

7. Неймарк А.И., Неймарк Б.А. Эфферентная и квантовая терапия в урологию. — М., 2003. — С. 132.
8. Пушкарев А.Л., Аринчина Н.Г. Методика оценки качества жизни больных и инвалидов: Метод. рекомендации / БНИИЭТИН. — Мн., 2002. — 15 с.
9. Хилл А.Б. Основы медицинской статистики. — М., 1958. — 131 с.
10. For the Measurement Committee of the American Urological Association. The American Urological Association symptom index for benign / M.J. Barry, T.J. Fowler, M.P. O'Leary // J. Urol. (Baltimore). — 1992. — Vol. 148. — P. 1549–1564.
11. Juyatti J.H., Feeny D.H., Patrick D.Z. Measuring Health-related Quality of Life // *Ami. Jnt. Med.* — 1993. — Vol. 118, № 8. — P. 622–629.
12. Prevalence and preference with regard to various surgical treatments for benign prostatic hyper trophy: a survey for the Japanese endourology and FSWL society member // *Nippon Hinyorika Jakkai Zasshi.* — 2003. — № 4, — Vol. 94. — P. 495–502.
13. The WHOQOL Group The World Health Organization Quality of life assessment: position paper from the World Health Organization // *Soe. Sci. Med.* — 1995. — № 41. — P. 1403–1409.

Поступила 06.03.2006

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 616.3-007.06

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Ю.А. Овсюк, Т.Н. Сацура

Управление по Гомельской области государственной службы
медицинских судебных экспертиз

Проанализированы различные методы судебно-химического определения этиленгликоля и их результативность, что позволяет в практической работе использовать наиболее рациональные и эффективные способы обнаружения этиленгликоля.

Ключевые слова: этиленгликоль, судебно-медицинское исследование.

METHODS OF DEFINITION OF ETHYLENE GLYCOL IN A BIOLOGICAL MATERIAL

J.A. Ovsijuk, T.N. Satsura

Gomel Region Management of the Republic of Medical Judicial Examinations

Various methods and techniques of judicial-chemical definition of ethylene-glycole and their productivity that will allow to use the most rational and effective way of detection of ethylene-glycole in practical work are analysed.

Key words: ethylene-glycole, medical judicial research.

Методы определения наличия отравляющих веществ в организме человека в судебно-медицинских целях всегда являлись объектом разработки и совершенствования по мере развития новых технологий их обнаружения. Не является исключением в этом плане и этиленгликоль. Особенности всасывания, распределения в организме и выведения этиленгликоля из организма человека обостряют проблему поиска наиболее точных и эффективных методов его обнаружения.

В настоящее время изолирование этиленгликоля проводится в соответствии с Методическими рекомендациями «Об определении этиленгликоля при судебно-

химическом исследовании биологического материала» (1994) [6].

Цель исследования

Проанализировать различные методы судебно-химического определения этиленгликоля и их результативность для использования в практической работе наиболее эффективных и рациональных способов обнаружения этиленгликоля.

Существующие методы судебно-химического исследования этиленгликоля

Для проведения химико-токсикологического анализа этиленгликоля в объектах в настоящее время используется ряд методов и методик:

1. Методы химического анализа.
2. Физико-химические методы: определение этиленгликоля методом тонкослойной хроматографии [2, 8, 6].
3. Газохроматографические методы [4, 6].
4. Инфракрасная спектроскопия.
5. Хроматомасспектрометрия.
6. Методы количественного определения (фотоколориметрический и газохроматографический метод) [1, 3, 5, 7].

Все перечисленные способы обладают теми или иными преимуществами и недостатками и не отвечают в полной мере задачам, которые ставятся перед судебно-химическим экспертом.

Разработанный и апробированный нами метод количественного определения этиленгликоля

1. *Сорбционное выделение.* Реактивы и материалы для сорбционного выделения и очистки этиленгликоля.

Для проведения исследования были использованы следующие сорбенты: полисорб-1 последовательно обработанный в аппарате Сокслетта диоксаном и эталоном в течение 9 часов и промытый водой в воронке Бюхнера; силикагель КСК (технический 1 сорт) ГОСТ 3956-76; пенополиуретан АРТ ТГЛ-17/10-99.

В работе применяли растворы: 1% водный раствор этиленгликоля с рН = 7 и рН = 3; 0,1% спиртовые растворы этиленгликоля на 50° и 10° спирте; 1% и 0,5% водные растворы трет-бутанола — внутренний стандарт.

Методика сорбционного исследования
Исследование проводили на газовом хроматографе «Цвет 800», с пламенно-ионизационным детектором, колонка стеклянная, насадка Рогарак-Q 80–100 мкм.

Первый этап. Было взято три пробы по 20 мл 1% водного раствора этиленгликоля с рН 7. К каждой пробе добавляли сорбент: проба № 1 — 0,2 мл полисорба-1; проба № 2 — 0,2 мл силикагеля; проба № 3 — 0,1 мл пенополиуретана; проба № 4 — контроль.

После добавления сорбентов пробы встряхивали в течение 30 мин и оставляли на 24 часа при комнатной температуре.

По истечении указанного времени пробы 1 и 2 центрифугировали при 3000 об/мин 10 мин, а пробу 3 отфильтровали.

В два флакона вносили по 1 мл каждой пробы и прибавляли 0,2 мл 1% раствора внутреннего стандарта. 1 мкл каждой пробы анализировали на газовом хроматографе при следующих условиях: газ-носитель —

азот со скоростью 25 мл/мин; температура термостата 120°C, температура детектора 200°C, температура инжектора 180°C, температура колонки программирована от 120°C до 17 нуту, длительность программы 34,2 мин 5°C со скоростью 6 градусов в мин.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта (трет-бутанол 10 мг/мл). Расчет градуировочных коэффициентов и построение градуировочного графика проводили с помощью программы «Юнихром» для уравнения вида $y = K \times x$, где $K = 0,963$.

Получены следующие результаты:

Проба № 1 (сорбент полисорб-1) — концентрация этиленгликоля составила 10,3 мг/мл; проба № 2 (сорбент силикагель) — концентрация этиленгликоля составила 11,0 мг/мл; проба № 3 (сорбент пенополиуретан) — концентрация этиленгликоля составила 10,8 мг/мл.

Аналогичные результаты были получены при исследовании водных растворов этиленгликоля с рН среды равной 3.

Второй этап. Было взято три пробы 0,1% спиртового раствора этиленгликоля (на 50% этаноле) К каждой пробе добавляли сорбент аналогично первому этапу.

После добавления сорбентов пробы встряхивали в течение 30 мин и оставляли на 24 часа при комнатной температуре.

По истечении указанного времени пробы 1 и 2 центрифугировали при 3000 об/мин 10 мин, а пробу 3 отфильтровали.

В два флакона вносили по 1 мл каждой пробы и прибавляли 0,2 мл 0,5% раствора внутреннего стандарта. По 1 мкл каждой пробы анализировали на газовом хроматографе при условиях, аналогичных первому этапу.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Расчет градуировочных коэффициентов и построение градуировочного графика проводили с помощью программы «Юнихром» для уравнения вида $y = K \times x$, где $K = 1,109$

Получены следующие результаты:

Проба № 1 (сорбент полисорб-1) — концентрация этиленгликоля составила 1,1 мг/мл; проба № 2 (сорбент силикагель) — концентрация этиленгликоля составила 1,1 мг/мл; проба № 3 (сорбент пенополиуретан) — концентрация этиленгликоля составила 1,1 мг/мл.

Третий этап. Было взято три пробы 0,1% спиртового раствора этиленгликоля (на 10% этаноле). К каждой пробе добавляли сорбент аналогично первому этапу.

После добавления сорбентов пробы встряхивали в течение 30 мин и оставляли на 24 часа при комнатной температуре.

По истечении указанного времени пробы 1 и 2 центрифугировали при 3000 об/мин 10 мин, а пробу 3 отфильтровывали.

В два флакона вносили по 1 мл каждой пробы и прибавляли 0,2 мл 0,5% раствора внутреннего стандарта, 1 мкл каждой пробы анализировали на газовом хроматографе при условиях, аналогичных первому этапу.

Количественное определение проводили методом внутреннего стандарта. Расчет градуировочных коэффициентов и построение градуировочного графика проводили с помощью программы «Юнихром» для уравнения вида $y = K \times x$, где $K = 0,8529$.

Получены следующие результаты:

Проба № 1 (сорбент полисорб-1) — концентрация этиленгликоля составила 1,1 мг/мл; проба № 2 (сорбент силикагель) — концентрация этиленгликоля составила 1,0 мг/мл; проба № 3 (сорбент пенополиуретан) — концентрация этиленгликоля составила 1,1 мг/мл.

Экстракция. В работе проводились исследования экстракции смешаннолигандных комплексов этиленгликоля с ионами металлов и бромтимоловым синим (БТС).

Реактивы и материалы для экстракционного выделения и очистки этиленгликоля.

В исследовании применяли 1% и 0,1% водные растворы этиленгликоля; 0,001М раствор БТС; 0,001М раствор нитрата свинца; 0,01М раствор нитрата стронция; CH_3COOH ; растворы 1М Li_2CO_3 с рН = 1,1; 2,12; 3,14; 4,0; 6,56; 7,0; буферные растворы 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с рН = 5,0; 7,0; 8,0; 9,0.

В качестве экстрагента использовали хлороформ и четыреххлористый углерод. Экстракцию проводили в делительных воронках. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре CARY 50.

Растворы Li_2CO_3 с различным значением рН готовили смешением 1 М Li_2CO_3 и концентрированной CH_3COOH . Значение рН измеряли на иономере И 130 М.

Буферные растворы $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с различным значением рН готовили смешением 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с 40% CH_3COOH и 10% раствором гидроксида аммония.

Проведение исследования

I. 20 мл 0,1% раствора этиленгликоля помещали в колбу, последовательно добавляя по 1 мл: буферного раствора 1 М

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с рН = 5,0; 7,0; 8,0; 9,0.; 0,001М раствор БТС; 0,001М раствор нитрата свинца.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляя 5 мл хлороформа, и проводили экстракцию при различных значениях рН в течение 15–20 мин.

Хлороформный слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата хлороформом доводили до 5 мл.

II. Параллельно проводили контрольный опыт: 20 мл воды очищенной помещали в колбу и последовательно добавляли по 1 мл растворов как в п. I.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл хлороформа и проводили экстракцию при различных значениях рН в течение 15–20 мин. Хлороформный слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата хлороформом доводили до 5 мл.

Измерение оптической плотности полученных растворов проводили на спектрофотометре CARY 50, в режиме SCAN, при длине волны 250–500 нм.

III. 20 мл 0,1% раствора этиленгликоля помещали в колбу последовательно добавляя по 1 мл: 1 М раствор Li_2CO_3 рН = 1,1; 2,12; 3,14; 4,0; 6,56; 7,0.; 0,001 М раствор БТС; 0,01М раствор нитрата стронция.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл хлороформа и проводили экстракцию при различных значениях рН в течение 15–20 мин. Хлороформный слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата хлороформом доводили до 5 мл.

IV. Параллельно проводили контрольный опыт: 20 мл воды очищенной помещали в колбу и последовательно добавляли по 1 мл растворов как в п. III.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл хлороформа и проводили экстракцию при различных значениях рН в течение 15–20 мин. Хлороформный слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата хлороформом доводили до 5 мл.

Измерение оптической плотности полученных растворов проводили на спектрофотометре CARY 50, в режиме SCAN, при длине волны 250–500 нм, при этом были получены следующие результаты (табл. 1):

Таблица 1

**Оптическая плотность контрольных
и исследуемых растворов типа Sr-ЭГ-БТС (экстрагент – хлороформ)**

Значение pH	Длина волны	Оптическая плотность (A_k)	Длина волны	Оптическая плотность (A_0)
1,1	277,9	0,9570	261,0	1,6235
	411,1	0,6002	412,0	0,3826
2,12	412,0	0,5820	411,0	0,666
	279,0	0,5751	279,0	0,5861
3,14	279,0	0,5751	277,9	0,4094
	412,0	0,5820	412,0	0,2303
4,0	279,0	0,3701	259,1	0,6333
	413,1	0,3804	411,1	0,1664
6,56	260,0	1,0552	260,0	0,8350
7,0	260,9	0,9936	260,9	0,5465
	246,9	0,8800	251,0	0,5136
	243,0	0,9631	241,9	0,5219

V. По 20 мл 0,1% и 1% растворов этиленгликоля помещали в колбы последовательно добавляли по 1 мл: 1 M Li_2CO_3 с pH = 7,0; 0,001M раствор БТС; 0,01M раствор нитрата стронция.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл четыреххлористого углерода и проводили экстракцию при pH 7 в течение 15–20 мин. Органический слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата четыреххлористым углеродом доводили до 5 мл.

VI. Параллельно проводили контрольный опыт: 20 мл воды очищенной помеща-

ли в колбу и последовательно добавляли по 1 мл растворов как в п. V.

Содержимое колбы встряхивали в течение 2 мин, переносили в делительную воронку, добавляли 5 мл четыреххлористого углерода и проводили экстракцию при pH 7 в течение 15–20 мин. Органический слой отделяли и фильтровали через безводный сульфат натрия. Объем фильтрата четыреххлористым углеродом доводили до 5 мл.

Измерение оптической плотности полученных растворов проводили на спектрофотометре CARY 50, в режиме SCAN, при длине волны 250–500 нм, при этом были получены следующие результаты (табл. 2):

Таблица 2

Результаты измерения оптической плотности контрольных и исследуемых растворов типа Sr-ЭГ-БТС (экстрагент – четыреххлористый углерод)

Значения pH	Длина волны	Оптическая плотность (A_k)	Оптическая плотность (A_0 0,1%раствора)	Оптическая плотность (A_0 1%раствора)
7,0	251	10,0	—	1,185
	248	0,768	10,0	—
	254	—	0,565	—
	242	—	0,114	—
	255	—	—	0,300
	253,0	—	—	0,677

Заключение

1. Проведен анализ различных методов и методик судебно-химического определения этиленгликоля. Изучены вопросы сорбционного выделения этиленгликоля из водных растворов при pH 7 и pH 3 и из спиртовых растворов (на 50% и 10% эта-

ноле) следующими сорбентами: полисорб-1; силикагель КСК; пенополиуретан. Проверялись возможности экстракционного выделения смешаннолигандных комплексов этиленгликоля с ионами Me (Pb^{2+} Sr^{2+}) и бромтимоловым синим при различных значениях pH среды.

2. Установлено, что сорбенты: полисорб-1; силикагель; пенополиуретан, из водных растворов при pH среды 7 и 3 и из спиртовых растворов (на 50% и 10% этаноле) не сорбируют этиленгликоль. Очевидно, использование сорбентов на основе силикагеля, дивинилбензола и стирола, а также пенополиуретана является не перспективным для выделения этиленгликоля из водных спиртовых растворов. Эти группы сорбентов могут быть использованы для очистки экстрактов этиленгликоля из биологического материала.

3. Смешаннолигандный комплекс состава $M^+ ЭГ A^-$, где M^+ -катион металла (Pb^{2+} , Sr^{2+}), A^- -краситель — бромтимоловый синий, не экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом.

4. В случае применения соли Sr^{2+} увеличивается экстракция несвязанного с этиленгликолем бромтимолового синего при pH 1,1; 2,12 и 6,56, что приводит к увеличению оптической плотности при длинных волн: 261,0 нм; 411 нм; 260,0 нм; (соответственно значениям pH).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бережной Р.В., Смусин Я.С.* Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений. — М.: Медицина, 1980. — С. 414.
2. *Котлярова Э.Л.* Обнаружение этиленгликоля в моче // Судмедэкспертиза. — 1976. — Т. 19, № 4. — С. 27–29.
3. *Гуляева Т.Н., Якимов К.В.* Определение этиленгликоля в крови и моче // Судмедэкспертиза. — 1991. — № 2. — С. 37–39.
4. *Изотов В.И., Крылов Е.Н.* Газохроматографическое обнаружение гликолей и их эфиров в биологических объектах при судебно-химическом исследовании // Судмедэкспертиза. — 1994. — № 4. — С. 20–24.
5. *Вилкова О.М., Якишин В.В., Макарова Л.Т.* Экстракционно-фотометрическое определение диэтиленгликоля в промышленных водах // Аналитическая химия. — 1999. — Т. 54, № 3. — С. 281–284.
6. Методические рекомендации «Об определении этиленгликоля при судебно-химическом исследовании биологического материала». Утверждены Главным судебно-медицинским экспертом МО РФ. — 1994. — С. 24.
7. *Маркова И.В., Афанасьев В.В., Цыбульский Э.К.* Клиническая токсикология детей и подростков. — СПб., 1999. — С. 92–97.
8. *Фартушный А.Ф.* Определение этиленгликоля в биологическом материале // Судмедэкспертиза. — 1983. — Т. 26, № 3. — С. 37–39.

Поступила 15.03.2006