встречается. Она встречается в виде химических соединений, к числу которых относятся гликозиды (амигдалин, пруназин, дуррин и др.). Амигдалин содержится в семенах горького миндаля, косточках персиков, абрикосов, слив, вишен, в листьях лавровишни и др. Этот гликозид под влиянием фермента эмульсина, а также под влиянием кислот разлагается на глюкозу, бензальдегид и синильную кислоту. Пруназин содержится в пенсильванской вишне, а дуррин — в просе. Синильная кислота может образовываться при горении целлулоида. Следы этой кислоты содержатся в табачном дыме.

Соли синильной кислоты (цианиды) легко гидролизуются в воде. При хранении водных растворов цианидов при доступе диоксида углерода они разлагаются:



В водных растворах разлагаются не только цианиды, но и сама синильная кислота:



Применение. Действие на организм. Синильная кислота и ее соли применяются для синтеза ряда органических соединений, при добыче золота, для дезинфекции и дезинсекции, для борьбы с вредителями растений и т. д. Из соединений синильной кислоты, применяемых в народном хозяйстве, большое значение имеют цианиды натрия и калия.

Синильная кислота и ее соли очень ядовиты. По токсичности синильная кислота превосходит многие известные яды. Поэтому с синильной кислотой и ее солями следует обращаться очень осторожно. Следует помнить, что от прибавления сильных кислот к цианидам сразу же выделяется синильная кислота, которая может быть причиной тяжелых, а иногда и смертельных отравлений. Отравления могут давать и различные соединения синильной кислоты (хлорциан, бромциан и др.). Отмечены случаи отравления людей семенами миндаля. По данным М. Д. Швайковой (1975), смерть у взрослых может наступить при поедании 40—60 штук, а у детей — 10—12 штук семян миндаля. При вдыхании больших концентраций синильной кислоты смерть может наступить мгновенно от остановки дыхания и сердца. Учитывая высокую токсичность синильной кислоты и ее солей, работать с ними в лаборатории можно только в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией.

Синильная кислота угнетает внутриклеточные железосодержащие дыхательные ферменты. При угнетении цитохромоксидазы синильной кислотой клетки организма не усваивают кислород, поступающий с кровью. В результате этого наступает клеточное кислородное голодание, несмотря на то, что кровь насыщена кислородом. Цианиды также могут блокировать гемоглобин крови, нарушая его функции.

Синильная кислота может поступать в организм с вдыхаемым воздухом и частично через неповрежденную кожу, а цианиды — через пищевой канал.

Метаболизм. Метаболитом синильной кислоты является тиоцианат (роданид), который образуется в организме при конъюгации цианидов с серой под влиянием фермента роданазы.

Обнаружение синильной кислоты и цианидов

Изолирование синильной кислоты и цианидов из биологического материала производят перегонкой с водяным паром. Для этой цели собирают 3—5 мл первого дистиллята в пробирку,

содержащую 2 мл 2 %-го раствора гидроксида натрия. Поскольку синильная кислота быстро разлагается в организме, исследование биологического материала на наличие этой кислоты и ее солей желательно проводить сразу же после вскрытия трупов.

При заключении об отравлении синильной кислотой и цианидами (на основании результатов химико-токсикологического анализа биологического материала) следует учитывать то, что цианиды в небольших количествах (около 6 мкг %) могут быть в моче лиц, неподвергавшихся воздействию этих соединений. В моче курящих количество цианидов может быть почти в 3 раза больше, чем в крови некурящих. В крови цианиды могут образовываться и посмертно.

Для обнаружения синильной кислоты в дистиллятах применяют несколько реакций, из которых наиболее доказательной является реакция образования берлинской лазури. Другие описанные ниже реакции используют как вспомогательные, а также для обнаружения цианидов в порошках, жидкостях и в других объектах.

Реакции обнаружения синильной кислоты:

Реакция образования берлинской лазури.

Реакция образования роданида железа.

Реакция образования бензидиновой сини.

Реакция с пикриновой кислотой.

Обнаружение цианидов методом микродиффузии.