

пени извлечения 2- и 3-метилоксибензола органическим растворителем.

Исходя из результатов однократной экстракции (в случае равенства объемов водной и органической фаз), по известным формулам [4] рассчитана кратность экстрагирования, необходимая для извлечения заданных количеств исследуемого соединения при оптимальных значениях pH. Как свидетельствуют полученные данные, для извлечения 90—99,99% 2-метилоксибензола указанными гидрофобными экстрагентами (табл. 2) необходима 1—17-кратная экстракция. Для извлечения таких же количеств 3-метилоксибензола требуется 1—31-кратная экстракция.

Для извлечения таких же количеств 2- и 3-метилоксибензола гидрофильными растворителями (пропанол-2 и ацетонитрил) необходима 1—3-кратная экстракция (табл. 3).

Выводы

1. Изучена экстракция 2- и 3-метилоксибензола из водных растворов органическими растворителями.

2. Установлена зависимость степени экстракции рассматриваемых соединений от природы экстрагента и pH среды.

3. Исследовано влияние насыщения экстрагентов электролитами и водой на экстрагируемость 2- и 3-метильных производных оксибензола.

4. Определена необходимая кратность экстрагирования для извлечения заданных количеств исследуемых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Э. Н. Левиной, И. Д. Гадаскиной. — Л., 1985.
2. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. — Л., 1982.
3. Журавлев Г. Е., Рубан Д. С. // Суд.-мед. эксперт. — 1967. — Т. 10, № 1. — С. 49—50.
4. Коренман И. И. Экстракция в анализе органических веществ. — М., 1977.
5. Могош Г. Острые отравления. — Бухарест, 1984. — С. 473—479.
6. Пассет Б. В., Воробьева В. Я. Технология химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. — М., 1977.

Поступила 26.05.03

© В. А. МИЩИХИН, В. Д. ЯБЛОЧКИН, 2004

УДК 340.67

В. А. МИЩИХИН, В. Д. ЯБЛОЧКИН

УНИФИЦИРОВАННЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ТОКСИКАНТОВ В БИОМАТЕРИАЛЕ

Бюро судебно-медицинской экспертизы (нач. — проф. В. В. Жаров) Департамента здравоохранения Москвы

Разработан метод идентификации и количественного определения летучих токсикантов в трупном материале, основанный на анализе равновесной парогазовой фазы. Для идентификации токсикантов использовали систему из 3 газохроматографических колонок различной полярности без предварительного изолирования анализируемых веществ. Для количественного определения в качестве внутреннего стандарта при исследовании свежего биоматериала использовали 0,2% раствор n-пропанола, гнилостно-измененного материала — раствор метанола.

Чувствительность метода позволяет определять некоторые токсиканты, такие как ацетальдегид, ацетон, этиловый и высшие спирты, на уровне их естественного содержания. Метод в течение 15 лет прошел апробацию на экспертных объектах.

Ключевые слова: биоматериал, летучие токсиканты, газохроматография

A UNIFIED GAS CHROMATOGRAPHY METHOD USED TO DETECT THE VOLATILE TOXICANTS IN BIOLOGICAL SAMPLES

V.A. Mishchikhin, V.D. Yablochkin

A method was designed to identify and quantify the volatile toxicants in cadaveric samples; it is based on analyzing the equilibrium of the gas-vapor phase. A system comprising 3 gas chromatography columns with different polarities and without preliminary isolation of an analyzed substance is used in toxicants' identification. 0.2% n-propanol solution was used in quantification of fresh biological samples, while methanol solution was used in cases of putrefaction-affected materials. The method sensitivity provides for detecting some of the toxicants, like acetaldehydes, acetone as well as ethyl and higher alcohols at the level of their natural content. The method has been tested for as long as 15 years at expertise objects.

Key words: biological samples, volatile toxicants, gas chromatography

В практике проведения судебно-химических экспертиз для определения в биоматериале токсикантов не установленного состава нередко используют набор частных методик, рассчитанных на определение отдельных веществ или небольших их групп, в том числе суррогатов алкоголя [8], ацетона [2], хлорорганических соединений [4], ароматических углеводородов [3] и др. Такой подход, не имея существенных аналитических преимуществ по сравнению с применением групповых методов,

вместе с тем неизбежно приводит к потерям времени, связанным с заменой и кондиционированием газохроматографических колонок и выбором условий анализа, а также требует использования каждый раз новой навески биоматериала.

В связи с этим более рациональной представляется унификация условий анализа веществ различных химических групп с использованием постоянного набора из 3 аналитических колонок различной полярности в стандартных условиях, при этом

Параметры удерживания летучих токсикантов
на газохроматографической колонке № 1

Токсикант	Время удерживания		Индекс Ковача
	абсолютное, с	относительное	
Метан	72,0	—	100
Этан	72,0	—	200
Пропан	73,7	0,02	300
Бутан	74,8	0,04	400
Пентан	76,6	0,06	500
Гексан	80,0	0,10	600
Гептан	85,0	0,17	700
Октан	93,9	0,28	800
Нонан	109,0	0,48	900
Декан	135,1	0,82	1000
Ундекан	230,5	2,06	1100
Додекан	239,1	2,23	1200
Тридекан	248,6	2,29	1300
Тетрадекан	258,2	2,42	1400
Пентадекан	263,4	2,49	1500
Ацетальдегид	83,0	0,14	800
Ацетон	91,0	0,25	983,3
Метанол	114,0	0,55	927,8
Этанол	114,0	0,55	927,8
Изопропанол	114,0	0,55	927,8
Н-пропанол	149,0	1,00	1081,8
Изобутанол	169,0	1,26	1100,0
Н-бутанол	208,0	1,77	1230,0
Изопентанол	270,0	2,57	1241,2
Н-пентанол	318,0	3,19	1400,0
Бензол	116,0	0,57	900,4
Толуол	149,0	1,00	1081,8
М, п-ксилолы	208,0	1,77	1230,0
О-ксилол	240,0	2,20	1200,0
Метиленхлорид	106,0	0,44	1275,0
Тетрахлорметан	98,0	0,34	843,0
Хлороформ	129,0	0,74	1375,0
Дихлорэтан	151,0	0,92	1033,3
Трихлорэтилен	122,0	0,65	1030,0
Метилцеллозоль В	277,0	2,66	1250,0
Этилцеллозоль В	320,0	3,16	1400,0
Метилацетат	100,0	0,36	891,6
Этилацетат	104,0	0,42	1083,3
Пропилацетат	119,0	0,61	1100,9
Бутилацетат	156,0	1,09	1150,0
Амилацетат	220,0	1,92	1383,3
Ацетонитрил	139,0	0,87	1017,7
Акрилонитрил	260,0	2,44	1220,0
Диэтиловый эфир	80,0	0,10	600,0
Метилэтилкетон	133,0	0,79	1000,0

изменению подлежит только температура колонки в необходимых случаях.

Принимая во внимание факт, что такой унифицированный метод применительно к судебно-химическому определению летучих токсикантов в биоматериале неизвестен, целью работы явился подбор одинаковых условий определения суррогатов алкоголя и летучих органических растворителей. За основу метода взяли методику парового определения в биоматериале хлорорганических соединений [4].

Для идентификации токсикантов использовали принцип анализа равновесной паровой фазы, не требующий предварительного изолирования летучих веществ путем их перегонки с водяным паром [7]. Для идентификации летучих веществ использовали абсолютное и относительное время удерживания эталонных веществ, определенное на 3 газохроматографических колонках разной полярности [4, 6]. Вещество, параметры которого совпадают с эталоном при исследовании на 3 колонках, считается обнаруженным в исследуемом объекте.

Унифицированный метод не исключает применение дополнительных приемов для идентификации веществ, например использование методов реакционной газовой хроматографии [1], спектрофотометрии, флуоресценции, цветных реакций, однако их применение требует расширения объема исследований с использованием методов изолирования обнаруженных веществ.

Условия газохроматографического разделения веществ

Газовый хроматограф ЛХМ-80-6 с пламенно-ионизационным детектором. Колонки металлические набивные. Колонка № 1 размером 300 × 0,3 см, содержащая 5% Карбовакса 20М на хезасорбе N-AW (0,20—0,36 мм), температура колонки 90°C. Колонка № 2 размером 200 × 0,3 см, содержащая 15% ДЭГС (ди-2-этилгексилсебацинат) на динохроме II (0,16—0,21 мм), температура колонки 110°C. Колонка № 3 размером 300 × 0,3 см, содержащая 15% ЦЭП (1,2,3-трицианэтоксипропан) на хроматоне N-AW (0,215—0,313 мм), температура колонки 70°C. Температура детекторов и испарителей 140°C. Расход газа-носителя азота и водорода для детектора 30 мл/мин, воздуха — 300 мл/мин. Шкала ИМТ — $5 \cdot 10^{-10}$ А. Скорость диаграммной ленты 240 мм/ч. Интегратор ИЦ-26.

В табл. 1—3 представлены абсолютные, относительные и логарифмические (индексы Ковача) параметры удерживания летучих токсикантов на газохроматографических колонках. Метод позволяет определять летучие вещества с температурой кипения до 160°C, в том числе альдегиды, кетоны, спирты $C_1—C_6$, простые и сложные эфиры, алифатические и ароматические углеводороды и др. Не могут быть определены без предварительной этерификации жирные кислоты, например, уксусная, муравьиная, а также формальдегид. В качестве стандарта для расчета относительного времени удерживания использовали н-пропиловый спирт как для контроля чувствительности детектора, так и в качестве внутреннего стандарта для количественного определения токсикантов.

Методика исследования трупного материала

По 2 мл крови, мочи, жидкого содержимого желудка, по 5 г средней пробы тщательно измельченных внутренних органов: желудка, тонкого кишечника, печени, почки, легкого, головного мозга, сердца — раздельно помещали в стеклянные пенициллиновые флаконы емкостью 15 мл, которые затем закрывали резиновыми пробками и герметизировали металлическими колпачками, после чего нагревали на водяной бане при температуре 80°C в течение 10 мин. Пробы паровозовой фазы в объеме 2 мл отбирали медицинским шприцем, предварительно проверенным на отсутствие фонового газоразделения и подогретым на верхней панели термостата колонок до температуры 50—58°C, и вводили в испаритель хроматографа на аналитическую ко-

Таблица 2

Параметры удерживания летучих токсикантов
на газохроматографической колонке № 2

Токсикант	Время удерживания		Индекс Ковача
	абсолютное, с	относительное	
Метан	19,0	—	100
Этан	21,4	0,02	200
Пропан	25,0	0,06	300
Бутан	33,0	0,13	400
Пентан	44,0	0,23	500
Гексан	90,0	0,66	600
Гептан	165,0	1,36	700
Октан	294,4	2,57	800
Нонан	614,0	5,56	900
Декан	1278,0	11,77	1000
Ундекан	2837,0	26,34	1100
Додекан	6329,0	58,97	1200
Тридекан	12 609,0	117,7	1300
Ацетальдегид	39,0	0,19	440,0
Ацетон	66,0	0,44	540,0
Метанол	54,0	0,33	568,9
Этанол	67,0	0,45	537,8
Изопропанол	82,0	0,59	511,1
Н-пропанол	126,0	1,00	641,9
Изобутанол	196,0	1,65	767,9
Н-бутанол	250,0	2,16	728,6
Изопентанол	420,0	3,75	851,5
Н-пентанол	504,0	4,53	824,2
Бензол	189,0	1,59	775,0
Толуол	378,0	3,36	863,6
М, п-ксилолы	767,0	6,99	969,7
О-ксилол	907,0	8,30	945,5
Метиленхлорид	79,0	0,56	515,6
Тетрахлорметан	168,0	1,39	796,4
Хлороформ	180,0	1,50	782,1
Дихлорэтан	204,0	1,85	760,7
Трихлорэтилен	243,0	2,09	732,1
Метилцеллозоль В	219,0	2,30	750,0
Этилцеллозоль В	329,0	2,90	890,9
Метилацетат	71,0	0,40	528,9
Этилацетат	109,0	0,84	667,7
Пропилацетат	203,0	1,72	764,3
Бутилацетат	400,0	3,56	857,6
Амилацетат	797,0	7,27	960,0
Ацетонитрил	80,0	0,57	1152,6
Акрилонитрил	250,0	2,16	950,0

Таблица 3

Параметры удерживания летучих токсикантов
на газохроматографической колонке № 3

Токсикант	Время удерживания		Индекс Ковача
	абсолютное, с	относительное	
Метан	28,0	—	100
Этан	30,0	—	200
Пропан	31,0	—	300
Бутан	32,0	0,020	400
Пентан	34,3	0,040	500
Гексан	35,0	0,043	600
Гептан	40,0	0,074	700
Нонан	60,0	0,200	900
Декан	85,5	0,350	1000
Ундекан	128,0	0,620	1100
Додекан	160,0	0,810	1200
Тридекан	252,0	1,380	1300
Тетрадекан	310,0	1,740	1400
Пентадекан	628,0	3,700	1500
Ацетальдегид	64,0	0,220	925,0
Ацетон	114,0	0,530	1242,9
Метанол	116,0	0,540	1300,0
Этанол	127,0	0,610	1300,0
Изопропанол	116,0	0,540	1300,0
Н-пропанол	190,0	1,000	1264,3
Изобутанол	221,0	1,190	1483,3
Н-бутанол	305,0	1,710	2200,0
Изопентанол	393,0	2,250	1461,1
Н-пентанол	490,0	2,850	1662,5
Бензол	117,0	0,550	1380,0
Толуол	180,0	0,940	1235,3
М, п-ксилолы	270,0	1,490	1342,9
О-ксилол	360,0	2,050	1431,8
Метиленхлорид	86,0	0,370	1009,1
Хлороформ	113,0	0,520	1242,9
Тетрахлорметан	64,0	0,220	1025,0
Дихлорэтан	200,0	1,060	1309,1
Трихлорэтилен	90,0	0,380	1014,3
Метилцеллозоль В	665,0	3,930	1540,0
Этилцеллозоль В	720,0	4,270	1590,9
Метилацетат	96,0	0,420	1041,2
Этилацетат	109,0	0,500	1166,6
Пропилацетат	153,0	0,770	1600,0
Бутилацетат	231,0	1,250	1675,0
Амилацетат	360,0	2,050	1431,8
Ацетонитрил	281,0	2,400	1400,0
Диэтиловый эфир	40,0	0,070	700,0
Метилэтилкетон	154,0	0,780	1600,0
Метилизобутилкетон	218,0	1,170	1428,6

лонку. Предварительно проверяли чувствительность детектора при использовании каждой из колонок, для чего 0,5 мл 0,2% раствора н-пропилового спирта помещали в пенициллиновый флакон объемом 15 мл, который закрывали резиновой пробкой, герметизировали металлическим колпачком и помещали на 10 мин на водяную баню при 80°C. Затем 2 мл парогазовой смеси из флакона вводили в испаритель. Высота пика н-пропанола должна быть не менее 40 мм. Количественное определение токсикантов проводили с помощью внутреннего стандарта в крови, для которой известны токсические и летальные концентрации ряда летучих веществ [5].

Количественное определение токсикантов

К 1 мл трупной крови, помещенной в стеклянный пенициллиновый флакон, добавляли 0,5 мл н-пропанола (внутренний стандарт), 1 мл 10% рас-

твора фосфорно-вольфрамовой кислоты и 2,5 г высушенного сульфата натрия (высаливающий агент). После герметизации резиновой пробкой и металлическим колпачком флакон помещали на водяную баню при температуре 80°C на 10 мин. 2 мл отобранной шприцем парогазовой смеси вводили в испаритель хроматографа. По регистрируемым на хроматограммах высотам пиков H_1 -токсиканта и H_2 -внутреннего стандарта рассчитывали среднее из 2—3 параллельных измерений отношение H_1/H_2 для крови. Аналогичные измерения проводили для стандартного раствора токсиканта, для чего вместо крови брали 1 мл дистиллированной воды, к которой микрошприцем добавляли раствор стандарта в воде с концентрацией 1 мг/мл (10—50 мкл). Рассчитывали среднее из 3 параллельных определений отношение H_1/H_2 для эталона. По результатам из-

мерений проводили расчет концентрации токсиканта (в мкг) в 100 мл крови: $C_{\text{концентрация токсиканта}} = (N_1/N_2) \text{ крови} \cdot C_{\text{концентрация стандарта}} : (N_1/N_2) \text{ стандарта} \cdot 100 \text{ мл}$.

Как показали проведенные исследования на примере определения ацетонитрила [9], абсолютная ошибка метода не превышает 10% при удовлетворительной воспроизводимости результатов количественного определения.

Необходимо отметить, что использование 0,2% раствора н-пропилового спирта позволяет получать точные результаты только при исследовании свежей крови. В случае гнило-измененной крови н-пропиловый спирт часто образуется как один из продуктов микробиологической деструкции органических веществ. В таком случае в качестве внутреннего стандарта целесообразно использовать другое вещество, например метиловый спирт, не образующийся в значимых количествах в процессе гниения внутренних органов и крови [10].

Использование в отделении газохроматографических исследований Бюро судебно-медицинской экспертизы Департамента здравоохранения Москвы в течение 15 лет данной методики показало возможность уверенно идентифицировать и количественно определять вещества, представленные в табл. 1–3. Методику многократно использовали при исследовании биоматериала на наличие суррогатов алкоголя, различных растворителей, включая растворители многокомпонентного состава, продуктов горения неметаллических материалов, горючих жид-

костей, а также жидкостей неустановленного состава, которые в результате были полностью идентифицированы. Наряду с биоматериалом исследовали синтетические ткани, клеи, пленки и др.

Таким образом, разработаны и экспериментально апробированы условия унифицированной методики определения летучих веществ в экспертном материале. Метод обладает достаточной точностью и чувствительностью, позволяющей в ряде случаев обнаруживать естественно содержащиеся в биоматериале летучие продукты, в том числе ацетальдегид, ацетон, этиловый и высшие спирты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. — М., 1980.
2. Ларченко Г. Ф. // Материалы Первого Всесоюзного съезда судебных медиков. — М., 1981. — С. 193–194.
3. Мищенко В. А., Филицын Ф. П. // Суд.-мед. эксперт. — 1988. — № 2. — С. 30–33.
4. Мищенко В. А., Зосимова Л. Н. и др. // Актуальные вопросы судебно-медицинской практики: Сборник науч. статей. — Рига, 1989. — С. 155–158.
5. Никитин П. В. Судебно-медицинская оценка концентраций токсикантов в организме человека. — Кемерово, 1989.
6. Сопиков Н. Ф., Яблочкин В. Д. и др. // Труды 3-й Всесоюзной конференции по авиационной и космической медицине. — Калуга, 1969. — Т. 3. — С. 31–38.
7. Швайкова М. Д. Судебная химия. — М., 1965. — С. 60–63.
8. Яблочкин В. Д. // Гиг. и сан. — 1999. — № 5. — С. 68–70.
9. Яблочкин В. Д., Мизилева Е. С. // Суд.-мед. эксперт. — 2001. — № 4. — С. 37–39.
10. Яблочкин В. Д. // Суд.-мед. эксперт. — 2002. — № 1. — С. 27–28.

Поступила 03.04.03

ЭКСПЕРТНАЯ ПРАКТИКА

© Ю. И. СОСЕДКО, В. В. САМЧУК, 2004

УДК 340.624.6:616.27-001.44

Ю. И. СОСЕДКО, В. В. САМЧУК

СУДЕБНО-МЕДИЦИНСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА ПОВРЕЖДЕНИЯ СЕРДЦА ШВЕЙНОЙ ИГЛОЙ

111-й Центр судебно-медицинских и криминалистических экспертиз (нач. — проф. В. В. Колкутин) Минобороны РФ, Москва

Среди различных способов членовредительства в судебно-медицинской практике периодически встречаются редкие наблюдения, представляющие экспертный интерес. Обычно членовредитель, пытаясь уклониться от служебных обязанностей, старается причинить вред своему здоровью, не влекущий за собой смертельный исход. В некоторых случаях возникают непредвиденные обстоятельства, которые членовредитель не может учесть. В результате имеют место тяжелые последствия. По поводу подобного случая нами производилась повторная судебно-медицинская экспертиза. Наряду с другими решали вопросы о правильности оказания медицинской помощи.

Осужденный гр-н К., 20 лет, не желая отбывать наказание, ввел себе в межреберье передней поверхности грудной клетки справа в проекции средостения швейную иглу. Вскоре после этого почувствовал себя плохо и его привели в медсанчасть. Состояние тяжелое. Жаловался на боль за грудиной при дыхании, боль в животе, одышку. Кожные по-

кровы бледные, влажные, с синюшным оттенком на лице. Медицинская сестра сделала уколы кофеина и кордиамина. После этого гр-н К. на носилках доставили в стационар. Предварительный диагноз: многосегментарная правосторонняя нижнедолевая пневмония. Состояние больного ухудшилось. Отмечалась нестабильная гемодинамика. Проведен комплекс клинических исследований: фиброгастродуоденоскопия, ЭКГ, УЗИ. При УЗИ посторонняя жидкость в брюшной, плевральных полостях и перикарде не выявлена. Рентгенографию грудной клетки произвели только через 7 ч с момента поступления больного в стационар. На рентгенограммах в прямой проекции определялось инородное тело металлической плотности (игла) в нижнелатеральном отделе правого легкого, в боковой проекции — в нижнем отделе переднего средостения (2/3 длины иглы наслаивалось на тень сердца), а также уплотнение пристеночной плевры на передней стенке грудной клетки, свободная жидкость (до 200 мл) в правой плевральной полости,