

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"Приволжский исследовательский медицинский университет"
Министерства здравоохранения Российской Федерации**

Фармацевтический факультет

Кафедра фармацевтической химии и фармакогнозии

ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

(часть 1)

Учебное пособие
по токсикологической химии для студентов
фармацевтического факультета

Нижний Новгород
2018

УДК 54:615.9

ББК 24.1

Ж-726

СОСТАВИТЕЛИ:

Жильцова Ольга Евгеньевна – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Гордецов Александр Сергеевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России

Спицкая Ирина Вячеславовна – к.фарм.н., директор Государственного автономного учреждения здравоохранения Нижегородской области «Нижегородский областной центр по контролю качества и сертификации лекарственных средств»

Ж-726 Жильцова О.Е. Химико-токсикологический анализ. Часть 1: учебное пособие. – Нижний Новгород: Изд-во «ПИМУ», 2018. – 175 с.

Методические указания к практическим занятиям по токсикологической химии, составлено для студентов фармацевтического факультета в соответствии ФГОС ВО по направлению подготовки 33.05.01 «Фармация» и рабочей программой по токсикологической химии. В предлагаемом пособии в краткой форме изложен материал, включающий предварительные испытания объектов химико-токсикологического анализа, химико-токсикологический анализ на группы веществ, изолируемых минерализацией «Металлические яды», экстракцией и сорбцией «Лекарственные вещества», экстракцией водой в сочетании с диализом «Едкие яды», и веществ не требующих особых методов изолирования (оксид углерода). Дана общая характеристика групп, свойства, токсикологическое значение и клиника отравлений. Токсикокинетика, токсикодинамика и метаболизм веществ, входящих в группу, объекты исследования и особенности методов изолирования. Физико-химические основы метода перегонки с водяным паром. Методы качественного и количественного анализа веществ.

Для более успешного освоения материала, пособие содержит вопросы и тестовые задания для самостоятельной работы.

Утверждено и рекомендовано к изданию цикловой методической комиссией по фармацевтическим дисциплинам (протокол № __ от « » _____ 2018 г.) и центральным методическим советом ФГБОУ ВО «ПИМУ» Минздрава России (протокол № __ от « » _____ 2018 г.)

© Жильцова О.Е., 2018

© Приволжский исследовательский медицинский университет, 2018

ISBN

Содержание.

<i>Предварительные испытания объектов химико-токсикологического анализа</i>	4
<i>Дробный метод анализа «металлических ядов».</i>	24
<i>Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом</i>	44
<i>Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией</i>	78
<i>Химико-токсикологический анализ веществ, не требующих особых методов изолирования. Вредные пары и газы. Оксид углерода (II)</i>	121
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	134
<i>Приложения</i>	169
<i>Ответы на тестовые задания</i>	172
<i>Рекомендуемая литература</i>	174

Предварительные испытания объектов химико-токсикологического анализа

Химико-токсикологический анализ (ХТА) – это совокупность научно обоснованных методов, применяемых на практике для обнаружения и количественного определения ядовитых и сильнодействующих веществ, их метаболитов в биопробах живых лиц, в трупном материале и в вещественных доказательствах отравления.

ХТА характеризуется разнообразием объектов исследования, содержащих незначительные количества токсических веществ. Эти вещества являются микрокомпонентами в большом количестве биоматериала.

ХТА начинается, как правило, с ознакомления с материалами дела и составления плана исследования. Особенно велико значение заранее продуманного плана исследования при судебно-химических анализах различных вещественных доказательств.

План ХТА определяется:

- Поставленными вопросами;
- Данными препроводительных документов;
- Наружным осмотром объектов исследования.

Для составления плана химико–токсикологического анализа большое значение имеют результаты предварительных испытаний.

Положительный результат предварительных испытаний указывает на то, что в исследуемом объекте может быть предполагаемое вещество или группа веществ. Но на основании только предварительных проб судебный эксперт не в праве делать заключение о наличие предполагаемого токсического вещества в исследуемом объекте. При положительном результате предварительных испытаний на токсические вещества они включаются в план химико–токсикологического анализа. При отрицательном результате предварительных проб на соответствующие вещества дальнейшее исследование не проводят.

Объектами (биопробами) ХТА являются кровь, спинномозговая жидкость, моча, рвотные массы, промывные воды желудка, а также связанные с отравлением вещественные доказательства: лекарственные препараты, растительные объекты, органические растворители, средства бытовой химии, остатки пищи, неизвестные жидкости и др.

Проведение предварительных испытаний позволяет более рационально расходовать исследуемый биологический материал или биожидкости, сократить время анализа. На основании результатов предварительных проб судебный химик может исключить ряд веществ из плана химико-токсикологического анализа и предположить, какие вещества могут быть в биологическом материале или биожидкостях.

Перед проведением предварительных испытаний ХТА необходимо изолировать исследуемое вещество из биологического материала. Изолирование, независимо от природы яда, производится экстракцией органическими растворителями при различных рН, реэкстракцией, дистилляцией или сорбцией.

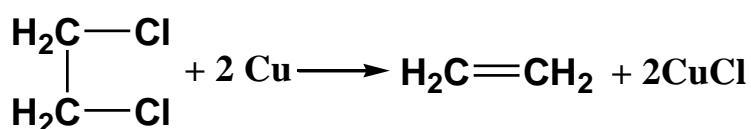
Вторым этапом после изолирования является качественное определение токсиканта химическими реакциями или физико-химическими методами. При ХТА предварительным испытаниям могут быть подвергнуты жидкости и порошки неизвестного состава, таблетки неизвестных лекарственных средств, объекты растительного происхождения, ткани и жидкости человека.

Предварительные испытания жидкости неизвестного состава.

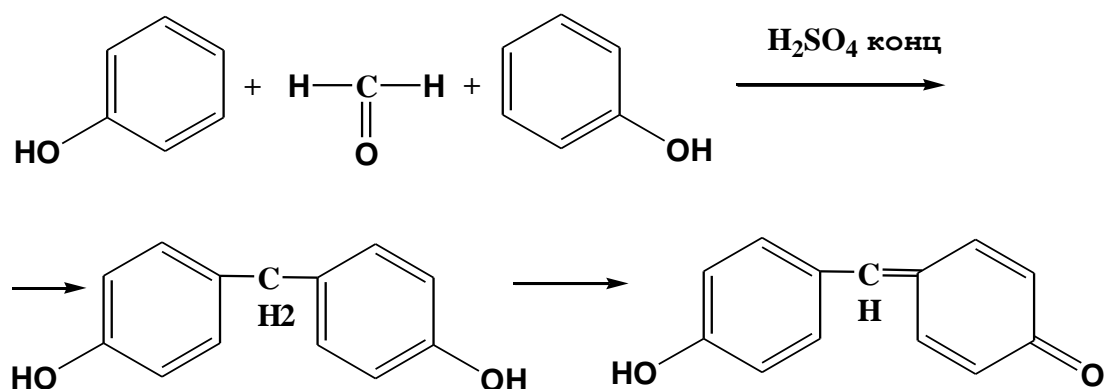
Жидкость, доставленную на исследование, сначала подвергают органолептическому анализу. Затем определяют рН, смешиваемость с водой, отмечая полярность и плотность. С водой смешиваются одноатомные низкомолекулярные спирты (метанол, этанол, пропанол), гликоли, эфиры этиленгликоля, ацетон. С водой не смешиваются высшие спирты ($C \geq 4$); эфиры алифатических спиртов и ароматические углеводороды ($\rho < \rho_{H_2O}$);

хлорированные углеводороды ($\rho > \rho_{\text{H}_2\text{O}}$). Показатель преломления жидкости, определяемый рефрактометрически, также является характеристикой, позволяющей определить природу токсиканта. Далее приступают к проведению качественных реакций. В качестве предварительных проб для определения природы яда, чаще всего используют следующие реакции.

Проба Бельштейна. Основана на образовании окрашенных в зеленый цвет галогенидов меди (I) при внесении в бесцветное пламя медной проволоки с галогенсодержащими углеводородом. Хлорированные углеводороды окрашивают пламя в зеленый цвет, ароматические углеводороды горят со вспышкой коптящим пламенем.



Проба с реактивом Марки. В присутствии ароматических углеводородов появляется оранжево-красное окрашивание.



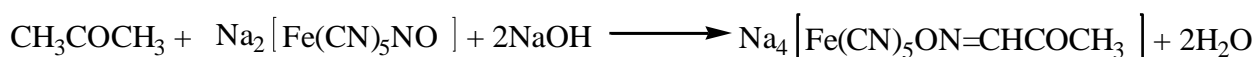
Проба Легалья (с сухим реактивом). Применяется в клинической практике для определения ацетона в моче при диабете.

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

красно-фиолетовую. Такую же окраску с нитропруссидом натрия дает метилэтилкетон. Другие окраски с этим реактивом дают ацетофенон, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, диацетил, коричный альдегид и др.

С нитропруссидом натрия окрашенные соединения образуют вещества, содержащие енолизируемые СО-группы ($\text{—CH}_2\text{—CO—=S=S—CH=C—OH}$). Кетоны, в молекулах которых отсутствуют метильные или метиленовые группы, связанные с СО-группами, не дают этой реакции.

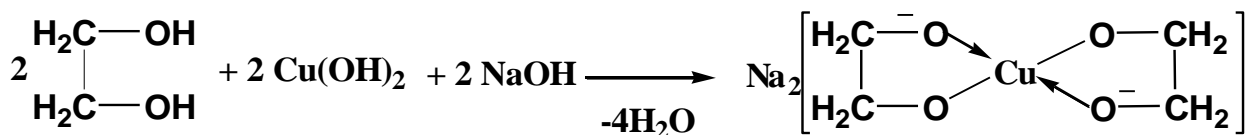
Возможный механизм реакции.



Проба с ванилин-серной кислотой. При наличии в пробе алифатических спиртов или их эфиров содержимое пробирки приобретает цвет от желто-зеленого до розово-сиреневого.

Проба с пикриновой кислотой. Алифатические углеводороды не растворяют пикриновую кислоту в отличие от ароматических.

Проба с 5% раствором меди сульфата. В присутствии гликолей осадок, образующийся при взаимодействии сульфата меди с анализируемой пробой в щелочной среде растворяется, жидкость окрашивается в интенсивно синий цвет (образование комплексного аниона).



Для отличия двухатомных спиртов от трехатомных проводят реакцию с несколькими кристаллами йода. В глицерине йод не растворим, в отличие от двухатомных спиртов.

Предварительные испытания порошка неизвестного состава.

На первом этапе проводят органолептический контроль и физико-химические испытания. Отмечают внешний вид образца, степень его

дисперсности, цвет, запах. Проверяют растворимость образца в воде. Хорошо растворимы: соли, углеводы; определяют рН водного раствора порошка. Малорастворимые гидроксиды растворимы в растворах кислот, твердые кислоты – в растворах щелочей.

Предварительные испытания неизвестных лекарственных средств.

Если до проведения анализа удастся по маркировке таблеток установить их класс, то по реакциям на определенные функциональные группы подтверждают природу ксенобиотика и проводят его количественное определение. Если присутствует оболочка, смывают водой. Нерастворимые в спирте наполнители отделяют от раствора, фильтруют. Фильтрат используют для проведения предварительных испытаний.

Предварительные испытания объектов растительного происхождения.

Сначала проводят органолептическое исследование. Далее проводят экстракцию токсичных компонентов смесью этанола и хлороформа (1:2), нагревают, затем фильтруют. Фильтрат используют для проведения анализа.

Предварительные испытания тканей и жидкостей человека.

При проведении предварительных испытаний тканей и жидкостей человека прежде всего необходимо визуально установить, какие органы и ткани доставлены на анализ. Их визуальная оценка поможет определить природу токсиканта.

Биохимическое исследование мочи имеет существенное значение в судебной и клинической токсикологии. Исследование мочи – важный

диагностический прием в случае различных заболеваний, вызванных воздействием различных токсикантов.

Нормальными составными частями мочи является мочевины, креатинин, соли мочевой и щавелевой кислот, ионы хлора, натрия, аммония, фосфата. Необычными составными частями – белок, появляющийся в моче после тяжелых физических нагрузок и при заболеваниях почек или мочевыводящих путей; сахар, как следствие значительного увеличения его содержания в крови, кетоновые тела и др.

Чаще всего продукты обезвреживания токсикантов выводятся с мочой. Рост связанной серной кислоты в моче отмечается вследствие усиления сульфатной конъюгации в печени. В обычных условиях неорганические сульфаты составляют 85-95 % всего количества содержащейся в моче серы, и только остальные 5-15% выделяются в связанном виде. При усилении процессов конъюгации происходит увеличение содержания эфирсерных кислот в моче.

Качественно сульфаты осаждаются раствором бензидина и количество серной кислоты определяется титрованием гидроксида натрия.

Проводят определение свободной и общей серной кислоты в моче. По разнице между общей и свободной серной кислотой вычисляют связанную серную кислоту. В нормальных условиях с мочой выделяется 180-210 мг свободной серной кислоты и 220-240 мг общей серной кислоты (на 100 мл мочи).

Окраска объекта исследования, главным образом содержимого желудка, также может свидетельствовать о наличии каких-либо отравляющих веществ (Таблица 1,2).

Таблица 1

Окраска содержимого желудка при отравлении различными ядами

Токсикант	Цвет содержимого желудка
MnO_4^-	Пурпурный или розовый
Cu^{2+}	Голубой или зеленый
Ni^{2+}	Зеленый
Co^{2+}	Розовый
HNO_3 , Пикриновая кислота (тринитрофенол)	Желтый
Соединения железа	Черная
Йод	Сине-бурый
H_2SO_4 конц., HCl , Щавелевая кислота	Вид кофейной гущи

Таблица 2

Окраска мочи при отравлении различными ядами

Токсикант	Цвет мочи
Производные пиразола, Фенотиазин, Ферроцерон, Рифадин	Красно-коричневый
Фенол, Метиленовый синий	Сине-зеленый
Фенацитин, Производные нитрофурана, Пикриновая кислота	Желто-зеленый

Запах объекта исследования может указывать на наличие определенного вещества, вызвавшего отравление. Примерами может служить запах горького миндаля при наличии синильной кислоты, нитробензола или бензойного альдегида; запах этилового спирта, особенно денатурированного (запах пиридиновых оснований); характерный запах сивушных масел, фенола, дихлорэтана и др. Продукты гниения биологического материала, естественно, могут маскировать запах тех или иных веществ. Запах можно определить тогда, когда объекты не подвергались гнилостным изменениям. Поэтому на первом этапе предварительных испытаний следует оценить свежесть биоматериала.

Таблица 3*Запах объекта при отравлении различными ядами*

Токсикант	Запах
HCN, KCN	Горького миндаля
H ₂ S	Тухлых яиц
Летучие гидриды р-элементов: PH ₃ , H ₂ Se, H ₂ Te, AsH ₃	Чеснока
Пиперидин	Рыбы
Скипидар (в моче)	Фиалок
CHCl ₃ , CHCl=CHCl ₂ , CH ₃ Cl, CH ₃ - СНОН-CH ₃	Сладкий фруктовый

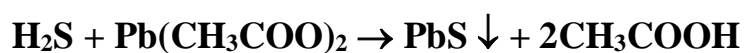
Свежесть биоматериала важна при проведении ХТА, т.к. для токсикантов разной химической природы существует определенный временной интервал между отравлением и отбором пробы, что связано с механизмом поступления, распределения, а также периодом полувыведения токсиканта.

При гниении или тлении биоматериала ядовитые вещества, вызывающие отравление, подвергаются различным отравлениям. Характер этих превращений зависит от химической природы ядов, доступа воздуха, влаги, времени гниения или тления и от ряда других факторов. В гниющих биоматериала ядовитые вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, разлагаются быстрее, чем неорганические ядовитые вещества. Из органических ядов наиболее быстро разлагаются сложные эфиры. Большинство органических веществ в биоматериале подвергаются окислению, восстановлению, дезаминированию и др. Превращениям.

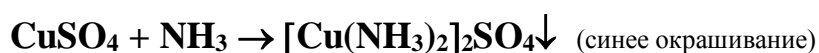
Более стойкими являются неорганические ядовитые вещества. Большинство этих веществ восстанавливается при гниении биоматериала. Ионы металлов в неорганических ядах, имеющие высшую валентность,

восстанавливаются до ионов с низшей валентностью. Поэтому, в первую очередь необходимо определить наличие следов гниения биоматериала.

Свидетельством разложения и гниения биоматериала является наличие в нем аммиака и сероводорода:



(черное окрашивание)



Предварительный анализ пятен на наличие крови (Геминовая проба Тейхмана)

Пробой Тейхмана пользуются в судебно-медицинской экспертизе для доказательства наличия кровяных пятен. При нагревании высушенной крови с ледяной уксусной кислотой кровяной пигмент распадается на глобин и гематин. Гематин при действии хлористого водорода, возникающего при взаимодействии хлористого натрия (имеющегося в крови или добавленного) и уксусной кислоты, переходит в хлорпроизводное – гемин, который выкристаллизовывается при остывании. Гемин отличается от гема наличием трехвалентного железа, соединенного с атомом хлора.

Консервирование объекта анализа какими либо веществами при отборе проб запрещено. Однако если транспортировка внутренних органов производится в жаркое время года и может длиться более 5 суток, или в особых случаях (при исследовании биоматериала на наличие сердечных гликозидов), то допускается консервирование чистым этиловым спиртом. Установка факта консервирования при осмотре важна, так как некоторые дальнейшие химические операции, например минерализацию органических

веществ концентрированной серной и азотной кислотами, несовместимы с наличием спирта в объекте исследования и необходимо его удаление.

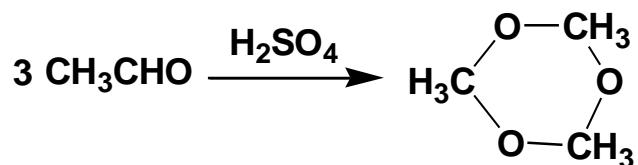
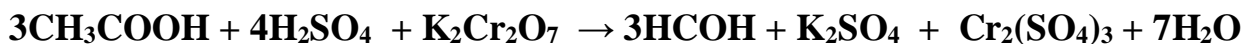
В случае консервирования этанолом необходимо указание этого факта в сопроводительных документах и предоставление образца консерванта.

Недопустимо консервирование биоматериала в формалине, глицерине, феноле и других растворителях. При ошибочном использовании формальдегида становится невозможным обнаружение метанола, аналитические реакции которого основаны на его окислении до формальдегида. Формальдегид вступает в реакции присоединения с рядом токсичных веществ, например, с аммиаком NH_3 и цианидом водорода HCN . Использование формалина в качестве консерванта затрудняет судебно-химическое исследование этих и других токсичных веществ, взаимодействующих с формальдегидом.

Если в судебно-химическую лабораторию присланы объекты, консервированные фенолом, формальдегидом или другими веществами, то эксперт-химик должен составить акт о нарушении правил направления объектов на судебно-химический анализ и отправить его лицам, назначившим исследование.

По ряду причин консервирование биологического материала этиловым спиртом тоже является нежелательным. Исключением для консервирования служат объекты, подлежащие экспертизе на алкогольное отравление и отравление нитритами. При консервировании биологического материала исключается возможность определения его как вещества, вызвавшего отравление. Кроме этого, наличие в биологическом материале этилового спирта как консерванта мешает разрушению биологического материала при исследовании его на наличие металлических ядов. Поэтому перед разрушением таких объектов необходимо освободить их от этилового спирта.

Качественная реакция на наличие спирта в моче с бихроматом калия проходит с характерным зеленым окрашиванием:



Паральдегид (2,4,6 – триметил – 1,3,5 – триоксан)

Определение pH среды содержимого желудка и мочи имеет большое значение для предварительного решения вопроса о веществах, которые могли вызвать отравление.

Реакцию среды определяют обычно не только с помощью лакмуса, но и с использованием других индикаторов: конго, фенолфталеина, универсального индикатора и др. Для определения pH обычно используют водное извлечение из исследуемого биоматериала.

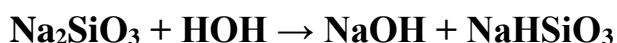
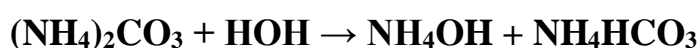
Кислая реакция среды может быть обусловлена наличием:

- 1) малого количества органических кислот (pH 4 - 6,5);
- 2) свободных кислот (pH 3 и ниже);
- 3) кислых солей сильных кислот (pH 4 и- 6,5);
- 4) солей тяжелых металлов (pH 4 – 6,5).

Кислая по лакмусу реакция объекта исключает возможность дальнейшего химико-токсикологического анализа на наличие щелочей.

Щелочная реакция среды объекта по лакмусу указывает на наличие в нем гидроксильных ионов. В свою очередь наличие данных ионов может быть обусловлено содержанием:

- 1) карбонатов, растворимых силикатов:



- 2) едких щелочей: $2\text{NaOH} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$;

- 3) щелочного брожения биоматериала;
- 4) легкогидролизуемых солей слабых кислот и сильных оснований (KCN, NaNO₂, KNO₂).

Лабораторно-практическая работа «Предварительные испытания объектов ХТА»

Задание 1. Определение рН среды.

Для определения рН среды небольшое количество объекта измельчают, вносят в чашку с дистиллированной с водой, хорошо перемешивают. Затем часть водной вытяжки *стеклянной палочкой* наносят на универсальную индикаторную бумагу или красную и синюю лакмусовые бумажки. Параллельно ставят контрольный опыт с дистиллированной водой.

Покраснение синего лакмуса свидетельствует о кислой реакции среды. При кислой реакции среды необходимо провести исследование с красной бумагой Конго. Посинение красной бумаги Конго свидетельствует о наличии минеральных или органических кислот, введенных извне. Для уточнения характера кислоты водную вытяжку разбавляют в 5-10 раз и вновь исследуют с помощью красной бумаги Конго. При отравлении минеральными кислотами бумага Конго синееет, а в случае органических кислот – не меняет своей окраски. Следует помнить, что слабокислую реакцию среды могут иметь объекты, подвергшиеся кислотному брожению, а также объекты, содержащие малые количества органических кислот.

Посинение красного лакмуса свидетельствует о щелочной реакции среды. Для решения вопроса о наличии едкой или карбонатной щелочи в объекте проводят дополнительное исследование: при добавлении к 1 мл водного извлечения капли спиртового раствора фенолфталеина наблюдается розовое или красное окрашивание. К окрашенной жидкости при взбалтывании добавляют 3-5 капель 10% раствора бария хлорида. При наличии в водном извлечении едкой щелочи окраска фенолфталеина не исчезает, в случае наличия карбонатной щелочи – окраска исчезает, появляется белый осадок кальция карбоната.

Для определения аммиака часть водной вытяжки после обработки её

избытком раствора хлорида бария наносят на красную лакмусовую бумажку. Если посиневшая бумажка через некоторое время (20-30 минут) на воздухе принимает первоначальную окраску (розовеет), делают заключение о наличии аммиака. *Испытание на аммиак проводят только при отсутствии едкой или карбонатной щелочи.*

Задание 2. Определение свежести биоматериала

Часть объекта помещают в коническую колбу на 50 мл, отверстие колбы закрывают пробкой, под которую прикрепляют три бумажки: красную лакмусовую бумажку, смоченную водой; бумажку, смоченную щелочным раствором свинца ацетата; бумажку, смоченную раствором меди сульфата. Колбу оставляют на определенное время (2-3 часа) и по реакции индикаторов судят о наличии аммиака или сероводорода. Если в исследуемом объекте содержится аммиак, то лакмусовая бумажка и бумажка, смоченная меди сульфатом, синеют, последняя – за счет образования меди аммиаката. Если в исследуемом объекте присутствуют сероводород, то бумажка, смоченная щелочным раствором свинца ацетата, чернеет.

Наличие в исследуемом объекте аммиака и сероводорода свидетельствует о процессах гниения, поэтому делать заключение об экзогенном поступлении аммиака нельзя!

Задание 3. Предварительные пробы для обнаружения ксенобиотиков или продуктов их метаболизма в моче.

3.1. Определение нормальных составляющих компонентов в моче.

3.1.1. *Определение pH мочи.* О реакции мочи судят по цвету опущенной в нее лакмусовой бумаги: покраснение говорит о кислой, а посинение – о

щелочной реакции мочи. Для более точного определения пользуются индикаторной бумагой.

3.1.2. *Открытие солей аммония в моче.* В пробирку наливают 2 мл мочи, добавляют 4 капли известкового молока (взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) и слегка прогревают, укрепив у верхнего края пробирки смоченную водой красную лакмусовую бумагу. Через некоторое время она синее

3.1.3. *Открытие мочевины в моче.* В пробирку наливают 2 мл мочи, добавляют 6 капель 10 % раствора гидроксида натрия и осторожно кипятят. У верхнего края пробирки укрепляют смоченную водой лакмусовую бумагу. Вследствие выделения аммиака, образующегося при гидролизе мочевины, лакмусовая бумага синее.

3.1.4. *Открытие хлоридов в моче.* В пробирку наливают 2 мл мочи, добавляют 1–2 капли 5% раствора азотной кислоты и 1–2 капли раствора нитрата серебра. Выпадает белый осадок.

3.1.5. *Открытие фосфатов в моче.* В пробирку помещают 1 мл мочи, подкисляют ее азотной кислотой, добавляют 2 мл 3 % раствора молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и нагревают на спиртовке. Постепенно образуется осадок фосфорномолибденового аммония.

3.1.6. *Открытие ионов кальция в моче.* В пробирку наливают 2 мл мочи и добавляют 4 капли насыщенного раствора щавелевокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сразу же выпадает осадок щавелевокислого кальция.

3.2. Определение сульфатов в моче.

3.2.1. Определение свободной серной кислоты.

В центрифужную пробирку помещают 2 мл мочи, приливают, помешивая, 10 мл бензидинового реактива, затем 0,2 мл 0,05% раствора динитрофенола и по каплям разведенную хлористоводородную кислоту (1:4) до исчезновения желтого цвета, после чего приливают еще 0,5 мл хлористоводородной кислоты.

Через 10 минут центрифугируют, надосадочную жидкость сливают. Осадок промывают 2 раза раствором сернокислого бензидина.

К осадку, соответствующему 2 мл мочи, добавляют 5 мл дистиллированной воды и нагревают на водяной бане до растворения осадка.

В колбу для титрования вносят 5 мл полученного растворенного осадка, прибавляют 5 капель фенолфталеина и титруют 0,02 М раствором гидроксида натрия до появления слабо-розового окрашивания.

3.2.2. Определение общего количества серной кислоты.

Отмеряют в термостойкую колбу 25 мл мочи и 10 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, кипятят 15 минут, добавляют 1 г активированного угля и вновь осторожно кипятят 3 минуты, доводят водой до метки 25 мл и фильтруют.

К 2 мл фильтрата (соответствует 2 мл мочи) приливают 10 мл бензидинового реактива, затем 0,2 мл 0,05% раствора динитрофенола и по каплям разведенную хлористоводородную кислоту (1:4) до исчезновения желтого цвета, после чего приливают еще 0,5 мл хлористоводородной кислоты. Через 10 минут центрифугируют, надосадочную жидкость сливают. Осадок промывают 2 раза раствором сернокислого бензидина.

К осадку, соответствующему 2 мл мочи, добавляют 5 мл дистиллированной воды и нагревают на водяной бане до растворения осадка.

В колбу для титрования вносят 5 мл полученного растворенного осадка, прибавляют 5 капель фенолфталеина и титруют 0,02 М раствором гидроксида натрия до появления слабо-розового окрашивания.

К осадку, соответствующему 2 мл мочи, прилить 5 мл дистиллированной воды, нагреть на водяной бане до растворения осадка.

Расчет свободной серной кислоты и общего количества серной кислоты проводят по формуле:

$$X = V \cdot 0,98 \cdot 100 / 2$$

X - содержание сульфатов в мг на 100 мл мочи

V - количество мл 0,02 н раствора NaOH, пошедшего на титрование

0,98 мг - количество мг серной кислоты, титруемой 1 мл раствора NaOH

2 мл - количество мл мочи, взятой для анализа.

3.3. Обнаружение метилового и этилового спиртов в моче.

✓ К 1 мл пробы (мочи) прибавляют 1 мл 10 % раствора бихромата калия в 50% растворе серной кислоты. Появление зеленого окрашивания указывает на наличие спирта в моче (проба не специфична).

✓ К 2 мл мочи прибавляют 1—2 капли 10% раствора натрия гидроксида, а затем несколько капель раствора йода в калия йодиде до появления стойкой желтой окраски. Затем смесь нагревают на водяной бане. Образование желтых кристаллов или появление специфического запаха йодоформа свидетельствует о том, что в моче содержится этиловый спирт. Этой реакции не мешает наличие метилового спирта. Ацетон дает такую же реакцию, как и этиловый спирт;

✓ В пробирку вносят 2 мл объекта и по каплям прибавляют 5%-й раствор калия перманганата до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться. Затем в пробирку по каплям прибавляют 10% раствор щавелевой кислоты до обесцвечивания раствора. После этого прибавляют еще одну каплю раствора щавелевой кислоты. К этой жидкости прибавляют 0,1 г хромотроповой кислоты и осторожно по стенкам пробирки (!) приливают 1,5 мл концентрированной серной кислоты с таким расчетом, чтобы кислота попала под мочу и не смешалась с ней. Появление красной или фиолетовой окраски на границе раздела двух жидкостей указывает на наличие метилового спирта в объекте.

3.4. Обнаружение ацетона в моче.

В химико-токсикологическом анализе для обнаружения ацетона применяют реакции с растворами йода, натрия нитропруссид, фурфурола, о-нитробензальдегида и метод микродиффузии.

✓ При взаимодействии ацетона с раствором йода в щелочной среде образуется йодоформ (см. задание 3.2). Предел обнаружения: 0,1 мг ацетона в пробе.

✓ К 1 мл мочи прибавляют 1 мл 10% раствора натрия гидроксида и 5 капель свежеприготовленного 1% раствора натрия нитропруссид. При наличии ацетона в пробе появляется красная или оранжево-красная окраска. При добавлении 10% раствора уксусной кислоты до кислой реакции через несколько минут окраска переходит в красно-фиолетовую или вишнево-красную.

✓

Задание 4. Обнаружение роданидов в слюне.

К 5 каплям слюны добавляют 2 капли 2 % раствора хлористоводородной кислоты и 2 капли 1% раствора хлорного железа. Появляется красное окрашивание.

Задание 5. Анализ жидкости неизвестного состава.

✓ **Проба Бельштейна.** На конце медной проволоки сделать петлю и прокалить ее в пламени горелки до красного каления. Остывшую проволоку смочить исследуемой жидкостью и вновь внести в пламя горелки.

✓ **Проба Легалья.** 0,5 г сухого реактива (смесь порошков: натрия нитропруссид, натрия карбоната, аммония сульфата) смачивают 1 – 2 каплями воды и нанести на него 1 – 2 капли исследуемой жидкости. Наличие в пробе ацетона порошок окрашивается в розово-сиреневый цвет. При добавлении 1 капли 2 М гидроксида натрия появляется красное окрашивание, усиливающееся

(принимает вишнево-красный оттенок) при добавлении 1 капли 2 М уксусной кислоты.

✓ **Проба с ванилин-серной кислотой.** На несколько капель жидкости в пробирке наслаивают 0,5 мл реактива, затем по стенке приливают 1 мл воды.

✓ **Проба с пикриновой кислотой.** 1 мл анализируемой пробы встряхивают с несколькими кристаллами пикриновой кислоты. Наблюдают эффект реакции.

✓ **Проба с 5% раствором меди сульфата.** В пробирку вносят 10 капель 5% раствора сульфата меди, 10 капель 10% раствора гидроксида натрия и 10 капель исследуемой жидкости, предварительно разбавленной водой с соотношении 1:3.

✓ **Проба с реактивом Марки.** В пробирку вносят 10 капель исследуемой жидкости, 5 капель концентрированной серной кислоты и 5 капель раствора формальдегида.

Задание 6. Анализ пятен на подтверждение наличия крови (Геминовая проба Тейхмана).

Каплю свежей крови помещают на предметное стекло и дают ей высохнуть, держа стекло высоко над пламенем горелки во избежание нагревания выше 60 °С (не кипятить, контролировать нагрев прикосновением стекла к тыльной поверхности кисти руки). К подсушенной крови добавляют 1–2 капли концентрированной уксусной кислоты, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, накрывают покровным стеклом и осторожно нагревают до начала кипения кислоты. При этом предметное стекло следует держать высоко над пламенем горелки, чтобы избежать выкипания жидкости. Затем препарат охлаждают и рассматривают под микроскопом образовавшиеся при разрушении гемоглобина кристаллы солянокислого гемина, имеющие форму ромбоидальных палочек. Если обнаружить кристаллы не удастся, то приподнимают покровное стекло, добавляют 2–3 капли концентрированной

уксусной кислоты, нагревают и после охлаждения вновь исследуют под микроскопом.

При исследовании старых пятен геминую пробу производят с соскобом пятна или же кусочек ткани с пятном режут на мелкие части. Перед обработкой ледяной уксусной кислотой добавляют один маленький кристаллик хлористого натрия.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какое значение имеют предварительные пробы при составлении плана ХТА?

2. Какое заключение делает эксперт-химик, если при исследовании биологического материала реакция среды была кислой? Как определить характер кислоты, введенной извне (минеральная или органическая)?

3. Как определить характер щелочи (едкая или карбонатная) при щелочной реакции среды?

4. Как проводится исследование на наличие аммиака в объекте?

5. Как определить свежесть биоматериала, поступившего на исследование?

6. Можно ли сделать заключение об отравлении аммиаком в случае одновременного обнаружения в биоматериале аммиака и сероводорода?

7. Как проводится предварительное исследование на этиловый и метиловый спирты в моче? Отметить специфичность проб.

8. Как проводится предварительное исследование на галогенопроизводные алифатического ряда? Зачем проводится контрольный опыт при проведении этих реакций?

9. Описать порядок предварительного исследования на наличие ацетона, всегда ли его можно использовать?

Дробный метод анализа «металлических ядов».

Дробный метод анализа на «металлические яды» рассматривают как сумму отдельных, наиболее характерных и наиболее чувствительных реакций обнаружения соединений мышьяка и металлов, имеющих токсикологическое значение.

Для дробного анализа ядовитых катионов избраны наиболее чувствительные и специфичные аналитические реакции. Доказательность и надежность этих реакций достигается применением не одной, а, по меньшей мере, двух реакций — основной (специфичной) и дополнительной (подтверждающей). Применение дополнительных реакций производится после того, как основные реакции дали положительный результат.

В дробном методе анализа используются определенные приемы для устранения мешающего влияния посторонних элементов: маскирование ионов, реакции окисления-восстановления и т.д., а также широко используются селективная экстракция с последующей реэкстракцией различными органическими реактивами после перевода катиона в то или иное соединение, или в комплексе. Среди качественных реакций большое место отведено микрокристаллоскопическим реакциям, как наиболее чувствительным, специфичным и доказательным.

В основу методов количественного определения элементов положены те же реакции, методики и приемы, что для качественного обнаружения.

Исследование минерализата с осадком.

Минерализат, полученный после процесса денитрации, может представлять собой прозрачную бесцветную или окрашенную жидкость, или может содержать осадок.

Наличие осадка является свидетельством присутствия в минерализате сульфатов бария и свинца, или их смеси.

При проведении анализа такого минерализата его фильтруют через бумажный фильтр и используют для дальнейшего анализа на другие катионы, за исключением ртути, сурьмы и таллия.

Осадок на фильтре промывают горячим подкисленным раствором аммония ацетата в чистую колбу. При этом в фильтрате остаются катионы свинца, на которые проводят предварительную реакцию образования дитизоната свинца в хлороформном слое (при рН 7-10) (П.О. 0,05 мкг/мл).

При больших количествах осадка свинца сульфата (свыше 2 мг) или большом объеме водной фазы (2 мл и более), полученной после разрушения комплекса свинца с дитизоном проводят макрохимические реакции, получение сульфида свинца (при рН 5), получение сульфата свинца, хромата свинца, реакция с йодидом калия (П.О. макрохимических реакций 0,2 мг свинца в 100 г биологического объекта).

При малом объеме водной фазы (0,5 мл) или малом количестве осадка свинца (менее 2 мг) проводят микрокристаллоскопические реакции: образование гексанитрита калия, свинца и меди (П.О. 0,03 мкг свинца в пробе), а так же образование двойной соли йодида цезия и свинца (П.О. 0,01 мкг свинца в пробе).

Оставшийся после промывки фильтра аммония ацетатом осадок проверяют на наличие ионов бария, проводя реакцию перекристаллизации сульфата бария (П.О. 0,05 мкг в исследуемой пробе) и растворение сульфата бария через восстановление (П.О. 0,03 мкг в пробе)

При анализе фильтрата на наличие других катионов, сначала проводят процесс рекстракции катионов висмута, цинка, кадмия с использованием диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК-Na). Если процесс рекстракции не проводить, то катионы, присутствующие в минерализате, будут мешать дальнейшему исследованию на наличие висмута, цинка и кадмия.

Для **висмута** процесс проводят при рН 12, экстрагируя ДДТК-Vi хлороформом, а затем реэкстрагируют азотной кислотой. С реэкстрагентом проводят реакции на висмут: с 8-оксихинолином в хлористоводородной кислоте в присутствии калия йодида (П.О. 0,005 мкг в исследуемом объеме), и тиомочевинной (П.О. 0,005 мкг/мл исследуемого раствора), с бруцином и бромидом калия (0,4 мкг/мл исследуемого раствора).

Для **цинка** процесс проводят при рН 8,5, экстрагируя ДДТК-Zn хлороформом, а затем реэкстрагируют хлористоводородной кислотой. С реэкстрагентом проводят дальнейшие исследования. Обнаружение цинка проводят реакциями с дитизоном в хлороформе (при рН 4,5 – 5) (П.О. 5 мг/100 г объекта), образования сульфида цинка, феррицианида цинка (при рН 5), с тетрароданомеркуратом аммония (П.О. реакций 0,5 мг/100 г объекта).

Для **кадмия** процесс проводят при рН 12, экстрагируя ДДТК-Cd хлороформом, а затем реэкстрагируют хлористоводородной кислотой. С реэкстрагентом проводят дальнейшие исследования. На катион кадмия выполняют реакции получения сульфида кадмия (П.О. 50 мкг в исследуемой пробе), феррицианида кадмия (П.О. 4 мг/100 г объекта), с бруцином и бромидом калия (П.О. 0,12 мкг в пробе), с пиридином и бромидом калия (П.О. 0,05 мкг в пробе).

На катион **марганца** проводят реакции окисления персульфатом аммония (П.О. 0,1 мг в пробе) и калия перйодатом в кислой среде (П.О. 0,02 мг в пробе). Проведение реакции окисления персульфатом аммония проходит в присутствии катализатора – серебра нитрата. Добавление натрия дигидрофосфата необходимо для устранения влияния мешающих определению катионов железа и сурьмы.

Обнаружение катионов **хрома** проводят по реакциям окисления хрома (III) до хрома (VI) персульфатом аммония (П.О. 2 мкг/мл минерализата) с последующим взаимодействием хрома с дифенилкарбазидом (при рН 1,7) (П.О. 0,2 мкг/мл минерализата).

Катионы **серебра** обнаруживают по реакции образования дитизоната серебра в хлороформе (при pH 1 – 2) (П.О. 0,04 мкг/мл в минерализате). Дитизонат серебра способен разрушаться при встряхивании его с кислотой хлористоводородной, что и позволяет отличить его от дитизоната ртути. При положительной реакции с дитизоном на наличие катионов серебра, его выделяют из минерализата в виде хлорида серебра. Полученный осадок хлорида серебра отфильтровывают и растворяют в аммиаке. С аммиачным раствором проводят реакции с дихроматом калия (П.О. 0,15 мкг в пробе), микрокристаллическую реакцию образования кристаллов аммиачного комплекса хлорида серебра (П.О. 0,05 мг в пробе), с тиомочевинной и пикратом калия (П.О. 0,03 мкг в пробе), с хлоридами золота и рубидия (П.О. 0,1 мкг в пробе).

Присутствие **меди** определяют по реакции реакцией с ДДТК-Pb (при pH 3) в хлороформном слое (П.О. 0,5 мкг/мл исследуемом растворе). После разрушения комплекса ДДТК-Cu проводят реакции образования ферроцианида меди и кадмия (П.О. 0,1 мкг/мл исследуемого раствора), пиридин-роданового комплекса (П.О. 1 мкг/мл исследуемого раствора) и реакцию с тетрароданомеркуратом аммония и сульфатом кадмия (П.О. 0,1 мкг/мл исследуемого раствора).

Катионы **сурьмы** и **таллия** определяют по реакции с малахитовым (бриллиантовым) зеленым (П.О. 0,05 мкг/мл сурьмы и 0,03 мкг/мл таллия в исследуемом растворе), с тиосульфатом натрия (П.О. 0,01 мг сурьмы в исследуемом объеме минерализата), с дитизоном (П.О. 0,1 мкг/мл таллия в исследуемом растворе).

Обнаружение **мышьяка** проводят по реакции Зангера-Блека (П.О. 0,02 мг или 0,1 мкг в 2 мл минерализата) и в аппарате Марша (П.О. 0,01 мкг при разведении 1:1000000).

Для обнаружения **ртути** проводят реакции с дитизоном (П.О. 0,05 мкг/мл в исследуемом растворе), с йодидом меди (П.О. 1 мкг в исследуемом объеме).

Исследование минерализата

«Металлические яды»	Исследования	
	Предварительные	Подтверждающие
Свинец	С дитизоном	Образование двойной соли йодида цезия и свинца или реакции с йодидом и дихроматом калия
Магний	С калия перйодатом	С аммония персульфатом
Хром	С дифенилкарбазидом	Образование надхромовых кислот
Серебро	С дитизоном	Образование хлорида серебра
Висмут	С 8-оксихинолином или тиомочевинной	С калия бромидом и бруцином
Цинк	С дитизоном	Образование цинка сульфида
Мышьяк	Проба Зангера-Блека	Реакция Марша
Сурьма	С бриллиантовым или малахитовым зеленым	Образование сульфида сурьмы
Медь	С диэтилдитиокарбаматом свинца	С пиридинродановым реактивом
Таллий	С бриллиантовым или малахитовым зеленым	Образование дитизоната таллия
Кадмий	С диэтилдитиокарбаматом натрия	Образование сульфида кадмия

Лабораторно-практическая работа «Дробный метод анализа металлических ядов»

I. Определение свинца и бария в минерализате.

Осадок, выделенный из минерализата фильтрованием, промывают 15-20 мл 0,2 М раствора серной кислоты, 10 мл воды, обрабатывают кипящим раствором аммония ацетата (при значительном осадке – 3 раза по 5 мл, при незначительном – 1-2 мл).

Обнаружение иона свинца.

1. Выделение свинца в виде дитизоната.

К 0,5 мл фильтрата добавляют 1 мл 10% раствора гидроксиламина солянокислого, устанавливают рН 7,5 - 8 (по универсальному индикатору) с помощью 10% раствора аммиака, добавляют 5 мл хлороформа и по каплям 0,01% раствор дитизона в хлороформе (зеленый цвет). При наличии иона свинца хлороформный слой приобретает пурпурно-красное окрашивание.

Экстракцию свинца дитизоната производят хлороформом при энергичном взбалтывании в течение 30 секунд. Хлороформный слой отделяют, свинца дитизонат разрушают, промывая его в течение 1 минуты 1 М раствором азотной кислоты.

Водный слой отделяют и усредняют добавлением 1 М раствора натрия гидроксида (или аммония гидроксида) до рН 5,0 (по универсальному индикатору), делят на части, с которыми проводят следующие реакции.

2. Реакция получения свинца сульфида.

К части полученного раствора (0,5 мл), помещенного на предметное стекло, добавляют 3-5 капель натрия сульфида, при наличии иона свинца наблюдается появление черного окрашивания (мути) или черного осадка.

3. Реакция образования свинца сульфата.

К части раствора (0,5 мл), помещенного на предметное стекло, добавляют 3 - 5 капель 10% раствора серной кислоты; при наличии иона свинца появляется белый осадок или белая муть, увеличивающаяся при добавлении двойного объема этилового спирта.

Полученный осадок растворяется при добавлении к нему по каплям 10% раствора натрия гидроксида или насыщенного раствора натрия ацетата.

4. Реакция образования свинца хромата.

К части раствора (0,5 мл), помещенного на предметное стекло с подложенным под него куском белой бумаги, смешивают с 10% раствором калия хромовокислого или двуххромовокислого; при наличии иона свинца образуется желтый осадок свинца хромата, растворимый в растворе натрия гидроксида.

5. Реакция с калия йодидом.

К части раствора (0,5 мл) добавляют несколько капель 5 % раствора калия йодида. При наличии ионов свинца выпадает желтый осадок свинца йодида, который растворяется при нагревании и вновь появляется в виде желтых пластинок при охлаждении.

Оставшуюся часть водного раствора распределяют на 2 предметных стекла и жидкость упаривают досуха при осторожном нагревании на пламени горелки.

6. Реакция получения двойной соли цезия и свинца.

К сухому остатку добавляют 1—2 капли хлористоводородной кислоты (1 М раствор) и несколько кристаллов калия йодистого, после растворения осадка туда же вносят 1—2 кристалла цезия хлорида, через 10-15 минут при наличии свинца наблюдают игольчатые кристаллы желто-зеленого цвета, собранные в сфероиды.

7. Реакция получения калия, меди и свинца гексанитрита.

Остаток смешивают с 1-2 каплями насыщенного раствора меди ацетата и осторожно выпаривают досуха, затем растворяют его в 2-3 каплях 30% раствора уксусной кислоты, в полученный раствор вносят несколько

кристалликов калия азотнокислого: при наличии ионов свинца через 5-10 минут появляются характерные кристаллы в форме кубов черного или коричневого цвета.

Обнаружение иона бария.

К одной капле исследуемого минерализата, помещенной на предметное стекло, добавляют 1 каплю 2 М раствора серной кислоты и оставляют на некоторое время. Воду из реакционной смеси удаляют фильтровальной бумагой, осадок разделяют на 2 части, подвергают дальнейшему исследованию.

1. Реакция перекристаллизации бария сульфата.

К части осадка на предметном стекле добавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты, смесь нагревают на пламени горелки до появления белых паров и затем еще в течение 1 минуты. При последующем охлаждении капли образуется кристаллический осадок, имеющий при рассмотрении под микроскопом вид пластинок и сростков из них в виде мелких косых крестов.

2. Реакция перевода бария сульфата в бария йодат.

Часть осадка на платиновой проволоке вносят на несколько секунд в несколько капель 10% раствора хлористоводородной кислоты, помещенной на предметное стекло, затем – в пламя горелки. Подобные операции повторить 2-3 раза. При наличии бария пламя горелки окрашивается в зеленый цвет. К полученному на предметном стекле раствору бария хлорида добавляют 2 капли 10% раствора калия йодата: при наличии иона бария выпадает характерный микрокристаллический осадок йодата бария (см. приложение).

II. Определение катионов в минерализате.

Обнаружение иона марганца.

1. Реакция окисления марганца калия перйодатом.

К 1 мл исследуемого минерализата добавляют 4 мл воды, 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата, 0,2 г калия периодата и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 минут. При наличии иона марганца наблюдается розовая или красно-фиолетовая окраска раствора.

2. Реакция окисления марганца аммония персульфатом.

К 1 мл исследуемого минерализата в пробирке добавляют 4 мл воды, 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата и нагревают 5-6 минут. Затем в горячий раствор добавляют каплю 10% раствора серебра азотнокислого, 0,5 г аммония персульфата и вновь нагревают до полного прекращения выделения пузырьков газа. При наличии иона марганца наблюдается розовая или красно-фиолетовая окраска раствора.

Обнаружение иона хрома.

1. Реакция с дифенилкарбазидом.

К 1 мл исследуемого минерализата добавляют 4 мл воды, 1 каплю 10% раствора серебра нитрата, 0,5 г аммония персульфата и нагревают 20 минут на кипящей водяной бане. При этом жидкость приобретает желтую окраску. Затем к жидкости добавляют 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата, по каплям 10% раствор калия (натрия) гидроксида до рН 1,5 - 1,7 и 0,1 мл 0,25% раствора дифенилкарбазида: при наличии хрома появляется окрашивание от светло-розового до красно-фиолетового.

2. Реакция образования надхромовых кислот.

К 5 мл исследуемого минерализата в пробирке добавляют по каплям 30% раствор натрия гидроксида до рН 7 (по универсальному индикатору), 1 каплю 10% раствора серебра азотнокислого, 0,5 г аммония персульфата, реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 20 минут, охлаждают, добавляют 1 мл насыщенного раствора однозамещенного натрия фосфата. При рН=1,7 добавляют этилацетат до слоя 0,5 см, 2-3 капли 25% раствора перекиси водорода, содержимое пробирки встряхивают: при наличии хрома слой

органического растворителя приобретает голубую или интенсивно синюю окраску.

Обнаружение иона серебра.

1. Реакции образования серебра дитизоната.

В делительную воронку помещают 5 мл исследуемого минерализата, при pH 1 – 2 (можно добавить 1 мл 8М серной кислоты) добавляют 5 мл хлороформа и по каплям 0,01% раствор дитизона в хлороформе - при встряхивании появляется золотисто-желтое окрашивание хлороформного слоя.

В случае сохранения зеленой окраски хлороформного слоя его отделяют, промывают 0,1% раствором аммония гидроксида (для удаления избытка дитизона), после чего возможно появление золотисто-желтого окрашивания.

Похожую окраску может дать ртути дитизонат!

Для отличия серебра дитизоната от ртути дитизоната окрашенный хлороформный слой обрабатывают при энергичном встряхивании 5 мл 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты. Серебра дитизонат в этих условиях разрушается, и золотисто-желтая окраска хлороформного слоя переходит в зеленую.

2. Реакция образования серебра хлорида.

К 5 мл исследуемого минерализата добавляют 0,05 - 0,5 г натрия хлорида. При наличии иона серебра образуется белый осадок или муть.

Жидкость нагревают до кипения, дают осадку скоагулировать, отделяют, промывают его один раз водой и растворяют в 0,5 – 2,5 мл 25% раствора аммония гидроксида.

Аммиачный раствор исследуют следующими реакциями:

а) каплю раствора помещают на предметное стекло, закрывают сверху часовым стеклом и капле дают медленно (без нагревания) испариться. При наличии серебра появляются мелкие прозрачные кристаллы в виде кубов, октаэдров и четырехугольников (см. приложение).

б) каплю исследуемого раствора выпаривают, на сухой остаток наносят по 1 капле насыщенных растворов тиомочевины и пикриновой кислоты. При наличии серебра появляются желтые игольчатые кристаллы и сростки из них в виде розеток.

в) 2 - 3 капли полученного аммиачного раствора выпаривают на предметном стекле до полного удаления аммиака. С противоположных концов исследуемой капли подводят капли раствора золотохлористоводородной кислоты и рубидия хлорида (в концентрированной хлористоводородной кислоте). Образуются призматические кристаллы темно-красного цвета и сростки из них.

г) к 2 – 3 каплям полученного раствора добавляют 10% раствор уксусной кислоты до кислой реакции среды (по универсальному индикатору) и вносят кристалл дихромата или хромата калия. Наблюдается появление красного или красно-бурого окрашивания и кристаллического осадка (см. приложение).

Обнаружение иона меди.

1. Выделение меди из минерализата.

К 10 мл фильтрата, полученного после выделения хлорида серебра, прибавляют 25% раствор аммиака до pH 3 (по универсальному индикатору) и встряхивают с 5 мл хлороформного раствора свинца диэтилдитиокарбамата. При наличии меди хлороформный слой окрашивается от желтого до коричневого цвета.

Хлороформный слой отделяют и промывают 6 М раствором хлористоводородной кислоты (30 сек.) для удаления избытка ДДТК-Pb, а затем дистиллированной водой. После промывания к хлороформному слою прибавляют 1% раствор ртути (II) хлорида до тех пор, пока не наступит обесцвечивание хлороформного слоя. Затем к полученному бесцветному раствору прибавляют 1 мл воды и интенсивно взбалтывают. Через 2 минуты водный слой отделяют и делят на части для проведения качественных реакций.

2. Реакция образования меди и цинка тетрароданомеркуриата.

К части исследуемого реэкстракта (0,5 мл) добавляют несколько капель 5% раствора цинка сульфата и несколько капель раствора аммония тетрароданомеркуриата (II). В присутствии меди осадок окрашивается в розовато-лиловый цвет.

3. Реакция образования меди и кадмия ферроцианида.

К части исследуемого реэкстракта (0,5 мл) добавляют 10 капель 2% раствора кадмия хлорида и 1—2 капли 5% раствора калия ферроцианида. При наличии меди осадок окрашивается в лиловый цвет.

4. Реакция образования пиридинроданового комплекса меди.

К части исследуемого реэкстракта (0,5 мл) добавляют по каплям (1—2 мл) пиридинродановый реактив до получения осадка или мути, 1 мл хлороформа. При наличии меди хлороформный слой приобретает изумрудно-зеленую окраску.

Обнаружение иона кадмия.

1. Выделение кадмия из минерализата.

К 10 мл минерализата в делительной воронке добавляют несколько капель 10% раствора калия гидроксида до pH 12, затем 2 – 3 мл 1% раствора ДДТК-Na, 10 мл хлороформа и встряхивают. Отделяют хлороформный слой и переносят его в другую делительную воронку, где энергично встряхивают в течение 30 сек. с 3 мл 1М кислоты хлористоводородной, затем отделяют водную фазу, с которой проводят реакции обнаружения кадмия.

2. Реакция образования кадмия сульфида.

К 1 мл исследуемого реэкстракта добавляют по каплям 10% раствор натрия (калия) гидроксида до pH 5 (по универсальному индикатору) и 3 - 4 капли свежеприготовленного натрия сульфида. Образуется осадок или муть желтого цвета. (При отрицательной реакции дальнейшие исследования на кадмий не проводят).

3. Реакция образования кадмия ферроцианида.

К 1 мл исследуемого реэкстракта добавляют раствор калия гидроксида до рН 5 и 2—3 капли калия ферроцианида: наблюдается осадок или муть белого цвета.

4. Микрористаллоскопическая реакция с пиридином и калия бромидом.

2—3 капель исследуемого реэкстракта выпаривают на предметном стекле, на сухой остаток наносят каплю 5% раствора калия бромида и каплю пиридина: образуются бесцветные призматические кристаллы и сростки из них в виде сфероидов (см. приложение).

5. Микрористаллоскопическая реакция с бруцином и натрия бромидом.

На предметное стекло наносят 3 – 5 капель реэкстракта и испаряют досуха. Прибавляют к сухому остатку каплю насыщенного раствора бруцина в 0,5 М растворе кислоты серной и 1 каплю 5% раствора натрия бромида. В присутствии ионов кадмия образуются бесцветные призматические кристаллы в виде сфероидов (см. приложение). При добавлении к осадку йодида калия цвет кристаллов не изменяется (в отличие от висмута).

Обнаружение иона висмута.

1. Реакция с тиомочевинной.

К 1 мл исследуемого минерализата добавляют 0,5 мл насыщенного водного раствора тиомочевины. В присутствии висмута образуется лимонно-желтое окрашивание.

2. Реакция с оксихинолином в присутствии калия йодида (основная реакция).

К 10 мл исследуемого минерализата добавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты (или 20—30 капель 20% раствора натрия тиосульфата) до образования и исчезновения фиолетового окрашивания, затем добавляют 0,5 г калия-натрия тартрата и 1 мл 10 % раствора калия йодида до образования желтого или оранжевого окрашивания калия йодвисмутата. Дальнейшее добавление

нескольких капель 2% раствора оксихинолина в 5% растворе хлористоводородной кислоты приводит к образованию яркого оранжево-красного осадка оксихинолинового комплекса висмута йодида.

Если количество висмута в 100 г объекта менее 2 мг и осадок не образуется, к реакционной смеси добавляют 1 мл смеси ацетона и амилацетата (1:1), при встряхивании раствора осадок растворяется в органическом растворителе, окрашивая последний от желтого до малинового цвета.

3. Выделение висмута из минерализата.

К 10 мл минерализата в делительной воронке добавляют 30% раствор натрия гидроксида до pH 14 (по универсальному индикатору), 2 мл 1% раствора ДДТК-Na, 10 мл хлороформа и энергично встряхивают. После отделения хлороформного слоя к нему прибавляют 3 мл 4 М раствора кислоты азотной, встряхивают в течение 1 минуты и отделяют хлороформный слой.

Водную фазу исследуют на наличие висмута по реакции с тиомочевинной и микрокристаллическими реакциями

4. Микрокристаллическая реакция с цезия хлоридом и калия йодидом.

Несколько капель исследуемого минерализата выпаривают на предметном стекле досуха, затем остаток растворяют в одной капле раствора натрия-калия тартрата, добавляют одну каплю концентрированной хлористоводородной кислоты и небольшой кристалл цезия хлорида; при добавлении нескольких кристаллов калия йодида образуются окрашенные в оранжевый цвет кристаллы в виде многоугольников.

5. Микрокристаллическая реакция с калия бромидом и бруцином.

1 – 2 капли реактанта выпаривают на предметном стекле досуха. К сухому остатку прибавляют каплю насыщенного раствора бруцина в разбавленной серной кислоте и 1 каплю 5% раствора калия бромида. В присутствии ионов висмута образуются зеленоватые игольчатые кристаллы в виде сфероидов (см. приложение). При добавлении к осадку йодида калия цвет кристаллов изменяется на красный.

Обнаружение иона цинка.

1. Реакция образования дитизоната цинка.

К 0,5 мл исследуемого минерализата добавляют 0,5 мл насыщенного раствора тиомочевины или 2 капли насыщенного раствора натрия тиосульфата, устанавливают рН 4,5 — 5,0 (по универсальному индикатору), добавляют 1 мл ацетатного буфера (рН 5), 2 капли 0,01% раствора дитизона в хлороформе и 1 мл хлороформа. Смесь энергично взбалтывают, при наличии цинка хлороформный слой приобретает окрашивание от розового до красно-фиолетового.

2. Выделение цинка из минерализата.

К 10 мл минерализата в делительной воронке прибавляют 10% раствор натрия гидроксида до рН 8,5 (по универсальному индикатору). Затем добавляют 3 мл 1% раствора ДДТК-Na и 5 мл хлороформа, сильно встряхивают. Отделяют хлороформный слой и встряхивают с 3 мл 1М раствора хлористоводородной кислоты. водное извлечение отделяют и делят на части для проведения подтверждающих реакций.

3. Реакция образования цинка сульфида.

К 1 мл исследуемого реэкстракта добавляют 10% раствор калия гидроксида до создания рН 5 (по универсальному индикатору), 3-4 капли свежеприготовленного раствора натрия сульфида. Образуется осадок белого цвета или муть.

4. Реакция образования цинка ферроцианида.

К 1 мл исследуемого реэкстракта добавляют 10% раствор калия гидроксида до создания рН 5, 3-4 капли раствора калия ферроцианида. Образуется осадок или муть белого цвета.

5. Реакция образования цинка тетрароданомеркуриата.

3-4 капли исследуемого режстракта помещают на предметное стекло и выпаривают досуха. Остаток растворяют в капле 10% раствора уксусной кислоты и добавляют каплю раствора аммония тетрароданомеркуриата.

Через несколько минут под микроскопом в присутствии цинка наблюдают характерные сростки кристаллов в виде дендритов (см. приложение).

Обнаружение иона сурьмы.

1. Реакция окрашивания с малахитовым зеленым.

1 мл исследуемого минерализата помещают в делительную воронку, добавляют 4 мл раствора 40% серной кислоты, 3 мл 5М раствора хлористоводородной кислоты, 2 капли 5% раствора натрия нитрита, 7 капель 0,5% спиртового малахитового зеленого, 1 - 2 г безводного натрия сульфата и 5 мл толуола. Смесь энергично встряхивают в течение 15 сек. *Слой толуола окрашивается при наличии сурьмы и таллия в голубой цвет, водный слой — в оранжевый цвет.*

Слой органического растворителя отделяют, к нему добавляют 3 мл 25% раствора серной кислоты и встряхивают жидкость в течение 5 секунд. *Если окраска обусловлена наличием сурьмы и таллия, голубая окраска слоя толуола сохраняется.*

2. Реакция образования сурьмы сульфида.

К 10 мл исследуемого минерализата прибавляют 5 капель насыщенного водного раствора натрия тиосульфата, жидкость кипятят в течение 1—2 минут. При наличии сурьмы выпадает осадок, принимающий через 5- 10 минут характерную оранжевую окраску.

Обнаружение иона таллия.

1. Реакция окрашивания с малахитовым зеленым, (см. реакцию сурьмы с малахитовым зеленым).

2. Реакция образования таллия дитизоната.

В делительную воронку помещают 5 мл исследуемого раствора, добавляют по 2 мл 20% раствора лимонной кислоты, 10% раствора гидроксиламина сульфата и 5% раствора калия цианистого, затем добавляют 3 М раствор аммиака до рН 11—12 (по универсальному индикатору), энергично встряхивают и добавляют еще 1-3 мл 3 М раствора аммиака, 2 - 3 мл 0,01% раствора дитизона в хлороформе. При встряхивании зеленый слой хлороформа окрашивается в красный или фиолетовый цвет. Хлороформный слой отделяют от водного и промывают смесью 1% раствора калия цианистого и 0,3 М аммиака (1:1). В присутствии таллия слой хлороформа окрашен от розового до малиново-красного цвета.

Обнаружение иона мышьяка.

1. Реакция Зангера-Блека (проводить под тягой!).

2 мл исследуемого минерализата помещают в колбу прибора Зангера-Блека, туда же добавляют 5 мл 4 н раствора серной кислоты, 2 мл воды и 1 мл 10% раствора олова хлорида в концентрированной серной кислоте. Туда же помещают 2,0 г купрированного цинка, прибор закрывают пробкой с насадкой, куда устанавливается реактивная бумажка, обработанная ртутным бромидом (хлоридом) и высушенная. В горлышке насадки ниже бумажки вставлен тампон из ваты, обработанный раствором свинца ацетата и высушенный.

Через 1 час, в зависимости от количества мышьяка, наблюдают изменение окраски реактивной бумажки. Бумажка окрашивается сначала в желтый, а затем — в бурый цвет.

Если пятно не появится в течение 1 часа, то бумагу опускают в 3% раствор калия йодида. При этом бумага приобретает красноватую окраску. Затем бумагу опускают в насыщенный раствор калия йодида. При наличии мышьяка в минерализате на бумаге остается желтое или коричневатое пятно, красноватая окраска вокруг него исчезает.

2. Реакция Марша.

Подготовка аппарата Марша. В реакционную колбу вносят 10 г купрированного цинка. Хлоркальциевую трубку наполняют прокаленным хлоридом кальция.

Все части прибора соединяют встык, закрепляют в штатив. В капельную воронку наливают 50 мл 4 н. раствора серной кислоты, которую затем из капельной, воронки спускают в реакционную колбу небольшими порциями. В течение 15—20 минут образующийся водород вытесняет из прибора воздух. Чтобы убедиться в этом, над концом восстановительной трубки помещают опрокинутую узкую пробирку. Через несколько минут (5—7) к ней, не перевертывая, подносят зажженную спичку. Если в пробирке содержится только водород, он загорается без звука взрыва.

После вытеснения из прибора воздуха, аппарат закрывают полотенцем и зажигают выделяющийся водород. Восстановительную трубку аппарата нагревают в одной из широких частей до слабо-красного каления. Суженную часть восстановительной трубки обертывают фитилем из марли, один конец которого находится в чашке с водой, а другой конец опущен в стакан. Время от времени в реакционную колбу из делительной воронки вводят новые порции серной кислоты. Операция продолжается в течение часа, через час отодвигают фитиль и смотрят, не появилось ли в охлаждаемом месте трубки буровато-серого налета металлического мышьяка. Если такого налета нет, в приборе можно производить исследования подготовленной для этой цели жидкости, т.е. использованные реактивы считают судебно-химически чистыми.

К 20 мл минерализата прибавляют 1 мл хлорида олова в концентрированной серной кислоте, жидкость помещают в капельную воронку прибора Марша.

Жидкость небольшими порциями затем спускают в реакционную колбу прибора, продолжая нагревать восстановительную трубку Марша.

Исследование минерализата в аппарате Марша проводят в течение одного часа, проделывая при этом ряд реакций:

а) отмечают, не окрашено ли пламя у конца восстановительной трубки в синеватый цвет, и не ощущается ли запах чеснока, что наблюдается при наличии мышьяковистого водорода.

В пламя у конца восстановительной трубки вносят холодную фарфоровую крышку; при наличии больших количеств мышьяка на фарфоре могут появиться буровато-серые пятна.

б) восстановительную трубку осторожно поворачивают на 180° , конец трубки погружают в 2—5% раствор нитрата серебра, налитый в пробирку и слабо подщелоченный 10% раствором аммиака: при наличии мышьяка наблюдают потемнение или почернение раствора;

в) испытание минерализата в аппарате продолжают в течение часа. По истечении этого времени наблюдают, не появился ли там налет серо-бурого цвета с металлическим блеском;

г) по истечении часа гасят горелку, налет в трубке Марша подвергают дальнейшему исследованию, для чего место налета в восстановительной трубке осторожно нагревают на маленьком пламени горелки. На холодных частях трубки при наличии мышьяка образуется белый налет;

д) налет рассматривают под микроскопом, а трубку с ним представляют при акте химико-токсикологического исследования преподавателю.

После проведения реакций заполнить таблицу.

Исследуемый катион	Реакция обнаружения	Эффект и химизм реакции

В соответствии с задачей, поставленной преподавателем необходимо оформить «Акт химико-токсикологического анализа».

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Каким превращениям подвергаются при нагревании в присутствии органических веществ серная, азотная и хлорная кислоты? Какова их роль в процессе минерализации?
2. Какие методы минерализации биологического материала существуют, сравнить их преимущества и недостатки?
3. Сравните два способа изолирования «металлических» ядов, исходя из времени, затрачиваемого на проведение минерализации, и их доступности.
4. Какими преимуществами по сравнению с методом обработки хлором в момент выделения или методом разрушения серной кислотой и нитратом аммония обладают рассматриваемые методы?
5. Как определить окончание минерализации при обработке биологического материала серной и азотной кислотами и серной, азотной и хлорной кислотами?
6. С какой целью минерализат испытывают с раствором дифениламина в концентрированной серной кислоте?
7. С какой целью проводят пробу с концентрированным раствором аммиака в минерализате, полученной после обработки биологического материала серной, азотной и хлорной кислотами?
8. Какое значение имеет удаление окислителей для дальнейшего хода судебно-химического исследования?
9. В чем заключается сущность процесса денитрации?
10. Что такое нитрозилсерная кислота (в судебно-химическом отношении)?
11. Какие химические вещества применяются в судебно-химической практике в целях денитрации минерализата?
12. Какие газообразные вещества выделяются из минерализата при действии на него формалина, натрия сульфита, мочевины?

Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом

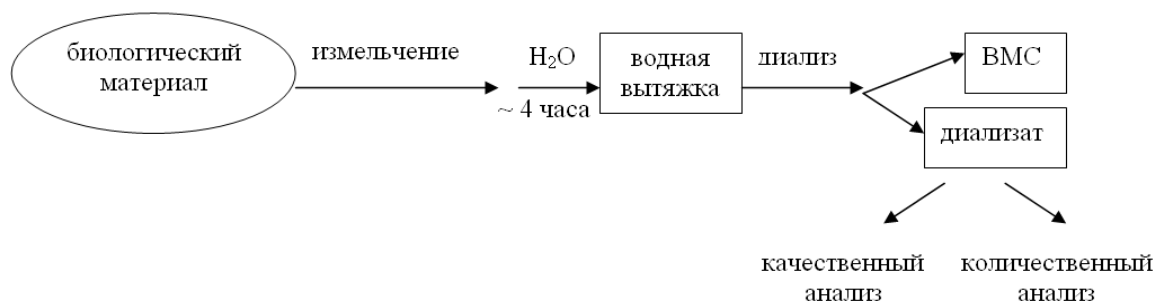
К группе веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом, относятся минеральные кислоты – серная, хлористоводородная, азотная; органические кислоты; щелочи, водный раствор аммиака и ряд солей, из которых токсикологическое значение имеют, главным образом, натрия нитрит (реже калия нитрит), натрия и аммония нитраты (реже калия нитрат), калия хлорат.

Исследование на эти вещества производится в случае, если существуют указания материалов дела на возможное отравление этими веществами или основания после проведения предварительных испытаний.

По истечению долгого времени после отравления щелочи могут переходить в карбонатные формы, а свободные минеральные кислоты в солевые формы. В этом случае их обнаружение не имеет токсикологического значения, поскольку образующиеся соли являются эндогенными соединениями (входят в состав живых организмов).

Объектами исследования на наличие этой группы веществ являются содержимое желудка, рвотные массы, остатки пищи, части одежды и пр. При исследовании на соли к перечисленным объектам следует отнести также печень.

Метод изолирования минеральных кислот, щелочей и их солей подразумевает настаивание измельченного биологического материала в очищенной воде в течение 1 – 2 часов, с последующим фильтрованием и очисткой. Очистку водных вытяжек проводят, используя метод диализа.



Диализ - разделение растворённых веществ, различающихся молекулярными массами. Используется для очистки водных вытяжек от сопутствующих высокомолекулярных веществ (белки, макромолекулы) с помощью полупроницаемой мембраны.

Процесс основан на неодинаковых скоростях диффузии этих веществ через проницаемую мембрану, разделяющую концентрированные и разбавленные растворы. Под действием градиента концентрации растворённые вещества с разными скоростями диффундируют через мембрану в сторону разбавленного раствора. Скорость переноса веществ в обратном направлении снижается вследствие диффузии растворителя (обычно вода). В качестве мембран для диализа используется пергаментная бумага, пленки из нитро – и ацетилцеллюлозы (коллодий, целлофан). Мембраны - это разделительные перегородки. Разделение с помощью мембран - результат конкурирующих взаимодействий компонентов смеси с поверхностью перегородки. В пограничном слое около поверхности перегородки накапливается вещество, имеющее наименьшую скорость проникания.

Кроме диализа для этих целей используют электродиализ. Электродиализ - метод разделения растворов под действием электродвижущей силы, которая создаётся по обе стороны полимерных перегородок. Электродиализаторы состоят из ряда камер, по которым перемещаются растворы электролитов. Они широко используются для обессоливания растворов.

Характеристика веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом.

I. Минеральные кислоты.

Серная кислота. При обычных условиях концентрированная серная кислота представляет собой тяжёлую маслянистую жидкость без цвета и запаха, с кислым «медным» вкусом. Смешивается с водой в любых соотношениях с выделением тепла. Серная кислота малолетуча, однако при температуре выше 50 °С способна к образованию паров серного ангидрида, обладающего большей токсичностью, чем сама кислота.

В промышленности выпускается в виде моногидрата - 98% раствор серной кислоты; олеума - 20% раствора серного ангидрида SO_3 в серной кислоте; неочищенной серной кислоты (купоросное масло) - 93-97% раствор серной кислоты.

Применяется серная кислота практически в любой области промышленности: в производстве минеральных удобрений; как электролит в свинцовых аккумуляторах; для получения различных минеральных кислот и солей; в производстве химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ; в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и др. отраслях промышленности; в пищевой промышленности (пищевая добавка E 513), в промышленном органическом синтезе (в реакциях: дегидратации, гидратации, сульфирования, алкилирования и др.), для восстановления смол в фильтрах на производстве дистиллированной воды.

Основными путями поступления серной кислоты в организм являются пероральные, ингаляционные и перкутанные. Смертельной дозой принято считать 5 – 10 г.

При ингаляционных отравлениях наблюдается затрудненное дыхание, которое сопровождается кашлем, охриплостью, возможно развитие ларингита, бронхита или трахеита. При вдыхании больших концентраций развивается отек

гортани, легких, возможно развитие асфиксии и шока. Скрытый период отравления серной кислотой может составлять до 90 суток.

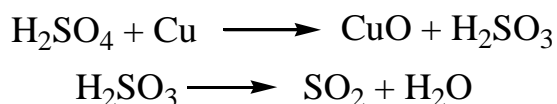
При попадании серной кислоты на кожные покровы, она быстро проникает вглубь тканей, образуя сначала белые, а с истечением времени, коричнево-черные струпья.

При патологоанатомической экспертизе пероральных отравлений наблюдаются следы химического ожога вокруг рта (бурые полосы и пятна), Слизистые оболочки рта, глотки, пищевода окрашены в серо-бурый цвет, слизистая желудка – серовато-красная.

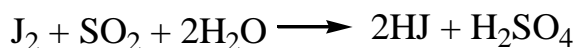
Качественный и количественный анализ на наличие серной кислоты.

При исследовании диализата на наличие серной кислоты ее перегоняют над медными опилками и собирают отгон в приемник, содержащий раствор йода в йодиде калия.

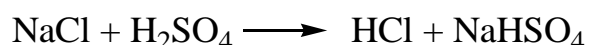
В колбе проходит окислительно-восстановительная реакция с образованием сернистой кислоты, а затем ее разложения до оксида серы (II).



Оксид серы с парами воды, попадая в приемник, взаимодействует с раствором йода с образованием серной кислоты.



При простой перегонке из-за постоянного присутствия хлоридов извлекаемых из биообъекта, они вступают в реакцию со свободной серной кислотой, с образованием хлористого водорода.



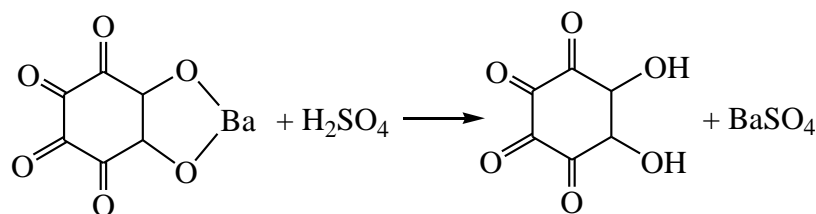
Образующуюся в результате перегонки серную кислоту обнаруживают по реакциям:

✓ *Реакция образования сульфата бария.* Появление белого осадка при добавлении хлорида бария свидетельствует о наличии сульфат-ионов, но не доказывает присутствия свободной серной кислоты.

✓ *Реакция получения сульфата свинца.* Выпадение белого осадка, нерастворимого в азотной кислоте, но растворимого в растворах щелочей и растворе ацетата аммония.



✓ *Реакция с родизонатом бария.* Реакция основана на том, что натрия родизонат с солями бария образует бария родизонат, имеющий красную окраску. От добавления серной кислоты или сульфат-ионов бария родизонат разлагается, образуется белый осадок бария сульфата, а красная окраска исчезает.



Реакция специфична для сульфат-иона. Исследование на наличие свободной серной кислоты.

Количественное определение серной кислоты проводят методом алкалиметрии. В качестве титранта используют 0,1 М раствор гидроксида натрия (индикатор метиловый оранжевый).

Хлористоводородная кислота. Бесцветная (техническая соляная кислота желтоватая из-за примесей Fe, Cl₂ и др.) едкая жидкость с резким запахом, содержащая 35 – 38% хлористого водорода. На воздухе легко испаряется, «дымит» из-за образования хлористого водорода с парами воды капелек тумана. Смешивается с водой в любых соотношениях.

В промышленности выпускают «аккумуляторную» хлористоводородную кислоту, содержащую около 37% хлористого водорода и концентрированную хлористоводородную кислоту, содержащую примерно 25% хлористого водорода.

Применяется в химическом синтезе, гидрометаллургии и гальванопластике (для обработки руд, травления металлов), для очистки поверхности металлов при пайке и лужении, для получения хлоридов цинка, марганца, железа и др. металлов. В смеси с ПАВ используется для очистки керамических и металлических изделий от загрязнений и дезинфекции. В пищевой промышленности зарегистрирована в качестве регулятора кислотности и пищевой добавки Е 507. Хлористоводородная кислота является естественной составной частью желудочного сока человека. Растворы соляной кислоты, 0,3 - 0,5%, обычно в смеси с ферментом пепсином, назначают внутрь больным с недостаточной кислотностью.

Основным путем поступления хлористоводородной кислоты является ингаляционный, реже перкутанный и пероральный. Смертельной дозой считается 10 – 15 г хлористоводородной кислоты.

При вдыхании хлористого водорода наблюдается раздражение верхних дыхательных путей и легких, проявляющееся охриплостью, кашлем, болью в груди. В тяжелых случаях летальный исход наступает от асфиксии в результате отека гортани или спазма голосовой щели через 3 – 4 часа.

При перкутанном и пероральном отравлениях симптомы аналогичны симптомам отравления серной кислотой, однако выражены в меньшей степени. На коже наблюдается серозное воспаление с пузырями, пораженные участки имеют серо-белесоватый цвет, ожоги незначительны. При попадании на слизистую оболочку глаза вызывает конъюнктивит, химический ожог, помутнение роговицы.

При патологоанатомическом вскрытии наблюдается сероватый или черный цвет слизистых оболочек полости рта, пищевода, желудка и верхнего отдела

кишечника. Содержимое желудка представляет собой бурую массу. Печень, почки и сердце подвержено жировой дистрофии. Сердечная мышца дряблая и имеет желтоватый цвет.

Качественный и количественный анализ на наличие хлористоводородной кислоты.

Водное извлечение из биологического материала или диализат, первоначально исследуют на наличие хлорид-ионов. Образование обильного белого осадка с нитратом серебра указывает на необходимость проведения дальнейшего исследования на свободную хлористоводородную кислоту.

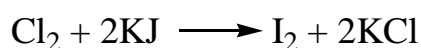
Вследствие возможности образования хлористоводородной кислоты из хлоридов при наличии свободной серной кислоты сначала проводят исследование на серную кислоту, а затем на хлористоводородную.

При исследовании диализата на наличие хлористоводородной кислоты, ее, как и соляную кислоту, получают путем перегонки диализата на песчаной бане. Первоначально из колбы в приемник отгоняется вода, а при достижении хлористого водорода 10% концентрации, он начинает перегоняться в приемник и растворяется в присутствующей воде. По возможности перегонку проводят до выпаривания всей жидкости из колбы.

Дистиллят исследуют на наличие хлористого водорода реакциями:

✓ *Реакция с нитратом серебра.* Появление белого осадка, растворимого в растворе аммиака и образующегося снова при добавлении азотной кислоты, свидетельствует о наличии хлорид-ионов.

✓ *Реакция выделения йода.* При добавлении к дистилляту калия хлората при небольшом нагревании, выделяется свободный хлор, который обнаруживают по посинению йодкрахмальной бумаги.



Количественное определение.

Количественное определение хлористого водорода важно, чтобы судить о том, имеется ли в данном случае (например, в рвотных массах) введенная кислота, а не хлористоводородная кислота желудочного сока (0,1—0,2%), которая обычно в содержимом желудка трупа уже нейтрализована.

Определенную часть водного извлечения подвергают перегонке, выпаривая содержимое колбы, как описано выше, досуха. В дистилляте определяют количество хлористого водорода титрованием по Фольгарду или весовым путем, взвешивая серебра хлорид.

Метод Фольгарда не применим к количественному определению хлористоводородной кислоты, если биологический материал подвержен гниению. Образующийся сероводород вступает в реакцию с нитратом серебра с образованием осадка сульфида серебра (Ag_2S) и искажает результаты анализа. Поэтому для количественного определения хлористоводородной кислоты в несвежем биологическом материале используют метод гравиметрии.

К раствору добавляется избыток нитрата серебра, образующиеся осадки хлорида и сульфида серебра отфильтровывают и обрабатывают 10% раствором аммиака для растворения хлорида серебра. Аммиачный раствор подкисляют азотной кислотой, и выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Азотная кислота. Бесцветная прозрачная жидкость. Смешивается с водой в любых соотношениях. В открытом виде азотная кислота выделяет тяжелее пары, образующие белый дым. Негорюча, но обладает способностью воспламенять все горючие вещества. Способна взрываться в присутствии растительных и минеральных масел, спирта.

В промышленности выпускается в виде 50 – 60% и 96 – 98% растворов.

Промышленное применение азотной кислоты: в производстве минеральных удобрений; в военной промышленности (в производстве взрывчатых веществ, как окислитель ракетного топлива, в синтезе различных веществ, в том числе отравляющих); для травления печатных форм; в производстве красителей и лекарств (нитроглицерин); в ювелирном деле (основной способ определения золота в золотом сплаве).

Как и у предыдущих кислот, основными путями поступления азотной кислоты являются ингаляционный, перкутанный и пероральный. Смертельной дозой считается 8 – 10 г азотной кислоты.

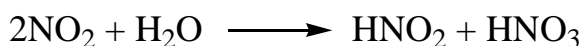
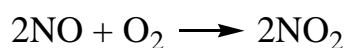
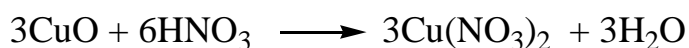
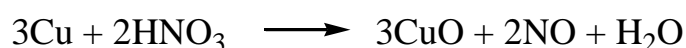
Раздражение верхних дыхательных путей и легочной ткани ведет к развитию токсического отека легких. Скрытый период составляет от 3 до 6 ч. При ингаляционных отравлениях наблюдаются синюшность слизистых оболочек век и губ, в трахее и бронхах скапливается большое количество мелкопузырчатой пены, легкие увеличены в объеме, на разрезе цвет легких синюшно-красный с большим скоплением пены. Внутренние органы полнокровны, наблюдается отек мягкой мозговой оболочки и головного мозга.

При попадании на кожу ткани приобретают желтый цвет за счет продуктов разложения и нитрования. При приеме внутрь отравление начинается с резких болей во рту, глотке, пищеводе, желудке. Рвота бурыми массами с обрывками слизистой оболочки. Летальный исход наступает вследствие шока или коллапса.

При патологоанатомическом вскрытии содержимое желудка имеет запах оксидов азота, в окружности и слизистой оболочки рта, слизистой пищеварительного тракта наблюдается желтоватая окраска. Сердечная мышца и печень серовато-красного цвета с бурым оттенком, дряблые.

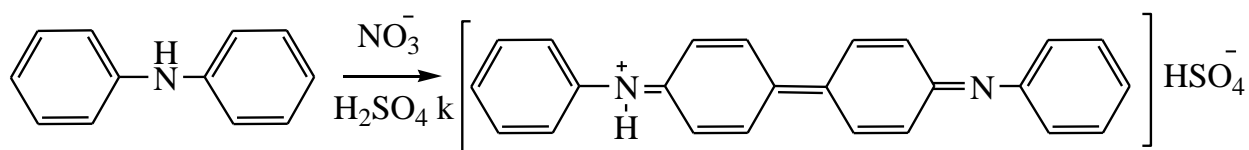
Качественный и количественный анализ на наличие азотной кислоты.

Для обнаружения азотной кислоты перегонку диализата проводят, как и в случае с серной кислотой, над медными опилками, а в приемник, для улавливания образующегося в колбе оксида азота (IV), помещают воду. При взаимодействии азотной кислоты с медными опилками образуется оксид азота (II), который окисляется до оксида азота (IV), реагирующего с водой, в результате чего образуется смесь азотной и азотистой кислот.

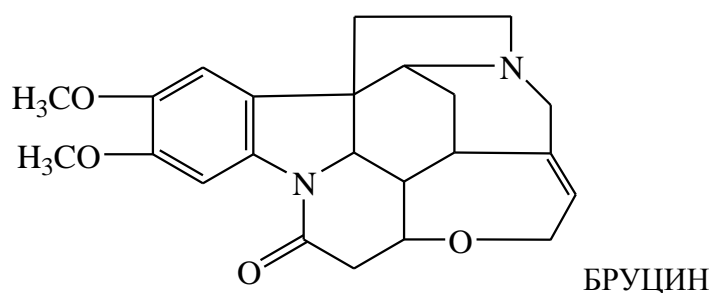


Обнаружение образующихся азотной и азотистой кислот проводят по реакциям:

✓ *Реакция с дифениламином.* Реакция основана на окислении дифениламина азотной кислотой, при этом вначале образуется бесцветный дифенилбензидин, который при дальнейшем окислении превращается в соединение синего цвета. Реакция является неспецифичной. Такое же окрашивание дают соли азотной и азотистой кислот, а также другие окислители.



✓ *Реакция с бруцином.* Появление красного окрашивания свидетельствует о наличии азотной кислоты.



✓ *Реакция с белком на азотную кислоту (ксантанпротеиновая проба).*

Свободная азотная кислота при достаточной концентрации способна фиксироваться белками и окрашивать их в желтый цвет, переходящий в оранжевый от добавления аммиака. Шерстяные и шелковые нити будут изменять свою окраску в результате данной реакции в отличие от хлопчатобумажных нитей, которые остаются белыми.

Подобную окраску (пожелтение нитей) может давать и пикриновая кислота, однако и окрашивание раствора диализата тоже будет желтым.

Реакция на азотистую кислоту. Зеленое окрашивание при добавлении раствора феназона в присутствии серной кислоты, свидетельствует о наличии азотистой кислоты в диализате.

Количественное определение азотной кислоты проводят методом нейтрализации. В качестве титранта используют 0,1М раствор натрия гидроксида, индикатор – фенолфталеин.

II. Едкие щелочи.

К едким щелочам относят натрия гидроксид (каустическая сода, NaOH), калия гидроксид (KOH) и кальция гидроксид Ca(OH)₂. Слабое основание – раствор аммиака (NH₄OH).

Гидроксид натрия (каустическая сода, каустик, едкий натр, едкая щёлочь). Белое твёрдое кристаллическое вещество. На воздухе расплывается, так как притягивает влагу. Хорошо растворяется в воде с большим выделением теплоты, образуя растворы мылкие на ощупь. Растворяется в спирте и глицерине.

Гидроксид натрия применяется в большинстве отраслей промышленности и для бытовых нужд: в целлюлозно-бумажной промышленности; для омыления жиров при производстве мыла, шампуней и других моющих средств; в

химических отраслях промышленности (для нейтрализации кислот и кислотных окислов, как реагент или катализатор в химических реакциях, в химическом анализе для титрования, для травления алюминия и в производстве чистых металлов, в нефтепереработке для производства масел); в качестве агента для растворения засоров канализационных труб; в гражданской обороне для дегазации и нейтрализации отравляющих веществ; для очистки выдыхаемого воздуха от углекислого газа; при приготовлении пищи (для мытья и очистки фруктов и овощей от кожицы, в производстве шоколада и какао, напитков, мороженого, окрашивания карамели, для размягчения маслин и придания им чёрной окраски, при производстве хлебобулочных изделий, в качестве пищевой добавки E-524.

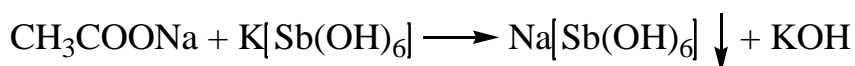
Пути поступления в организм: пероральный, ингаляционный (в виде пыли). Особенно выражено действие при непосредственном контакте с кожей или слизистыми. Развивается резко выраженное раздражающее и прижигающее действие, глубокие некрозы из-за образования рыхлых растворимых белковых альбуминатов. Смертельной дозой принято считать 10 – 20 г гидроксида натрия.

При попадании на кожу или слизистые типичен глубокий ожог с образованием мягких струпьев и последующим их рубцеванием. При ингаляционном поражении возникает острый воспалительный процесс дыхательных путей; возможна пневмония. При попадании гидроксида натрия внутрь (перорально) наблюдается острое воспаление, мелкие язвы, ожоги слизистых оболочек губ, рта, пищевода и желудка. Отравление сопровождается сильной жаждой, слюнотечением, кровавой рвотой, при тяжелых случаях развивается внутреннее кровотечение. Попадание на слизистую глаза чревато сильными ожогами, вплоть до появления слепоты.

Качественный и количественный анализ на наличие гидроксида натрия.

Обнаружение гидроксида натрия проводят по катиону Na^+ .

✓ *Реакция с гидроксистибиатом калия.* В уксуснокислой среде при добавлении к диализату раствора гидроксистибиата калия появляется белый кристаллический осадок.



Переоткрытие гидроксида натрия возможно из-за образования в кислой среде метосурьмяной кислоты HSbO_3 , которая будет выпадать в осадок.

✓ *Реакция с цинк-уранилацетатом.* При наличии ионов натрия в нейтральных и уксуснокислых средах цинк-уранилацетат образует кристаллический осадок зеленовато-желтого цвета. Кристаллы имеют вид октаэдров или тетраэдров.



Количественное определение гидроксида натрия проводят методом ацидиметрии, используя в качестве титранта 0,1М раствор хлористоводородной кислоты, индикатор – фенолфталеин.

Гидроксид калия (едкое кали, каустический поташ). Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, но гигроскопичность меньше, чем у гидроксида натрия. Водные растворы имеют сильнощелочную реакцию.

Применение в промышленности: в пищевой промышленности (пищевая добавка E525), для получения метана, поглощения кислотных газов и обнаружения некоторых катионов в растворах, в производстве жидких мыл, для очистки изделий из нержавеющей стали от жира и других масляных веществ, а также остатков механической обработки, электролит в щелочных (алкалиновых) батарейках.

Пути поступления в организм и симптомы отравлений сходны с гидроксидом натрия. Многие реакции на организм выражены сильнее, чем у гидроксида натрия. Смертельной дозой считается 10 – 20 г гидроксида калия.

Качественный и количественный анализ на наличие гидроксида калия.

Выраженная щелочная реакция среды диализатов, отсутствие карбонатов и присутствие ионов калия указывают на наличие калия гидроксида в материале.

Для обнаружения ионов калия в диализатах применяют реакции:

✓ *Реакция с гидротартратом натрия* ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Выпадение белого осадка свидетельствует о присутствии K^+ .

✓ *Реакция с кобальтнитритом натрия* ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$). При наличии ионов калия выпадает желтый кристаллический осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Эти реактивы дают осадки с ионами калия в нейтральных или слабокислых растворах, поэтому, диализаты, имеющие щелочную реакцию, до начала исследования нейтрализуют или доводят до слабокислой реакции ($\text{pH}=3-4$) раствором уксусной кислоты.

Количественное определение гидроксида калия проводят методом ацидиметрии, используя в качестве титранта 0,1М раствор хлористоводородной кислоты, индикатор – фенолфталеин.

Аммиак – едкий бесцветный газ с резким запахом. Обладает высокой летучестью. Очень летуч. При растворении аммиака в воде образуется гидроксид аммония. **Аммиак водный** (*аммония гидроксид, аммиачная вода, едкий аммоний, едкий аммиак*). Летучая жидкость с резким специфическим запахом. Токсичность в воздухе резко возрастает при повышении температуры и влажности.

Промышленно выпускается 25%-й раствор аммиака. Насыщенный раствор содержит 33% аммиака, а нашатырный спирт – 10%. Промышленное применение: в пищевой промышленности (пищевая добавка Е 527); в качестве удобрения.

Основной путь поступления аммиака – ингаляционный. Смертельной дозой считается 10 – 15 мл 33% раствора или 25 – 50 мл 10% раствора.

При больших концентрациях в воздухе наблюдается обильное слезотечение, боль в глазах, ожог конъюнктивы и роговицы, потеря зрения. Со стороны дыхательных путей – приступы кашля, резкий отек языка, ожог слизистых оболочек верхних дыхательных путей с некрозом, отек гортани, бронхит, бронхоспазм. При очень высоких концентрациях наступает паралич ЦНС и быстрая смерть при явлениях асфиксии. Смерть наступает в течение 10 – 15 минут.

При патологоанатомическом вскрытии наблюдаются ярко-красные оболочки рта, глотки, пищевода, желудка, отек легких, изменения в почках (нефроз и некроз извитых канальцев), кровоизлияние в головной мозг, запах аммиака от внутренних органов.

Качественный и количественный анализ на наличие гидроксида аммония.

Анализ на аммиак проводится, если предварительные испытания указали на возможное его присутствие.

Предварительные испытания на аммиак проводят с тремя индикаторными бумажками: красной лакмусовой, смоченной раствором сульфата меди и смоченной раствором свинца ацетата. Посинение красной лакмусовой бумажки и бумажки смоченной раствором меди сульфата указывает на наличие аммиака.

Почернение «свинцовой» бумажки указывает на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения. В этом случае исследование на наличие аммиака является нецелесообразным. Образование аммиака может происходить также при наличии щелочей (NaOH, KOH), выделяющих аммиак из его солей и белковых веществ.

Реакция с реактивом Несслера. Желто-бурое или оранжево-коричневое окрашивание выпавшего осадка дийододимеркураммония свидетельствует о наличии аммиака в диализате. Реакция не является специфичной, поскольку

многие ионы могут давать осадки такого цвета в щелочной среде в присутствии иодид-ионов.

Количественное определение гидроксида аммония проводят методом ацидиметрии, используя в качестве титранта 0,1М раствор хлористоводородной кислоты, индикатор – метиловый оранжевый.

III. Соли минеральных кислот.

Наибольшее токсикологическое значение из солей минеральных кислот приобрели соли азотной и азотистой кислоты, а также соли хлорной кислоты (хлораты). Некоторое токсикологическое значение имеют соли щавелевой и борной (бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) кислот. Водное извлечение подвергают исследованию на наличие солей обычно при соответствующих указаниях в материалах дела.

Нитрат и нитрит натрия. Соли представляют собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы, соленого вкуса, похожего на хлорид натрия. Хорошо растворяются в воде.

Нитрат натрия применяется как удобрение; в пищевой, стекольной, металлообрабатывающей промышленности; для получения взрывчатых веществ, ракетного топлива и пиротехнических смесей для придания огню жёлтого цвета. Нитрит натрия используется при производстве красителей, в строительстве, в качестве антифриза, металлообрабатывающей промышленности. Как консерванты в пищевой промышленности в изделиях из мяса и рыбы (пищевая добавка E250) в настоящее время не используются.

Нитраты и нитриты относятся к токсичным соединениям. Обладают быстрой всасываемостью из ЖКТ.

В основном встречаются пероральные отравления нитратами и нитритами. При отравлении нитратами наблюдается кашель, рвота, отек легких, возникает сердечно-сосудистая недостаточность. Смертельная доза нитратов в пределах 8 – 15 г. Нитраты в организме могут восстанавливаться до нитритов. При отравлении нитритами возникает головная боль, рвота, угнетение дыхания, они

действуют на сосудистые стенки и угнетают сосудодвигательный центр. В крови при отравлении нитритами образуется метгемоглобин, происходит повреждение мембран эритроцитов. Нитриты могут образовываться в ЖКТ из нитрозаминов и аминов. Смертельная доза нитритов 0,18 – 2,5 г.

При отравлении нитратами и нитритами характерны сине-черная окраска губ, носа, ушных раковин, ногтей, кровь приобретает шоколадный цвет.

В качестве объектов анализа на данную группу используют содержимое желудка, рвотные массы, остатки пищи, части одежды, при подозрении на отравление дополнительно направляется печень.

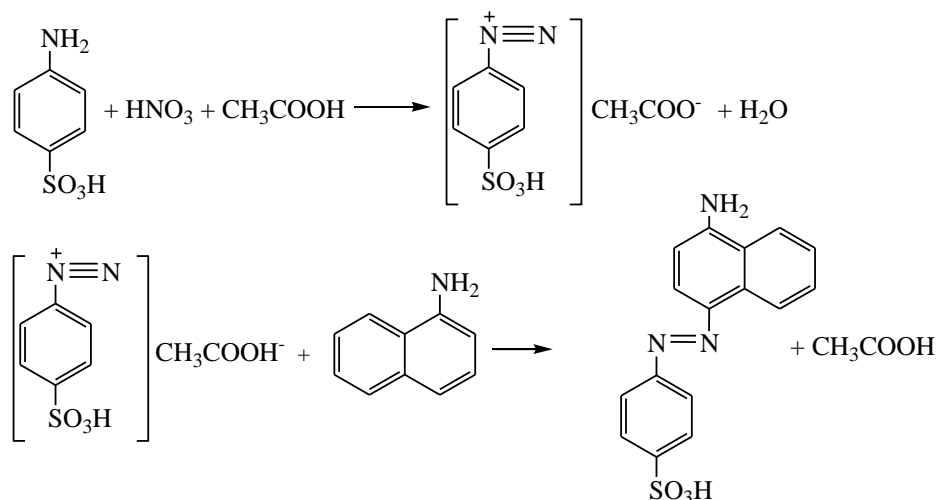
Качественный и количественный анализ на наличие нитритов и нитратов.

Нитриты.

✓ *Реакция с сульфаниловой кислотой и β -нафтолом.* Изменение окраски до оранжево-красной в предварительно нейтрализованном диализате, является явительством наличия нитритов в объекте анализа.

✓ *Реакция с феназоном.* При добавлении 1% раствора феназона в сернокислой среде должно появляться зеленое окрашивание.

✓ *Реакция с реактивом Грисса.* Реактив Грисса представляет собой смесь сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина. Диализат нейтрализованный уксусной кислотой при добавлении реактива Грисса должен давать интенсивную красную окраску.



Указанные реакции способны обнаружить эндогенные нитриты. Если при реакции с сульфаниловой кислотой и реактивом Грисса окраска слабоинтенсивная, то это возможно не за счет нитритов, вызвавших отравление, а за счет их наличия в окружающей среде.

Для этого применяют дополнительную перегонку подкисленного уксусной кислотой диализата в токе оксида углерода (IV) и проводят качественные реакции (реакция с йодкрахмальной бумажкой и реакция с дифениламиноом).

При проведении отгонки часть диализата, подкисляют уксусной кислотой, которая из нитритов вытесняет азотистую кислоту, и не вытесняет азотную из нитратов. Через колбу с перегоняемым подкисленным диализатом из аппарата Киппа пропускают оксид углерода (IV), который переносит азотистую кислоту в приемник с 1% раствором натрия гидроксида. После отгонки содержимое приемника нейтрализуют 10% раствором уксусной кислоты.

Этот путь исследования является единственно возможным при анализе внутренних органов трупа, поскольку более чувствительные реакции могут обнаружить следовые количества естественно содержащихся нитритов.

Следует учесть и тот факт, что в воздухе лаборатории всегда содержатся следы окислов азота, поэтому при проведении анализа необходимо соблюдать осторожность и обязательно проводить контрольный опыт.

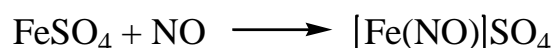
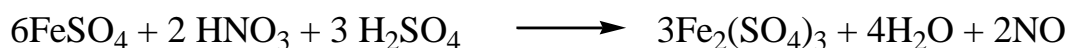
Нитраты.

Обнаружение в диализате нитратов требует удаления из него нитритов. Удаление проводят используя азид натрия (NaN_3) или сульфаминовую кислоту ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).

Реакциями на обнаружение нитратов являются:

✓ *Реакция с дифениламино*. Реакция аналогична реакции на нитриты.

✓ *Реакция с сульфатом железа (II)*. На границе раздела водного диализата и концентрированной серной кислоты при добавлении сульфата железа (II) должно появляться бурое кольцо. Сульфат железа способен восстанавливать в сернокислой среде нитраты до оксида азота (II), который, в свою очередь, образует комплекс бурого цвета с избытком сульфата железа (II).



Количественное определение.

Количественное определение нитритов проводится спектрофотометрически в видимой области спектра с использованием калибровочного графика. Калибровочный график готовят по серии стандартных растворов, приготовленных из нитрита серебра.

Степень окраски исследуемого диализата с реактивом Грисса позволяет приблизительно судить о количестве нитрита и в зависимости от этого подготовить к количественному определению стандартные растворы соответствующей концентрации.

Лабораторно-практическое занятие «Анализ веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом»

Задание 1. Провести выделение токсических веществ из биологического объекта.

Исследуемый объект (10 граммов) измельчают, смешивают в химическом стакане с небольшим количеством дистиллированной воды до образования густой кашицы, смесь через 1-2 часа фильтруют или центрифугируют, фильтрат (центрифугат) помещают в стеклянный цилиндр с натянутой целлофановой мембраной вместо дна, цилиндр помещают во внешний сосуд с налитой в него водой и подвергают диализу.

Диализ производится 2–3 раза по 4–6 часов. Слитые вместе диализаты выпаривают на водяной бане до объема 5 – 10 мл и исследуют на наличие кислот, щелочей и солей.



Исследование диализата на наличие кислот

1. 1 каплю диализата наносят на индикаторную бумагу красный Конго и наблюдают изменение цвета бумаги. Параллельно на индикаторную бумагу красный Конго наносят 2 капли хлористоводородной кислоты и наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги до красного окрашивания. Окраска индикаторной бумаги с диализатом должна быть идентична окраске параллельного опыта.

2. К 2 каплям диализата добавляют 2 капли спиртового раствора диметиламиноазобензола и наблюдают изменение цвета диализата. Параллельно к 2 каплям хлористоводородной кислоты добавляют 2 капли спиртового раствора диметиламиноазобензола, наблюдается яркое малиновое окрашивание. Окраска диализата должна быть идентична окраске параллельного опыта.

Исследование диализата на наличие щелочей

1. К 2 каплям диализата добавляют 2 капли раствора тропеолина 00 и наблюдают изменение цвета диализата. Параллельно к раствору натрия гидроксида добавляют 2 капли раствора тропеолина 00, появляется яркочерное окрашивание. Окраска диализата должна быть идентична окраске параллельного опыта.

2. К 2 каплям диализата добавляют 2 капли раствора индигокармина и наблюдают изменение цвета диализата. Параллельно к раствору натрия гидроксида добавляют 2 капли раствора индигокармина, появляется яркое зеленое окрашивание. Окраска диализата должна быть идентична окраске параллельного опыта.

3. К 2 каплям диализата добавляют 2 капли спиртового раствора фенолфталеина и наблюдают изменение цвета диализата. Параллельно к раствору натрия гидроксида добавляют 2 капли спиртового раствора фенолфталеина, появляется яркое малиновое окрашивание. Окраска диализата должна быть идентична окраске параллельного опыта.

Анализ диализата на наличие минеральных кислот.

В случае положительных испытаний диализата на наличие кислот (реакция среды кислая) возникает необходимость идентификации кислоты. Как правило, определение характера кислоты заключается в обнаружении *свободной*

кислоты (в исходном состоянии), что может быть осуществлено лишь после процесса перегонки диализата.

Температуры кипения кислот достаточно высоки, поэтому применяется способ перегонки более летучих соединений, в которые восстанавливают кислоты (например, серную кислоту переводят в сернистую, летучую в виде ангидрида SO_2 , азотную кислоту – в окислы азота).

При простой перегонке из диализата свободной серной кислоты, из объекта исследования перегоняется хлористый водород, образующийся из-за постоянного присутствия хлоридов в объекте исследования, поэтому, для предотвращения переоткрытия хлористоводородной кислоты, исследование на наличие кислот необходимо начинать с серной кислоты.

Азотная кислота из диализата перегоняется не сразу, вначале отгоняется вода, затем – азотная кислота. По этой причине диализаты, содержащие азотную кислоту, отгоняют почти досуха. Добавление медных опилок к диализатам способствует перегонке кислоты.

Предварительные исследования диализата.

1. *Испытания на сульфаты.* К 1 мл диализата добавляют 0,1 мл 10% раствора хлористоводородной кислоты и 1 мл 5% раствора хлорида бария.

2. *Испытания на хлориды.* К 1 мл диализата добавляют 0,1 мл 10% раствора азотной кислоты и 0,1 мл 1% раствора серебра нитрата.

3. *Испытание на нитраты и нитриты.* К 1 – 2 каплям диализата добавляют 1 каплю раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте.

Основное исследование диализата на серную кислоту.

Отгонка серной кислоты. К части диализата добавить медные опилки и отогнать сернистую кислоту в приемник с раствором йода в йодиде калия. После добавления к отгону разбавленной хлористоводородной кислоты и

удаления йода нагреванием (до обесцвечивания раствора) проводят качественное обнаружение серной кислоты в приемнике.

Качественное обнаружение серной кислоты (сульфат-иона).

1. *Реакция с бария хлоридом.* К 5 каплям дистиллята добавить 2 капли 5% раствора бария хлорида.

2. *Реакция со свинца ацетатом.* К 5 каплям диализата добавить 2 капли 3% раствора свинца ацетата.

3. *Реакция с натрия родизонатом.* На фильтровальную бумагу наносят по 1 капле 1% раствора бария хлорида и свежеприготовленного 0,2% раствора натрия родизоната, наблюдается красное окрашивание, после нанесения на пятно 2 капель дистиллята, содержащего сульфат-ион, окраска пятна исчезает.

Количественное определение. 10 мл водного извлечения титруют 0,1 М раствором натрия гидроксида в присутствии метилового оранжевого. Содержание серной кислоты указывают в г/100 г биообъекта.

Основное исследование диализата на хлористоводородную кислоту.

Качественное обнаружение хлорид-иона.

1. *Реакция с нитратом серебра.* В пробирку помещают 1 – 2 мл диализата, прибавляют 1 – 2 капли 5% раствора нитрата серебра и 1 мл 10% азотной кислоты.

2. *Реакция выделения йода.* В пробирку помещают 1 мл диализата, прибавляют несколько кристаллов калия хлората и нагревают. В верхней части пробирки закрепляют йодкрахмальную бумажку, которая при наличии хлористоводородной кислоты в диализате, приобретает синее окрашивание.

Количественное определение. К 10 мл водного извлечения добавляют 10 мл 0,1 М раствора нитрата серебра и титруют 0,1 М раствором роданида аммония (индикатор железоммонийные квасцы). Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание хлористоводородной кислоты указывают в г/100 г биообъекта.

Основное исследование диализата на азотную кислоту.

Качественное обнаружение азотной кислоты.

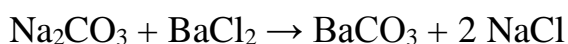
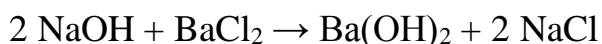
1. *Окрашивание шерсти.* Часть исследуемой жидкости выпаривают с шерстяными нитками, при этом шерсть (содержащая белки) окрашивается в желтый цвет, переходящий при добавлении раствора аммиака в оранжевый (свободная азотная кислота).

2. *Реакция с дифениламином.* Каплю исследуемой жидкости смешивают с 2–3 каплями раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте (в выпарительной чашке белого цвета) – появляется синее окрашивание.

Количественное определение. 10 мл водного извлечения титруют 0,1 М раствором натрия гидроксида в присутствии фенолфталеина. Содержание серной кислоты указывают в г/100 г биообъекта.

Анализ диализата на наличие едких щелочей и аммиака.

При щелочной реакции на лакмус для обнаружения щелочей к диализату прибавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина, а затем избыток хлорида бария. В присутствии едких щелочей (NaOH, KOH и Ca(OH)₂), а также в присутствии раствора аммиака NH₄OH розовая окраска сохраняется. В случае исчезновения розовой окраски делается вывод о присутствии карбонатной щелочи.



Поскольку стекло, из которого производится лабораторная посуда, имеет свойство выщелачивания, то при проведении исследования необходимо предварительно убедиться, что лабораторная посуда щелочно-устойчива.

Анализ диализата на наличие аммиака.

Качественное обнаружение аммиака.

1. *Посинение красной лакмусовой бумажки.* Извлечение помещают в колбу с пробкой, к нижней поверхности которой прикреплены три индикаторные бумажки: 1 – красная лакмусовая; 2 – смоченная раствором меди сульфата; 3 – смоченная раствором свинца ацетата. Посинение 1 и 2 бумажек указывает на наличие аммиака. Для приготовления бумажки 2 берут разведенный раствор, имеющий лишь голубую окраску, которая от аммиака делается интенсивно синей.

Почернение «свинцовой» бумажки указывает на наличие сероводорода и, следовательно, на процесс гниения; последнее делает уже нецелесообразным исследование на наличие аммиака. Образование аммиака может происходить также при наличии щелочей (NaOH, KOH), выделяющих аммиак из его солей и белковых веществ.

2. *Реакция с реактивом Несслера.* В пробирку с 1 - 2 каплями диализата вносят по 3 - 5 капель воды и 3 – 4 капли реактива Несслера. В присутствии аммиака выпадает желто-бурый или оранжево-коричневый осадок.

Количественное определение. 10 мл диализата титруют 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Содержание аммиака указывают в г/100 г биообъекта.

Анализ диализата на наличие калия гидроксида.

Качественное обнаружение калия гидроксида.

1. *Реакция с натрия гидротартратом.* В пробирку вносят 3 - 5 капель исследуемого диализата, 3 - 4 капли 1 М раствора натрия гидротартрата, такой же объем смеси равных количеств 2 М раствора винной кислоты и 2 М раствора натрия ацетата. Стенки пробирки осторожно протирают стеклянной палочкой. В присутствии ионов калия выпадает белый кристаллический осадок.

2. *Реакция с натрия кобальтинитритом.* К 3 - 5 каплям исследуемого диализата добавляют 2 - 3 капли раствора натрия кобальтинитрита. Выпадение желтого осадка указывает на наличие ионов калия в диализате.

Количественное определение. 10 мл диализата титруют 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина. Содержание калия гидроксида указывают в г/100 г биообъекта.

Анализ диализата на наличие натрия гидроксида.

Качественное обнаружение натрия гидроксида.

1. *Реакция с калия гидроксотибиатом (антимонатом).* К 3 - 5 каплям диализата, нейтрализованного уксусной кислотой, добавляют 2 - 3 капли раствора калия гидроксотибиата, протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. Появление кристаллического осадка указывает на наличие ионов натрия в диализате.

2. *Реакция с цинк-уранилацетатом.* На предметное стекло наносят каплю диализата и выпаривают досуха. Затем добавляют 1 – 2 капли раствора цинк-уранилацетата, появление зеленовато-желтого осадка указывает на наличие ионов натрия в диализате.

Количественное определение. 10 мл диализата титруют 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты в присутствии фенолфталеина. Содержание натрия гидроксида указывают в г/100 г биообъекта.

Анализ диализата на наличие солей кислот.

Анализ диализата на наличие солей азотистой кислоты (нитриты)

Качественное обнаружение нитритов.

1. *Реакция с сульфаниловой кислотой и β -нафтолом.* К 3 каплям предварительно нейтрализованного диализата добавляют 3 капли 0,5% раствора сульфаниловой кислоты в 2 % растворе хлористоводородной кислоты.

Через 3 - 5 минут к смеси прибавляют 1- 2 капли свежеприготовленного щелочного раствора β -нафтола. Появляется оранжево-красное окрашивание или осадок (интенсивность окраски зависит от содержания нитритов в пробе).

2. *Реакция с реактивом Грисса.* В пробирку с 5 каплями нейтрализованного диализата вносят 3 капли реактива Грисса. Появляется темно-красное, красное или розовое окрашивание с образованием осадка.

3. *Реакция с фенозоном.* К 1 мл диализата добавляют 1 мл 10% раствора серной кислоты и несколько капель 1% раствора фенозона.

В случае слабоинтенсивной окраски реакций с реактивом Грисса и сульфаниловой кислотой и β -нафтолом, проводится отгонка нитритов из диализатов в токе оксида углерода (IV) и проведение исследования содержимого приемника на наличие нитритов.

Часть диализата вносят в колбу, подкисляют уксусной кислотой, которая из нитритов вытесняет азотистую кислоту, и не вытесняет азотную из нитратов, из аппарата Киппа пропускают оксид углерода (IV), который переносит азотистую кислоту в приемник с 1% раствором натрия гидроксида. После отгонки содержимое приемника нейтрализуют 10% раствором уксусной кислоты. В нейтрализованном дистилляте определяют наличие нитритов с помощью описанных выше реакций, а также с помощью окрашивания йодкрахмальной бумажки.

Реакция с йодкрахмальной бумажкой. На йодкрахмальную бумажку наносят каплю 1 М раствора хлористоводородной кислоты и 3 капли нейтрализованного диализата. При наличии нитритов йодкрахмальная бумажка синееет.

Количественное определение нитритов.

К 25 мл диализата добавляют 0,5 мл раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Через 5 – 10 мин, приливают 0,5 мл раствора α – нафтамина, 1,0 мл раствора ацетата натрия. Содержимое колбы

перемешивают и через 15 мин определяют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

По калибровочного графику определяют содержание нитритов в диализате.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 25 мл вносят соответственно 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 мл рабочего стандартного раствора нитрита натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивают и переливают в конические плоскодонные колбы на 50 мл. Затем в каждый раствор добавляют 0,5 мл раствора сульфаниловой кислоты и тщательно перемешивают. Значение рН полученной смеси должно быть около 1,4. Дают раствору постоять 3 – 10 мин, затем приливают 0,5 мл раствора α – нафтиламина, 1,0 мл раствора ацетата натрия и хорошо перемешивают. Полученный окрашенный раствор должен иметь рН в границах 2,0 до 2,5. Через 10 – 30 мин определяют его оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Полученные данные заносят в таблицу.

Таблица 1. Данные для построения калибровочного графика .

V (раб.ст.р-ра), мл	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0
C (NO ₂ ⁻), мкг/мл	0,04	0,08	0,12	0,20	0,28
A, отн. Ед.					

Строят калибровочный график зависимости оптической плотности (A) от концентрации нитрит-ионов (C (NO₂⁻))

Приготовление стандартного раствора нитрита натрия. Для приготовления основного стандартного раствора нитрита натрия 0,4927 г дважды перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы при 110 °С нитрита натрия помещают в мерной колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Для консервации

добавляют 2 мл хлороформа с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 1000 мл. Раствор устойчив в течении шесть месяцев при хранении в холодильнике при 4 – 5 °С. Концентрация нитритного азота составляет 100 мкг/мл.

Рабочий стандартный раствор нитрита натрия готовят разбавлением в 100 раз основного раствора в день проведения анализа. Для этого 1 мл основного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор используют свежеприготовленным. Концентрация нитритного азота в рабочем растворе составляет 1 мкг/мл.

Лабораторно-практическое занятие «Определение содержания нитратов в биологическом объекте»

Метод определения нитритов и нитратов (после восстановления в нитриты) основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски водного извлечения их из исследуемых проб азосоединения розово-малинового цвета, образующегося при реакции нитритов с α -нафтиламином и сульфаниловой кислотой (реактив Грисса) в кислой среде после водного извлечения их из исследуемых проб. Реакция специфична для нитритов.

Предел определения нитритов составляет 0,05 мг/кг (мг/л), степень определения нитритов $90 \pm 10\%$.

Предел определения нитратов составляет 0,5 мг/кг (мг/л), степень определения нитратов $83 \pm 17\%$.

Задание 1. Провести выделение токсических веществ из биологического объекта.

Измельченный растительный материал (картофель, лук, капуста, зелень и др.) в количестве 2-10 г помещают в диализационный цилиндр (стеклянную трубку с мембраной). Отмеривают 100 мл дистиллированной воды в стакан и помещают туда диализационный цилиндр с биоматериалом, предварительно смочив его несколькими миллилитрами дистиллированной воды из первоначального объема воды в стакане. Воды приливают столько, чтобы она хорошо смочила пробу. Проводят диализ в течение 1,5 - 2 часов.

Не вынимая диализационного цилиндра из стакана, пипеткой отбирают 10 мл диализата для анализа на нитриты и 5 мл для анализа на нитраты.

Количественное определение нитритов.

К 10 мл диализата, помещенного в пробирку добавляют 1 мл реактива Грисса, встряхивают содержимое пробирки. Через 15 мин. определяют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 540$ нм в кюветах с

толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Количественное определение нитратов.

К 5 мл диализата, помещенным в пробирку с притертой пробкой, в которую предварительно помещают 0,3 г сухого восстановителя, приливают 5 мл 12% уксусной кислоты, закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают ее в течение точно 2 мин.

В параллельную пробирку помещают 0,3 г сухого восстановителя и приливают 10 мл 12% уксусной кислоты, закрывают ее пробкой и встряхивают в течение 2 мин. ("холостой" раствор).

Через 10 мин. переливают содержимое пробирок в центрифужные пробирки и центрифугируют при 5 - 6 тыс. об./мин. в течение 5 мин. После этого определяют оптическую плотность исследуемого раствора при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют "холостой" раствор - раствор уксусной кислоты, обработанный сухим восстановителем.

По калибровочным графикам находят содержание нитратов (нитрат - иона) и нитритов (нитрит - иона) и рассчитывают их концентрацию в исходном биологическом материале по формуле:

$$C_{(мг/кг)} = \frac{C_{калиб} \cdot V_{диал}}{m \cdot V_{аликв}},$$

Где: $C_{калиб}$ – концентрация нитрит-иона (нитрат-иона), найденная по калибровочному графику, мкг;

$V_{диал}$ – объем диализата, мл;

$V_{аликв}$ – объем аликвоты, взятой для анализа, мл;

m – масса навески биоматериала, г.

В том случае, если в пробах устанавливается наличие большого содержания нитритов - свыше 20 мкг (интенсивная окраска в пробирке), их следует удалять, так как они несколько завышают результаты определения нитратов. Для удаления нитритов к диализату в стакане, соответственно 50 или 100 мл, прибавляют 2 - 4 мл 1-процентного раствора сульфаминовой кислоты, перемешивают раствор стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин. После этого

отбирают 5 мл диализата для анализа на нитраты и проводят анализ, как описано выше. При расчетах учитывают увеличение общего объема пробы.

Построение калибровочных кривых

1. Построение калибровочной кривой для определения нитритов.

В 11 химических пробирок помещают рабочий раствор нитрита натрия в количествах, указанных в таблице. Объем в пробирках доводят дистиллированной водой до 10 мл. Приливают по 1 мл реактива Грисса и энергично встряхивают.

Таблица: Данные для приготовления стандартных растворов для определения нитритов.

№ пробирки	Количество рабочего раствора NaNO ₂ , мл	Содержание NO ₂	
		мг	мкг
1	0,1	0,0005	0,5
2	0,2	0,0010	1,0
3	0,4	0,0020	2,0
4	0,6	0,0030	3,0
5	0,8	0,0040	4,0
6	1,0	0,0050	5,0
7	1,2	0,0060	6,0
8	1,4	0,0070	7,0
9	1,6	0,0080	8,0
10	1,8	0,0090	9,0
11	2,0	0,0100	10,0

Для построения калибровочной кривой через 15 мин. определяют оптическую плотность полученных растворов при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

2. Построение калибровочной кривой для определения нитратов.

В 7 пробирок с притертыми пробками или в 7 центрифужных пробирок с притертыми пробками последовательно прибавляют по 0,3 г реактива для восстановления нитратов, затем приливают рабочий раствор и 12% уксусную кислоту в количествах, указанных в таблице (общий объем составляет 10 мл).

Таблица: Данные для приготовления стандартных растворов для определения нитратов.

№ пробирки	Количество рабочего раствора NaNO ₂ , мл	Содержание NO ₂		Кол-во 1% уксусной кислоты, мл
		мг	мкг	
1	0,0	0,0	-	10,0
2	1,0	0,010	10	9,0
3	2,0	0,020	20	8,0
4	4,0	0,040	40	6,0
5	6,0	0,060	60	4,0
6	8,0	0,080	80	2,0
7	10,0	0,100	100	0,0

Затем пробирки или центрифужные пробирки закрывают пробками и энергично встряхивают в течение ровно 2 мин. Через 10 мин. пробы центрифугируют в центрифужных пробирках при 5 - 6 тыс. об./мин. в течение 5 мин. После этого определяют оптическую плотность исследуемого раствора при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют "холостой" раствор - раствор уксусной кислоты, обработанный сухим восстановителем

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.

1. Каковы особенности исследования на наличие минеральных кислот в биоматериале и биожидкости?
2. Какие предварительные испытания на вещества, изолируемые настаиванием с водой, вы знаете?
3. Какие объекты следует направлять на исследования при остром отравлении минеральными кислотами?
4. Какие объекты следует направлять на исследования при остром отравлении едкими щелочами?
5. Какие существуют методы изолирования и очистки извлечений при отравлениях минеральными кислотами, едкими щелочами?

6. Как проводится химико-токсикологический анализ на наличие серной кислоты?

7. Как проводится химико-токсикологический анализ на присутствие азотной кислоты?

8. Каковы особенности проведения исследования на наличие хлористоводородной кислоты?

9. Токсикологическое значение минеральных кислот, симптомы отравления, первая помощь при отравлении ими.

10. В чем заключается особенность обнаружения аммиака в биологическом материале? Интерпретация результатов исследования на наличие аммиака.

11. Как проводится химико-токсикологический анализ на наличие натрия гидроксида?

12. Химико-токсикологический анализ на присутствие солей азотной и азотистой кислот (нитритов и нитратов).

13. Как отличить едкую щелочь от растворов карбонатов (гидрокарбонатов)?

14. Как отличить минеральные кислоты от органических?

Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией

Группа веществ, изолируемых из биологического материала экстракцией и сорбцией («нелетучие» яды), включает в себя соединения кислотного, нейтрального и основного характера, различные по своему химическому строению. Наибольшее токсикологическое значение в настоящее время имеют наркотики, лекарственные средства и пестициды.

Из веществ **кислотного** характера в группу «нелетучих» ядов входят:

1. *Органические кислоты*: бензойная, салициловая, ацетилсалициловая, пикриновая.

2. *Барбитураты*: барбитал, фенобарбитал, барбамил, этаминал–Na, бутобарбитал, гексенал, бензонал, бензобамил, циклобарбитал и др.

Вещества **нейтрального** характера:

1. *Небарбитуровые снотворные*: ноксирон, тетридин.

2. *Сердечные гликозиды*.

3. *Многоатомные фенолы*: гидрохинон, пирагаллол.

4. *Полинитропроизводные*: м–динитробензол, динитротолуолы, тринитротолуол.

5. *Производные анилина и п–аминофенола*: фенацетин, п–фенилендиамин.

Вещества **основного** характера:

1. *Алкалоиды*: производные пиридина и пиперидина (жидкие алкалоиды); тропана (атропин, кокаин и др.); хинолина (хинин); изохинолина (опийные); индола (стрихнин, бруцин, резерпин); пурина (кофеин, теобромин, теофиллин); пирролизидина (платифиллин, саррацин); ациклические (эфедрин); стероидоподобные (вератрин); неустановленного строения (аконитин).

2. *Синтетические вещества основного характера*: производные пиразола (антипирин, амидопирин); производное пиперидина (промедол); производные аминокислот ароматического ряда (новокаин и дикаин); изониазид; производные фенотиазина (аминазин и др.); производные бензодиазепина и т.д.

При полном (общем, ненаправленном) судебно-химическом анализе обязательному исследованию в лабораториях БСМЭ подлежат: из веществ **кислотного** характера - производные барбитуровой кислоты, а из веществ **основного** характера - алкалоиды: производные пиридина и пиперидина (никотин, пахикарпин), тропана, изохинолина (опийные алкалоиды), индола (стрихнин), производные фенотиазина, промедол.

Общие методы изолирования:

Метод экстракции широко используется в химико-токсикологическом анализе для изолирования токсических веществ из объектов биологического происхождения, для очистки вытяжек из биологического материала от примесей, для выделения токсических веществ из предварительно очищенных вытяжек, для концентрирования исследуемых веществ, находящихся в сильноразбавленных растворах.

Являясь слабыми кислотами или слабыми основаниями большинство «нелетучих» ядов, существует в водном растворе в виде ионизированных или неионизированных (молекулярных) форм в зависимости от рН среды. Степень ионизации вещества (слабой кислоты или слабого основания) и необходимое для этого значение рН определяются из уравнения степени ионизации (уравнение Гендерсона):

Степень ионизации вещества необходимо учитывать при изолировании ядов из биологического материала, так как растворимость ионизированных и неионизированных форм различна в воде и органических растворителях.

Ионизированные формы, которым соответствуют соли кислот и оснований, как правило, хорошо растворимы в воде и ограниченно растворимы в неполярных органических растворителях (хлороформ и эфир).

Неионизированные (молекулярные) формы, которым соответствуют свободная кислота или основание, наоборот, хорошо растворимы в неполярных растворителях и ограниченно растворимы в воде.

Изолирование «нелетучих» ядов из биологического материала основано на различной растворимости их ионизированной и молекулярной форм в воде и органических растворителях и на коэффициенте распределения молекулярной формы между водной и органической фазами.

Коэффициент распределения – отношение суммарной аналитической концентрации вещества в фазе органического растворителя к суммарной аналитической концентрации этого вещества в водной фазе (без учета того, в какой форме находится вещество в каждой фазе):

$$K_{\text{расп}} = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

где $K_{\text{расп}}$ – коэффициент распределения;

$C_{\text{орг}}$ – суммарная аналитическая концентрация вещества в фазе органического растворителя, моль/л;

$C_{\text{водн}}$ – суммарная аналитическая концентрация вещества в водной фазе, моль/л.

На экстракцию веществ органическими растворителями оказывают влияние различные факторы:

- число экстракций и объем экстрагента. Чем больше число экстракций, тем выше степень извлечения экстрагируемого вещества. Обычно используют двукратный объем экстрагента по сравнению с водной фазой и применяют 2-6 последовательных экстракций.

- влияние pH среды на экстракцию. Повышение pH увеличивает степень диссоциации кислоты в растворе, что приводит к уменьшению количества

недиссоциированных молекул. В результате этого экстрагируемость слабой кислоты органическими растворителями понижается. Понижение рН приводит к уменьшению степени диссоциации и как следствие повышению степени экстракции. Для органических оснований существует обратная зависимость: повышение рН приводит к увеличению количества недиссоциированных молекул и, соответственно, эффективной экстракции их органическим растворителем. Что касается амфотерных соединений, то их экстракция проходит более полно при рН, близкой к изоэлектрической точке этих веществ.

- влияние температуры на экстракцию. Изменение температуры влияет на константу распределения экстрагируемого вещества. При изменении температуры происходит изменение растворимости экстрагируемых веществ в каждой фазе, а также изменение взаимной растворимости органической и водной фаз. Кроме этого, изменение температуры может приводить к изменению степени диссоциации экстрагируемых веществ в фазах.

- влияние электролитов на экстракцию. Высаливание (понижение растворимости веществ в водных растворах под действием электролитов) является фактором повышающим экстрагируемость веществ органическими растворителями из водных растворов.

Органические растворители, используемые для проведения экстракции должны удовлетворять ряду требований:

- ✓ обладать способностью эффективно и по возможности избирательно извлекать экстрагируемое вещество из исследуемого раствора;
- ✓ мало растворяться в воде и мало растворять воду, не гидролизироваться;
- ✓ плотность по возможности должна отличаться от плотности воды;
- ✓ быть нелетучим и достаточно высококипящим (температура кипения при атмосферном давлении должна быть выше 50°C);
- ✓ быть неогнеопасными, нетоксичными и дешевыми.

В полной мере всеми этими качествами обладает ограниченное число органических растворителей. Наиболее часто в ХТА используют такие растворители как: диэтиловый эфир, хлороформ, бензол, н-амилацетат, этилацетат, н-бутиловый, изоамиловый, изобутиловый спирты, н-гексан, н-гептан.

Общие и частные методы изолирования

Судебно-химическое исследование, в зависимости от поставленной задачи, как правило, носит общий или частный характер.

Частное исследование (направленное) предусматривает проведение анализа на какое-то определенное вещество или группу веществ. В этом случае метод изолирования подбирается с учетом физико-химических свойств того соединения (или группы соединений), на которое производится анализ.

Общий анализ (ненаправленное) - исследование нескольких групп веществ, подлежащих обязательному судебно-химическому исследованию. В этом случае используются общие для всей группы веществ (универсальные) методы изолирования.

Общими методами изолирования «нелетучих» ядов являются:

1. Изолирование подкисленным этанолом (метод Стаса-Отто).
2. Изолирование водой, подкисленной щавелевой кислотой (метод А.А.Васильевой).
3. Изолирование нейтральным ацетоном (метод В.А.Карташова).

1. Изолирование подкисленным этанолом (Метод Стаса-Отто).

Метод Стаса – Отто является первым методом изолирования и применялся только для алкалоидов. В дальнейшем метод претерпел серьезные изменения и стал использоваться не только для алкалоидов, но и для многих других ядовитых и сильнодействующих веществ, имеющих токсикологическое значение. Метод извлечения можно разделить на несколько этапов:

1. Настаивание измельчённого объекта с этиловым спиртом, подкисленным щавелевой кислотой до рН 2 – 3, в течение суток. Спиртовое извлечение сливается и вся операция повторяется трехкратно.

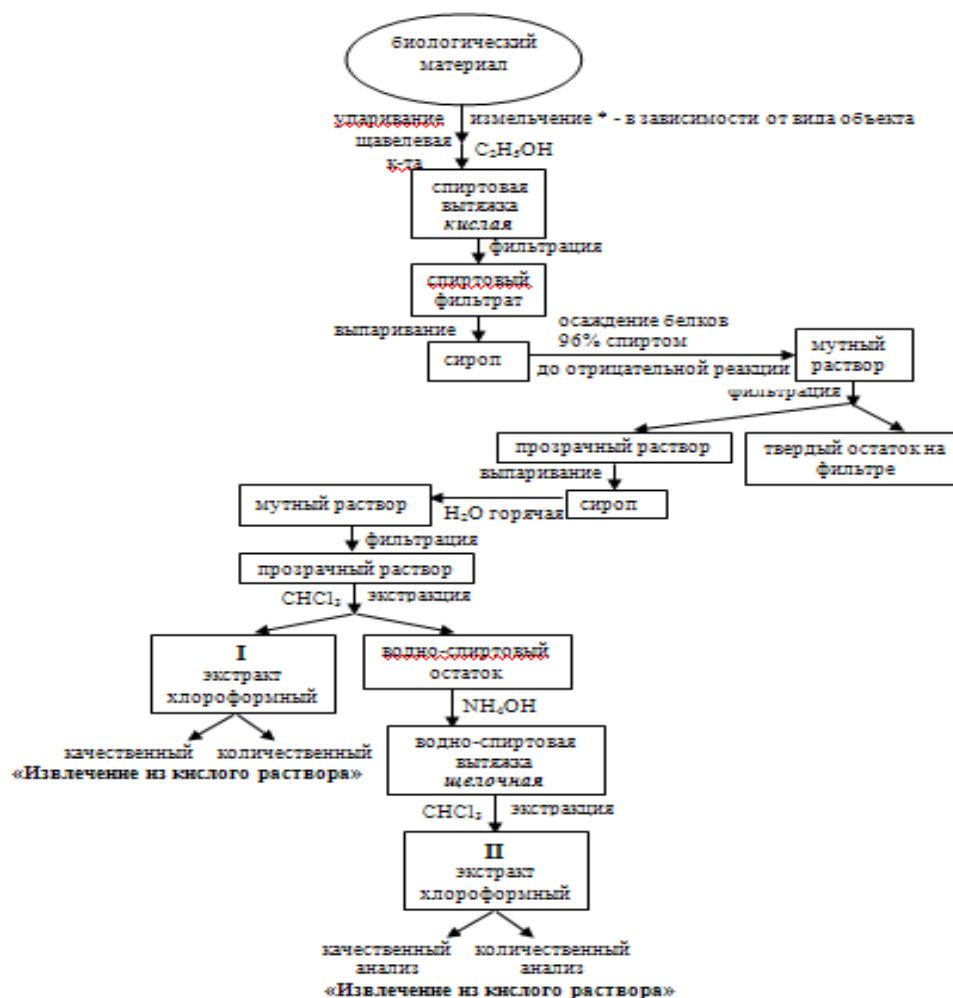
2. Упаривание объединённых спиртовых извлечений при температуре 40 – 50 °С до густого остатка, в который по каплям добавляют абсолютный этанол для коагуляции белков. Осадок отфильтровывается и вся операция осаждения повторяется по мере необходимости до полного удаления белковых соединений.

3. Упаривание фильтрата при той же температуре до густого остатка и разбавление горячей водой для удаления смолистых веществ, жиров и пигментов. Осадок отфильтровывается.

4. Экстрагирование веществ кислого, нейтрального и слабоосновного характера из водного фильтрата хлороформом при рН = 2 (трёхкратная экстракция), отделение органической фазы и концентрирование полученного извлечения упариванием (фракция А, «кислое» извлечение).

5. Подщелачивание оставшегося после разделения фаз водного слоя до рН 9 – 10, экстрагирование веществ сильноосновного характера (трёхкратная экстракция) хлороформом, отделение органической фазы и концентрирование упариванием (фракция Б, «щелочное» извлечение).

Схема проведения извлечения по методу Стаса-Отто приведена на рисунке.



Достоинства метода:

1. Метод универсален, т.к. этанол является хорошим растворителем для многих веществ этой группы (как ионизированных, так и молекулярных форм).
2. Метод предусматривает очистку извлечения от балластных веществ.

Недостатки метода:

1. Длительность(8-10 рабочих дней) и многостадийность.
2. Потери искомым веществ.
3. Сравнительная дороговизна метода.

2. Изолирование подкисленной водой (Метод А.А. Васильевой).

Изолирование водой проводилось разными исследователями, однако для подкисления использовались различные кислоты: щавелевая кислота (С.

Макадам, 1856г), хлористоводородная кислота (Усляр и Эрдман, 1861 г), серная кислота (Г. Драгендорф, 1865 г). По этой причине метод долгое время не получал широкого распространения. Для ускоренного извлечения алкалоидов из объектов растительного происхождения водой, подкисленной щавелевой кислотой его в 1942 – 1943 г.г. применили Степанов А.В. и Швайкова М.Д. , а в 1947 – 49 г.г. он был применён А.А. Васильевой к трупному материалу, после чего и вошёл в практику судебно–химического анализа.

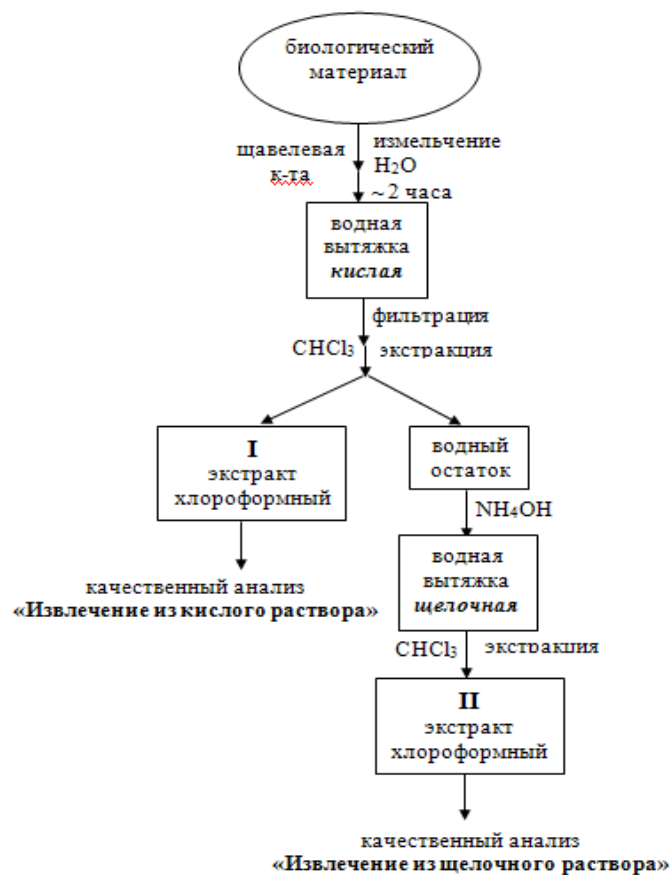
Метод включает в себя несколько этапов:

1. Настаивание измельчённого объекта с водой, подкисленной щавелевой кислотой до $\text{pH} = 2 - 3$, в течение двух часов. Водное извлечение фильтруется.

2. Экстрагирование веществ кислого, нейтрального и слабоосновного характера из водного фильтрата хлороформом при $\text{pH} = 2$ (трёхкратная экстракция), отделение органической фазы и концентрирование полученного извлечения упариванием (фракция А, «кислое» извлечение).

3. Подщелачивание оставшегося после разделения фаз водного слоя раствором аммиака до $\text{pH} 9 - 10$, экстрагирование веществ основного характера трёхкратной экстракцией хлороформом, отделение органической фазы и концентрирование упариванием (фракция Б, «щелочное» извлечение).

Схема проведения извлечения по методу А.А. Васильевой приведена на рисунке.



Достоинства метода:

1. Быстрота (анализ можно провести в течение одного рабочего дня).
2. Меньшее количество операций, меньшие потери искомым веществ.
3. Экономичность и дешевизна.

Недостаток метода:

Образование стойких эмульсий при экстрагировании веществ из водной фазы хлороформом.

3. Метод изолирования ацетоном (метод В.А. Карташова).

Измельченную навеску биологического материала экстрагируют ацетоном в течение 10 минут, центрифугируют. Полученное извлечение сливают, операцию экстрагирования ацетоном повторяют ещё 2 раза. Извлечения объединяют.

К объединенному извлечению добавляют 0,5 М. раствор хлористоводородной кислоты, перемешивают и дважды экстрагируют гексаном. Гексановые извлечения, содержащие примеси, отбрасывают.

Из очищенного водно-ацетонового извлечения (рН=1) эфиром экстрагируют вещества кислотного характера. Далее водно-ацетоновую фазу подщелачивают аммония гидроксидом до рН=9, добавляют натрия хлорида (высаливающий агент) и экстрагируют вещества основного характера эфиром.

Достоинства метода:

1. Высокий выход экстрагируемых веществ (до 60-70%);
2. Небольшая масса навески (до 5 граммов);
3. Быстрота (анализ можно провести в течение одного рабочего дня).

Недостатки метода:

1. Большое количество примесей;
2. Многостадийность.

Частные методы изолирования:

1. **Метод А.В. Степанова – М.Д. Швайковой.** Метод извлечения токсичных веществ из растительного материала водой подкисленной щавелевой кислотой.

2. **Метод П. Валова.** Метод изолирования барбитуратов подщелоченной водой.

3. **Метод по В. Ф. Крамаренко.** Изолирование алкалоидов водой, подкисленной серной кислотой.

4. **Метод В.И. Поповой** Метод изолирования алкалоидов водой, подкисленной серной кислотой и последующей очисткой центрифугированием и гель-хроматографией.

После выделения токсикологически значимых веществ возникает необходимость в их идентификации. Наиболее удобным в этом плане является применение скрининговых методов анализа.

Исходя из задач токсикологической химии **скрининг** - это научно обоснованная система поиска неизвестного яда, когда в процессе последовательных операций поэтапно отсеиваются (или определяются) отдельные группы веществ или индивидуальные соединения).

Скрининг позволяет за минимальное время выявить из большого круга лекарственных средств одно или несколько веществ и в дальнейшем более целенаправленно вести анализ, либо исключить наличие яда.

Скрининг делится на два типа – общий скрининг и частный скрининг.

Общий скрининг - предусматривает химическое исследование веществ, отличающихся по своему строению и принадлежащих к различным фармакологическим группам. В основном здесь применяется групповая идентификация.

Частный скрининг - направлен на исследование веществ внутри группы и идентификацию отдельных ее представителей.

Одним из скрининговых методов качественного и количественного определения токсических веществ является *Тонкослойная хроматография (ТСХ)*.

ТСХ применяется в системе общего (ненаправленного) и частного (направленного) скрининга и разработан для многих лекарственных веществ, имеющих токсикологическое значение.

Задачей обнаружения веществ по схеме ненаправленного предварительного ТСХ-скрининга является обнаружение максимального количества химических групп при минимальном расходе извлечения.

Для этого одна хроматографическая зона последовательно обрабатывается общегрупповыми реагентами. Параллельная зона предназначена для обработки частными реагентами.

Принципиальная схема ненаправленного хроматографического скрининга включает два этапа:

1. Использование общей системы растворителей, обнаружение исследуемых соединений комбинированным применением общих реагентов, определение принадлежности вещества к определенной группе.

В качестве общих систем были выбраны:

- система для разделения веществ кислого, нейтрального и слабоосновного характера – хлороформ/ацетон (9/1);

- система для разделения веществ основного и слабоосновного характера – ацетон/хлороформ/25% раствор аммиака (24/12/1).

2. Исследование в частных системах растворителей, обнаружение специфическими и чувствительными реагентами, обнаружение неизвестного вещества, элюирование его, проведение подтверждающих методов анализа, количественное определение.

В качестве детекторов для обнаружения лекарственных веществ *кислого, нейтрального и слабоосновного характера* выбраны: УФ-свет, ртути сульфат в сочетании с дифенилкарбазоном (чувствительность для производных барбитуровой кислоты – 1 мкг); 10% раствор железа окисного хлорида (чувствительность для ароматических карбоновых кислот – 1,5 мкг, пиразолона – 1 мкг); реактив Драгендорфа в сочетании с 1 М раствором серной кислоты (для лекарственных веществ, содержащих третичный ароматический или гетероциклический атом азота, чувствительность – от 1 до 4 мкг).

Для обнаружения лекарственных веществ основного и слабоосновного характера выбраны: 10% раствор железа окисного хлорида (чувствительность для производных пиразолона – 1 мкг); 57% раствор хлорной кислоты, содержащий 3% 0,5% раствора натрия нитрита (для производных фенотиазина, тиоксантена); реактив Драгендорфа в сочетании с 1 М раствором серной кислоты (для алкалоидов и синтетических лекарственных веществ, содержащих третичный ароматический или гетероциклический атом азота). Обнаружение производных 1,4-бензодиазепина основано на перевождении последних в

бензофеноны путем солянокислого гидролиза при 120°C в течение 30 минут и проведении реакции Браттона-Маршала.

При проведении химико-токсикологического анализа на наличие неизвестного яда более рациональным является последовательное (комбинированное) использование реагентов общегруппового назначения, особенно в сочетании с параллельным применением специфических реагентов.

Основные этапы ненаправленного ТСХ скрининга

1 этап. Исследование в общих системах растворителей

Вещества кислого, нейтрального и слабоосновного характера

Система: хлороформ/ацетон (9/1).

Сорбент – закрепленный слой силикагеля КСК или другого (пластинки «Сорбфил»).

Нанесение веществ в 3 зоны: А, Б, В.

Проявление: **зона А** - общие реагенты в последовательности:

1. УФ-свет 5% раствор ртути сульфата в 5% растворе серной кислоты (производные барбитуровой кислоты проявляются в виде пятен (полос) белого цвета на просвечивающем фоне) + 0,1% раствор дифенилкарбазона в хлороформе (барбитураты проявляются в виде пятен сине-фиолетового цвета).

2. 10% раствор окисного железа хлорида (производные салициловой кислоты, п-аминофенола (фенацетин), пиразолона (амидопирин, антипирин) проявляются в виде синих пятен).

3. реактив Драгендорфа +0,5 н раствор серной кислоты (производные ксантина (кофеин, теобромин, теofilлин), производные 1,4-бензодиазепина (диазепам) проявляются в виде желто-коричневых пятен).

Данная методика не позволяет обнаружить только мепробамат.

Зона Б: частные реагенты - 1% раствор ванилина в метаноле (для обнаружения мепробамата).

Зона В: элюирование для последующей идентификации подтверждающими методами.

Вещества основного и слабоосновного характера

Система растворителей: ацетон/хлороформ/25% раствор аммиака (24/12/1).

Сорбент – закрепленный слой силикагеля КСК или другого (пластинки «Сорбфил»).

Нанесение веществ в 3 зоны: А, Б, В.

Проявление: **зона А** - общие реагенты в последовательности: УФ-свет 10% раствор окисного железа хлорида 57% раствор хлорной кислоты, содержащий 3% 0,5% раствора натрия нитрита реактив Драгендорфа +0,5 н раствор серной кислоты. Данная методика не позволяет обнаружить только эфедрин.

Зона Б: 0,2% раствор нингидрина в н-бутаноле (для обнаружения эфедрина); другие частные реагенты: 1% раствор платинохлористоводородной кислоты; реактив Марки; смесь концентрированных серной и азотной кислот (1:1) или концентрированная серная кислота.

Зона В: элюирование для последующей идентификации подтверждающими методами.

2 этап. Исследование в частных системах растворителей

Вещества кислого, нейтрального и слабоосновного характера

Производные барбитуровой кислоты: система хлороформ/н-бутанол/25% раствор аммиака (70/40/5). Проявитель - 5% раствор ртути сульфата в 5% растворе серной кислоты + 0,1% раствор дифенилкарбазона в хлороформе.

Производные салициловой кислоты, бензойной кислоты, п-аминофенола, пиразолона: системы ацетон/циклогексан (5/1), ацетон/бензол/ледяная уксусная кислота (45/5/1). Проявитель – 10% раствор окисного железа хлорида (Ш).

Производные ксантина, 1,4-бензодиазепина: системы этилацетат; бензол/этанол/25% раствор аммиака (95/15/5). Проявитель - реактив Драгендорфа и 0,5 н серная кислота.

Вещества основного и слабоосновного характера

Алкалоиды: система хлороформ/диэтиламин (9/1), бензол/этилацетат/диэтиламин (7/2/1). Проявитель - реактив Драгендорфа и 0,5 н серная кислота.

Производные фенотиазина: система хлороформ/ацетон (5/1). Проявитель - 57% раствор хлорной кислоты, содержащий 3% 0,5% раствора натрия азотистокислого, реактив Драгендорфа +0,5 н раствор серной кислоты.

Производные 1,4-бензодиазепина: на отдельной пластинке проводится кислотный гидролиз (стартовую линию пластинки опрыскать концентрированной хлористоводородной кислотой, накрыть покровным стеклом, поместить в сушильный шкаф при температуре 120°C на 30 минут, пластинку охладить). Система – бензол (толуол). Проявители – 2 н раствор хлористоводородной кислоты, 0,5% раствор натрия нитрита, щелочной раствор β-нафтола.



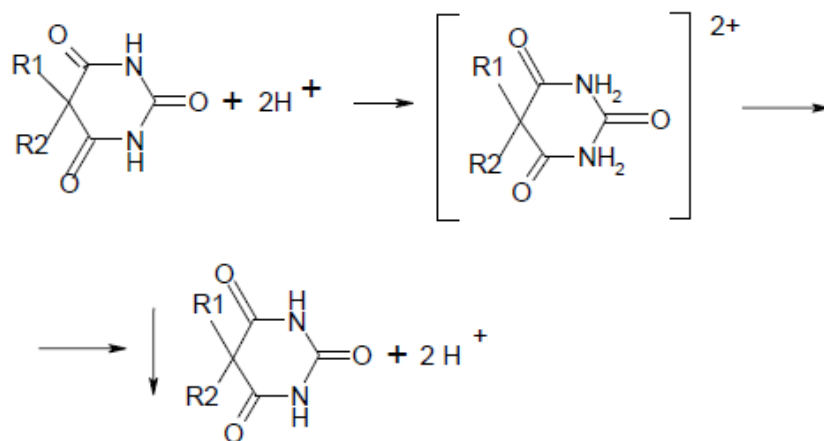
Схема предварительного ненаправленного ТСХ-скрининга.

Идентификация веществ с помощью реакций окрашивания (хромогенных реакций).

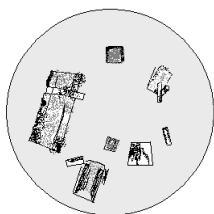
Реакции обнаружения производных барбитуровой кислоты.

Общие реакции: Реакция выделения кислотной формы барбитуратов.

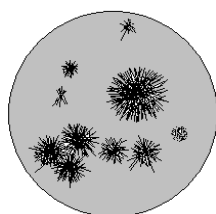
Реакция основана на образовании кристаллов производных барбитуровой кислоты, индивидуальных для каждого соединения.



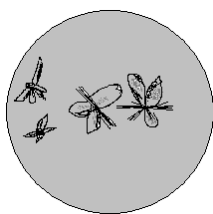
Предел обнаружения барбитала – 80 мкг/мл, фенобарбитала, барбамила – 20 мкг, этаминала-натрия – 50 мкг.



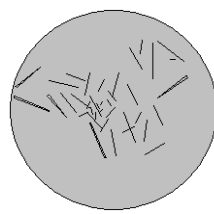
Барбитал



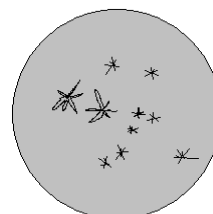
Фенобарбитал



Барбамил



Бутобарбитал



Этаминал-
натрия

Кристаллы кислотных форм барбитуратов

Частные реакции.

1. Реакция с хлорцинкйодом.

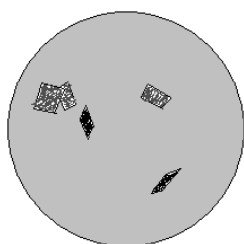
Реакция основана на образовании кристаллов после прибавления раствора хлорцинкйода.

При наличии барбитала наблюдаются прямоугольные пластинки темно-красного или фиолетового цвета. Предел обнаружения – 4 мкг в пробе.

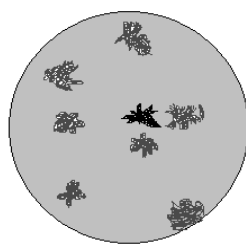
При наличии этаминала-натрия наблюдаются сростки из окрашенных в коричневый цвет призматических кристаллов. Предел обнаружения - 4 мкг в пробе.

При наличии барбамила наблюдаются кристаллы в виде прямоугольных пластинок или сростков из них, окрашенных в темно-красный и золотистый цвет. Предел обнаружения - 7 мкг в пробе.

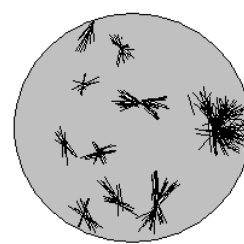
Другие барбитураты либо не дают кристаллических осадков с этим реактивом, либо образуют кристаллы нехарактерной формы.



Барбитал



Барбамил



Этаминал-натрия

2. Реакция с железойодидной комплексной солью.

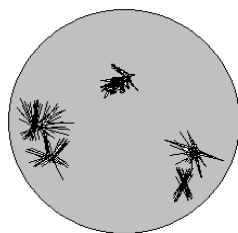
Реакция основана на образовании кристаллов после прибавления раствора железойодидного комплекса.

При наличии фенобарбитала наблюдаются призматические кристаллы и сростки из них оранжево-коричневого цвета. Предел обнаружения - 4 мкг в пробе.

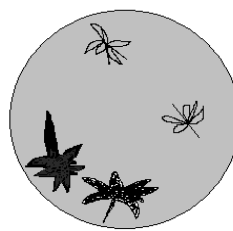
При наличии барбамила наблюдаются крупные призматические кристаллы и сростки из них розово-оранжевого цвета в виде бабочек. Предел обнаружения - 2 мкг в пробе.

При наличии этаминала-натрия наблюдаются мелкие пластинчатые призматические кристаллы и сростки из них коричневого цвета. Предел обнаружения – 0,5 мкг в пробе.

Другие барбитураты либо не дают кристаллических осадков с этим реактивом, либо образуют кристаллы нехарактерной формы.



Этаминал-натрия



Бутобарбитал

3. Реакция с меднойодидной комплексной солью.

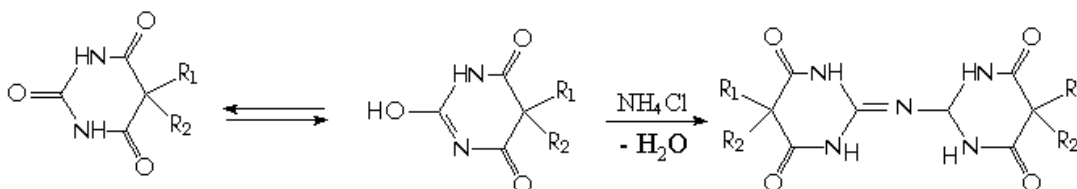
Меднойодидная комплексная соль дает с барбамилом и этаминалом кристаллические осадки, аналогичные тем, какие образует железойодидная соль.

4. Реакция с аммиачным раствором нитрата или ацетата кобальта (цветной тест). Реакция проводится на фильтровальной бумаге. При последовательном нанесении на фильтровальную бумагу раствора барбитурата и спиртового раствора кобальта нитрата (ацетата), а затем помещением ее в пары аммиака, в месте нанесения раствора образуется пятно красно-фиолетового цвета.

5. Мурексидная реакция. При взаимодействии барбитуратов с 3% раствором перекиси водорода и реактивом, содержащим соль Мора и хлорид аммония, после нагревания и добавления к остывшему выпаренному сухому остатку 6 н. раствора аммиака при наличии некоторых барбитуратов и тиобарбитуратов появляется розовая окраска.

Мурексидную реакцию дают барбамил, барбитал, фенобарбитал, этаминал-натрий и тиопентал. Не дают этой реакции гексенал, гексобарбитал и циклобарбитал.

Чувствительность реакции различна для каждого из барбитуратов. В среднем она составляет 3-5 мг вещества в пробе.



Реакции окрашивания веществ основного характера.

Общие реакции. Все азотсодержащие органические вещества основного характера дают осадки с общеалкалоидными (осадительными) реактивами: комплексными соединениями йода, гетерополикислотами, органическими кислотами, минеральными солями и др.

Для проведения реакции на фильтровальную бумагу наносят каплю хлороформного раствора исследуемого вещества, после испарения хлороформа обрабатывают с помощью пульверизатора реактивом Драгендорфа, отмечают окраску пятна.

Частные реакции

Реакции обнаружения пахикарпина.

Реакция с раствором йода в калия йодиде. Пахикарпин образует на стекле при взаимодействии с раствором йода в калия йодиде кристаллы в форме дубовых листьев золотисто-желтого (золотисто-зеленого) цвета.

Предел обнаружения – 3,5 мкг в пробе.

Реакции обнаружения атропина.

Реакция Витали-Морена. В присутствии ацетона и спиртового раствора калия гидроксида появляется быстроисчезающая фиолетовая окраска.

Реакция неспецифична. Предел обнаружения - 1 мкг.

Реакции обнаружения новокаина.

1. Реакция образования азокрасителя.

При наличии новокаина фильтровальная бумага приобретает красно–оранжевую окраску.

Реакция неспецифична, ее дают все вещества, содержащие первичную ароматическую аминогруппу.

2. Реакция с реактивом Драгендорфа.

От прибавления капли реактива Драгендорфа к сухому остатку исследуемого вещества образуется осадок. При наличии новокаина кристаллический осадок состоит из прямоугольных пластинок красно–бурого цвета.

Реакции обнаружения хинина.

1. Обнаружение хинина по флуоресценции.

При добавлении разведенной серной кислоты к раствору, содержащему хинин появляется голубая флуоресценция, особенно хорошо наблюдаемая в УФ–свете. От прибавления к этой жидкости нескольких капель 0,1 моль/л раствора натрия гидроксида интенсивность голубой флуоресценции ослабевает, а затем (при pH = 9) появляется фиолетовая флуоресценция.

Если к раствору хинина, подкисленному серной кислотой, прибавить несколько капель бромной воды, разбавленной десятикратным объемом воды (до полного гашения флуоресценции), а затем прибавить несколько капель 25 % раствора аммония гидроксида до щелочной реакции, то появляется желто–зеленая флуоресценция.

2. Таллейохинная реакция

При добавлении к раствору содержащему хинин насыщенной бромной воды, 25% раствора аммония гидроксида и хлороформа наблюдается ярко–зеленое окрашивание хлороформного слоя; при подкислении окрашивание меняется, становится вначале синим (нейтральная реакция среды), а затем фиолетовым или красным (кислая среда).

Реакция специфична.

Реакции обнаружения папаверина.

1. Реакции окрашивания с цветными реактивами:

Реакция с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки).

При наличии папаверина наблюдается появление сине-фиолетового окрашивания.

Реакция с раствором молибдата аммония в концентрированной серной кислоте (реактив Фреде). Реакция проводится аналогично реакции с реактивом Марки. При наличии папаверина наблюдается фиолетовое окрашивание, переходящее в бледно-розовое.

С реактивом Манделина. Реакция проводится аналогично реакции с реактивом Марки. При наличии папаверина наблюдается сине-фиолетовое окрашивание.

Реакция с хлоридом окисного железа. При наличии папаверина наблюдают появление сине-фиолетового окрашивания.

Реакция с раствором хлорида кадмия. В присутствии раствора хлорида кадмия образуются характерные сростки из тонких пластинок кубической формы.

Реакции обнаружения дротаверина (но-шпы).

Щелочное извлечение, содержащее дротаверин, окрашено в желтый цвет.

1. Реакция с концентрированной серной кислотой.

Дротаверин, при взаимодействии с серной кислотой дает желтое окрашивание.

2. Реакция с ализариновым красным.

В присутствии ализаринового красного в уксусной кислоте образуются сростки кристаллов в виде розеток, окрашенных в желтый цвет.

Предел обнаружения - 13 мкг.

Реакции обнаружения дифенгидрамина (димедрола).

1. Реакция с концентрированной серной кислотой. Наблюдается яркое лимонно-желтое окрашивание, исчезающее при добавлении воды.

2. Реакция с реактивом Эрдмана. Наблюдается характерное вишневое окрашивание.

Реакции обнаружения салициловой кислоты

1. Реакция образования трибромфенола. При взаимодействии с насыщенным раствором бромной воды образуется белый осадок.

2. Реакция с раствором хлорида окисного железа. Появляется сине-фиолетовое окрашивание, не исчезающее от добавления 2-3 капель этилового спирта.

Реакции обнаружения кофеина

1. Реакция образования мурексида. Образование пурпурно-фиолетового окрашивания.

2. Реакция с хлоридом окисной ртути. Образуются крупные, шелковистые, бесцветные иглообразные кристаллы.

Реакции обнаружения теобромина

1. Реакция образования мурексида.

Реакция проводится аналогично реакции на кофеин.

2. Реакция с раствором йодвисмутата калия.

Образуются характерные игольчатые кристаллы темно-красного цвета, собранные в пучки. Рост кристаллов сначала наблюдается у края капли, затем распространяется к центру.

Реакции обнаружения антипирина

1. Реакция с хлоридом окисного железа. Появляется кроваво-красное окрашивание.

2. Реакция получения нитрозантипирина. Наблюдают зеленое окрашивание; при больших количествах вещества может выпасть зеленый осадок.

Реакции обнаружения амидопирина

1. Реакция с хлоридом окисного железа. Появляется фиолетовое окрашивание, исчезающее от избытка реактива.

2. Реакция с азотистой кислотой. Наблюдается фиолетовое быстро исчезающее окрашивание.

3. Реакция с нитратом серебра. Наблюдают образование фиолетового окрашивания. При больших количествах амидопирина может наблюдаться образование темного осадка металлического серебра.

4. Реакция с раствором йода в соляной кислоте. Образуются призматические кристаллы.

Реакции обнаружения дибазола

1. Реакция с раствором йода. Образуется красновато-серебристый осадок.

2. Реакция со спиртовым раствором кобальта нитрата. Образуется голубое окрашивание.

Реакции обнаружения амитриптилина.

Реакция с формальдегидом и серной кислотой (4/96) и проявление в УФ-свете.

Лабораторно-практическое занятие «Анализ веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией»

1. *Изолирование веществ кислотного и основного характера водой, подкисленной щавелевой кислотой (метод А.Васильевой) из биологических жидкостей.*

20 мл биологической жидкости, помещенной в коническую колбу, подкислить до $\text{pH}=2$ (по универсальному индикатору) 5 – 10% водным раствором щавелевой кислоты и настаивать в течение 30 минут при периодическом помешивании, проверяя реакцию среды (!).

В делительную воронку поместить подкисленный водный раствор, добавить 10 мл диэтилового эфира и провести экстракцию в течение 5 минут. Отделить слой эфира от водного, профильтровав эфирное извлечение через сухой бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия в чашку Петри. Провести описанную операцию еще дважды порциями эфира по 10 мл. Эфирные извлечения объединить («кислое извлечение»). Выпарить эфир из чашки досуха при комнатной температуре.

pH водного остатка в делительной воронке довести до значений $\text{pH}=9-10$ (по универсальному индикатору), добавляя по каплям 25% раствор аммиака. После установления необходимого pH добавить 10 мл хлороформа и провести экстрагирование в течение 5 минут. Отделить слой хлороформа от водного, профильтровать органическое извлечение через сухой бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия в чашку Петри (фарфоровую чашку). Провести описанную операцию еще дважды порциями хлороформа по 10 мл. Объединить хлороформные извлечения («щелочное извлечение»).

Очистка извлечений.

1. *Очистка экстракта из кислого раствора.*

Сухой остаток в чашке тщательно обработать горячей водой (80-95°C) 2 раза по 5 мл, фильтруя каждую порцию через ватный тампон в колбу. Жидкость охладить, подкислить насыщенным раствором щавелевой кислоты до рН=2 по универсальной индикаторной бумаге, экстрагировать 10 мл эфира, эфирное извлечение отделить, профильтровать через сухой бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия в чашку.

2. Очистка экстракта из щелочного раствора.

Сухой остаток в чашке тщательно обработать 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты 3 раза по 5 мл, фильтруя каждую порцию через ватный тампон во флакон. Фильтрат подщелочить 25% раствором аммиака до рН=10, экстрагировать 10 мл хлороформа, хлороформный экстракт отделить, профильтровать через сухой бумажный фильтр с безводным сульфатом натрия в чашку.

2. Изолирование веществ кислотного и основного характера водой, подкисленной щавелевой кислотой (метод А.Васильевой) из биологических объектов.

Измельченный объект помещают в колбу с притертой пробкой (на 500 мл) и заливают дистиллированной водой: при биологическом материале животного происхождения в соотношении 1:2, в случае объекта растительного происхождения – 1:12 (исходя из массы объекта). Объект подкисляют 5 – 10% водным раствором щавелевой кислоты до рН 2,5 и оставляют на 2 часа, а при объекте растительного происхождения – на 1 час, при частом взбалтывании, проверяя через 5 – 10 минут реакцию водной среды.

По истечении указанного времени водное извлечение процеживают через марлевый мешочек или небольшой ватный тампон, объект промывают 15 – 20 мл воды, промывные воды присоединяют к основному извлечению и мутную жидкость повторно экстрагируют 3 порциями хлороформа (15, 10 и 10 мл).

Хлороформные извлечения соединяют вместе, фильтруют через маленький (5-6 см в диаметре) фильтр с безводным сульфатом натрия, предварительно смоченный хлороформом, и собирают в сухую колбу («Извлечение из кислого раствора»).

Водный остаток в делительной воронке подщелачивают по каплям 25 % раствором аммиака до pH 8,5 – 9 и последовательно извлекают 3 порциями хлороформа (15, 10 и 10 мл). Хлороформные вытяжки соединяют вместе, фильтруют, как указывалось выше, и собирают в сухую колбу («Извлечение из щелочного раствора»).

3. Изолирование веществ кислотного и основного характера спиртом, подкисленным щавелевой кислотой (метод Стаса-Отто) из биологических объектов.

Измельченный объект (100 г) (если объект полужидкий – упаривают на водяной бане 40 0С до густоты сиропа; если объект жидкий – извлекают органическим растворителем сначала из кислого раствора, затем из щелочного) помещают в колбу с притертой пробкой и заливают 96% спиртом с таким расчетом, чтобы твердые части объекта были полностью покрыты им; полученную смесь подкисляют 5 – 10 % спиртовым раствором щавелевой кислоты до pH 2,5 – 3 и оставляют до следующего дня при периодическом взбалтывании.

На следующий день при сохранившейся кислой реакции объекта исследования спиртовое извлечение фильтруют через складчатый фильтр, предварительно смоченный спиртом (реакция извлечения должна быть кислой), и собирают в фарфоровую чашку емкостью 200 – 250 мл, выпаривают на водяной бане до густоты сиропа при температуре не выше 40 – 50 0С. В сиропообразном остатке производят осаждение белков, для чего остаток повторно обрабатывают 96 % спиртом, приливая его тонкой струйкой, а затем по каплям и непрерывно перемешивая жидкость стеклянной палочкой; спирт

добавляется до тех пор, пока следующая капля спирта не перестанет вызывать помутнение жидкости. Образовавшемуся осадку дают отстояться в течение 10 – 15 минут и отфильтровывают его через гладкий маленький фильтр (5 – 6 см в диаметре), предварительно смоченный спиртом.

Остаток на фильтре промывают (по каплям) несколькими миллилитрами спирта. Фильтрат собирают в фарфоровую чашечку, сгущают его на водяной бане до густоты сиропа и снова повторяют операцию осаждения белков.

Операцию осаждения белков производят несколько раз (2 – 3 раза и более) до тех пор, пока спирт не перестанет что-либо осаждать.

В последний раз вытяжку выпаривают на водяной бане до густоты сиропа, остаток растворяют в 25 – 30 мл горячей дистиллированной воды (~50 °C) и мутный раствор фильтруют через небольшой гладкий фильтр, смоченный водой.

Фильтрат собирают в делительную воронку и трижды экстрагируют его хлороформом (15, 10 и 10 мл).

Соединенные вместе хлороформные извлечения фильтруют через маленький фильтр с безводным сульфатом натрия, смоченный хлороформом, и помещают в маленькую сухую колбу (на 25 мл), которую снабжают этикеткой «Извлечение из кислого раствора».

Водный остаток в делительной воронке подщелачивают 25 % раствором аммиака до pH 8,5 – 9 и вновь извлекают 3 порциями хлороформа (15, 10 и 10 мл).

С объединенными хлороформными извлечениями поступают, как указывалось выше. После фильтрования их помещают в сухую колбу и снабжают этикеткой «Извлечение из щелочного раствора».

Ненаправленный ТСХ-скрининг.

Вещества кислого, нейтрального и слабоосновного характера.

Остаток эфирного экстракта из кислого раствора (с предыдущего занятия) растворяют в небольшом объеме хлороформа (3 мл) и наносят в 2 зоны на стартовую линию хроматографической пластинки «Сорбфил». По краям стартовой линии наносят хлороформный раствор смеси метчиков и хроматографируют в системе *хлороформ:ацетон (9:1)* либо *ацетон:н-гексан:диэтиламин (10:10:1)*. Камеру предварительно насыщают парами растворителя в течение 0,5-1 часа.

После высушивания зону А пластинки обрабатывают 5% раствор ртути сульфата в 5% растворе серной кислоты до полного увлажнения слоя сорбента. Затем после подсушивания зону А пластинки обрабатывают 0,5% раствором дифенилкарбазона в хлороформе.

После подсушивания пластинки зону А пластинки проявляют 10% раствором окисного железа хлорида (Ш).

После подсушивания пластинки зону А пластинки проявляют реактивом Драгендорфа и 0,5 н раствором серной кислоты.

Вещества основного характера.

Сухой остаток растворить в небольшом объеме хлороформа (3 мл), насыщенного аммиаком (для нейтрализации хлористоводородной кислоты и перевода оснований в молекулярную форму) и нанести в 3 зоны на стартовую линию хроматографической пластинки «Сорбфил». На линию старта наносят смесь метчиков, в качестве которых используются новокаин, амидопирин, димедрол. Хроматографирование проводят, используя в качестве подвижной фазы систему растворителей *ацетон/хлороформ/25% раствор аммиака (24/12/1)*, до продвижения фронта растворителя на 10 см (40-45 мин). Камеру предварительно насыщают парами растворителя в течение 0,5- 1 часа.

После высушивания хроматографическую пластинку рассматривают в УФ-свете (светофильтр с максимумами пропускания 254 и 360 нм), отмечают зоны

флюоресценции. Зону А последовательно обрабатывают 10% раствором окисного железа (III) хлорида, 57% раствором хлорной кислоты, содержащим 3% 0,5% раствора натрия азотистокислого, реактивом Драгендорфа и 0,5 н раствором серной кислоты.

Проведение направленного ТСХ-скрининга производных барбитуровой кислоты.

Сухой остаток из «кислого» извлечения растворить в 3 мл хлороформа, по 100 мкл исследуемых растворов нанести на 2 хроматографические пластинки «Сорбфил» в виде точек, на одну из пластинок дополнительно нанести извлечение в виде полосы шириной 3 см, поместить пластинки в системы растворителей хлорформ/н-бутанол/25% раствор аммиака (70/40/5) или хлороформ/изопропанол/25% раствор аммиака (9/9/2). В качестве «свидетелей» используются спиртовые растворы барбитуратов (фенобарбитал, циклобарбитал, этаминал-натрия и др.) – концентрация – 1 мг/мл.

Проявить пластинки последовательно 5% раствором ртути сульфата в растворе серной кислоты и 0,02% раствором дифенилкарбазона в хлороформе, пластинку с нанесенным извлечением в виде полосы проявлять только в области точек, закрыв участок пластинки в области полосы экраном!

Отметить окрашенные пятна на пластинках: окраску, расстояние от стартовой линии, интенсивность окраски.

Участок силикагеля, параллельный проявленному пятну в области полосы, снять с пластинки, растворить в 5 мл хлороформа. Полученный раствор использовать для проведения качественных реакций.

Реакции обнаружения производных барбитуровой кислоты.

Общие реакции

Реакция выделения кислотной формы барбитуратов.

На предметное стекло наслаивают несколько капель исследуемого раствора (каждая последующая капля наносится после испарения хлороформа). Сухой остаток растворяют в капле концентрированной серной кислоты. Через 3-5 минут рядом помещают каплю дистиллированной воды, осторожно соединяют обе капли. Через 30-60 минут наблюдают появление кристаллического осадка, характерного для каждого отдельного барбитурата:

Частные реакции.

1. Реакция с хлорцинкйодом.

К сухому остатку на предметном стекле после удаления хлороформа прибавляют каплю раствора хлорцинкйода, помещают стекло во влажную камеру и через 15-30 минут рассматривают форму кристаллов под микроскопом.

2. Реакция с железойодидной комплексной солью.

К сухому остатку на предметном стекле добавляют каплю раствора железойодидного комплекса, помещают стекло во влажную камеру и через 15 минут рассматривают форму кристаллов под микроскопом.

3. Реакция с меднойодидной комплексной солью.

Меднойодидная комплексная соль дает с барбитамилем и этаминалом кристаллические осадки, аналогичные тем, какие образует железойодидная соль. Условия выполнения реакций такие же, как и с железойодидной комплексной солью.

4. Цветной тест. На фильтровальную бумагу в одну точку нанести 2-3 капли раствора барбитурата в органическом растворителе или кислого извлечения, подсушить, затем наслоить 1-3 капли 1% спиртового раствора кобальта нитрата $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, подсушить и внести бумагу в пары 25% раствора аммиака – пятно приобретает красно-фиолетовое окрашивание.

5. Мурексидная реакция. В фарфоровую чашку к сухому остатку, полученному после выпаривания части извлечения, добавить по 3 капли 3% раствора перекиси водорода и реактива, содержащего соль Мора и хлорид

аммония. Содержимое чашки выпарить, сухой остаток нагреть до появления белых паров. После охлаждения добавить 3 капли 6 н. раствора аммиака.

При наличии некоторых барбитуратов и тиобарбитуратов появляется розовая окраска.

Проведение направленного ТСХ-скрининга веществ основного характера

Сухой остаток щелочного извлечения растворить в 5 мл хлороформа. 0,5 мл нанести на хроматографическую пластинку «Сорбфил» в виде точки. Метчики – спиртовые растворы стандартов лекарственных веществ. Пластинку поместить в хроматографическую камеру, предварительно насытив её парами растворителей (ацетон/хлороформ/25% раствор аммиака (24/12/1)) до пробега фронта растворителей на 10 см. Затем пластинку высушить до полного удаления запаха растворителей, проявить последовательно детектирующими растворами.

Идентификация веществ основного характера с помощью реакций окрашивания (хромогенных реакций).

Общие реакции

Все азотсодержащие органические вещества основного характера дают осадки с общеалкалоидными (осадительными) реактивами: комплексными соединениями йода, гетерополикислотами, органическими кислотами, минеральными солями и др.

Для проведения реакции на фильтровальную бумагу наносят каплю хлороформного раствора исследуемого вещества, после испарения хлороформа обрабатывают с помощью пульверизатора реактивом Драгендорфа, отмечают окраску пятна

Частные реакции

Реакции обнаружения пахикарпина.

Реакция с раствором йода в калия йодиде.

На предметное стекло наносят 2-3 капли хлороформного раствора исследуемого вещества. После испарения хлороформа остаток сразу же обрабатывают 1 каплей 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты, добавляют 1 каплю раствора йода в растворе калия йодида. Стекло помещают во влажную камеру, через 20 минут под микроскопом наблюдают кристаллы в форме дубовых листьев золотисто-желтого (золотисто-зеленого) цвета.

Реакции обнаружения атропина.

Реакция Витали-Морена.

В фарфоровую чашку внести несколько капель хлороформного раствора исследуемого вещества и при комнатной температуре выпарить досуха. К сухому остатку прибавить 1 мл концентрированной азотной кислоты, жидкость на кипящей водяной бане выпарить досуха. При этом сухой остаток приобретает желтую окраску. К сухому остатку с одной стороны прибавить 3 – 5 капель ацетона, а с другой 1 – 2 капли 10% спиртового раствора калия гидроксида. При соприкосновении указанных растворов с сухим остатком появляется быстроисчезающая фиолетовая окраска.

Реакции обнаружения новокаина.

1. Реакция образования азокрасителя.

На полоску фильтровальной бумаги наносят несколько капель хлороформного раствора, после испарения хлороформа прибавляют по 2 капли 1% раствора хлористоводородной кислоты, 1% раствора натрия нитрита. Через 1-2 мин. прибавляют 2 капли щелочного раствора – нафтола.

2. Реакция с реактивом Драгендорфа.

От прибавления капли реактива Драгендорфа к сухому остатку исследуемого вещества образуется осадок.

Реакции обнаружения хинина.

1. Обнаружение хинина по флуоресценции.

Часть исследуемого хлороформного раствора помещают в пробирку, хлороформ испаряют при нагревании на теплой водяной бане. К сухому остатку добавляют 1 мл воды и 1 мл разведенной серной кислоты. При наличии хинина появляется голубая флуоресценция, особенно хорошо наблюдаемая в УФ-свете. От прибавления к этой жидкости нескольких капель 0,1 М раствора натрия гидроксида интенсивность голубой флуоресценции ослабевает, а затем (при pH = 9) появляется фиолетовая флуоресценция.

Если к раствору хинина, подкисленному серной кислотой, прибавить несколько капель бромной воды, разбавленной десятикратным объемом воды (до полного гашения флуоресценции), а затем прибавить несколько капель 25 % раствора аммония гидроксида до щелочной реакции, то появляется желто-зеленая флуоресценция.

2. Таллейохинная реакция

Сухой остаток в фарфоровой чашке (после удаления хлороформа при нагревании на теплой водяной бане) смешивают с 1 мл воды. К раствору добавляют 2 – 3 капли (избегая избытка) насыщенной бромной воды, 2 – 3 капли 25% раствора аммония гидроксида и 0,5 мл хлороформа.

Реакции обнаружения папаверина.

1. Реакции окрашивания с цветными реактивами:

Реакция с раствором формальдегида в концентрированной серной кислоте (реактив Марки).

Несколько капель исследуемого хлороформного раствора помещают в фарфоровую чашку или на фарфоровую пластинку, растворитель испаряют без

нагревания. К сухому остатку добавляют одну каплю смеси формалина и концентрированной серной кислоты.

Реакция с раствором молибдата аммония в концентрированной серной кислоте (реактив Фреде). Реакция проводится аналогично реакции с реактивом Марки.

С реактивом Манделина. Реакция проводится аналогично реакции с реактивом Марки.

Реакция с хлоридом окисного железа. В фарфоровую чашку помещают несколько капель хлороформного раствора исследуемого вещества. Органический растворитель выпаривают без нагревания. К сухому остатку добавляют 1 – 2 капли свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа.

Реакция с раствором хлорида кадмия. Остаток на предметном стекле растворяют в капле 0,1 М раствора соляной кислоты, и раствор соединяют с каплей 10 % раствора хлорида кадмия.

Реакции обнаружения дротаверина (но-шпы).

Щелочное извлечение, содержащее дротаверин, окрашено в желтый цвет.

1. Реакция с концентрированной серной кислотой.

К сухому остатку в фарфоровой чашке добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты.

2. Реакция с ализариновым красным.

На сухой остаток на предметном стекле наносят 2 – 3 капли раствора ализаринового красного в уксусной кислоте. Через 5 – 10 мин под микроскопом наблюдают сростки кристаллов.

Реакции обнаружения дифенгидрамина (димедрола).

1. Реакция с концентрированной серной кислотой.

Несколько капель хлороформного раствора выпаривают в фарфоровой чашке, добавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты.

2. Реакция с реактивом Эрдмана

Несколько капель хлороформного раствора выпаривают в фарфоровой чашке, добавляют 1 каплю реактив Эрдмана (смесь концентрированных серной и азотной кислот 9:1).

Реакции обнаружения салициловой кислоты

1. Реакция образования трибромфенола.

К остатку после удаления хлороформа в пробирке добавляют несколько капель дистиллированной воды и каплю этилового спирта, жидкость перемешивают и добавляют 2-3 капли насыщенного раствора бромной воды.

2. Реакция с раствором хлорида окисного железа.

К остатку после удаления хлороформа в фарфоровой чашке добавляют 1 каплю свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа. При наличии салициловой кислоты появляется окрашивание, не исчезающее от добавления 2-3 капель этилового спирта.

На фильтровальную бумагу помещают 1 каплю свежеприготовленного раствора хлорида окисного железа и подсушивают. Затем на то же место наносят 1-2 капли исследуемого хлороформного извлечения.

Реакции обнаружения кофеина

1. Реакция образования мурексида.

5-6 капель хлороформного раствора исследуемого вещества помещают в фарфоровую чашку, и растворитель испаряют без нагревания. К сухому остатку прибавляют 0,5 – 1 мл насыщенного раствора бромной воды и выпаривают на водяной бане досуха. К окрашенному в буроватый цвет остатку подносят на стеклянной палочке одну каплю 25 % раствора аммиака.

2. Реакция с хлоридом окисной ртути.

На предметное стекло наслаивают 2 – 3 капли исследуемого хлороформного раствора. На сухой остаток после удаления хлороформа наносят каплю 0,1 н раствора соляной кислоты и каплю 5 % раствора хлорида окиси ртути.

Реакции обнаружения теобромина

1. Реакция образования мурексида.

Реакция проводится аналогично реакции на кофеин.

2. Реакция с раствором йодвисмутата калия.

К остатку исследуемого вещества на предметном стекле добавляют 1 каплю 10 % раствора соляной кислоты и 1 каплю раствора йодвисмутата калия (реактив Драгендорфа). Через 10 – 15 минут образуются характерные игольчатые кристаллы. Рост кристаллов сначала наблюдается у края капли, затем распространяется к центру.

Реакции обнаружения антипирина

1. Реакция с хлоридом окисного железа.

К остатку в фарфоровой чашке после удаления хлороформа добавляют одну каплю хлорида окисного железа.

2. Реакция получения нитрозантипирина.

Остаток после удаления хлороформа растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 10% раствором серной кислоты и добавляют несколько капель насыщенного раствора нитрита натрия.

Реакции обнаружения амидопирина

1. Реакция с хлоридом окисного железа.

К остатку в фарфоровой чашке после удаления хлороформа добавляют одну каплю хлорида окисного железа.

2. Реакция с азотистой кислотой.

Остаток после удаления хлороформа растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 10% раствором серной кислоты и добавляют несколько капель насыщенного раствора нитрита натрия.

3. Реакция с нитратом серебра.

Часть водного раствора исследуемого вещества помещают в пробирку, добавляют 3-5 капель раствора нитрата серебра и нагревают в течение 3-5 минут.

При больших количествах амидопирин может наблюдаться образование темного осадка металлического серебра.

4. Реакция с раствором йода в соляной кислоте.

К остатку амидопирин на предметном стекле прибавляют 1-2 капли раствора йода в концентрированной соляной кислоте.

Реакции обнаружения дибазола

1. Реакция с раствором йода.

К остатку в фарфоровой чашке после удаления хлороформа прибавляют 3 капли кислоты хлороводородной разведенной, 3 капли 0,1 М раствора йода.

2. Реакция со спиртовым раствором кобальта нитрата

К остатку в фарфоровой чашке после удаления хлороформа прибавляют 3 капли 3% спиртового раствора кобальта нитрата.

Предварительные реакции обнаружения лекарственных веществ в моче.

Обнаружение барбитуратов.

Для обнаружения барбитуратов применяются цветные реакции, микрокристаллические реакции.

Предварительная проба. Для обнаружения барбитуратов в моче применяют предварительную пробу, основанную на реакции этих веществ с кобальта ацетатом и лития гидроксидом.

В делительную воронку вносят 20 мл мочи, к которой по каплям прибавляют 10% раствор серной кислоты до $\text{pH} = 4-5$ и 10 мл диэтилового эфира. Содержимое делительной воронки взбалтывают. После разделения фаз отделяют эфирную вытяжку. Водную фазу еще раз взбалтывают с 10 мл диэтилового эфира. Эфирные вытяжки соединяют и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл хлороформа. К хлороформному раствору прибавляют 2 капли свежеприготовленного 1% раствора кобальта ацетата в метиловом спирте, затем бумажку окуривают парами 25% раствора аммония гидроксида. Появление фиолетового окрашивания указывает на наличие барбитуратов в моче.

Обнаружение хинина.

Предварительная проба на наличие хинина в моче. В делительную воронку вносят 2 мл мочи, подщелачивают раствором аммиака до $\text{pH}=8-9$, а затем прибавляют 4 мл хлороформа и взбалтывают в течение 5 мин. От водной фазы отделяют слой органического растворителя, который взбалтывают с 3 мл 10% раствора серной кислоты. Синяя флуоресценция водной фазы в УФ-свете (254, 366 нм) указывает на наличие хинина в моче.

Обнаружение кодеина.

Предварительная проба на наличие кодеина в моче. В делительную воронку вносят 20 мл мочи, подщелачивают раствором аммиака до $\text{pH}=10$, прибавляют 25 мл хлороформа и взбалтывают в течение 5 мин. Хлороформную вытяжку отделяют от водной фазы, вытяжку взбалтывают с 3 мл воды в течение 3 мин. Водную фазу отделяют от хлороформа, фильтруют через безводный натрия сульфат и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл этилового спирта. Полученный спиртовой раствор используют для обнаружения кодеина:

1) на фильтровальную бумагу наносят каплю полученного спиртового раствора и прибавляют каплю реактива Марки. При наличии кодеина пятно приобретает красноватую окраску, переходящую в сине-фиолетовую;

2) на фильтровальную бумагу наносят каплю указанного выше спиртового раствора и прибавляют каплю 0,5% раствора аммония ванадата и каплю 2% раствора серной кислоты. При наличии кодеина появляется зеленая окраска, переходящая в синюю.

Обнаружение фенаcetина.

Обнаружение фенаcetина по продуктам его гидролиза. Большинство реакций обнаружения фенаcetина, выделенного из биологического материала, сводится к обнаружению п-аминофенола. К 1 мл мочи добавить 3 капли 10% раствора хлористоводородной кислоты, смесь охладить, добавить по 3 капли 1% раствора натрия нитрита и 1% свежеприготовленного раствора нафта в 10% растворе натрия гидроксида. Красное окрашивание указывает на наличие в моче п-аминофенола или п-фенетидина – метаболитов фенаcetина.

Обнаружение производных фенотиазина.

1. К 1 мл мочи прибавляют 1 мл реактива, состоящего из 80 мл 10% раствора серной кислоты и 20 мл 5% раствора железа (III) хлорида. При наличии производных фенотиазина в моче раствор приобретает малиновую (синюю) окраску.

2. К 1 мл мочи прибавляют 1 мл реактива FPN. Появление малиновой (синей) окраски указывает на наличие производных фенотиазина в моче.

Обнаружение салициловой кислоты.

Предварительные пробы на наличие салициловой кислоты в моче. Для обнаружения салициловой кислоты в моче предложены предварительные пробы, основанные на реакции с реактивом Триндлера и на реакции с нитратом железа (III).

1. К 1 мл мочи прибавляют 2—3 капли реактива Триндлера. Появление пурпурной окраски указывает на наличие салициловой кислоты в моче.

2. К 0,5 мл мочи прибавляют 4,5 мл 0,55% раствора железа (III) нитрата в 0,04 н. растворе азотной кислоты. Появление пурпурной окраски указывает на наличие салициловой кислоты в исследуемых объектах.

Обнаружение амидопирина и антипирина при их совместном присутствии.

Для этой цели применяют реакцию с азотистой кислотой. Вначале появляется фиолетовая окраска, которую дает амидопирин. Затем под влиянием избытка реактива эта окраска исчезает, а появляется зеленая (нитрозоантипирин).

Реакция с серной и хромотроповой кислотами. От прибавления к амидопирину концентрированной серной кислоты, а затем хромотроповой кислоты появляется фиолетовая окраска. При этой реакции в результате взаимодействия концентрированной серной кислоты с амидопирином выделяется формальдегид, который с хромотроповой кислотой дает фиолетовую окраску

Обнаружение антипирина.

Реакция образования нитрозоантипирина. При взаимодействии антипирина с азотистой кислотой образуется нитрозоантипирин, имеющий зеленую окраску.

Выполнение реакции. 3—5 мл хлороформной вытяжки на водяной бане выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 3—5 каплях воды, прибавляют 2—4 капли 10% раствора серной кислоты и 2—3 капли насыщенного раствора натрия нитрита. При наличии антипирина появляется зеленая окраска.

Реакция образования азокрасителя. Если к антипирину прибавить раствор нитрита натрия и уксусную кислоту, то образуется нитрозоантипирин (см. предыдущую реакцию), который при взаимодействии с а-нафтиламином образует пиразолоновый азокраситель, имеющий красную окраску.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Группа веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией. Классификация токсикантов. Теоретические основы метода экстракции.

2. Стадии экстракции «нелетучих ядов» из биологического материала. Факторы, влияющие на степень извлечения. Сопутствующие вещества и способы очистки от них.

3. Общие методы изолирования из биологического материала. Метод Стаса-Отто (изолирование подкисленным спиртом). Метод А.А.Васильевой (изолирование водой, подкисленной щавелевой кислотой). Достоинства и недостатки метода.

4. Частные методы изолирования из биологического материала. Метод А.В.Степанова-М.Д.Швайковой, метод П.Валова, метод В.Ф.Крамаренко, метод В.И.Поповой, метод В.А.Карташова. Достоинства и недостатки методов.

5. Понятие аналитического скрининга в токсикологической химии. Скрининговые методы и основные требования к ним.

6. ТСХ-скрининг. Основные принципы тонкослойной хроматографии. Выбор сорбента и растворителя для хроматографирования.

7. Направленный ТСХ-скрининг веществ кислого, нейтрального, слабощелочного и основного характера.

8. Направленный ТСХ-скрининг веществ кислого и основного характера по методу В.А.Карташова.

9. Ненаправленный ТСХ-скрининг. Этапы проведения и условия хроматографирования.

10. Направленный ТСХ-скрининг наркотических и психотропных веществ. ТСХ-скрининг в системе «Toxi-Lab».

11. Токсикологическое значение, процессы метаболизма, механизмы токсичности, симптомы отравления. Особенности метода изолирования. Методы обнаружения и количественного определения.

Бензойная, салициловая, ацетилсалициловая и пикриновая кислоты

Производные барбитуровой кислоты

Производные тропана

Производные хинолина, изохинолина

Производные индола

Производные пурина

Производные 1,4-бензодиазепина

Производные пиразола

Производные пиридина и пиперидина

Производные фенотиазина

Производные аминокислот ароматического ряда

Производные фенантренизохинолина

Химико-токсикологический анализ веществ, не требующих особых методов изолирования. Вредные пары и газы. Оксид углерода (II)

К группе токсичных веществ, определяемых непосредственно в биологическом материале (кровь, мышца), без использования каких-либо методов изолирования, относятся оксид углерода (II), оксид углерода (IV), оксиды азота, серы, гидриды р-элементов V и VI групп. Особое токсикологическое значение среди этих веществ имеет оксид углерода (II).

Оксид углерода (II) (монооксид углерода, угарный газ) представляет собой газ не имеющий цвета, запаха и вкуса, плохо растворимый в воде. С воздухом образует смесь, которая является взрывоопасной. К основным источникам угарного газа (CO) в настоящее время относят выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания (в зависимости от условий работы типа двигателя и марки топлива содержат от 1,0 до 13,7% CO, в среднем 6,3%) , кроме того он образуется при неполном сгорании углеводородов и угля, а так же в больших количествах – при взрывах и пожарах. Несмотря на это, поступление CO от антропогенных источников сопоставимо с количеством его поступления из природных источников.

Содержание CO, ppm	Источники CO
0,1	Естественный базовый уровень в атмосфере
0,5 – 5	Средний базовый уровень в жилых домах
5 – 15	Уровень в жилых домах вблизи от правильно отрегулированной газовой плиты.
100 – 200	Выхлоп автомобилей в центре мегаполиса
5000	Камин, топящийся дровами
7000	Не разбавленный выхлопной газ автомобиля
30000	Не разбавленный сигаретный дым

В промышленности монооксид углерода применяется как исходное сырье для получения метилового спирта, уксусной, акриловой и муравьиной кислот, в качестве восстановителя металлов из их окислов. На основе смеси с водородом получают синтетический бензин (синтин) или смесь карбоновых кислот,

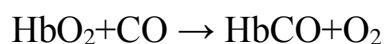
спиртов, альдегидов, кетонов и углеводов (синтол). В пищевой промышленности для придания красного цвета и свежего вида, без изменения вкуса, применяется для обработки мяса животных и рыбы (допустимая концентрация 200 мг/кг мяса).

Токсические свойства монооксида углерода были исследованы французским физиологом и врачом Клодом Бернаром на собаках (1846 г). Им была открыта способность монооксида углерода блокировать дыхание в эритроцитах.

Единственный путь попадания оксида углерода ингаляционный. При вдыхании воздуха с концентрацией CO $3 \cdot 10^{-3}$ г/л в течение 1 часа у человека наблюдается токсический эффект. После прекращения вдыхания 60-70% CO выделяется у человека в течение первого часа, за четыре часа выделение составляет 96% от абсорбированной организмом дозы, небольшая часть CO остается в растворенном виде в плазме крови.

Выводится из организма в основном через дыхательные пути в течение нескольких часов. В очень малом количестве оксид углерода (II) выделяется через кожу: около 0,007 мл/ч, несколько больше - через желудочно-кишечный тракт и почки. Выделение CO с мочой происходит в виде комплексного соединения с железом. Увеличение уровня CO в крови происходит при курении.

Оксид углерода (II) относится к кровяным ядам и вызывает изменение гемоглобина. Токсическое действие CO на организм связано с его способностью при взаимодействии с гемоглобином крови образовывать довольно прочное соединение - карбоксигемоглобин, не способный участвовать в переносе кислорода.



Гемоглобин обладает одинаковой способностью связываться как с кислородом, так и монооксидом углерода, но поскольку сродство CO к

двухвалентному атому железа порфириновых колец гемоглобина в 250-300 раз выше средства к нему кислорода, то в результате реакции кислород вытесняется из оксигемоглобина.

Карбоксигемоглобин (HbCO) в 3600 раз медленнее диссоциирует, чем оксигемоглобин, и по этой причине очень быстро накапливается в крови, даже при незначительном содержании в воздухе.

Вследствие этого, происходит нарушение транспорта кислорода и развитие кислородной недостаточности, гемической (транспортной) гипоксии, хотя доказано, что развитие гипоксического состояния при отравлении угарным газом обусловлено суммарным эффектом нескольких видов гипоксий, которые возникают практически одновременно – гипоксической, гемической, циркуляторной, тканевой.

В случае, когда у трупа, обнаруженного на пожаре, отсутствует кровь, для доказательства отравления угарным газом следует брать мышечную ткань. Обнаружение карбоксигемоглобина (карбоксимиоглобина) является доказательством отравления оксидом углерода (II).

Для обнаружения и количественного определения карбоксигемоглобина (карбоксимиоглобина) используют спектрофотометрию, газожидкостную хроматографию, химические реакции и другие методы.

Превращение и распределение в организме

Оксид углерода - не только кровяной, но и клеточный яд, оказывающий прямое токсическое действие на тканевые биохимические системы, содержащие железо: миоглобин, цитохромы, цитохромоксидазу, каталазу, пероксидазу.

В незначительной степени оксид углерода окисляется в диоксид углерода. У человека за 1 час образуется 0,1% CO₂ от общего количества CO.

Распределение в организме. При острых отравлениях оксид углерода связывается преимущественно железом гемоглобина эритроцитов. При повторных или хронических отравлениях в плазме крови увеличивается концентрация негемоглобинового железа за счет выхода его из тканей. Это железо также фиксирует поступающий яд. При хронических отравлениях в плазме обнаруживается 25-30% общего количества окиси углерода, связанной кровью. В значительном количестве СО переходит из крови в ткани. При остром отравлении в скелетных мышцах и миокарде обнаруживается до 14% от общего количества адсорбированной окиси углерода, где она связана с миоглобином. Между содержанием карбоксигемоглобина в крови и карбоксимиоглобина в мышцах существует определенная зависимость. Концентрация карбоксимиоглобина в мышцах всегда примерно в два раза ниже концентрации карбоксигемоглобина в крови. На распределение СО между кровью и мышцами влияют концентрация яда во вдыхаемом воздухе и продолжительность контакта.

Классификация отравлений оксидом углерода.

Легкое отравление соответствует удовлетворительному состоянию пострадавших, не терявших сознания в зоне с повышенной концентрацией окиси углерода. Преобладают общемозговые расстройства, незначительно учащены пульс и дыхание.

Среднетяжелое отравление обуславливает состояние средней тяжести, даже кратковременная потеря сознания свидетельствует о тяжелой гипоксии. Нарастают общемозговые и психические расстройства, появляются стволово-мозжечковые, пирамидальные и экстрапирамидальные симптомы.

Тяжелое отравление отмечается у больных в коматозном состоянии, с выраженными расстройствами дыхания и функции сердечно-сосудистой системы. Возможно развитие кожно-трофических расстройств и нарушение почечной функции.

Тяжесть состояния пострадавших соответствует содержанию карбоксигемоглобина в крови. Интенсивное курение сигарет может поднять содержание карбоксигемоглобина до 16%. При концентрации карбоксигемоглобина более 20% появляется общемозговая симптоматика, около 50%– выраженная картина отравления окисью углерода, а при концентрации 60–70% – потеря сознания, судороги, выраженные расстройства дыхания и функций сердечно-сосудистой системы с возможным летальным исходом.

Диагностическое значение определение оксида углерода в крови.

Существует определенная связь между тяжестью острого отравления и содержанием карбоксигемоглобина в крови. В случае острого отравления концентрация карбоксигемоглобина составляет около 40%, а при смертельных исходах в крови обнаруживается 60% и более.

Таблица 1. Зависимость между концентрацией CO в воздухе, содержанием карбоксигемоглобина в крови и признаками отравления

CO, % об. (20°C)	CO, мг/м ³	Время воздействия, ч	HbCO в крови, %	Основные признаки и симптомы острого отравления
≤0,009	≤100	3,5—5	2,5—10	Снижение скорости психомоторных реакций, иногда компенсаторное увеличение кровотока к жизненно важным органам. У лиц с выраженной сердечно-сосудистой недостаточностью - боль в груди при физической нагрузке, одышка
0,019	220	6	10—20	Незначительная головная боль, снижение умственной и физической работоспособности, одышка при средней физической нагрузке. Нарушения зрительного восприятия. Может быть смертельно для плода, лиц с тяжёлой сердечной недостаточностью
≤0,052	≤600	1		
≤0,052	≤600	2	20-30	Пульсирующая головная боль, головокружение, раздражительность, эмоциональная нестабильность, расстройство памяти, тошнота, нарушение координации мелких движений рук
0,069	800	1		
≤0,052	≤600	4	30-40	Сильная головная боль, слабость, насморк,

0,069	800	2		тошнота, рвота, нарушение зрения, спутанность сознания
0,069-0,094	800-1100	2	40—50	Галлюцинации, тяжёлая атаксия, тахипноэ
0,1	1250	2	50-60	Обмороки или кома, конвульсии, тахикардия, слабый пульс, дыхание Чейна-Стокса
0,17	2000	0,5		
0,15	1800	1,5	60-70	Кома, конвульсии, угнетение дыхания и сердечной деятельности. Возможен летальный исход
0,20-0,29	2300-3400	0,5		
0,49-0,99	5700-11500	2-5 мин	70-80	Глубокая кома со снижением или отсутствием рефлексов, нитевидный пульс, аритмия, смерть. Потеря сознания (после двух - трёх вдохов), рвота, конвульсии, смерть.
1,2	14000	1-3 мин		

Химические методы определения карбоксигемоглобина

Суть методов состоит в том, что при добавлении соответствующих реактивов окраска нормальной крови изменяется, а кровь, содержащая карбоксигемоглобин, окраску не изменяет или изменяет незначительно. Поэтому всегда проводят два параллельных опыта.

Таблица 2. Качественный анализ крови на содержание карбоксигемоглобина именованными реакциями.

Проба	Реактив	Эффект реакции (окрашивание)	
		Контроль	HbCO
Гоппе-Зейлера	30% р-р NaOH	Бурая	Ярко-красная
Кункеля-Ветцеля	1% р-р танина	Серая	Розовая
Сидорова	20% р-р $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,01% р-р $K_2Cr_2O_7$	Коричнево-зеленая	Карминово-красная
Либмана	Формалин	Коричнево-черная	Красная
Бюркера	1% р-р $K_3[Fe(CN)_6]$	Желтоватая	Красная
Рубнера	5% р-р $Pb(CH_3COO)_2$ осн.	Коричневая	Красная
Хорошкевича-Маркса	8% р-р хинина г/х, $t C + (NH_4)_2S$	Красно-бурая	Светло-красная
Сальковского-Катаяма	$(NH_4)_2S + 30\%$ р-р CH_3COOH	Серо-зеленая	Малиново-красная
Ветцеля	20% р-р $K_3[Fe(CN)_6]$ + лед. CH_3COOH	Серовато-коричневый осадок	Вишнево-красный осадок
Залесского	10% р-р $CuSO_4$	Зеленая	Пурпурно-красная

Заключение о наличии карбоксигемоглобина можно сделать на основании большинства этих реакций. Если в крови мало карбоксигемоглобина, то окраска может измениться, поэтому все реакции непригодны для малых концентраций карбоксигемоглобина.

Качественно определение карбоксигемоглобина можно провести и спектрофотометрическим методом.

Кровь содержит гемоглобин в виде дезоксигемоглобина (Hb) и оксигемоглобина (HbO₂), а также может содержать небольшое количество метгемоглобина (MtHb).

При поступлении CO в кровь за счет дезокси и оксигемоглобина происходит образование карбоксигемоглобина. Метгемоглобин не связывается с CO. Эти соединения имеют характерные спектры в области 450-620 нм. Спектр поглощения дезоксигемоглобина имеет одну полосу поглощения с максимумом 557 нм.

Метод спектрофотометрического определения основан на том, что при взаимодействии с восстановителями (натрия тиосульфат и сульфид аммония, дитионита натрия) все соединения гемоглобина (метгемоглобин и оксигемоглобин) восстанавливаются до дезоксигемоглобина за исключением карбоксигемоглобина.

При проведении анализа исследуемую кровь делят на 3 части: первая часть – без изменений; вторая часть насыщается CO до 100% содержания; третья часть насыщается кислородом до полного вытеснения CO и получения 100% оксигемоглобина.

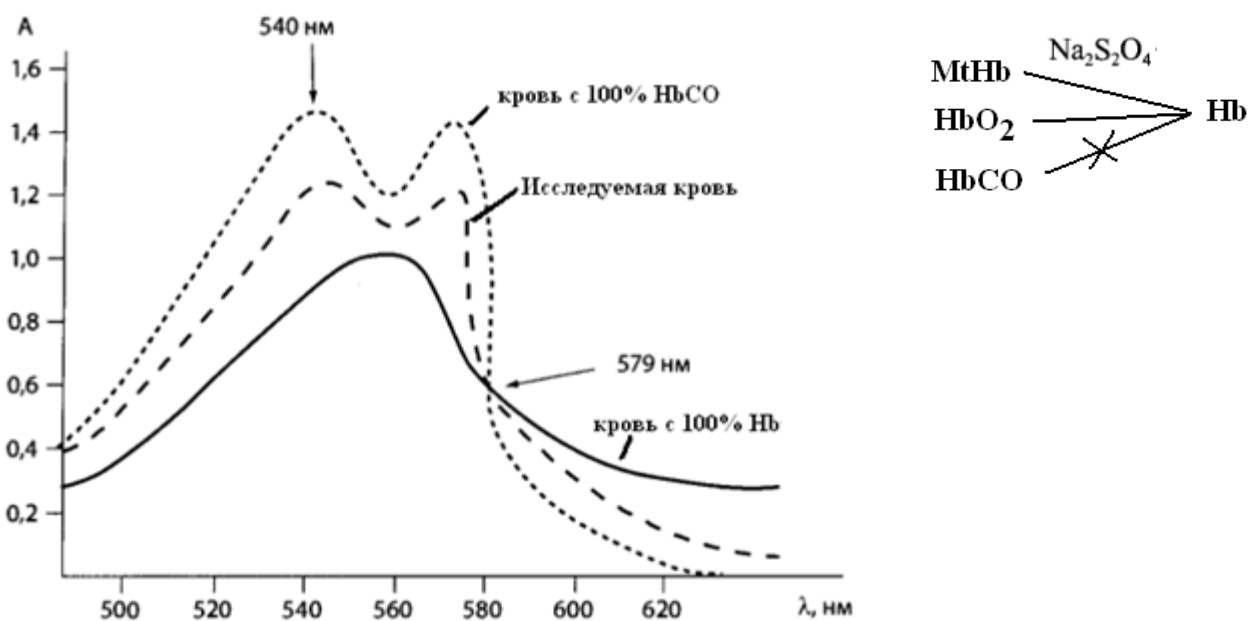


Рисунок 1. Спектры поглощения исследуемой крови (Hb и HbCO), крови, содержащей 100% HbCO, и крови, содержащей 100% Hb.

В каждую пробу добавляется дитионит натрия и измеряется оптическая плотность. В качестве реперных использую изобестические точки 540 и 579 нм. Содержание карбоксигемоглобина рассчитывают по формуле:

$$HbCO(\%) = \frac{A_{540} / A_{579}(p - pA) - A_{540} / A_{579}(p - pC)}{A_{540} / A_{579}(p - pB) - A_{540} / A_{579}(p - pC)} \cdot 100$$

Изобестические точки пересечения кривых карбоксигемоглобина и восстановленного гемоглобина, а также их максимумы поглощения могут несколько отличаться от указанных в литературе, в зависимости от прибора.

Этот метод эффективен при исследовании крови, содержащей более 10% карбоксигемоглобина. Физиологическое содержание HbCO в крови от 1,5 до 3,1%, у курильщиков – менее 10%. Смертельная концентрация колеблется от 40 – 80%.

Лабораторно-практическое занятие «Качественный и количественный анализ карбоксигемоглобина в крови»

Задание 1. Провести качественный анализ крови на наличие карбоксигемоглобина.

✓ *Проба Гоппе-Зейлера.* К пробам испытуемой и нормальной крови прибавить равные объемы 30% раствора гидроксида натрия.

✓ *Проба Кункеля-Ветцеля.* К разбавленным в соотношении 1:4 пробам исследуемой и контрольной крови прибавить приблизительно по три объема 1% раствора танина и взболтать.

✓ *Проба Сидорова.* К 2 мл разбавленных проб контрольной и испытуемой крови прибавляют по 3-5 капель 30% раствора гексацианоферрата калия и 0,01% раствора бихромата калия.

✓ *Проба Либмана.* К 5 мл крови добавляют 5 мл формалина и сильно взбалтывают.

✓ *Проба Бюркера.* К 5 мл крови добавляют 500 мл воды и сильно взбалтывают. К 5 мл полученного раствора добавляют 5 капель 1% раствора гексацианоферрата калия.

✓ *Проба Рубнера.* К 0,5 мл разбавленных проб контрольной и испытуемой крови прибавляют 2,5 мл 5% раствора ацетата свинца основного.

✓ *Проба Хорошкевича-Маркса.* К 2 мл крови добавляют 4 мл 8% раствора хинина гидрохлорида, доводят до кипения. После охлаждения добавляют 2-3 капли сульфида аммония.

✓ *Проба Сальковского-Катаяма.* К 10 мл дистиллированной воды добавляют по 5 капель крови и сульфида аммония, осторожно взбалтывают, добавляют 30% раствор уксусной кислоты до слабокислой реакции.

✓ *Проба Ветцеля.* К 10 мл разбавленной крови добавляют 5 мл 20% раствора гексацианоферрата калия и 1 мл ледяной уксусной кислоты.

✓ *Проба Залесского.* К 5 мл разбавленной крови добавляют 5 капель 10% раствора сульфата меди.

Сравнить полученные результаты окраски контрольного и опытного образцов с данными таблицы

Задание 2. Определение спектральных характеристик оксигемоглобина, дезоксигемоглобина и карбоксигемоглобина крови.

2.1. Построение спектров оксигемоглобина (кровь до восстановления) и дезоксигемоглобина (кровь после восстановления) и определение спектральных характеристик оксигемоглобина и дезоксигемоглобина.

1 мл свежей донорской крови доводят до метки 0,1% раствором гидроксида аммония в мерной колбе на 100 мл. Полученный раствор фильтруют. Снимают спектр поглощения полученного фильтрата в кювете с толщиной слоя 10 мм в диапазоне длин волн от 500 до 600 нм (спектр поглощения раствора донорской крови до восстановления). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. На спектре отмечают максимумы поглощения оксигемоглобина.

К 4 мл фильтрата донорской крови добавляют 5 мг пиросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) или дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), тщательно перемешивают и через 10 – 15 мин снимают спектр поглощения полученного раствора в том же диапазоне длин волн. Контроль — дистиллированная вода. На полученном спектре восстановленного гемоглобина (дезоксигемоглобина) крови отмечают максимумы поглощения.

2.2. Построение спектров крови, содержащей карбоксигемоглобин до восстановления и после восстановления.

1 мл крови, содержащей оксид углерода (II) помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки 0,1% раствором гидроксида аммония. Полученный раствор фильтруют. Снимают спектр поглощения полученного фильтрата в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм в диапазоне длин волн от 500 до

600 нм (спектр поглощения карбоксигемоглобина до восстановления). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. На спектре отмечают максимумы поглощения карбоксигемоглобина.

К 4 мл фильтрата крови, содержащей карбоксигемоглобин добавляют 5 мг пиросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) или дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), тщательно перемешивают и через 10 – 15 мин снимают спектр поглощения полученного раствора в том же диапазоне длин волн. Контроль — дистиллированная вода. На полученном спектре восстановленного карбоксигемоглобина крови отмечают максимумы поглощения.

Совмещают полученные спектры оксигемоглобина (кровь до восстановления) и дезоксигемоглобина (кровь после восстановления) и карбоксигемоглобина (до и после восстановления) и отмечают три изобестические точки (ориентировочные длины волн 548(540), 560, 577 (579) нм)*.

*Изобестические точки пересечения кривых карбоксигемоглобина и восстановленного гемоглобина, а также их максимумы поглощения могут несколько отличаться от указанных в литературе, в зависимости от прибора.

Задание 3. Количественное определение карбоксигемоглобина в крови спектрофотометрическим методом.

МЕТОД 1.

0,5 мл исследуемой крови доводят до метки 0,1% раствором гидроксида аммония в мерной колбе вместимостью 100 мл. Тщательно перемешивают и раствор фильтруют. К 4 мл фильтрата добавляют 5 мг пиросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) или дитионита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), тщательно перемешивают и через 10 – 15 мин измеряют оптическую плотность раствора крови при длине волны 534 нм и 560 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Данные значения оптических плотностей подставляют в формулу и рассчитывают процентное содержание карбоксигемоглобина в крови:

$$HbCO(\%) = \frac{A_{534} - A_{560} \cdot 0,76}{A_{560} \cdot 0,36} \cdot 100,$$

где 0,76 и 0,36, коэффициенты, определенные экспериментально.

Длина волны 534 нм - это длина волны, при которой наблюдается самая большая разница в оптических плотностях карбоксигемоглобина и восстановленного гемоглобина, а 560 нм - длина волны, при которой пересекаются кривые поглощения карбоксигемоглобина и восстановленного гемоглобина, если они изображаются на одном графике.

МЕТОД 2.

К 1 мл крови, помещенному в пробирку прибавляют 4 мл 0,24 % раствора лимоннокислого натрия.

К 2 мл полученного раствора прибавляют 4,8 мл 0,4 % раствора аммиака. Определяют оптическую плотность при зеленом светофильтре ($\lambda = 490$ нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм (в случае высокой оптической плотности ($A > 1,00$), полученный раствор разбавляют в два раза 0,4 % раствором аммиака). В качестве раствора сравнения используют 0,4 % раствор аммиака.

К 1 мл крови, стабилизированной раствором лимоннокислого натрия, прибавляют 4 мл ацетатного буфера рН = 5,2. Выдерживают в течении 6 минут при температуре 57° С, охлаждают и фильтруют. К 1 мл фильтрата добавляют 4 мл 0,4 % раствора аммиака и определяют оптическую плотность при зеленом светофильтре ($\lambda = 490$ нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют 0,4 % раствор аммиака.

В первом случае определяют оптическую плотность гемоглобина, во втором — карбоксигемоглобина.

Данные значения оптических плотностей подставляют в формулу и рассчитывают процентное содержание карбоксигемоглобина в крови:

$$HbCO(\%) = \frac{A_{HbCO}}{A_{Hb}} \cdot 100\%$$

После проведения расчетов содержания карбоксигемоглобина одним из методов, сделать заключение о степени отравления окисью углерода.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Оксид углерода (II). Физико-химические свойства. Источники и причины отравления, клиника отравления, токсикокинетика.
2. Объекты исследования (кровь, воздух), правила отбора проб.
3. Обнаружение оксида углерода (II) с помощью колориметрического метода и химических реакций.
4. Метод микродиффузии. Газоадсорбционный и спектрофотометрический методы в анализе оксида углерода (II).
5. Оксид углерода (IV), оксиды азота, серы, гидриды р-элементов V и VI групп.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Тестовые задания по теме «Предварительные испытания объектов ХТА»

1. В СОСТАВ КАКИХ ДОКУМЕНТОВ ВХОДИТ ПОКАЗАТЕЛЬ рН СРЕДЫ В ПЛАНЕ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА?

- а) в результаты осмотра места происшествия
- б) выписку из истории болезни
- в) результаты наружного осмотра биологического объекта
- г) результаты предварительных испытаний
- д) требование органов дознания, следствия и суда

2. В СОСТАВ КАКИХ ДОКУМЕНТОВ ВХОДЯТ ПОКАЗАТЕЛИ ЦВЕТА И ЗАПАХА ОБЪЕКТА В ПЛАНЕ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА?

- а) в результаты осмотра места происшествия
- б) выписку из истории болезни
- в) результаты наружного осмотра биологического объекта
- г) результаты предварительных испытаний
- д) требование органов дознания, следствия и суда

3. В СОСТАВ КАКИХ ДОКУМЕНТОВ ВХОДИТ ПОКАЗАТЕЛЬ - НАЛИЧИЕ КОНСЕРВАНТА В ПЛАНЕ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА?

- а) в результаты осмотра места происшествия
- б) выписку из истории болезни
- в) результаты наружного осмотра биологического объекта
- г) результаты предварительных испытаний
- д) требование органов дознания, следствия и суда

4. В СОСТАВ КАКИХ ДОКУМЕНТОВ ВХОДЯТ ПОКАЗАТЕЛИ - НАЛИЧИЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА В ПЛАНЕ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО?

- а) в результаты осмотра места происшествия
- б) выписку из истории болезни
- в) результаты наружного осмотра биологического объекта
- г) результаты предварительных испытаний
- д) требование органов дознания, следствия и суда

5. ОСНОВАНИЕМ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ЯВЛЯЕТСЯ:

- а) акт судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписка из истории болезни
- в) рабочий журнал
- г) регистрационный журнал
- д) требование органов дознания, следствия и суда

6. РЕГИСТРАЦИЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ПРОВОДИТСЯ В:

- а) акте судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписке из истории болезни
- в) рабочем журнале
- г) регистрационном журнале
- д) требования органов дознания, следствия и суда

7. НАРУЖНЫЙ ОСМОТР УПАКОВКИ И ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ В СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ ОФОРМЛЯЮТСЯ В:

- а) акте судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписке из истории болезни
- в) рабочем журнале
- г) регистрационном журнале
- д) требования органов дознания, следствия и суда

8. СОСТАВЛЕНИЕ ПЛАНА ИССЛЕДОВАНИЯ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ПРОВОДИТСЯ:

- а) акте судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписке из истории болезни
- в) рабочем журнале
- г) регистрационном журнале
- д) требования органов дознания, следствия и суда

9. ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТА СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ОФОРМЛЯЕТСЯ В:

- а) акте судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписке из истории болезни
- в) рабочем журнале
- г) регистрационном журнале
- д) требования органов дознания, следствия и суда

10. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТА СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ОТРАЖАЮТСЯ В ПОДГОТОВКЕ:

- а) акта судебно-токсикологической экспертизы
- б) выписки из истории болезни
- в) рабочего журнала
- г) регистрационного журнала
- д) требования органов дознания, следствия и суда

11. УКАЖИТЕ, С КАКОЙ ГРУППЫ ЯДОВ НАЧИНАЕТСЯ АНАЛИЗ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ПЛАНА НЕНАПРАВЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА?

- а) яды, изолируемые дистилляцией с водяным паром
- б) яды, изолируемые минерализацией
- в) яды, изолируемые экстракцией водой

- г) яды, изолируемые экстракцией органическими растворителями
- д) яды, изолируемые экстракцией подкисленной водой или подкисленным спиртом

12. УКАЖИТЕ, КАКАЯ НАВЕСКА ЯВЛЯЕТСЯ ОБЩЕПРИНЯТОЙ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ПЛАНА НЕНАПРАВЛЕННОГО СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНОВ ТРУПА?

- а) 1 г
- б) 10 г
- в) 100 г
- г) 20 г
- д) 50 г

13. УКАЖИТЕ, КАКОЙ ФАКТОР ОКАЗЫВАЕТ ВЛИЯНИЕ НА РАЗДЕЛЕНИЕ АЛКАЛОИДОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИХ ИЗ ВОДНЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ПЛАНА НАПРАВЛЕННОГО СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ?

- а) количество экстрагента
- б) природа органического растворителя
- в) присутствие электролитов
- г) рН среды
- д) число экстракций

14. КАКОЕ ИЗ ВЕЩЕСТВ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ КОНСЕРВАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ХРАНЕНИИ ИЛИ ПЕРЕВОЗКА ОБЪЕКТОВ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ?

- а) ацетон
- б) метанол
- в) фенол
- г) формальдегид
- д) этанол

15. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОБЫ КОНСЕРВАНТА ПРИ ХРАНЕНИИ ИЛИ ПЕРЕВОЗКЕ ОБЪЕКТОВ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ:

- а) необязательно вместе с объектом исследования
- б) обязательно вместе с объектом исследования
- в) при направлении судебно-медицинского эксперта
- г) при специальном запросе эксперта, проводящего анализ
- д) при требовании органов дознания, следствия и суда

16. КАКУЮ РЕАКЦИЮ СРЕДЫ БУДЕТ ДАВАТЬ УНИВЕРСАЛЬНАЯ ИНДИКАТОРНАЯ БУМАГА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МОЧИ ИЛИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ЖЕЛУДКА ПРИ НАЛИЧИИ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ?

- а) рН=1...2

- б) $pH=12...13$
- в) $pH=2...3$
- г) $pH=3...4$
- д) $pH=7...8$

17. В ПРИСУТСТВИИ КАКИХ ВЕЩЕСТВ РЕАКЦИЯ ПРОМЫВНЫХ ВОД ЖЕЛУДКА ПОТЕРПЕВШЕГО ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ОБЪЕКТА МОЖЕТ БЫТЬ КИСЛОЙ:

- а) аммония гидроксида
- б) калия гидроксида
- в) натрия гидроксида
- г) солей сильных кислот и слабых оснований
- д) солей слабых кислот и сильных оснований

18. В ПРИСУТСТВИИ КАКИХ ВЕЩЕСТВ РЕАКЦИЯ МОЧИ ПОТЕРПЕВШЕГО ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ОБЪЕКТА МОЖЕТ БЫТЬ ЩЕЛОЧНОЙ:

- а) кислоты уксусной
- б) кислоты азотной
- в) кислоты серной
- г) солей сильных кислот и слабых оснований
- д) солей слабых кислот и сильных оснований

19. КАКОЙ ИНДИКАТОР В СОЧЕТАНИИ С РАСТВОРОМ СОЛИ МОЖЕТ ПОДТВЕРДИТЬ НАЛИЧИЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЕАКЦИЮ МОЧИ ПОТЕРПЕВШЕГО ($pH=7...8$) ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ОБЪЕКТА:

- а) бромтимоловый синий и натрия сульфат
- б) бромфеноловый синий и калия хлорид
- в) метиловый оранжевый и натрия хлорид
- г) тропеолин 00 и калия сульфат
- д) фенолфталеин и бария хлорид

20. КАКАЯ ИНДИКАТОРНАЯ БУМАГА ИЗМЕНЯЕТ ЦВЕТ ПРИ НАЛИЧИИ ПРИЗНАКОВ ЗАГНИВАНИЯ ОБЪЕКТА ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА?

- а) йодкрахмальная
- б) лакмусовая
- в) обработанная ацетатом свинца
- г) универсальная индикаторная
- д) цирконализариновая

21. НАЛИЧИЕ СЕРОВОДОРОДА В ЗАГНИВАЮЩЕМ ОБЪЕКТЕ УСТАНОВЛИВАЕТСЯ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВНЫХ БУМАГ?

- а) йодкрахмальной
- б) лакмусовой
- в) обработанной ацетатом свинца

- г) обработанной сульфатом меди
- д) универсальной индикаторной

22. ПОЧЕРНЕНИЕ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ, ОБРАБОТАННОЙ АЦЕТАТОМ СВИНЦА, УКАЗЫВАЕТ НА НАЛИЧИЕ В БИОЛОГИЧЕСКОМ ОБЪЕКТЕ:

- а) аммония гидроксида
- б) кислоты серной
- в) натрия гидроксида
- г) сероводорода
- д) хлороводорода

23. ПОСИНЕНИЕ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ (ЛАКМУСОВОЙ И ОБРАБОТАННОЙ СУЛЬФАТОМ МЕДИ) УКАЗЫВАЕТ НА НАЛИЧИЕ В БИОЛОГИЧЕСКОМ ОБЪЕКТЕ:

- а) аммония гидроксида
- б) кислоты серная
- в) натрия гидроксида
- г) сероводорода
- д) хлороводорода

24. СОДЕРЖИМОЕ ЖЕЛУДКА ОКРАШЕНОЕ В СИНИЙ ЦВЕТ МОЖЕТ СВИДЕТЕЛЬСТВОВАТЬ О НАЛИЧИИ:

- а) аммония сульфата
- б) натрия сульфата
- в) ртути сульфата
- г) сульфата меди
- д) цинка сульфата

Тестовые задания по теме «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых минерализацией»

1. УКАЖИТЕ, КАКИМ МЕТОДОМ ВЫДЕЛЯЮТ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЯДЫ ИЗ БИОМАТЕРИАЛА?

- а) минерализацией
- б) перегонкой с водяным паром
- в) настаиванием подкисленной водой
- г) настаиванием подкисленным спиртом
- д) экстракцией органическими растворителями

2. УКАЖИТЕ ОКИСЛИТЕЛИ, КОТОРЫЕ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БИОМАТЕРИАЛА:

- а) дихромат калия
- б) нитрат калия

- в) нитрат натрия
- г) перманганат калия
- д) уксусная кислота

3. УКАЖИТЕ, КАКИЕ ВЕЩЕСТВА ЯВЛЯЮТСЯ КОНЕЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТОМ ДЕНИТРАЦИИ:

- а) азот и оксид азота (II)
- б) азот и оксид азота (IV)
- в) азот и оксид углерода (IV)
- г) азотная и азотная кислоты
- д) оксид азота (II) и кислород

4. УКАЖИТЕ ОСНОВНЫЕ НЕДОСТАТКИ СИСТЕМАТИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА:

- а) не чувствительность
- б) длительность
- в) малое количество операций
- г) не возможность выделить отдельную группу ионов
- д) потеря ионов, которые исследуются

5. УКАЖИТЕ ПРЕИМУЩЕСТВА ДРОБНОГО НАД СИСТЕМАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА:

- а) специфичность
- б) экспрессность
- в) высокая чувствительность
- г) небольшой расход реактивов
- д) небольшое количество операций

6. УКАЖИТЕ, В КАКОЙ ЦВЕТ ОКРАСИТСЯ ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ ДИТИЗОНАТ СВИНЦА:

- а) оранжево-красный
- б) фиолетовый
- в) синий
- г) желтый
- д) коричневый

7. УКАЖИТЕ ВЕЩЕСТВО, КОТОРОЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ В МЕДИЦИНЕ:

- а) перманганат калия
- б) сульфат марганца
- в) оксид марганца (IV)
- г) марганцевая кислота
- д) нитрат марганца.

8. УКАЖИТЕ ОСНОВНОЙ ПУТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ИЗ ОРГАНИЗМА:

- а) через почки
- б) через пищеварительный канал

- в) слюной
- г) потом
- д) через кожу

9. УКАЖИТЕ, ГДЕ НАКАПЛИВАЮТСЯ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА ПРИ ОСТРОМ ОТРАВЛЕНИИ:

- а) в костях
- б) в волосах
- в) в паренхиматозных органах
- г) в коже
- д) в ногтях

10. УКАЖИТЕ, ОСАДОК КАКОГО ЦВЕТА ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕДИ С ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМ (II) КАЛИЯ:

- а) красно-бурый
- б) желтовато-коричневый
- в) желтовато-белый
- г) желтовато-красный
- д) желтовато-бурый

11. УКАЖИТЕ, КАКОГО ЦВЕТА ЙОДВИСМУТАТ ОСНОВНОЙ:

- а) кроваво-красного
- б) оранжево-красного
- в) желто-оранжевого
- г) оранжево-коричневого
- д) голубовато-синего

12. УКАЖИТЕ СОЕДИНЕНИЕ СЕРЕБРА, КОТОРОЕ ИСПОЛЬЗУЮТ В МЕДИЦИНЕ:

- а) сульфат серебра
- б) хлорид серебра
- в) нитрат серебра
- г) сульфид серебра
- д) оксид серебра

13. УКАЖИТЕ, В ЧЕМ РАСТВОРЯЮТ ХЛОРИД СЕРЕБРА:

- а) в аммиаке
- б) в азотной кислоте
- в) в серной кислоте
- г) в гидроксиде натрия
- д) в гидроксиде калия

14. УКАЖИТЕ, ГДЕ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО НАКАПЛИВАЕТСЯ КАДМИЙ В ОРГАНИЗМЕ:

- а) в легких
- б) в почках
- в) в костях

- г) в головном мозге
- д) в коже

15. УКАЖИТЕ, КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ЦИНКА ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ БОРЬБЫ С ГРЫЗУНАМИ:

- а) фосфид цинка
- б) сульфат цинка
- в) хлорид цинка
- г) нитрат цинка
- д) фосфат цинка

16. УКАЖИТЕ, ГДЕ В ОСНОВНОМ НАКАПЛИВАЕТСЯ ЦИНК В ОРГАНИЗМЕ:

- а) в легких
- б) в почках
- в) в поджелудочной железе
- г) в головном мозгу
- д) в костях

17. УКАЖИТЕ РЕАКЦИЮ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА В МИНЕРАЛИЗАТЕ:

- а) с гексацианоферратом(II) калия
- б) с диэтидитиокарбаматом
- в) с дифенилкарбазидом
- г) с дитизоном
- д) с сульфидом натрия

18. УКАЖИТЕ, ОСАДОК КАКОГО ЦВЕТА ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ ЦИНКА ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ:

- а) коричневого
- б) желтого
- в) розового
- г) оранжевого
- д) белого

19. В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ ОБРАЗУЮТСЯ:

- а) вода и оксиды азота
- б) диоксид углерода и оксиды азота
- в) азот и диоксид углерода
- г) вода, диоксид углерода, оксиды азота и азот
- д) вода, диоксид углерода и азот

20. НАЛИЧИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ В МИНЕРАЛИЗАТЕ И ПОЛНОТУ ДЕНИТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЮТ ПО РЕАКЦИИ С:

- а) триптофаном
- б) фенилаланином

- в) дифениламиноом
- г) диэтиламиноом
- д) тирозиноом

21. ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТ МЕДИ ОКРАШЕН В:

- а) изумрудно-зеленый цвет
- б) розово-фиолетовый цвет
- в) желто-коричневый цвет
- г) сиреневый цвет
- д) не имеет окраски

22. ОДНОЙ ИЗ ПРОБ В ХОДЕ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА ПО МЕТОДУ МАРША ЯВЛЯЕТСЯ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПАХА ВЫДЕЛЯЮЩЕГО МЫШЬЯКОВИСТОГО ВОДОРОДА. АРСИН ПАХНЕТ:

- а) яблоком
- б) миндалем
- в) гнилым сыром
- г) чесноком
- д) сиренью

23. СОДЕРЖИМОЕ ЖЕЛУДКА ОКРАШЕНО В СИНИЙ ЦВЕТ. НАЛИЧИЕ КАКОЙ СОЛИ ОБУСЛОВЛИВАЕТ УКАЗАННЫЙ ЦВЕТ?

- а) меди сульфата
- б) натрия сульфата
- в) ртути сульфата
- г) аммония сульфата
- д) цинка сульфата

24. ПРОВЕДЕНА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА. КАКУЮ ГРУППУ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ БУДЕТЕ ОПРЕДЕЛЯТЬ?

- а) тяжелые металлы и мышьяк
- б) алкалоиды
- в) одноатомные спирты алифатического ряда
- г) фенотиазины
- д) барбитураты

25. ПОСЛЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРОВОДИТСЯ ДЕНИТРАЦИЯ МИНЕРАЛИЗАТА. ДЛЯ ПРОВЕРКИ ПОЛНОТЫ ДЕНИТРАЦИИ ИСПОЛЬЗУЮТ:

- а) дифениламин
- б) дитизон
- в) дифенилкарбазон
- г) тиомочевину
- д) свинца диэтилдитиокарбамат

26. ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ СУДЕБНО-МЕДИЦИНСКИЙ ТОКСИКОЛОГ ПРОВОДИТ ДЕНИТРАЦИЮ. КАКОЙ НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНЫЙ ДЕНИТРАТОР НЕОБХОДИМО ВЗЯТЬ ДЛЯ МИНЕРАЛИЗАТА?

- а) раствор формальдегида
- б) мочевины
- в) натрия тиосульфат
- г) натрия сульфит
- д) нет правильного ответа

27. СУДЕБНО-МЕДИЦИНСКИЙ ТОКСИКОЛОГ ПРОВОДИТ НАПРАВЛЕННЫЙ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛИЗАТА НА НАЛИЧИЕ ИОНОВ ВИСМУТА. КАКАЯ РЕАКЦИЯ ЯВЛЯЕТСЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВИСМУТА?

- а) 8-оксихинолином
- б) дитизоном
- в) калия хроматом
- г) с меди ацетатом
- д) натрия родизонатом

28. ПРИ АНАЛИЗЕ ОСАДКА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ, НА НАЛИЧИЕ ИОНОВ БАРИЯ ВЫПОЛНЯЛИ РЕАКЦИЮ С НАТРИЯ РОДИЗОНАТОМ. КАКОВ ЦВЕТ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ?

- а) красный
- б) бурый
- в) фиолетовый
- г) синий
- д) желтый

29. ПРОИЗОШЛО ОТРАВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ. КАКОЙ ИЗ ЯДОВ ИДЕНТИФИЦИРУЮТ С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ И ДИТИЗОНОМ?

- а) таллий
- б) мышьяк
- в) сурьма
- г) серебро
- д) свинец

30. ПРОИЗОШЛО ОТРАВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ. В АНАЛИЗЕ КАКОГО ЯДА НЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ РЕАКЦИЯ С ДИТИЗОНОМ?

- а) сурьмы
- б) цинка
- в) свинца
- г) таллия
- д) серебра

31. ДЛЯ БОЛЕЕ ПОЛНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЯДОВ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НЕОБХОДИМО ПРОВЕСТИ РАЗРЫВ СВЯЗИ БЕЛОК-ЯД. ДЛЯ ЭТОГО ИСПОЛЬЗУЮТ:

- а) перегонку с водяным паром
- б) минерализацию
- в) настаивание со спиртом
- г) диализ
- д) экстракцию

32. В ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ ЯДЫ ДЕЛЯТСЯ НА ГРУППЫ. КАКОЕ ИЗ ВЕЩЕСТВ НЕ ОТНОСИТСЯ К ГРУППЕ ЯДОВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ?

- а) натрия фторид
- б) таллия хлорид
- в) ртути хлорид
- г) бария хлорид
- д) цинка фосфид

33. ОБРАЗОВАНИЕ БЕЛОГО ОСАДКА ПОСЛЕ ИЗОЛИРОВАНИЯ «МЕТАЛЛИЧЕСКИХ» ЯДОВ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ (СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ), СВИДЕТЕЛЬСТВУЕТ О ВОЗМОЖНОМ ПРИСУТСТВИИ:

- а) таллия
- б) свинца
- в) цинка
- г) меди
- д) сурьмы

34. КАТИОНЫ КАКОГО МЕТАЛЛА БУДУТ ОБРАЗОВЫВАТЬ НЕРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ?

- а) меди
- б) бария
- в) марганца
- г) цинка
- д) серебра

35. КАКАЯ ИЗ ПРИВЕДЕННЫХ СОЛЕЙ БАРИЯ НЕ ПРОЯВЛЯЕТ ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА?

- а) бария формиат
- б) бария нитрат
- в) бария сульфат
- г) бария хлорид
- д) бария ацетат

36.КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ?

- а) минерализация смесью серной и азотной кислот
- б) минерализация смесью серной, азотной и хлорной кислот
- в) деструкция смесью серной и азотной кислот
- г) сплавление с натрия карбонатом и натрия нитратом
- д) простое сжигание

37.ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ СЕРЕБРА ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ МЕТОД:

- а) деструкции
- б) простого сжигания
- в) минерализацию смесью серной и азотной кислот
- г) сплавление с натрия карбонатом и натрия нитратом
- д) минерализацию смесью серной, азотной и хлорной кислот

38.СПЛАВЛЕНИЕ С НАТРИЯ КАРБОНАТОМ И НАТРИЯ НИТРАТОМ КАК МЕТОД МИНЕРАЛИЗАЦИИ НЕЛЬЗЯ ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ:

- а) свинца
- б) ртуть
- в) серебро
- г) марганец
- д) цинка

39.С КАКОЙ ЦЕЛЬЮ ПРОВОДИТСЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ НА ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ?

- а) для разделения ядов
- б) идентификации ядов
- в) разрушения комплексов металлов с белками
- г) очистки ядов от эндогенных микроэлементов
- д) количественного определения ядов

40.С КАКОЙ ЦЕЛЬЮ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ПРИЕМ МАСКИРОВКИ В ДРОБНМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА НА ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ:

- а) обнаружения ядов, которые находятся в комплексном соединении
- б) обнаружения замаскированных ионов
- в) устранения влияния ядов, изолированных дистилляцией
- г) устранения влияния ионов, которые исследуются в ходе систематического хода анализа
- д) устранения влияния ионов, которые мешают обнаружению тяжелых металлов

Тестовые задания по теме «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом»

1. ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИСПОЛЬЗУЮТ

- а) серебра нитрат
- б) дифениламин и серную кислоту концентрированную
- в) бария хлорид
- г) свинца нитрат
- д) пикриновую кислоту

2. ПРИ АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, В КАЧЕСТВЕ ИНДИКАТОРА, ИСПОЛЬЗУЮТ

- а) метиловый оранжевый
- б) метиловый красный
- в) фенолфталеин
- г) бромтимоловый синий
- д) тропеолин 00

3. К КОМПОНЕНТАМ РЕАКТИВА ГРИССА ОТНОСЯТСЯ:

- а) N-(α -нафтил)-этилендиамин
- б) сульфаниловая кислота
- в) сульфаминовая кислота
- г) сульфаниловая кислота и (α -нафтиламин) в уксусной кислоте.
- д) сульфаниловая кислота и (α -нафтиламин) в серной кислоте.

4. ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ, СОЛЕЙ ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИСПОЛЬЗУЮТ:

- а) водоструйный насос
- б) диализ
- в) электродиализ
- г) хроматографические методы
- д) фильтрование через фильтр

5. ИЗ БИОМАТЕРИАЛА ПУТЕМ НАСТАИВАНИЯ С ВОДОЙ ИЗОЛИРУЮТ ВЕЩЕСТВА:

- а) соли металлов
- б) минеральные кислоты
- в) летучие яды
- г) алкалоиды
- д) пестициды

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИАЛИЗА В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРОВОДЯТ С ЦЕЛЬЮ

- а) концентрирования
- б) изолирования
- в) очистки
- г) выделения
- д) разведения

7. ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ГРУППУ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ В СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЯЮТ

- а) печень и почки
- б) рвотные массы
- в) кишечник
- г) кровь
- д) мочу

8. ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ИСПОЛЬЗУЮТ

- а) марганца хлорид
- б) свинца хлорид
- в) цинка хлорид
- г) бария хлорид
- д) дифениламин

9. ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ИСПОЛЬЗУЮТ

- а) свинца ацетат
- б) анилин
- в) натрия родизонат
- г) дифениламин
- д) бария хлорид

10. ИЗОЛИРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРОВОДИТСЯ МЕТОДОМ

- а) диализа
- б) перегонки с водяным паром
- в) изолирования из щелочной среды
- г) изолирования из кислой среды
- д) экстракцией органическим растворителем

11. ДИАЛИЗАТ ПЕРЕД ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ СЛЕДУЕТ ПРОВЕРЯТЬ НА НАЛИЧИЕ

- а) уксусной кислоты
- б) азотной кислоты
- в) фосфорной кислоты

- г) серной кислоты
- д) азотистой кислоты

12. РЕАГЕНТ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

- а) серебра нитрат
- б) дифениламин
- в) калия гидроксид
- г) натрия гидроксид
- д) бария хлорид

13. ПРОВОДИТСЯ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛИЗАТА. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАЛИЗАТА ПРОВОДИТСЯ С ЦЕЛЬЮ ОБНАРУЖЕНИЯ КИСЛОТЫ:

- а) бензойной
- б) салициловой
- в) серной
- г) синильной
- д) уксусной

14. УКАЖИТЕ РЕАКЦИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ:

- а) реактив Толленса
- б) реактивом Манделлина
- в) реактивом Марки
- г) реактивом Несслера
- д) реактивом Фелинга

15. УКАЖИТЕ, С ПОМОЩЬЮ КОТОРОГО РЕАКТИВА ОПРЕДЕЛЯЮТ ИОНЫ КАЛИЯ В ДИАЛИЗАТЕ:

- а) гексанитрокобальтатом натрия
- б) ДДТК
- в) дитизоном
- г) родизонидом
- д) ЭДТУК

16. УКАЖИТЕ, ЧТО ПРОВЕРЯЮТ ПЕРЕД ИССЛЕДОВАНИЕМ ДИАЛИЗАТА НА ПРИСУТСТВИЕ ЩЕЛОЧЕЙ:

- а) наличие анионов
- б) наличие катионов
- в) наличие кислот
- г) наличие сероводорода
- д) рН среды

17.УКАЖИТЕ, С ПОМОЩЬЮ КАКОГО ВЕЩЕСТВА ПРОВОДЯТ РАЗРУШЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ:

- а) гидроксида аммония
- б) сульфита натрия
- в) тиомочевины
- г) формальдегида
- д) хлорида аммония

18.ПРИ ПОПАДАНИИ КРЕПКИХ КИСЛОТ НА КОЖУ ИНОГДА ВОЗНИКАЕТ ОКРАСКА. КАКАЯ ИЗ КИСЛОТ ОКРАШИВАЕТ КОЖУ В ЖЕЛТЫЙ ЦВЕТ?

- а) азотная
- б) серная
- в) соляная
- г) уксусная
- д) фосфорная

19.КРЕПКИЕ КИСЛОТЫ СПОСОБНЫ ОБУГЛИВАТЬ ТКАНИ. КАКАЯ ИЗ КИСЛОТ ВЫЗЫВАЕТ ТАКУЮ РЕАКЦИЮ?

- а) азотная
- б) винная
- в) серная
- г) соляная
- д) уксусная

20.ДИАЛИЗ - ЭТО ПРОЦЕСС:

- а) замещения
- б) комплексообразования
- в) мембранной фильтрации
- г) осаждения
- д) сорбции

Тестовые задания по теме «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией»

1. ПРОЦЕСС МЕТАБОЛИЗМА ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНА ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ ОКСАЗЕПАМА ИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПО МЕТОДУ Б. Н. ИЗОТОВА?

- а) восстановление
- б) гидролиз
- в) дезалкилирование

- г) образование глюкуронидов
- д) окисление

2. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ТРУПНОГО МАТЕРИАЛА НА СОДЕРЖАНИЕ АЛКАЛОИДОВ?

- а) А. А. Васильевой
- б) В. И. Поповой
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) Е. М. Саломатина
- д) Стаса—Отто

3. В ПРОЦЕССЕ ВЫДЕЛЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ЯДА ГРУППЫ ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОВ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ, ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КИСЛЫХ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ХЛОРОФОРМОМ ЭКСТРАГИРУЕТСЯ:

- а) кодеин
- б) новокаин
- в) скополамин
- г) фенотарбитал
- д) эфедрин

4. КАКОЙ ИЗ ПРИВЕДЕННЫХ АЛКАЛОИДОВ ИЗОЛИРУЕТСЯ ПЕРЕГОНКОЙ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ, А НЕ НАСТАИВАНИЕМ ОБЪЕКТОВ С ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОВ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ?

- а) кокаин
- б) кониин
- в) морфин
- г) стрихнин
- д) хинин

5. ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ АЛКАЛОИДОВ ПО МЕТОДУ В. Ф. КРАМАРЕНКО ДЛЯ КАКОЙ ОПЕРАЦИИ К ВЫТЯЖКЕ ПРИБАВЛЯЮТ АММОНИЯ СУЛЬФАТ?

- а) для высаливания
- б) настаивания
- в) центрифугирования
- г) экстракции хлороформом
- д) экстракции эфиром

6. НАЗОВИТЕ АЛКАЛОИД, КОТОРЫЙ МОЖЕТ ЭКСТРАГИРОВАТЬСЯ КАК ИЗ КИСЛЫХ, ТАК И ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ

ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НЕНАПРАВЛЕННОМ ИССЛЕДОВАНИИ
БИОЛОГИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА НА СОДЕРЖАНИЕ АЛКАЛОИДОВ?

- а) атропин
- б) кодеин
- в) кофеин
- г) морфин
- д) хинин

7. В МЕТОДЕ СТАСА—ОТТО БЕЛКОВУЮ ФРАКЦИЮ ОСАЖДАЮТ:

- а) абсолютным этанолом
- б) аммония хлоридом
- в) ацетонитрилом
- г) ацетоном
- д) кислотой трихлоруксусной

8. В МЕТОДЕ А. А. ВАСИЛЬЕВОЙ НАИБОЛЕЕ ПОЛНОЕ
РАЗРУШЕНИЕ СВЯЗИ БЕЛОК—ЯД ПРОИСХОДИТ ПРИ ЗНАЧЕНИЯХ pH,
РАВНЫМ:

- а) 2—3
- б) 4—5
- в) 6—7
- г) 9—10
- д) 11—12

9. КАКОЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ ЯДОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ГРУППЕ
ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОМ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ
ВОДОЙ, ЯВЛЯЕТСЯ САМЫМ БЫСТРЫМ И ЭКОНОМИЧЕСКИ
ВЫГОДНЫМ?

- а) А. А. Васильевой
- б) В. А. Карташова
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) Е. М. Саломатина
- д) Стаса—Отто

10. КАКУЮ КИСЛОТУ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ПОДКИСЛЕНИЯ
ОБЪЕКТОВ ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА ИЗ
ОРГАНОВ ТРУПА ПО МЕТОДУ Е. М. САЛОМАТИНА?

- а) винную
- б) серную
- в) соляную
- г) уксусную
- д) щавелевую

11. КАКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НЕ ПОПАДАЮТ В КИСЛОЕ ХЛОРОФОРМНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ ПО МЕТОДУ А. А. ВАСИЛЬЕВОЙ?

- а) 1,4-бензодиазепина
- б) кислоты барбитуровой
- в) пиразолон-5
- г) фенотиазина
- д) хинолина

12. ПРИ ОТРАВЛЕНИИ ФЕНОБАРБИТАЛОМ ДЛЯ ОЧИСТКИ КИСЛОЙ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ БАРБИТУРАТЫ, ПО МЕТОДУ В. И. ПОПОВОЙ ИСПОЛЬЗУЮТ:

- а) гель-хроматографию
- б) диализ
- в) осаждение белков абсолютным этанолом
- г) сублимацию
- д) ТСХ

13. КАКИМ МЕТОДОМ ИЗОЛИРУЮТ ХИНИН ИЗ ОРГАНОВ ТРУПА ПРИ НАПРАВЛЕННОМ АНАЛИЗЕ?

- а) А. А. Васильевой
- б) Б. Н. Изотова
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) П. Валова
- д) Стаса—Отто

14. В КАКОМ МЕТОДЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ НАПРАВЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ НА ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТЫ БАРБИТУРОВОЙ С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ БАРБИТУРАТОВ ИСПОЛЬЗУЮТ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЮ СУЛЬФАТНЫХ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК?

- а) А. А. Васильевой
- б) В. И. Поповой
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) П. Валова
- д) Стаса—Отто

15. В МЕТОДЕ СТАСА—ОТТО БЕЛКИ ОСАЖДАЮТ:

- а) аммония сульфатом
- б) ацетоном
- в) кислотой трихлоруксусной
- г) натрия вольфраматом
- д) этанолом

16. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЯДОВ ПО МЕТОДУ П. ВАЛОВА ПРОВОДЯТ ЭКСТРАКЦИЕЙ:

- а) водой нейтральной реакции
- б) нейтральным ацетоном
- в) подкисленной водой
- г) подкисленным этанолом
- д) подщелоченной водой

17. ДЛЯ КАКОГО ВЕЩЕСТВА НЕЦЕЛЕСООБРАЗНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ЭКСТРАКЦИОННУЮ ОЧИСТКУ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ ХЛОРОФОРМ—ВОДА?

- а) для кофеина
- б) кодеина
- в) никотина
- г) пахикарпина
- д) фенobarбитала

18. КАКОЙ ИЗ ЭТАПОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ЯДОВ ОТСУТСТВУЕТ В МЕТОДЕ А. А. ВАСИЛЬЕВОЙ?

- а) настаивание
- б) осаждение белков
- в) получение кислой водной вытяжки
- г) экстракция ядов из кислой водной среды
- д) экстракция ядов из щелочной водной среды

19. УКАЖИТЕ ПРИЧИНУ, ПО КОТОРОЙ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОТИАЗИНА ПОПАДАЮТ ЧАСТИЧНО В КИСЛОЕ ХЛОРОФОРМНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ ПО МЕТОДУ А. А. ВАСИЛЬЕВОЙ?

- а) являются основаниями средней силы
- б) являются сильными основаниями
- в) являются слабыми основаниями
- г) являются солями и не растворяются в хлороформе
- д) являются солями и растворяются в хлороформе

20. КАКОЙ ЧАСТНЫЙ МЕТОД ИЗОЛИРОВАНИЯ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНА:

- а) Б. Н. Изотова
- б) В. И. Поповой
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) Е. М. Саломатина
- д) П. Валова

21. КАКОЙ ЧАСТНЫЙ МЕТОД ИЗОЛИРОВАНИЯ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА:

- а) А. А. Васильевой
- б) В. А. Карташова
- в) В. И. Поповой

- г) Е. М. Саломатина
- д) Стаса—Отто

22. КАКОЙ МЕТОД РАЦИОНАЛЬНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ ЯДОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ГРУППЕ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОМ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ, ПРИ РАБОТЕ С ГНИЮЩИМ БИОЛОГИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ?

- а) А. А. Васильевой
- б) В. А. Карташова
- в) В. Ф. Крамаренко
- г) любой из указанных
- д) Стаса—Отто

23. ЧЕМ ОСАЖДАЮТ БЕЛКИ В МЕТОДЕ СТАСА—ОТТО ПРИ ИЗОЛИРОВАНИИ НЕИЗВЕСТНОГО ЯДА?

- а) абсолютным этанолом
- б) ацетоном
- в) кислотой трихлоруксусной
- г) натрия вольфраматом
- д) натрия сульфатом

24. ДЛЯ КАКИХ ЯДОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К ГРУППЕ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОМ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ОЧИСТКА С ПОМОЩЬЮ МИКРОСУБЛИМАЦИИ?

- а) для хинолина
- б) изохинолина
- в) индола
- г) кислоты барбитуровой
- д) фенотиазина

25. ДЛЯ ОЧИСТКИ КИСЛОЙ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПО МЕТОДУ В. И. ПОПОВОЙ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ:

- а) вымораживание жиров
- б) гель-хроматография
- в) диализ
- г) сублимация
- д) ТСХ

26. КАКОЙ ИЗ РЕАКТИВОВ НЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ БАРБИТУРАТОВ?

- а) дифенилкарбазид и ртути сульфат
- б) железо- йодидный
- в) Марки

- г) медно-пиридиновый
- д) хлор-цинк- йод

27. КАКОЙ РЕАКТИВ-ПРОЯВИТЕЛЬ НЕ ИСПОЛЬЗУЮ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОМЕДОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТСХ?

- а) бромфеноловым синим
- б) нингидрином в ацетоне
- в) реактивом Драгендорфа
- г) реактивом Майера

28. ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОТИАЗИНА ПРИ ТСХ В КАЧЕСТВЕ ПРОЯВИТЕЛЯ НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАКТИВ?

- а) параами йода
- б) 5 %-ный или 10 %-ный раствор железа (III) хлорида
- в) Драгендорфа
- г) Майера
- д) Марки
- е) ФПН

29. КАКОЙ АЛКАЛОИД МОЖНО КОЛИЧЕСТВЕННО ОПРЕДЕЛИТЬ ПО СТЕПЕНИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ?

- а) атропин
- б) кодеин
- в) морфин
- г) стрихнин
- д) хинин

30. КАКИМ РЕАКТИВОМ НЕ ПРОЯВЛЯЮТСЯ ПРИ ТСХ-«СКРИНИНГЕ» ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА?

- а) Драгендорфа
- б) Марки
- в) параами йода
- г) раствором бромфенолового синего
- д) раствором железа (III) хлорида

31. ГРУППА ПРОИЗВОДНЫХ КАКИХ ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОВ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ ПРОЯВЛЯЕТСЯ НА ХРОМАТОГРАММАХ РАСТВОРОМ ЖЕЛЕЗА (III) ХЛОРИДА?

- а) 1,4-бензодиазепина
- б) индола
- в) пурина
- г) фенотиазина
- д) хинолина

32. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ АНАЛИЗА НЕРАЦИОНАЛЬНО ИСПОЛЬЗОВАТЬ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЯДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ НА УРОВНЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ ДОЗ?

- а) ВЭЖХ
- б) ГЖХ
- в) иммунохимический
- г) спектральный
- д) химический

33. КАКОЙ РЕАКТИВ НЕ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТРОПАНА НА ХРОМАТОГРАММАХ?

- а) 5 %-ный раствор железа (III) хлорида
- б) Драгендорфа
- в) пары йода
- г) последовательная обработка раствором меди сульфата 0,3 моль/л и раствором калия йодида 0,3 моль/л
- д) раствор бромфенолового синего

34. ДЛЯ КАКОЙ ПАРЫ ВЕЩЕСТВ РАСТВОР НИНГИДРИНА МОЖЕТ БЫТЬ ПРОЯВИТЕЛЕМ ХРОМАТОГРАММ?

- а) морфина и диазепамы
- б) новокаина и атропина
- в) новокаина и кодеина
- г) резерпина и аминазина
- д) эфедрина и нитразепамы

35. ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАКОЙ ГРУППЫ АЛКАЛОИДОВ РЕАКЦИЯ С РЕАКТИВОМ ДРАГЕНДОРФА НАИБОЛЕЕ ДОКАЗАТЕЛЬНА?

- а) изохинолина
- б) индола
- в) пиридина и пиперидина
- г) тропана
- д) хинолина

36. КАКИМ РЕАКТИВОМ КОФЕИН НЕ ПРОЯВЛЯЕТСЯ НА ХРОМАТОГРАММАХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОГО ХЛОРОФОРМНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ?

- а) Драгендорфа
- б) Драгендорфа по Мунье
- в) парами йода
- г) раствором железа (III) хлорида
- д) раствором бромфенолового синего

37. ДЛЯ КАКОГО ИЗ АЛКАЛОИДОВ ХАРАКТЕРНА РЕАКЦИЯ С 1% РАСТВОРОМ КАЛИЯ ПЕРМАНГАНАТА С ОБРАЗОВАНИЕМ ФИОЛЕТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ В ВИДЕ ПРЯМОУГОЛЬНИКОВ?

- а) кокаина
- б) морфина
- в) пахикарпина
- г) стрихнина
- д) хинина

38. ДЛЯ КАКОГО ИЗ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ АЛКАЛОИДОВ НЕ ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ С «ЦВЕТНЫМИ» РЕАКТИВАМИ?

- а) для кофеина
- б) кодеина
- в) морфина
- г) резерпина
- д) стрихнина

39. КАКОЕ ИЗ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОГО ХЛОРОФОРМНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СПОСОБНО ДАВАТЬ НИТРОСОСОЕДИНЕНИЕ ИЗУМРУДНОГО ЦВЕТА С НАТРИЯ НИТРИТОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ?

- а) амидопирин
- б) анальгин
- в) антипирин
- г) кислота салициловая
- д) ноксирон

40. ДАЙТЕ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКУЮ ОЦЕНКУ РЕАКЦИИ С ЖЕЛЕЗА (III) ХЛОРИДОМ НА ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛОНА.

- а) неспецифичная и нечувствительная
- б) подтверждающая, высокочувствительная
- в) подтверждающая, но малочувствительная
- г) специфичная и чувствительная
- д) чувствительная, но неспецифичная

41. КАКОЕ ВЕЩЕСТВО ХЛОРОФОРМНОГО ЭКСТРАКТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПОДЩЕЛОЧЕННОЙ ВОДНОЙ ФАЗЫ РЕАГИРУЕТ С РЕАКТИВАМИ МАРКИ И МАНДЕЛИНА?

- а) все указанные соединения
- б) героин
- в) дионин
- г) кодеин
- д) морфин

42. ДЛЯ КАКОЙ ГРУППЫ АЛКАЛОИДОВ НАИБОЛЕЕ ХАРАКТЕРНА РЕАКЦИЯ С РЕАКТИВОМ ДРАГЕНДОРФА?

- а) анабазина и никотина
- б) атропина и скополамина
- в) для морфина и кодеина
- г) кофеина и теобромина
- д) стрихнина и бруцина

43. КАКОЙ ИЗ АЛКАЛОИДОВ НЕ РЕАГИРУЕТ С РЕАКТИВОМ МАНДЕЛИНА?

- а) кодеин
- б) кокаин
- в) морфин
- г) резерпин
- д) стрихнин

44. КАКИЕ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ ОБЩЕАЛКАЛОИДНЫХ РЕАКТИВОВ ОТНОСЯТСЯ К ОБЩЕОСАДИТЕЛЬНЫМ РЕАКТИВАМ.

- а) все названные реактивы
- б) кислота пикриновая
- в) кислота фосфорно-вольфрамовая
- г) кислота фосфорно-молибденовая
- д) Майера

45. С ПОМОЩЬЮ КАКОГО РЕАКТИВА МОЖНО ОТЛИЧИТЬ МОРФИН ОТ КОДЕИНА ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ОТРАВЛЕНИИ ЭТИМИ ВЕЩЕСТВАМИ?

- а) Драгендорфа
- б) железа (III) хлорида
- в) Манделина
- г) Марки
- д) Фреде

46. ОТМЕТЬТЕ НАИБОЛЕЕ ХАРАКТЕРНУЮ РЕАКЦИЮ НА КОКАИН:

- а) Витали—Морена
- б) калия перманганатом
- в) реактивом Драгендорфа
- г) с кислотой пикриновой
- д) солью Рейнеке

47. КАКОЙ ИЗ РЕАКТИВОВ ОТНОСИТСЯ К ОБЩЕОСАДИТЕЛЬНЫМ НА АЛКАЛОИДЫ?

- а) Драгендорфа
- б) Манделина
- в) Марки

- г) Фреде
- д) Эрдмана

48. АЛКАЛОИД КОКАИН ОТНОСИТЬСЯ К ПРОИЗВОДНЫМ:

- а) изохинолина
- б) индола
- в) пиридина
- г) тропана
- д) хинолина

49. НАИБОЛЕЕ СПЕЦИФИЧНЫМ ПРОЯВИТЕЛЕМ ЭФЕДРИНА НА ТС ХРОМАТОГРАММАХ ЯВЛЯЕТСЯ:

- а) кислота пикриновая
- а) пары йода
- б) раствор бромфенолового синего
- в) раствор нингидрина в ацетоне
- г) реактив Драгендорфа
- д) УФ-свет

50. КАКАЯ РЕАКЦИЯ НА СТРИХНИН НАИБОЛЕЕ СПЕЦИФИЧНА?

- а) калия дихроматом и кислотой серной концентрированной
- б) реактивом Зонненшейна
- в) реактивом Манделина
- г) реактивом Фреде
- д) с реактивом Драгендорфа

51. ГРУППА ПРОИЗВОДНЫХ КАКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗМЕНЯЕТ МАКСИМУМ ПОГЛОЩЕНИЯ В УФ-ОБЛАСТИ СПЕКТРА С ИЗМЕНЕНИЕМ рН СРЕДЫ?

- а) 1,4-бензодиазепина
- б) кислоты барбитуровой
- в) кислоты п-аминобензойной
- г) тропана
- д) фенотиазина

52. КАКОЙ ИЗ АЛКАЛОИДОВ НЕ ДАЕТ ПРОЧНЫХ СОЛЕЙ С КИСЛОТАМИ?

- а) анабазин
- б) кокаин
- в) кофеин
- г) морфин
- д) хинин

53. КАКОЙ РЕАКТИВ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ПРОБ НА ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОТИАЗИНА?

- а) бромфеноловый синий
- б) Драгендорфа
- в) кислоту азотную концентрированную
- г) кислоту серную концентрированную
- д) ФПН

54. ЦВЕТНЫМИ РЕАКТИВАМИ ДЛЯ АЛКАЛОИДОВ ЯВЛЯЮТСЯ:

- а) Драгендорфа, Майера, Вагнера
- б) кислоты пикриновая, фосфорно-молибденовая, фосфорно-вольфрамовая
- в) Марки, Фреде, Манделина
- г) Марме, Драгендорфа, танин
- д) Марме, Зонненшейна, Бушарда

55. ВЫБЕРИТЕ НАИБОЛЕЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ОБЩЕАЛКАЛОИДНЫЕ ОСАДИТЕЛЬНЫЕ РЕАКТИВЫ.

- а) Драгендорфа, Шейблера, Зонненшейна
- б) кислота пикриновая
- в) кислота пикролоновая
- г) кислоты хромовая и марганцевая
- д) танин, реактив Вагнера

56. ДЛЯ КАКОГО АЛКАЛОИДА ПРИ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРОВОДЯТ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЫ НА ЖИВОТНЫХ?

- а) бруцина
- б) для морфина
- в) кодеина
- г) стрихнина
- д) эфедрина

57. АЛКАЛОИДЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА И ПИПЕРИДИНА ДАЮТ НАИБОЛЕЕ ХАРАКТЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ С РЕАКТИВОМ:

- а) Драгендорфа
- б) Майера
- в) Марки
- г) Марме
- д) Шейблера

58. ОБНАРУЖЕНИЕ БАРБИТУРАТОВ ПРИ ТСХ-СКРИНИНГЕ ПРОВОДЯТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЯВИТЕЛЕЙ:

- а) дифениламина
- б) дифенилкарбазида и ртути сульфата
- в) натрия диэтилдитиокарбамината
- г) паров йода

д) реактива Драгендорфа

59. КАКИМИ РЕАГЕНТАМИ НЕ ПРОЯВЛЯЕТСЯ АМИНАЗИН НА ТС ХРОМАТОГРАММЕ?

- а) парами йода
- б) раствором железа (III) хлорида
- в) раствором дифенилкарбазида в хлороформе
- г) реактивом Драгендорфа
- д) реактивом Марки

60. ПРИ ОБНАРУЖЕНИИ ЭФЕДРИНА МЕТОДОМ ТСХ ДАННОЕ ВЕЩЕСТВО НА ХРОМАТОГРАММАХ НЕ ПРОЯВЛЯЕТСЯ:

- а) бромфеноловым синим
- б) парами йода
- в) раствором нингидрина в ацетоне
- г) реактивом Драгендорфа
- д) реактивом Марки

61. ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО ОБНАРУЖЕНИЯ КАКИХ ЯДОВИТЫХ ВЕЩЕСТВ ИСПОЛЬЗУЮТ РЕАКЦИЮ ВИТАЛИ—МОРЕНА?

- а) дипразина, диазолина, аминазина
- б) для стрихнина, атропина, скополамина
- в) морфина, кодеина, дионина
- г) пахикарпина, никотина, анабазина
- д) хинина, хинидина, цинхонина

62. ДЛЯ КАКОГО ВЕЩЕСТВА ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА НЕ ХАРАКТЕРНА РЕАКЦИЯ ВИТАЛИ—МОРЕНА?

- а) атропина
- б) дикаина
- в) дипразина
- г) для аминазина
- д) стрихнина

63. КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОДИАЗЕПИНА НЕ ВСТУПАЕТ В РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ АЗОКРАСИТЕЛЯ С β -НАФТОЛОМ?

- а) 2,5-диаминобензофенон
- б) 2-амино-5-бром-2'-хлорбензофенон
- в) 2-амино-5-нитробензофенон
- г) 2-амино-5-хлорбензофенон
- д) 2-метиламино-5-хлорбензофенон

64. ПРИ ОТРАВЛЕНИИ ТРОПАНОВЫМИ АЛКАЛОИДАМИ, В ВЫТЯЖКЕ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КОКАИН ОТ АТРОПИНА И СКОПОЛАМИНА МОЖНО ОТЛИЧИТЬ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ:

- а) Витали—Морена
- б) калия перманганатом
- в) кислотой пикриновой
- г) п-диметиламинобензальдегидом
- д) с солью Рейнеке

65. РЕАКТИВ ФПН (СМЕСЬ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА (III) ХЛОРИДА, СОЛЯНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ) ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ВЫЯВЛЕНИЯ В МОЧЕ ПРОИЗВОДНЫХ:

- а) 1,4-бензодиазепина
- б) бутирофенона
- в) изохинолина
- г) кислоты барбитуровой
- д) фенотиазина

66. ПЛАНИМЕТРИЧЕСКОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЯДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТАХ ПРИ ТСХ-АНАЛИЗЕ ПРОВОДИТСЯ:

- а) величине R_f
- б) площади пятен на хроматограмме
- в) по интенсивности окрашивания пятен на хроматограмме
- г) степени флюоресценции пятен на хроматограмме
- д) форме пятен на хроматограмме

67. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА БАРБИТУРАТЫ ЯВЛЯЕТСЯ НАИБОЛЕЕ ТОЧНЫМ И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ?

- а) дифференциальная спектрофотометрия в УФ-области спектра
- б) планиметрический
- в) прямая спектрофотометрия в УФ-области спектра
- г) фотоколориметрический
- д) экстракционно-фотометрический

68. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ НЕЛЬЗЯ ПРИМЕНИТЬ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ ГРУППЫ ИЗОХИНОЛИНА?

- а) атомно-абсорбционный
- б) денситометрический
- в) планиметрический
- г) спектрофотометрический в УФ-области
- д) фотометрический

69. КАКОЙ РЕАГЕНТ НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ?

- а) азокраситель — производное теофиллидина
- б) бромфеноловый синий
- в) метиловый оранжевый
- г) родамин 6Ж
- д) тропеолин 00

70. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ОПИАТОВ ЯВЛЯЕТСЯ САМЫМ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ НА МОРФИН?

- а) ГЖХ
- б) иммунохимический
- в) спектральный
- г) ТСХ
- д) химический

71. КАКОЙ ИЗ ПРЕДЛОЖЕННЫХ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРИХНИНОМ ЯВЛЯЕТСЯ ОБЩЕПРИНЯТЫМ В СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ?

- а) денситометрический
- б) иммунохимический
- в) планиметрический
- г) УФ-спектрофотометрия
- д) фотометрический (на основе реакции восстановления стрихнина и добавлении натрия нитрита)

72. КАКИМ МЕТОДОМ КОЛИЧЕСТВЕННО НЕ ОПРЕДЕЛЯЮТ ПАХИКАРПИН ПРИ СУДЕБНО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ?

- а) ВЭЖХ
- б) ГЖХ
- в) спектрофотометрическим в УФ-области
- г) фотометрическим
- д) экстракционно-фотометрическим

73. КАКАЯ РЕАКЦИЯ ПОЛОЖЕНА В ОСНОВУ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОДЕИНА?

- а) реактивом Манделина
- б) реактивом Марки
- в) реактивом Фреде
- г) с реактивом Драгендорфа
- д) тропеолином 00

74. САМЫЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ «СЛЕДОВЫХ» КОЛИЧЕСТВ ЯДОВ:

- а) ГЖХ
- б) иммуноферментный
- в) спектрофотометрия в УФ-области
- г) ТСХ
- д) фотометрический

75. ДЛЯ КАКОГО ИЗ АЛКАЛОИДОВ НЕ ИСПОЛЬЗУЮТ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ С КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ?

- а) атропина
- б) для кодеина
- в) кофеина
- г) морфина
- д) хинина

76. КАКОЙ РЕАКТИВ ИСПОЛЬЗУЮТ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ БАРБИТУРАТОВ?

- а) дифенилкарбазид и ртути сульфат
- б) кобальта нитрат в этаноле
- в) медно-йодидный реактив
- г) медно-пиридиновый реактив
- д) хлор-цинк-йод

77. ДЛЯ КАКОГО АЛКАЛОИДА НЕВОЗМОЖНО ПРОВЕСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЕЙ В УФ-ОБЛАСТИ СПЕКТРА?

- а) атропина
- б) для хинина
- в) кодеина
- г) морфина
- д) пахикарпина

78. КАКОЙ ИЗ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ОПИАТОВ ЯВЛЯЕТСЯ САМЫМ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ?

- а) ГЖХ
- б) иммунохимический
- в) спектральный
- г) ТСХ
- д) химический

79. КАКОЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГРУППЫ ВЕЩЕСТВ, ИЗОЛИРУЕМЫХ ИЗ БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПОДКИСЛЕННЫМ СПИРТОМ ЭТИЛОВЫМ ИЛИ ПОДКИСЛЕННОЙ ВОДОЙ В

ХЛОРОФОРМНЫХ ВЫТЯЖКАХ НЕ ТРЕБУЕТ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ?

- а) ВЭЖХ
- б) ГЖХ
- в) ТСХ
- г) УФ-спектрофотометрия
- д) фотометрия

80. КАКОЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЗВОЛЯЕТ НИВЕЛИРОВАТЬ ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ АНАЛИЗЕ БАРБИТУРАТОВ?

- а) газожидкостная хроматография
- б) дифференциальная спектрофотометрия
- в) жидкостная хроматография
- г) прямая спектрофотометрия
- д) фотоэлектроколориметрия

Тестовые задания по теме «Химико-токсикологический анализ веществ, не требующих особых методов изолирования»

1. ПРОИЗВОДНЫМ ГЕМОГЛОБИНА НЕ ЯВЛЯЕТСЯ

- а) дезоксигемоглобин
- б) иммуноглобулин
- в) метгемоглобин
- г) оксигемоглобин

2. СМЕРТЬ ПРИ ОТРАВЛЕНИЯХ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА НАСТУПАЕТ В СЛУЧАЕ

- а) все ответы верны
- б) нарушения кислотно-основного равновесия
- в) острой гемической недостаточности
- г) острой дыхательной недостаточности

3. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ НОРМА СОДЕРЖАНИЯ КАРБОКСИГЕМОГЛОБИНА В КРОВИ

- а) до 5 %
- б) 5-10 %
- в) 10-20 %
- г) до 30 %

4. МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ПРИЗНАКАМИ ПРИ СМЕРТЕЛЬНОМ ОТРАВЛЕНИИ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА ЯВЛЯЕТСЯ

- а) коричнево-синюшная окраска крови, тканей и трупных пятен
- б) нет верного ответа
- в) серо-синюшная окраска крови и трупных пятен
- г) ярко-розовая окраска крови, тканей и трупных пятен

5. К ОСОБЕННОСТЯМ ИЗОЛИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ КРОВИ ОТНОСИТСЯ

- а) нагревание с раствором едкой щелочи
- б) нагревание с раствором кислоты
- в) нагревание с раствором серебра нитрата
- г) стадия изолирования отсутствует

6. ОБНАРУЖЕНИЕ КАРБОКСИГЕМОГЛОБИНА ПРОВОДИТСЯ

- а) жидкостной хроматографией
- б) спектральными и химическими методами
- в) тонкослойной хроматографией
- г) хромато-масс спектрометрией

7. СМЕРТЕЛЬНОЕ ОТРАВЛЕНИЕ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА (II) НАСТУПАЕТ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ КАРБОКСИГЕМОГЛОБИНА

- а) 50 %
- б) 50-60 %
- в) 60-70 %
- г) 70-75 %

8. ПРИ ПОРАЖЕНИИ МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА РАЗВИВАЕТСЯ ГИПОКСИЯ

- а) гемическая
- б) гипоксическая
- в) рефлекторная
- г) тканевая (гистотоксическая)
- д) циркуляторная

9. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ УГАРНОГО ГАЗА ЗАКЛЮЧАЕТСЯ В

- а) ингибировании холинэстеразы
- б) ингибировании цитохромоксидазы
- в) образовании карбоксигемоглобина
- г) образовании метгемоглобина
- д) образовании оксигемоглобина

10. ПРИ ОТРАВЛЕНИИ УГАРНЫМ ГАЗОМ ПРИМЕНЯЮТ АНТИДОТЫ

- а) амилнитрит
- б) антидота нет
- в) ингаляция кислородом
- г) противодымная смесь
- д) хромосмон

11. ПРИ ОТРАВЛЕНИИ УГАРНЫМ ГАЗОМ КОЖНЫЕ ПОКРОВЫ ПРИОБРЕТАЮТ ЦВЕТ

- а) алый
- б) зеленоватый

- в) нормальный
- г) пепельный
- д) синюшный

12. КАКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ ПОРАЖЕНИИ ОРГАНИЗМА УГАРНЫМ ГАЗОМ?

- а) дезоксигемоглобин
- б) карбоксигемоглобин
- в) метгемоглобин
- г) миоглобин
- д) оксигемоглобин

13. КАРБОКСИГЕМОГЛОБИН ОБРАЗУЕТСЯ В ОРГАНИЗМЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕМОГЛОБИНА С

- а) азотом
- б) кислородом
- в) оксидом азота (IV)
- г) оксидом углерода (II)
- д) с оксидом углерода (IV)

14. НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВЫМ СОЕДИНЕНИЕ ГЕМОГЛОБИНА ПРИ ОТРАВЛЕНИИ ОРГАНИЗМА ОКСИДОМ УГЛЕРОДА (II) ЯВЛЯЕТСЯ?

- а) дезоксигемоглобин
- б) карбоксигемоглобин
- в) метгемоглобин
- г) миоглобин
- д) оксигемоглобин

15. КАРБОКСИГЕМОГЛОБИН ОБНАРУЖИВАЮТ И ОПРЕДЕЛЯЮТ:

- а) непосредственно в крови без предварительного выделения
- б) после его выделения из крови путем диализа
- в) после его выделения из легких путем дистилляции
- г) после его выделения из печени путем минерализации
- д) после его выделения из почек путем настаивания со спиртом

16. УГАРНЫЙ ГАЗ ПО МЕТОДУ ИЗОЛИРОВАНИЯ ОТНОСИТСЯ К ГРУППЕ?

- а) изолируемым экстракцией водой
- б) изолируемым экстракцией полярными растворителями
- в) к изолируемым дистилляцией с водяным паром
- г) не требующим изолирования
- д) требующим специальных методов изолирования

17. ДЛЯ ПЕРЕВЕДЕНИЯ ОКСИГЕМОГЛОБИНА В ДЕЗОКСИГЕМОГЛОБИН ИСПОЛЬЗУЮТ:

- а) калия сульфат
- б) мочевины

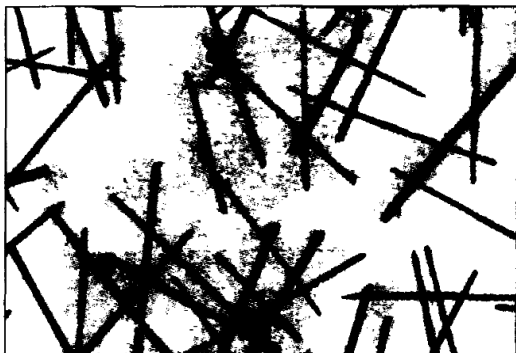
- в) натрия сульфид
- г) натрия сульфит
- д) формальдегид

18. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ ОБНАРУЖЕНИЯ УГАРНОГО ГАЗА В КРОВИ ЯВЛЯЕТСЯ

- а) ГЖХ
 - б) спектроскопический
 - в) спектрофотометрический
 - г) ТСХ
- химический

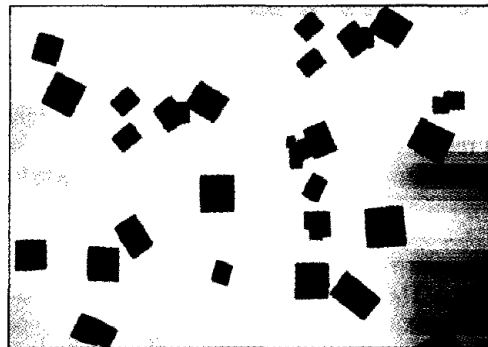
Приложение 1

Микрокристаллические реакции на «металлические яды»

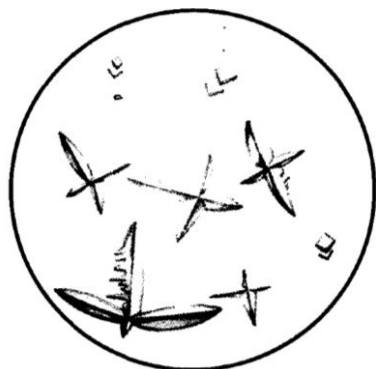


Кристаллы свинца с йодидом калия
и хлоридом цезия

Свинец.

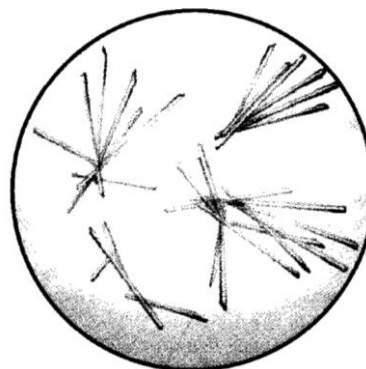


Кристаллы гексанитрата калия,
свинца и меди



Кристаллы сульфата бария после
перекристаллизации из серной кислоты

Барий

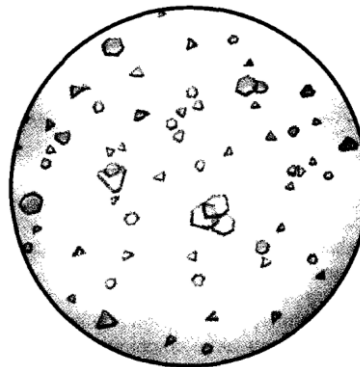


Кристаллы йодата бария

Серебро



Кристаллы серебра с дихроматом
калия

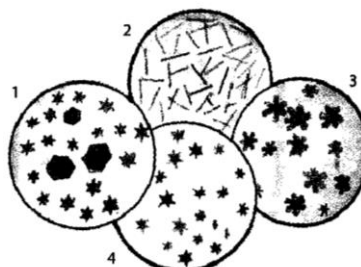


Кристаллы аммиачного комплекса
хлорида серебра

Мышьяк

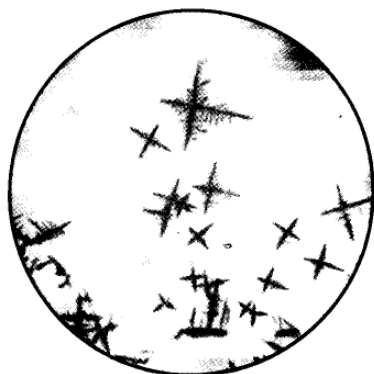


Кристаллы оксида мышьяка



Кристаллы мышьяка и сурьмы с хлоридом и йодидом калия (1,3) и их изменение под действием пиридина (2,4)

Цинк.



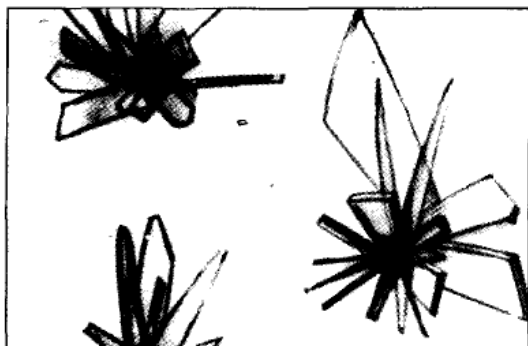
Кристаллы тетраданомеркурата цинка

Ртуть

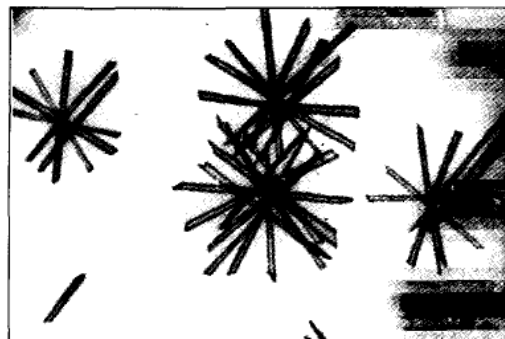


Кристаллы йодида ртути (I) и йодида ртути (II)

Кадмий



Кристаллы кадмия с бруцином и бромидом калия



Кристаллы кадмия с пиридином и бромидом калия

Приложение 2.

Предельно допустимые концентрации нитратов в продуктах растениеводства

Продукт	Содержание, мг/кг
Картофель	250
Капуста белокочанная ранняя	900
Капуста белокочанная поздняя	500
Морковь ранняя	400
Морковь поздняя	250
Томаты	150/300
Огурцы	150/400
Свекла столовая	1400
Лук репчатый	80
Листовые овощи (салат, петрушка, укроп)	2000
Перец сладкий	200
Кабачки	400
Дыни	90
Арбузы	60
Виноград	60
Яблоки, груши	60

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Тема «Предварительные испытания объектов ХТА»

№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ
1	Г	7	В	13	Г	19	Д
2	В	8	В	14	Д	20	В
3	В	9	В	15	Б	21	В
4	Г	10	А	16	Д	22	Г
5	Д	11	А	17	В	23	А
6	Г	12	В	18	Д	24	Г

Тема «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых минерализацией»

№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ
1	А	11	Б	21	В	31	Б
2	Б	12	Б	22	Г	32	А
3	В	13	А	23	А	33	Б
4	АБ	14	В	24	А	34	Б
5	АБ	15	А	25	А	35	В
6	А	16	А	26	А	36	В
7	А	17	Г	27	А	37	А
8	А	18	Д	28	Б	38	Б
9	БД	19	Г	29	А	39	В
10	А	20	В	30	А	40	Д

Тема «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых экстракцией водой в сочетании с диализом»

№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ
1	Б	9	Г	11	Г	16	Д
2	А	10	А	12	А	17	Г
3	Г	6	В	13	В	18	А
4	Б	7	Б	14	Г	19	В
5	Б	8	Б	15	А	20	В

**Тема «Химико-токсикологический анализ веществ, изолируемых
экстракцией и сорбцией»**

№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ
1	Б	21	Г	41	А	61	Б
2	В	22	Д	42	А	62	Г
3	Г	23	А	43	Б	63	Б
4	Б	24	Г	44	А	64	Б
5	А	25	Б	45	Б	65	Д
6	В	26	В	46	Б	66	Б
7	А	27	Б	47	А	67	А
8	А	28	Г	48	Г	68	А
9	А	29	Д	49	В	69	Г
10	В	30	Б	50	А	70	Б
11	Д	31	Г	51	Б	71	Д
12	А	32	Д	52	В	72	В
13	В	33	А	53	Д	73	Д
14	Б	34	Д	54	В	74	Б
15	Д	35	В	55	А	75	В
16	Д	36	Г	56	Г	76	Б
17	А	37	А	57	А	77	Д
18	Б	38	А	58	Б	78	Б
19	Д	39	В	59	В	79	В
20	А	40	Д	60	Д	80	Б

**Тема «Химико-токсикологический анализ веществ, не требующих особых
методов изолирования»**

№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ	№ вопроса	Ответ
1	Б	6	Б	11	А	16	Г
2	В	7	Г	12	Б	17	В
3	А	8	АБГД	13	Г	18	Д
4	Г	9	В	14	Б		
5	Г	10	В	15	А		

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература.

1. Плетенева Т.В. Токсикологическая химия : учебник[Электронный ресурс] / Т. В. Плетенева, А. В. Сыроешкин, Т. В. Максимова. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 512 с. – Режим доступа: ЭБС «Консультант студента»
2. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия : учебник для студентов фарм. вузов и факультетов / Т.Х. Вергейчик ; ред. Е.Н. Вергейчик . - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : МЕДпресс-информ, 2012. - 432 с.
3. Токсикологическая химия. Аналитическая токсикология: учебник + CD. Еремин С.А., Калетин Г.И., Калетина Н.И. [Электронный ресурс] / Под ред. Р.У. Хабриева, Н.И. Калетиной. 2010. - 752 с.- ЭБС «Консультант студента»
4. Плетенева Т.В. Токсикологическая химия. Практикум : учебное пособие для студентов, обучающихся по спец-ти 060108(040500)- Фармация / Т. В. Плетенева. – М. : ЭКСМО, 2008. – 528 с. : тв. – (Медицинское образование).
5. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов : учебное пособие для вузов[Электронный ресурс] / под ред. Н. И. Калетина. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 1016 с. : ил. тв. + 1 электрон. диск (CD-Rom).- Режим доступа:ЭБС «Консультант студента»
6. Токсикологическая химия. Ситуационные задачи и упражнения : учебное пособие для студ. мед. вузов [Электронный ресурс] / под ред. Н. И. Калетина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2007. – 352 с. – ЭБС «Консультант студента»

Дополнительная литература.

1. Токсикологическая химия : учебник / М. Д. Швайкова. – Изд. 3-е, испр. – М. : Медицина, 1975. – 376 с.
2. Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии. В 2-х томах / А. Альберт. – М. : Медицина, 1989. – 400 с. и 428 с. : ил. тв.
3. Белова А.В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии. М., "Медицина", 1976.
4. Лужников Е.А., Костомарова Л.Г. Острые отравления. М., "Медицина", 1989.
5. Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений /Под ред. Бережного Р.В. с соавт. М., "Медицина", 1981.
6. Анализ наркотических средств: Руководство по химико-токсикологическому анализу наркотических и других одурманивающих средств //Еремин С.К., Изотов Б.Н., Веселовская Н.В. /Под ред. Б.Н.Изотова. М., "Мир", 1993. .
7. Бабаян Э.А., Гонопольский М.Х. Наркология. М., "Медицина", 1987.
8. Белова А.В. Руководство к практическим занятиям по токсикологической химии. М., "Медицина", 1976.
9. Избирательная токсичность / Под ред. А.Альберта, Т.1,2. -М., "Медицина", 1989.

10. Лужников Е.А., Костомарова Л.Г. Острые отравления. М., "Медицина", 1989.

11. Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений /Под ред. Бережного Р.В. с соавт. М., "Медицина", 1981.