

刑事科学的発展

法医研究改善会

講師

张寿克 编

一九一〇年〇月

物理学讲义

法医研究筹备组

讲 师

张寿亮 编

一九一〇年一月

DC9179.51

10

毒理学毒物分析讲义

编者说明

本教材为法医培训 班的教学需要，在较短时间内赶写而成。由于资料准备工作和编写时间都很仓促，在内容选择，编排顺序，文字修饰以及印刷校对等方面，还存在很多缺点和错误。

本教材在政法学院尚属首次编写，准备在今后的教学和科研实践中不断地加以修改和补充。

由于各种原因，编者脱离专业已有十余年之久，原有水平也有限，存在问题一定不少，欢迎同志们提出批评指正。

编 者

1980年五月于

法医研究所筹备组

毒理学毒物分析

目 录

第一编	总论	1
	一、绪论	1
	二、毒物中毒及毒物分析的概念	2
	三、毒物分类	5
	四、影响毒物作用的条件	9
	五、毒物在机体内的变化	14
	六、中毒鉴定	23
第二编	各论	40
	第一章 挥发性毒物	40
	第一节 常见挥发性毒物的中毒	40
	一、氢氰酸与氰化物	40
	二、甲醇与乙醇	46
	三、苯酚与来沙尔	50
	四、水合氯醛	54
	五、苯胺与硝基苯	56
	第二节 挥发性毒物的检验	58
	一、挥发性毒物的一般理化性质	58
	二、挥发性毒物的分离方法	59
	三、挥发性毒物的测定方法	65
	(一) 氢氰酸和氰化物	65
	(二) 甲醇与乙醇	75
	(三) 苯酚与来沙尔	82

(四) 水合氯醛	87
(五) 苯胺与硝基苯	88
第二章 非挥发性有机毒物	94
第一节 常见非挥发性有机毒物的中毒	94
一、番木鳖碱和马钱子碱	94
二、莨菪碱	96
三、茄科植物中的生物碱	97
四、乌头碱	99
五、钩吻碱	101
六、吗啡和可待因	102
七、吩噻嗪类	105
八、安眠酮	109
九、巴比妥酸类安眠药	110
十、安宁	115
十一、异烟肼	117
第二节 非挥发性有机毒物的检验	118
一、非挥发性有机毒物的一般性质	118
二、非挥发性有机毒物的提取和分离法	120
(一) 斯—奥氏法	120
(二) 直接提取法	127
(三) 毒物的分离—层析	128
三、非挥发性有机毒物的测定	133
酸性有机毒物	
(一) 巴比妥酸类安眠药的检验	133
(二) 眠尔通的检验	136

碱性有机毒物	
（一）碱性有机毒物的预试验	137
（二）碱性有机毒物的检验	143
1、番木鳖碱和马钱子碱的检验	143
2、莨菪碱的检验	145
3、阿托品的检验	146
4、乌头碱的检验	148
5、钩吻碱的检验	149
（三）弱碱性有机毒物的检验	150
1、尿液中吗啡的提取	151
2、吗啡的检验	151
3、可待因的检验	153
（四）碱性安眠药类	153
1、吩噻嗪类安眠药的检验	153
2、安眠酮的检验	156
（五）其它类毒物——异烟肼的检验	158
第三章 有毒金属	1
第一节 常见有毒金属的中毒	1
一、砷及砷化物	3
二、汞及汞化物	8
三、钡化合物	13
四、铅化物及四乙基铅	15
第二节 有毒金属的检验	18
一、砷、汞等有毒金属的快速测定法	18
二、有毒金属测定前的分离——有机质破坏	22

三、砷的定量试验	24
四、汞化物的确证试验	27
五、醋酸苯汞和氯化乙基汞的区别	28
六、钡化合物	29
七、铅化物	31
第四章 农药及杀鼠药	33
第一节 有机磷农药中毒	33
第二节 有机氯农药中毒	38
第三节 无机氟农药中毒	42
第四节 杀鼠药中毒	43
一、磷化锌	43
二、安妥	45
三、敌鼠	46
第五节 有机磷农药的检验	48
一、有机磷农药的提取	48
二、有机磷农药的显色反应	50
三、有机磷农药薄层层析法的分离和鉴定	56
第六节 有机氯农药的检验	62
一、有机氯农药的提取	62
二、有机氯农药的显色反应	63
第七节 无机氟农药的检验	67
第八节 杀鼠药的检验	69
一、磷化锌	69
二、敌鼠	72
三、安妥	73

第五章	其它类毒物	70
第一节	一氧化碳中毒	70
第二节	亚硝酸盐中毒	80
第三节	一氧化碳的检验	80
第四节	亚硝酸盐的检验	86

毒理学毒物分析

第一篇 总论

一、绪论

毒理学是研究毒物进入机体（人或其它动植物）^后引起中毒或死亡的科学。法医毒理学是研究毒物来源、性状、毒作用机理、毒物使用方法、毒物剂量、中毒症状、中毒病理改变及毒物在机体内的存在与检出等的学问。由于近代科学技术的迅猛发展，毒理学涉及的范围极广，按形势发展，已将毒理学分门独立进行研究，可分为法医毒理学、军事毒理学、工业毒理学、环境卫生毒理学、农业毒理学、食品毒理学等等。现在所要介绍的主要是法医毒理学，它将涉及到司法、刑事方面的学科，处理刑事中毒案。但是由于农业的发展、农药的普遍使用及有毒野生植物所引起的中毒案以及放射性同位素所致的中毒案等，法医毒理学工作者，理所当然地要予以足够的重视。

法医毒理学最终目标是研究解决刑事案件中的自杀、他杀或灾害所引起的中毒案件。所以是刑事科学技术中的重要学科之一。它保障人民生命的安全，配合刑事侦察、揭露犯罪事实，打击罪犯，维护社会主义法制的重要手段之一。

每一起重大中毒案件的发生，社会上的影响是极大的。但社会制度又决定着人民的生活、劳动条件、人与人之间的关系，以至于精神状态等诸因素。这些因素都可直接或间接影响着中毒案件的发生。举例来说，如迎接农业大发展，农村普遍使用高效杀虫剂，有机磷制剂，由于种种原因，有机磷酸酯类杀虫药中毒案就增多，其中有自杀的、误杀的灾害性的也有谋杀中毒的案件。如能及时做

到预防案件的发生，必须要认真学习、钻研并掌握法医毒理学，熟悉新农药的各方面知识，尤其是毒理及毒物分析方面的知识，这门学科更好地为对敌斗争，维持治安，保障人民生命的安全服务。

如上所述法医毒理学担负着配合侦察、揭露和打击犯罪活动、保卫社会主义四化建设和人民生命安全的重任。为了能胜利地完成这个光荣任务，必需奋发图强、加倍钻研技术业务，迅速将毒理毒化技术学科推向现代化方向发展，为保障四个现代化的早日实现作出更大贡献。

二、毒物中毒及毒物分析的概念：

1、毒物的定义：任何物质所谓有毒或无毒，是相对比较而言。从毒理学角度认为，任何少量的物质进入机体内，在一定的条件下，对机体引起生化和物理化学的毒作用，从而引起中毒症状、疾病或死亡，这类物质称毒物。

毒物之所以能发生毒作用，与毒物的理化性质有密切关系，但一般来说，毒物的量，在毒作用时是一个关键的因素。具体来说：

(1) 任何毒物进入机体必须达到该毒物一定的数量才能引起机体机能的紊乱，出现中毒症状。

(2) 有些物质本身并无毒作用，但在体内经过某些生化过程，变成另一种物质而发生中毒现象。

2、中毒 是由于该物质使机体内产生的一系列生理功能紊乱，导致机体的损伤、疾病或死亡，称之中毒。

中毒又可分为急性中毒、急性中毒和慢性中毒。

(1) 急性中毒：急性一次染毒的条件下，立即产生毒作用。

急性中毒在从输入毒物到出现中毒症状之前，此为潜伏期。潜伏期的长短决定于该毒物到达血液浓度的大小、时间快慢、机体状况及输入途径等条件。例如氰化物中毒，一次大量吞服暴露在含有高浓

度氰氢酸的空气中，则可立即发生死亡。又如吞服三氧化二砷中毒，若在空腹时，则2—3小时即出现强烈的中毒症状，而饱腹时症状发作也较晚。因此，法医毒理学研究急性中毒的主要任务是在短期内阐明该物质的急性毒作用特点，包括毒物进入机体的途径，毒作用的表现和中毒症状，对局部组织刺激的情况，以及中毒剂量和致死剂量（剂量和生物反应的关系）等。

（2）亚急性中毒：在卫生毒理学研究占有重要地位，其主要目的是阐明多次重复染毒条件下毒作用的特点，研究和观察中毒症状及病理变化，判定毒物的蓄积作用，过敏反应或耐受性。但在法医毒理学方面，常见的服毒量不大而又出现了明显中毒症状，而不致很快中毒死亡。此类亚急性中毒案件，往往中毒者经发觉而被送进医院抢救为多见。

（3）慢性中毒：是少量多次较长时间输入某种毒物，渐渐地引起机体功能紊乱、脏器损伤甚至生命危险。例如：慢性乙醇中毒，铅中毒等，工业毒理学上常见。再则慢性中毒与急性中毒时的症状也可以不完全一致。譬如慢性铅中毒时，血象可见到点彩状细胞，而急性则无。

3、毒物分析 是应用分析化学的一般原理和方法，借助现代的分析仪器，再辅以生理试验来检验毒物的存在与否。但毒物分析本身并非单一的化学或成分的分析（或分析化学），而有其特殊的方面。首先毒物分析的对象是很复杂的。有人或动物的呕吐物，排泄物，现场收集的各种可疑物证。与案有关的各种物证（如残余饮料、食品、药片、药粉等），还有各种尸体的内脏、土壤、腐朽棺木、破布。凡是现场可疑与中毒案情有关的物品均应一一收集，分别包装待检。此外，毒物分析工作常会遇这样一些情况，即毒物进入或接触有机体后，毒物本身经过机体的作用发生了变化（氧化、

还原，分解或结合等作用），而形式另一种物质。也可能毒物内服后吸收转运到机体的其它脏器中，将毒物总量分散储存在各脏器内，使单一的脏器内含量极很低，在目前分析化学方法的灵敏度以下，以祇不能被检出。所有这些情况都增加了毒物分析工作者检验上的困难。再一特点，就是在一般情况下，毒化工作是要从大量的检材中，提取出极少量的有毒物质，因此，常须熟练的技术和灵敏度较高的检验方法才能检出。再次，毒物分析不仅需要分析或检验一些已知纯品，如已知的药片、药粉、药水等，而且需要研究干扰毒物分离的某些不纯物质，将它除去。因此毒物分析较其它分析化学更能锻炼分析人材，培养科学研究的能力。但从事毒物分析必须具有分析化学、药物化学、生理、药理、毒理等基础知识外，还须具有广泛的专业知识，如刑事侦察技术，法医学知识，社会科学知识，及公安、司法业务知识，在处理中毒案的物证检材时，应特别慎重、缜密地设计实验方案，精心操作，详细观察并记录实验过程，描绘其变化现象及最后结果，祇有这样才能得出正确的检验结果。

毒物分析工作^者应该注意事项：

(1) 毒化检验人员一定要积极主动地参加现场勘^查工作，以便收集第一手资料，必要时可进行临场检验，才能当场作结论的应及时提供给勘查人员，缩短侦破时间，有利于打击犯罪活动。

(2) 根据毒物分析工作的特点，在收集检材后，应迅速及时地进行检验，因有些毒物是容易挥发，氧化或分解。放置过久，就无法检出。已有结果的中毒鉴定，应及时了解^查鉴定效果。如发现错误，应实事求是，认真检查，予以纠正，并吸取教训。

(3) 毒物分析工作必须做到细致稳妥，严防简单粗糙，化验时应结合案情对检材进行科学的分析研究，既要反对毒化不问案情的单纯技术观点，又要防止对检材不作科学分析，凭借经验，先入

为主而主观臆断的错误。

(4) 必须遵照毒化实验室规定的要求进行实验，化验中所用的玻璃器皿及试剂，必须达到实验所要求的规格，否则会影响结果。

(5) 对疑难案例，如果暂时还无法得出鉴定结论，应及时送请上级技术鉴定单位或有关单位复验。

三 毒物分类

1、按照毒作用机理分类

(1) 局部性毒作用的毒物：此类毒物接触人体或动物的皮肤或粘膜后，在局部可发生程度不同的刺激或腐蚀现象，使细胞内胞浆变性，细胞核也受到破坏，不易恢复其原形。毒物在机体内的扩散现象比较缓慢，而局部体征变化确非常明显，例如强酸、强碱类、氧化剂（铬酸盐）、金属毒物、汞化合物等。

(2) 全身性毒作用的毒物：又可分为三类：

(一) 导致机体缺氧的毒物。例如，一氧化碳（CO）中毒，能阻止正常氧化血红蛋白的生成，破坏了正常组织细胞的氧气摄入的功能；铬酸钾、硝酸盐、二硝基化合物等，均可形成变性血红蛋白，致使机体发生死亡；氢氰酸（氰化物）中毒时，可非常迅速地破坏细胞色素氧化酶的功能，细胞的正常氧化机能不能进行，机体因缺氧而致死。

(二) 导致神经机能障碍的毒物。例如，巴比妥类安眠药、麻醉剂、某些生物碱类毒物等。此类毒物均对含脂质较为丰富的神经细胞特别嗜好，破坏神经细胞的正常生理功能。有些毒物作用于神经细胞后，可出现双相反应（diphasic action），即初期表现为兴奋作用，而毒物作用达到一定深度后即出现抑制症状。

(三) 导致心血管机能障碍的毒物。例如：颠茄类毒物，洋地黄毒甙等。此类毒物吸收后首先侵害心脏或血管的生理功能。

导致整个机体功能的紊乱，尤其是必脏被损后，必将造成极为严重的后果。

2、按照法医中毒案的案情分类：

(1) 能引起习惯性中毒的毒物：常见的酒精中毒。资本主义国家青少年吸服大麻叶中毒。

(2) 灾害性中毒的毒物：又可分为：

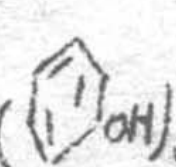
① 日常生活中的灾害性事故、如煤气中毒、有机磷农药中毒。

② 食物性中毒，如腐败食物中含有的细菌及亚硝酸盐引起中毒。

③ 职业性中毒事故，如有铅尘、酸尘、扬尘污染的车间、工人长期吸收有毒尘埃后，发生职业性的慢性中毒。

④ 医疗事故中的药物中毒：如心脏病患者，服用洋地黄药物，不按规定服用，造成药物体内蓄积过量而产生毒作用。又如医疗中，医生处方的药剂量开错，造成中毒事故。

3、按照毒物的理化性质可分为两大类：有机毒物 and 无机毒物，在这两大类毒物中，为便于归类，又可分为如下表：

毒物	无机毒物	气体毒物：一氧化碳 (CO)、氯气 (Cl ₂)、硫化氢 (H ₂ S)、二氧化硫 (SO ₂) 等
		液体毒物：硫酸 (H ₂ SO ₄)、硝酸 (HNO ₃)、盐酸 (HCl)、溴水 (Br ₂)、二硫化碳 (CS ₂) 等
		固体毒物：三氧化二砷 (As ₂ O ₃)、氯化汞 (HgCl ₂)、氯化钡 (BaCl ₂)、磷化锌 (Zn ₃ P ₂) 等。
	有机毒物	化学药品类毒物：苯胺 (), 苯酚 ()

乙醇 (C_2H_5OH)、氯仿 ($CHCl_3$) 等巴比妥安眠药、有机磷酸酯类杀虫药、山道年、水杨酸等。

生物硷类毒物：菸碱、番木鳖碱、颠茄碱、古柯碱、咖啡碱、乌头碱、可待因、吗啡、海洛因等。

有毒动物及植物：河豚、蛇毒、毒草类等。

在毒物分析工作中为了检验方便，一般根据毒物的理化性质的分离方法分类，可分下列各类：

(1) 挥发性毒物：

这一类毒物的通性，在常温或加热后，均可由液态或固态变为气态而挥发，但分子结构并不分解，故能从酸性溶液中，加热蒸馏或随水蒸气蒸馏，将此类毒物提纯或分离出来。

(2) 非挥发性有机毒物：

剂

这一类毒物的通性，可溶于各种有机溶剂中，在酸性弱酸性或碱性水溶液中，可游离或离子状态，故可用各种有机溶剂提取分离。非挥发性有机毒物，不能随水蒸气蒸馏法挥发，因此提取此类毒物，必须按照各种不同毒物的理化性质，尤其是对各种有机溶剂的溶解度大小，可有选择地使用溶剂将其毒物提纯或提取分离。

(3) 有毒金属类：

这一类毒物，大都是重金属的盐或其金属的有机结合物，如砒霜、汞化物及有机汞制剂。在有毒金属中毒案中，所收集到的材料，往往为含有大量有机杂质（有机物质、如组织内脏、呕吐物等），检测前必须先将有机杂质除尽，才能进行试验。

(4) 农药及杀鼠药类毒物：

这一类毒物，包括有机磷农药、有机汞农药、有机氯杀虫药，

以及磷化锌、安妥、氟硅酸钠等。一般检验方法，可根据中毒的案情，及其毒物的理化性质，分别采取其专一或特殊的提取方法予以分离。

(5) 其它类毒物：

一般不能归纳在上述四类的毒物，如一氧化碳、强酸、强碱、亚硝酸盐、斑蝥毒素、蛇毒、毒草类（毒碱、毒草毒素）等。还有放射性同位素在刑事中毒案件中，也偶有发生，遇此类案件，一般邀请有关专业单位，会同一起鉴定。

现将毒物分析上常用分类法列表如下：

按毒物的理化性质及使用分类表

毒物分类	第一类	第二类	第三类	第四类	第五类
	挥发性毒物	非挥发性毒物	有毒金属	农药及杀鼠药毒物	其它类毒物
常用分离方法	弱酸性水液中进行蒸馏法	用有机溶剂提取	破坏有机杂质后，作无机分析	按毒物的个别理化性质，进行分离	按案情，进行特殊分离
常见毒物	氢氰酸 甲醇 乙醇 苯酸 来沙而 氯仿 苯 苯胺 硝基酸	巴比妥类 安眠药、生物类如 士白宁、阿托品、乌头 硷、马钱子硷、钩吻硷、 吗啡等，水杨酸	砷及其砷 化物汞 及其化 合物钡 化合物 铝化合 物	有机磷农药类 有机氯农药类 有机汞杀虫药 安妥 磷化锌 氟硅酸钠	一氧化碳 强酸如 硫酸、盐 酸、强碱 如氢氧化 钠钾、亚 硝酸盐 斑蝥毒 素、蛇毒 毒草毒 素、毒草 碱、放 射性同 位素

四、影响毒物作用的条件

毒物输入机体后，是否发生毒作用，从而引起机体的损伤或死亡，必须具备的条件有三方面：即毒物本身的条件；机体的条件和毒物输入的途径。

(一) 毒物本身的条件：

1、毒物的量：毒物要发挥其毒作用，量的概念是非常重要的。在急性中毒时，毒物引起的生物效应随进入机体的剂量而不同，大剂量毒物进入生物体可以引起死亡（致死剂量），剂量减少则可能不致死亡而仅仅引起一系列的中毒症状（称中毒剂量），若剂量更小时，则可能不引起任何可以观察到的变化（无作用剂量）。毒物学上称为：从引起极小的生理反应的阈剂量开始，到引起死亡的致死剂量为止，在此范围内叫毒作用带；毒物的致死量是毒作用带的上限，阈剂量则是毒作用带的下限。毒物毒作用带的宽狭，对判断该毒物的毒性大小及其毒作用的快慢具有重要意义。一般来说，毒物量越大，毒性就越大，毒作用发生也越快。但毒性作用的增加，比剂量的增加更大。例如：毒物剂量增加二倍，毒作用能增加10~20倍，甚至更多。在刑事中毒案件中，决定毒物对机体产生毒作用的不是其吞服量，而是毒物在其机体中的吸收量，即毒物在血液中（或其它脏器中）产生毒作用的浓度。如果毒物进入机体后，由于局部受刺激而引起剧烈的呕吐，致使胃内的毒物大量排出体外，使机体所吸收的量低于毒物的致死量时，则不致引起死亡。

2、毒物的结构及化学性质

许多化学性质其分子结构很相似，但它们的理化性质及毒性却可以完全不一致。例如最常见的有一氧化碳分子式为CO，而二氧化碳分子式为CO₂，分子结构上CO₂比CO多一氧原子，两者的理化性质及毒性则完全不同。CO为易燃的气体，极易与血红蛋白分