

2. Выделенные электрофорезом из ткани печени алкалоиды группы морфина можно определять экстракционно-фотометрическим методом по ре-

акции с метиловым оранжевым. Предел определения морфина 20 мкг, героина 25 мкг, кодеина и этилморфина 15 мкг в 1 г печени.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабич С. Х., Мендыбаев Б. Т. — Фармацевтич. ж., 1968, № 1, с. 14.
Зимнухов В. В., Кисвянцева Н. М., Никитенко В. Ф. и др. — Суд.-мед., эксперт., 1976, № 4, с. 34—46.
Клюкина О. В. — В кн.: Хроматографические и электрофоретические методы исследования биологически активных соединений. Свердловск, 1976, с. 113.
Михно В. В. — В кн.: Всесоюзная конф. судебных медиков. 4-я. Сборник трудов. Рига, 1962, с. 536—539.

- Михно В. В., Левицкая Г. К. — Фармация, 1975, № 3, с. 76—78.
Песахович Л. В. — В кн.: Всесоюзная науч. конф. судебных медиков, 5-я. Материалы. Л., 1969, т. 2, с. 11—12.
Песахович Л. В. — В кн.: Всесоюзный съезд судебных медиков. 1-й. Тезисы докладов. Киев, 1976, с. 525.
Пешко Д. Э., Старобинец Г. Л. — Фармация, 1970, № 6, с. 60—63.
Tewari S. N. — Pharmazie, 1968, Bd 23, S. 58—60.

Поступила 02.11.82

Yu. A. Chichuev

ISOLATION OF MORPHINE ALCALOIDS FROM THE LIVER AND THEIR SEPARATION BY ELECTROPHORESIS IN AGAR GEL

The method of direct isolation of morphine alkaloids from the liver by electrophoresis in thin-layer agar gel is suggested. The possibility of employing agar gel for the separation of morphine alkaloids by electrophoresis is shown. The detectable dose of morphine and heroin is 15 µg and of codeine and ethylmorphine 10 µg per 1 g of the liver.

УДК 340.67:616.33-008.949.5:547.292]-079.6

Ф. Н. КАХАНОВСКИЙ, В. С. БУБОН

СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СТЕНКЕ ЖЕЛУДКА

Бюро судебно-медицинской экспертизы (нач. — проф. Ю. П. Шупик) Минздрава УССР, Киев

В последние годы уксусная кислота занимает одно из первых мест среди токсичных веществ, являющихся причиной летальных исходов при отравлениях. Это обусловлено широким применением ее в быту в виде уксусной эссенции и уксуса, а также в медицине, фармации и пищевой промышленности.

На слизистую желудочно-кишечного тракта уксусная кислота действует слабее неорганических сильно диссоциированных кислот. Смертельная доза уксусной кислоты около 15 г. Всасывание ее стенкой желудка очень активное, поэтому обнаружение уксусной кислоты в свободном состоянии при химико-токсикологическом анализе весьма затруднительно. Так, перегонкой с водяным паром изолируется не более 0,3—0,4 % уксусной кислоты, содержащейся в незагнившем биологическом материале¹.

Применяемый в судебно-химическом анализе метод изолирования уксусной кислоты с водяным паром требует получения 2—3 л дистиллята, длительного (2—3 рабочих дня) выпаривания его до сухого остатка и является малочувствительным.

Для повышения чувствительности, доказательности анализа и сокращения времени его проведения нами использован метод этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом с последующим изолированием путем перегонки полученного этилацетата и дальнейшим определением его с помощью газожидкостной хроматографии.

Методика определения уксусной кислоты. 25 г стенки желудка измельчали, помещали в колбу вместимостью 50 мл с притертой пробкой и заливали 30 мл 96° этилового спирта, подкисленного 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы тщательно взбалтывали и оставляли на 1 ч. К смеси добавляли 15 мл концентрирован-

ной серной кислоты, взбалтывали, быстро подсоединяли колбу к холодильнику Либиха, перегоняли на кипящей водяной бане до получения 25 мл дистиллята, который собирали в охлаждаемую мерную колбу вместимостью 25 мл. 1 мкл полученного дистиллята вводили в инжектор хроматографа. На хроматограмме отмечали два пика с абсолютным временем удерживания: 95 с (этиловый спирт) и 125 с (этилацетат). Определению не мешают ацетон, метилацетат, хлороформ, дихлорэтан, бензол, спирты C₁—C₇. Естественное содержание уксусной кислоты в объекте не устанавливается.

Условия хроматографического анализа. Хроматограф любой марки с пламенно-ионизационным детектором, колонка стеклянная (стальная) размером 250×0,3 см, носитель — хроматон ГМДС 0,2—0,25, неподвижная жидкая фаза 3 % SE-30. Температура колонки 80 °C, инжектора 110 °C. Скорость потока газа-носителя — гелия (азота) 30 мл/мин, водорода 30 мл/мин, воздуха 300 мл/мин. Скорость диаграммной ленты 600 мм/ч.

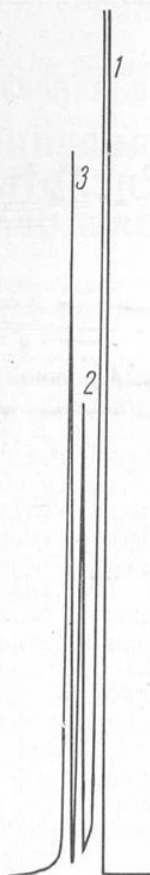
Количественное определение производили методом внутреннего стандарта с использованием н-бутанола в концентрации 0,2 % (внутренний стандарт). 1 мл полученного дистиллята смешивали с 1 мл внутреннего стандарта. 1 мкл смеси вводили в инжектор хроматографа. На хроматограмме отмечали три пика (см. рисунок) с абсолютным временем удерживания 95 с (этанол), 125 с (этилацетат), 143 с (н-бутанол). Количественное содержание уксусной кислоты рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{S_x \cdot K \cdot 100 \cdot 0,68}{S_{ст} \cdot (100 - C_{ст})},$$

где C_x — количество уксусной кислоты в 100 г объекта; S_x — площадь пика этилацетата; S_{ст} — площадь пика стандарта (н-бутанола); K — поправочный коэффициент; 0,68 —

¹ Швайкова М. Д. Токсикологическая химия. 3-е изд. М., 1975, с. 105.

Хроматограмма, полученная при количественном определении уксусной кислоты.
1 — этанол; 2 — этилацетат; 3 — н-бутанол (внутренний стандарт).



Определение уксусной кислоты в стенке желудка методом газожидкостной хроматографии

Добавлено уксусной кислоты (в г на 100 г объекта)	Выделено уксусной кислоты		Метрологическая характеристика
	г	%	
Через 24 ч			
0,1	0,094	94,0	$\bar{x} = 91,1 \%$
0,1	0,090	90,0	$S_x = 1,029$
0,1	0,092	92,0	$S_{\bar{x}} = 0,46$
0,1	0,090	90,0	$\Delta_{x0,95} = 1,278$
0,1	0,0895	89,5	$\Delta_{xотн} = 1,402 \%$
0,2	0,179	89,5	$\bar{x} = 90,3 \%$
0,2	0,181	90,5	$S_x = 0,78$
0,2	0,181	90,5	$\Delta_{\bar{x}} = 0,348$
0,2	0,180	90,0	$\Delta_{x0,95} = 0,967$
0,2	0,182	91,0	$\Delta_{xотн} = 1,07 \%$
0,3	0,270	90,0	$\bar{x} = 89,6 \%$
0,3	0,268	89,3	$S_x = 0,39$
0,3	0,269	89,6	$S_{\bar{x}} = 0,177$
0,3	0,267	89,0	$\Delta_{x0,95} = 0,49$
0,3	0,271	90,3	$\Delta_{xотн} = 0,55 \%$
Через 12 дней			
0,1	0,086	86,0	$\bar{x} = 87 \%$
0,1	0,089	89,0	$S_x = 0,866$
0,1	0,088	88,0	$S_{\bar{x}} = 0,393$
0,1	0,086	86,0	$\Delta_{x0,95} = 1,092$
0,1	0,088	88,0	$\Delta_{xотн} = 1,255 \%$
0,2	0,176	88,0	$\bar{x} = 88,6 \%$
0,2	0,178	89,0	$S_x = 0,044$
0,2	0,176	88,5	$S_{\bar{x}} = 0,02$
0,2	0,177	88,5	$\Delta_{x0,95} = 0,055$
0,2	0,178	89,0	$\Delta_{xотн} = 0,062 \%$
0,3	0,266	88,6	$\bar{x} = 88,46 \%$
0,3	0,267	88,5	$S_x = 0,031$
0,3	0,266	88,6	$S_{\bar{x}} = 0,014$
0,3	0,265	88,3	$\Delta_{x0,95} = 0,038$
0,3	0,268	88,3	$\Delta_{xотн} = 0,042 \%$

фактор пересчета этилацетата в уксусную кислоту; $C_{ст}$ — концентрация стандарта.

Коэффициент поправки вычисляли по формуле:

$$K = \frac{S_{ст} \cdot g_x}{S_x g_{ст}},$$

где $S_{ст}$ — площадь пика стандарта (н-бутанола); S_x — площадь пика этилацетата; g_x — концентрация этилацетата (в контрольной смеси); $g_{ст}$ — концентрация стандарта (в контрольной смеси).

Расчет площади пиков производили умножением высоты на ширину (на уровне половины высоты) или с помощью автоматического цифрового интегратора. На модельных смесях стенок желудка и уксусной кислоты были изучены решающие возможности метода. С этой целью использовали свежие и хранившиеся в течение 12 дней объекты (см. таблицу).

Границы обнаружения уксусной кислоты 0,4 мг в 1 мл раствора, количественного определения 1,2 мг в 1 мл раствора.

При содержании уксусной кислоты 0,1—0,3 мг в 100 г стенки желудка выход составлял 88—94 % (см. таблицу).

При проверке метода на экспертном материале было обнаружено 5,1 г уксусной кислоты в 100 г объекта, в то время как при перегонке с водяным паром только 0,98 г ее.

Выводы

1. Разработан газохроматографический метод качественного и количественного определения уксусной кислоты в стенке желудка, основанный на этерификации уксусной кислоты этанолом с последующим изолированием полученного

этилацетата методом перегонки и дальнейшим определением его с помощью газожидкостной хроматографии.

2. Этим методом определяется 88—94 % введенной уксусной кислоты, что дает основание считать его более эффективным по сравнению с ранее существовавшей методикой. Граница обнаружения уксусной кислоты составляет 0,4 мг в 1 мл раствора, граница количественного определения 1,2 мг в 1 мл.

3. Хранение объектов в течение 12 дней незначительно влияет на содержание в них уксусной кислоты.

Поступила 29.11.82

F. N. Kakhanovsky, V. S. Bubon

THE FORENSIC CHEMICAL DETERMINATION OF ACETIC ACID IN THE GASTRIC WALL

The technique of acetic acid determination in the gastric wall is developed. The method of acetic acid etherification by ethanol followed by isolation of resulting ethyl acetate by distillation and its further determination by gas liquid chromatography is used.