

The background of the image consists of several light blue, oval-shaped pills scattered across a white surface. The pills are slightly out of focus, creating a soft, clinical atmosphere. The text is centered over this background.

Летучие яды

• «Летучие яды» - класс токсичных жидкостей органических веществ высокой липофильности и летучести. К группе летучих ядов относятся органического вещества с низкой температурой фазового перехода жидкость – пар

Классификация летучих ядов

- **алифатические углеводороды и их галогенопроизводные** (хлороформ; хлоралгидрат; четыреххлористый углерод; дихлорэтан; 1,1,1-трихлорэтан; трихлорэтилен; тетрахлорэтилен; метиленхлорид и др.);
- **циклические алканы и их галогенопроизводные** (гексан, гексахлороциклогексан и др);

Классификация летучих ядов

- **кетоны** (ацетон и др.);
- **карбоновые кислоты** (муравьиная, уксусная кислоты и др.);
- **ароматические соединения** (бензол; хлорзамещенные производные бензола; нитробензол; толуол; этилбензол и др.);
- **фенолы** (фенол; крезолы; пентахлорфенол; хлорофенолы и др.);

Классификация летучих ядов

- **простые газообразные вещества**
(хлор Cl_2 , фтор F_2 и др.);
- **летучие оксиды и гидриды**
(угарный газ CO , диоксид азота NO_2 , фтороводород HF , сероводород H_2S , селеноводород H_2Se , арсин AsH_3 , фосфин PH_3 и др.);

Классификация летучих ядов

- цианид водорода HCN ;
- акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$;
- ацетонитрил CH_3CN ;
- диметилформамид $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

• Всасывание паров летучего соединения происходит преимущественно в альвеолах, хотя отчасти абсорбция начинается в верхних отделах дыхательных путей. Практически сразу устанавливается равновесие между молекулами газообразного соединения в альвеолярном воздухе и крови капилляров легких.

- поражение летучими ядами в первую очередь происходит в легких. Основным органом-мишенью для паров летучих органических растворителей является центральная нервная система (ЦНС).

- **Синильная кислота**

(цианистоводородная кислота)

впервые синтезирована шведским

ученым **Карлом Шееле** в **1782 г.** В

качестве отравляющего вещества

синильная кислота впервые применена

1 июля 1916 г на реке Сомме

французскими войсками против

немецких войск.

• **Синильная кислота** - бесцветная прозрачная жидкость с запахом горького миндаля, температура кипения $+25,7^{\circ}\text{C}$, замерзания $13,4^{\circ}\text{C}$. Относительная плотность ее паров по воздуху равна 0,93.

- При взаимодействии со щелочами HCN образует соли (цианистый калий, цианистый натрий и т. д.), которые по токсичности мало уступают самой синильной кислоте. При замещении атома водорода галогенами образуются галандционы (хлорциан, бромциан, йодциан).

- Синильная кислота и цианиды вступают в взаимодействие с серой (образуются нетоксичные родомиды), а также с альдегидами и кетонами (образуются малотоксичные циангидриды). Эти реакции лежат в основе детоксикации яда.

Патогенез отравления

• **Синильная кислота HCN** – очень быстро всасывается в кровь и легко проникает через клеточные мембраны в цитоплазму, где на уровне митохондрий избирательно блокирует дыхательный фермент цитохромоксидазу. Трехвалентное железо реагирует с CN^- ионом, что приводит к потере способности связываться с кислородом. Таким образом при избытке кислорода в тканях очень быстро развивается гистотоксическая гипоксия, что приводит к нарушению ЦНС и префронт. НС.

- В результате тканевой гипоксии, развивающейся под влиянием синильной кислоты, в первую очередь нарушаются функции центральной нервной системы. Действуя в больших дозах, вещества вызывают вначале возбуждение центральной нервной системы, а затем ее угнетение.
- **При действии сверхвысоких доз токсиканта развивается молниеносная форма отравления**

The background of the slide features several blue, oval-shaped pills scattered across a light blue gradient. The pills are slightly out of focus, creating a soft, clinical atmosphere. The text is centered over this background.

**Растения
содержащие
циангликозиды**

Клевер луговой



- при неблагоприятных для развития условиях (заморозки, сильная
- засуха и др.), в молодых растениях до завязывания плодов **накапливаются цианогенные гликозиды.**

Бобовник дикий



Лен посевной

- Зеленые растения до и после цветения, а также плодовая коробочка и семена содержат **гликозид линамарин**, который под влиянием фермента линазы в присутствии воды **гидролизуется с образованием синильной кислоты**.



Лен обыкновенный



Ледвенец луговой



- В растениях, растущих на богатой азотистыми веществами почве, образуется больше синильной кислоты, чем в растениях на бедной почве; прибавление азота к такой почве значительно повышает возможность образования синильной кислоты. **Цианогенные процессы могут протекать более интенсивно у растений на сухой почве, чем у растений, находящихся на почве умеренно сырой.**

- Условиями, способствующими повышенному образованию в растении цианогенных глюкозидов или даже свободной синильной кислоты, является все то, что нарушает нормальный рост и развитие растений: проливные дожди, наступление сильной жары после дождей, холод, засуха, заморозки, градобитие, вытаптывание, внезапный быстрый рост живых растений, бурное отрастание растения

- В траве, содержащей 0,054 г синильной кислоты на 1 кг, через три дня от начала высушивания находят 0,012 г, через шесть дней — 0,005 г; через один месяц — 0,002 г на 1 кг сена. Через два месяца результаты исследования отрицательны

- Отравления животных происходят преимущественно при поедании цианогенных растений в свежем состоянии. Они наблюдаются также при кормлении жмыхами, мякиной цианогенных растений, например льняными жмыхами, льняной мякиной, задаваемыми с большими количествами теплой воды. **Использование сухих жмыхов или мякины снижает опасность отравления.**

Смертельная доза чистой синильной кислоты - 0,05 — 0,1 г; цианида калия 0,15—0,25 г, ядер горького миндаля - 40—60 штук, а у детей —10—12 шт, Горькоминдальной воды (Aqua Amygdalarum amararum) - 60—100 мл

Формальдегид

- Формальдегид представляет собой бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Хорошо растворим в воде, спиртах и других полярных растворителях. Чистый газообразный формальдегид относительно стабилен при 80-100 °С, при температурах ниже 80 °С полимеризуется

Формальдегид

- Формальдегид используют в органическом синтезе, в производстве синтетических смол и пластмасс, для синтеза многих лекарственных средств и красителей, для дубления кож, как дезинфицирующее, антисептическое и дезодорирующее средство.

Формальдегид

- При вдыхании небольших количеств формальдегида происходит раздражение верхних дыхательных путей. При вдыхании больших концентраций может наступить внезапная смерть в результате отека и спазма голосовой щели. При попадании формальдегида в организм перорально могут наступить некротические поражения слизистой оболочки ротовой полости, пищевого канала

Формальдегид

- Под влиянием формальдегида развиваются дегенеративные поражения печени, почек, сердца и головного мозга. Смертельная доза—
- 60-90 мл формалина (36,5-37,5% раствор формальдегида)

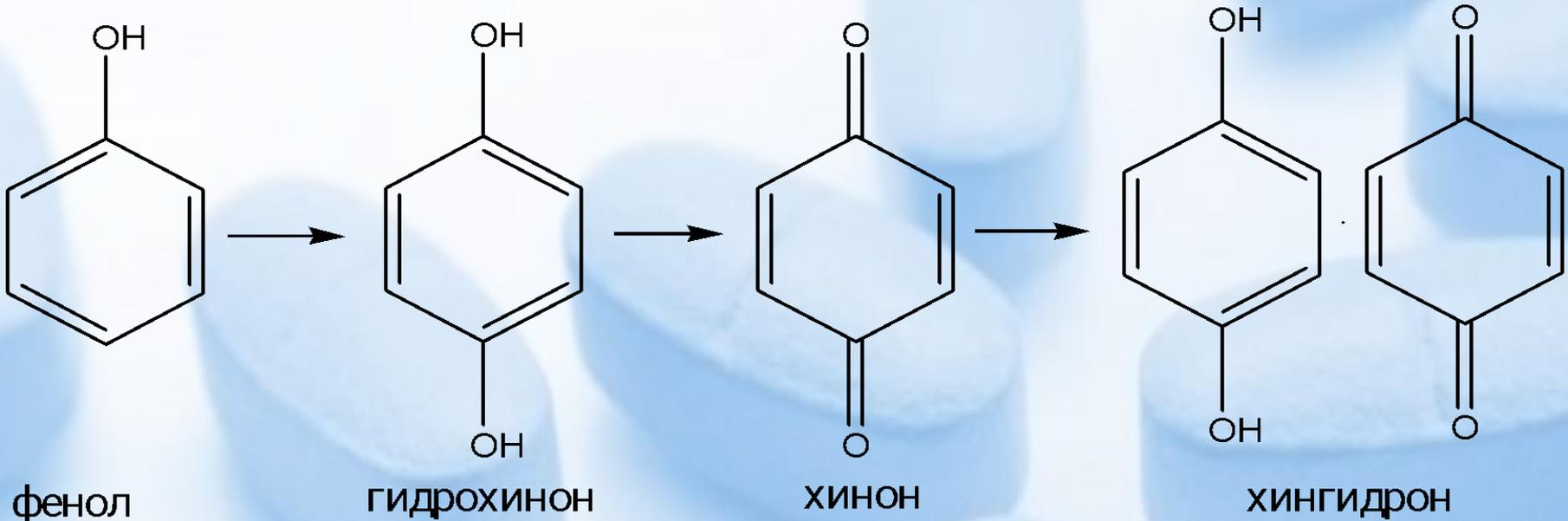
ФЕНОЛЫ

Фенол

Токсикологическое значение и метаболизм.

Фенолы применяются для изготовления искусственных смол конденсацией с формальдегидом, являются исходным продуктом для синтеза некоторых органических красителей, салициловой кислоты, пикриновой кислоты, применяются для дезинфекции и дезинсекции.

Метаболизм



Из организма фенолы выводятся с мочой в связанном с серной и глюкуроновой кислотами состоянии

Смертельной дозой считают 8-15 г.

- **Они используются и в качестве инсектицидов, антиоксидантов, химических реактивов и т. д. Одноатомные фенолы, в частности карболовая кислота, ядовиты. Изредка имеют место умышленные отравления карболовой кислотой, встречаются отравления и в результате смешения ее с другими веществами.**

АЦЕТОН

- Ацетон представляет собой летучую бесцветную жидкость, с характерным запахом; т. кип. 56,1 °С. Смешивается с водой и органическими растворителями, например эфиром, метанолом, этанолом, сложными эфирами.

АЦЕТОН

- При вдыхании ацетон накапливается в организме, так как выводится из организма медленно, возможны хронические отравления. Вдыхание больше, концентраций ацетона может вызвать глубокое угнетение ЦНС, коллапс и кому. Смерть может наступить от остановки дыхания или острой сердечной недостаточности.

Ацетон

Токсикологическое значение и метаболизм.

Являясь хорошим растворителем нитроклетчатки, ацетилклетчатки и смол, ацетон в больших количествах используется при производстве бездымного пороха, искусственного шелка и т.д.; он является исходным материалом для получения каучука и некоторых лекарственных веществ.

Незначительная часть ацетона, поступившего в организм, превращается в CO_2 , который выделяется с выдыхаемым воздухом. Некоторое количество ацетона выделяется из организма в неизменном виде с выдыхаемым воздухом и через кожу, а некоторое – с мочой.

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Уксусная кислота

Токсикологическое значение и метаболизм.

Различные препараты уксусной кислоты применяются в медицине, а также в химической и пищевкусовой промышленности, в фармации.

Метаболитом уксусной кислоты является ацетальдегид, превращающийся частично в этиловый спирт и частично разлагающийся с образованием CO_2 и воды.

Смертельной дозой считают 15 г.

Спирты

- **Метиловый спирт** избирательно поражает зрительный нерв и сетчатку глаз, что в 50% случаев приводит к слепоте. Обладает кумулятивными свойствами. Смертельная доза от 30 до 100 г, наступление слепоты возможно от принятия 7-8 г чистого спирта. При отравлении метанолом латентный период составляет 3-4 дня, но иногда смерть наступает очень быстро, в течении 30 минут, причем состояния опьянения при этом может и не быть.

- **Амиловый спирт** обладает наркотическим действием поражая ЦНС, а также сильным местным раздражающим действием, вызывая некроз слизистых оболочек. Смертельная доза при приеме внутрь 10-15 г.

- **Смертельная доза этанола** при однократном приеме составляет 4-12 г на килограмм массы тела, то есть для взрослого человека она составляет около 300 мл чистого 96% спирта (без учета толерантности).

- Алкогольная кома развивается при концентрации спирта в крови 3 г/л (3% \gt), абсолютно смертельная концентрация в крови - 5-6 г/л (5-6 %).

- Длительность нахождения (и обнаружения) алкоголя в организме человека обусловлена, в основном, количеством выпитого алкоголя и может быть определена с учетом скорости окисления, которая составляет **7-10 г алкоголя в час**

- Если в 100 мл водки содержится 40 мл алкоголя, тогда алкоголь может определяться в выдыхаемом воздухе, слюне и крови в течение 4-5 часов с момента употребления этой дозы напитка

- *1. Реакция Рапопорта.* Обследуемый тщательно прополаскивает рот и дует в трубку, конец которой опущен в 0,5% р-р KMnO_4 в течение 15с. В контроле жидкость будет розовой, в опыте - обесцветится при наличии в выдыхаемом воздухе Э. Реакция неспецифична, т.к. может быть положительной при наличии ацетона (диабетическая кома), эфира, метанола, сероводорода, бензина.

• *2. Реакция Рапопорта-Архангеловой.*

Техника реакции та же, но вместо KMnO_4 в пробирки добавляют по 1-3 кап бихромата калия.

The background of the slide features several light blue, oval-shaped pills scattered across the surface. The pills are slightly out of focus, creating a soft, clinical atmosphere. The text is centered over this background.

Способы выделения летучих ядов

Способы выделения летучих ядов

- Перегонка водяным паром
- Микроперегонка
- Микродиффузия

Перегонка водяным паром

- Способность химических соединений перегоняться с водяным паром зависит от их физических свойств.
- С водяным паром перегоняются жидкости, практически не смешивающиеся с водой или ограниченно смешивающиеся с водой, а также вещества, образующие с водой азеотропные смеси.

- Азеотропными называются смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обладает теми же свойствами, что и сама жидкая смесь.

- **В основе перегонки
взаимонерастворимых веществ с
водяным паром лежит закон Дальтона.**
- Согласно этому закону общее давление паров смеси (упругость) равно сумме парциальных давлений (упругостей) ее компонентов при данной температуре.
 - **$P_{\text{общее}} = P_{\text{воды}} + P_{\text{вещества}}$**

- При нагревании компоненты смеси увеличивают упругость своих паров независимо друг от друга. Когда общее давление достигнет атмосферного и превысит его на незначительную величину смесь закипает и начинает перегоняться, **при этом температура кипения смеси ниже температур кипения каждого из её компонентов в чистом виде за счет сложения их парциальные давлений.**

- Рассмотрим процесс перегонки водяным паром практически не смешивающихся друг с другом веществ на примере смеси бензола с водой.
- Чистый бензол при атмосферном давлении (101,3 кПа) имеет температуру кипения 80,2 °С, а чистая вода – 100 °С. Смесь же этих веществ кипит при 69,2 °С. При этой температуре парциальное давление паров бензола составляет 71,3 кПа, а парциальное давление воды – 30,0 кПа.

- Так, для того, чтобы перегонять анилин в чистом виде, требуется нагреть его до температуры кипения, равной 184°C , в смеси же с водой он перегоняется при температуре 75°C .

- Таким образом, при дистилляции с водяным паром понижается температура кипения перегоняемых соединений и устраняется опасность их термического разложения.

Аппаратура и техника перегонки

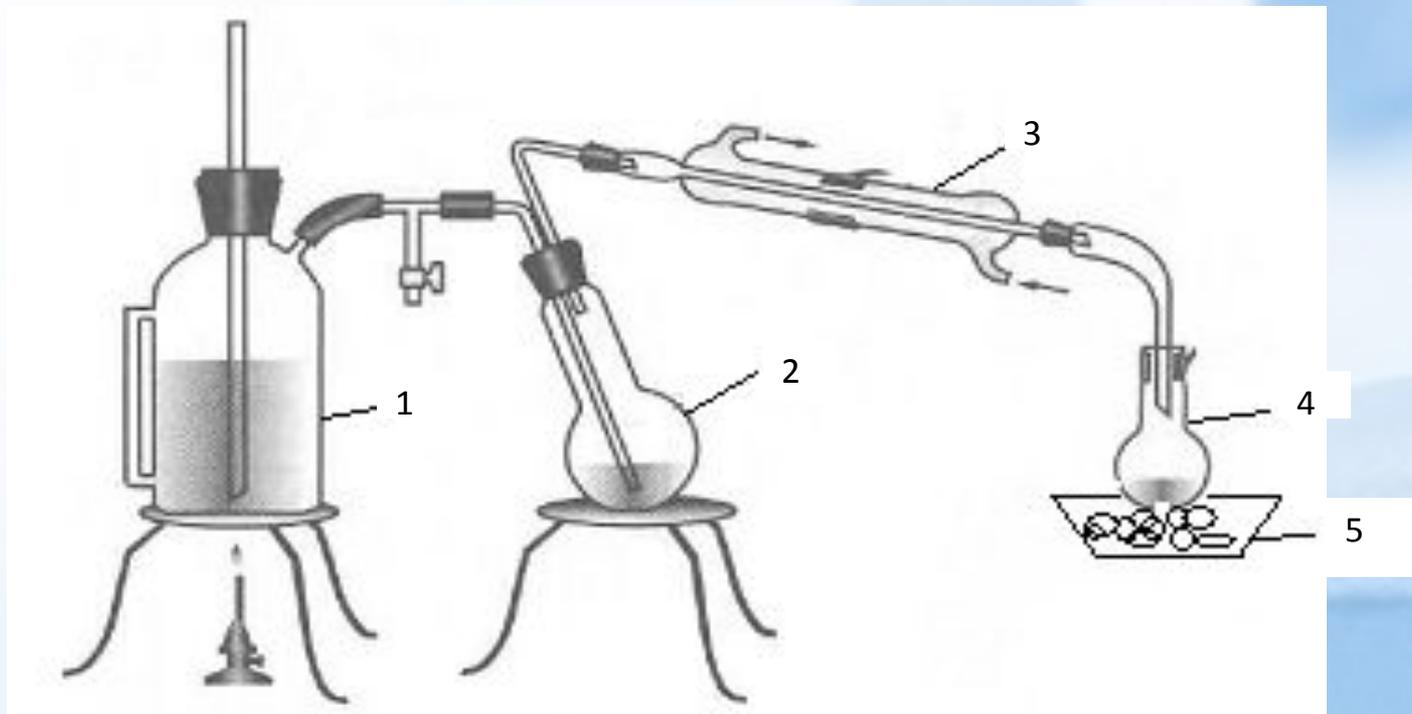


Рис. Установка для изолирования летучих ядов перегонкой с водяным паром.

1 - паровобразователь; 2 – колба с объектом исследования; 3 - холодильник;

4 – приемник дистиллята, 5 – охлаждающий кристаллизатор.

При проведении исследования на группу «летучих» ядов, необходимо обращать внимание на следующее:

- 1. Запах объекта**
- 2. Запах и внешний вид дистиллята.**

Методика эксперимента

- Объект, после проведения наружного осмотра, смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы и помещают в круглодонную колбу с таким расчетом, чтобы колба была заполнена не более чем на $1/3$ ее объема. Колбу с объектом закрепляют в штативе, предварительно обернув ее горло полоской бумаги, глубоко погружают в холодную водяную баню и закрывают пробкой так, чтобы конец стеклянной трубки, вводящей пар, доходил почти до дна колбы.

- Когда прибор подготовлен, парообразователь нагревают, доводя воду почти до кипения. Затем объект подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой по лакмусу и быстро закрывают пробкой. После этого парообразователь присоединяют к колбе с объектом и продолжают нагревать сначала парообразователь, а затем и водяную баню, в которой находится колба с объектом исследования.

- Дистилляция производится по возможности медленно, так, чтобы можно было считать капли в приемнике. Это достигается регулированием пламени горелки

- Собирают 2-3 дистиллята. Первый в количестве 1-3 мл собирают в приемник с 5% раствором натрия гидроксида для улавливания легколетучей синильной кислоты и превращения ее в нелетучий цианид натрия. При этом алонж холодильника должен быть погружен в раствор NaOH, чтобы избежать потерь летучей HCN. Весь первый дистиллят используют для обнаружения синильной кислоты.

• Второй (и третий) дистиллят собирают в пустой, чистый приемник в количестве 20-30 мл и используют для обнаружения всех остальных веществ из группы «летучих ядов». Двух-трех отгонов обычно бывает достаточно для качественного исследования.

•Запах и внешний вид дистиллята. Перед выполнением химического исследования обязательно проводят наружный осмотр дистиллята, обращая внимание на его прозрачность или мутность, наличие капель на дне склянки или маслянистой пленки на поверхности жидкости, наличие характерного запаха.

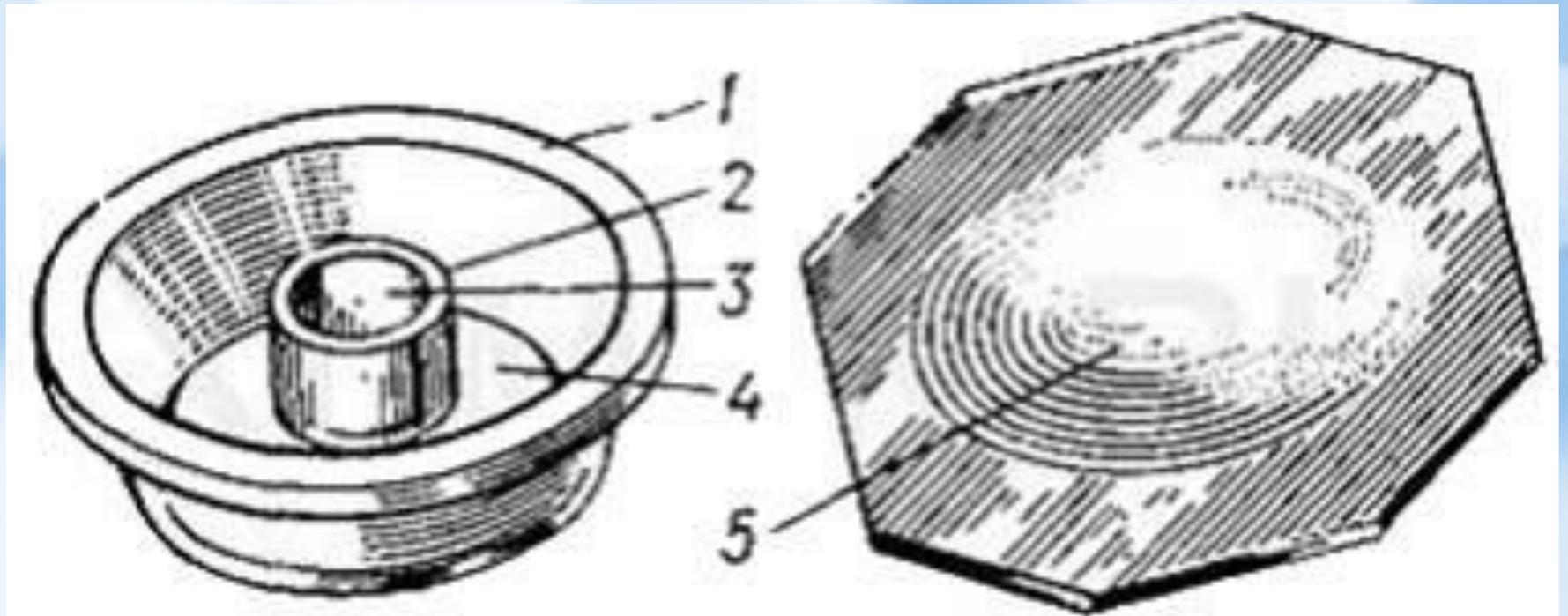
Микроперегонка.

- **Микроперегонка.** В последние годы исследование токсикологически важных «летучих» веществ все шире проводится методом газожидкостной хроматографии. Для изолирования в этом случае используется микроперегонка, поскольку количество объекта составляет 1-5 г.

- Метод основан на ускоренной диффузии «летучих» веществ биологической пробы при повышенной температуре в присутствии сильных электролитов и проводится в герметически закрытом флаконе. Парогазовая фаза отбирается микрошприцем и используется для анализа.

Микродиффузия.

- Не потерял своего значения и метод микродиффузии, позволяющий обнаружить малые количества в объекте. Прибор для микродиффузии представляет собой небольшой круглый толстостенный сосуд из стекла, внутри которого расположен второй сосуд меньшего диаметра.



- Прибор для микродиффузии (рис. 1) представляет собой небольшой круглый толстостенный сосуд 1 из стекла или пластмассы (наружный диаметр 60–70 мм, высота 10 мм). Внутри этого сосуда расположен второй круглый сосуд 2 меньшего размера (диаметр 30–35 мм, высота 5 мм). Таким образом, в приборе для микродиффузии имеется внутренняя круговая 3 и наружная кольцевая 4 камеры. Верхний край наружной камеры должен пришлифовываться так, чтобы к нему плотно прилегала крышка 5.

- К верхнему краю герметично пришлифовывается крышка.
- Исследуемый объект вносится в наружную камеру, а поглощающая жидкость - во внутреннюю. К объекту в наружную камеру на расстоянии 2-3 см от него помещают раствор вещества-электролита, который способствует переходу летучего соединения в пространство прибора.

- Прибор закрывают крышкой, слегка наклоняют для смешивания объекта и электролита, после чего оставляют на время, необходимое для диффузии. При этом летучие вещества из объекта сначала переходят в пространство прибора, а затем в растворитель во внутренней камере (или в раствор реактивов, реагирующих с этими веществами). В этой жидкости их и определяют.

- На скорость перехода летучих веществ в пространство прибора влияют некоторые электролиты. Так, прибавление раствора калия карбоната к крови или тканям, содержащим этанол, ускоряет его диффузию.