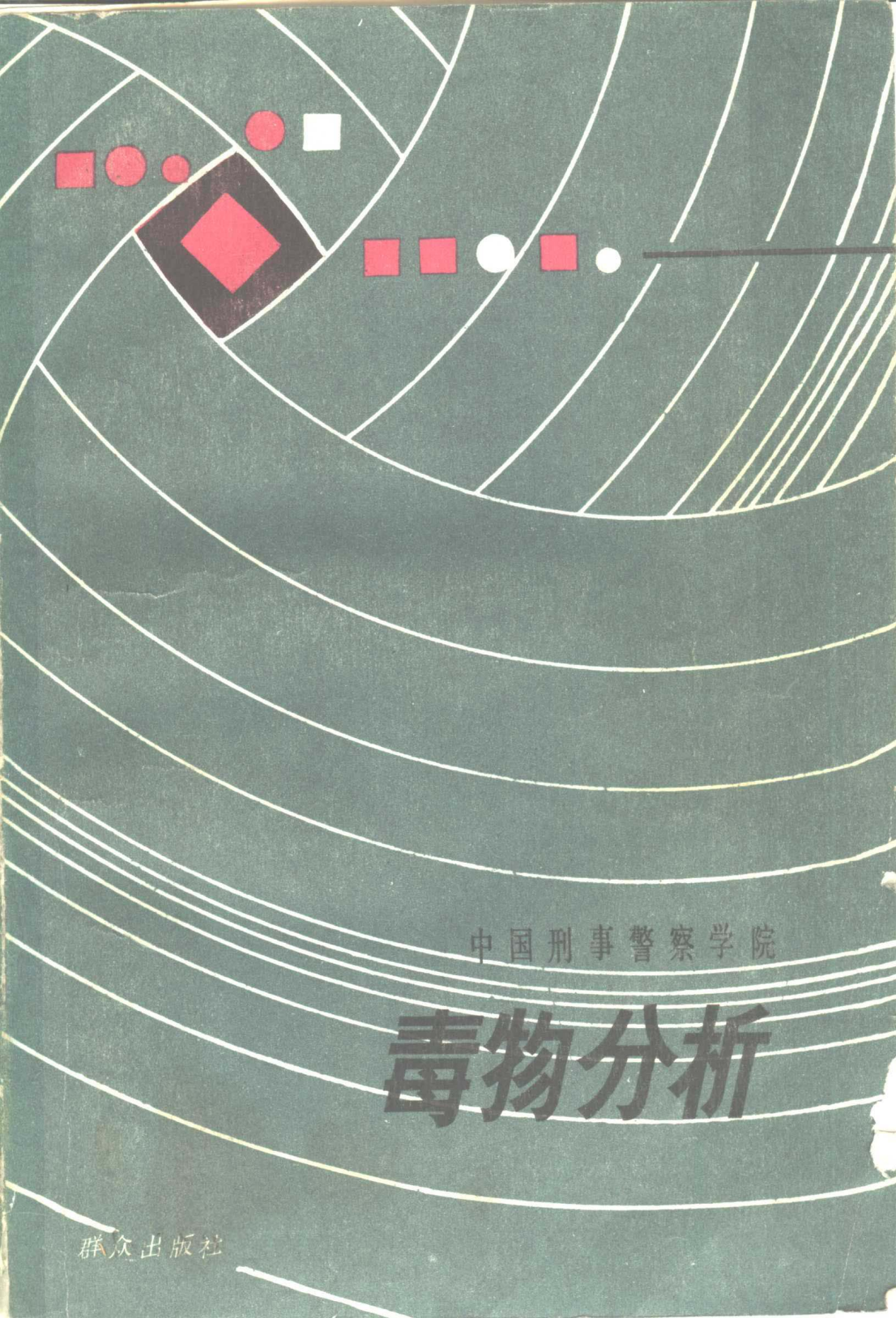




中国刑事警察学院

# 毒物分析

群众出版社

# 毒 物 分 析

中国刑事警察学院毒物分析教研室编

群 众 出 版 社

一九八六年·北京

**毒 物 分 析**  
**中国刑事警察学院编**

---

群众出版社出版      新华书店北京发行所发行

七二一二工厂印刷

850×1168毫米 1/32 21.875印张 插表3 550千字

1986年2月第1版      1986年2月沈阳第1次印刷

---

统一书号：13067·101      定价5.75元

印数0001—5000册



## 编写说明

毒物分析是刑事化验专业的一门主要专业课程。通过学习使学生明确刑事技术工作中的毒物分析的性质、任务与特点，系统掌握毒物分析的理论和方法，培养对中毒案件鉴定和中毒检验研究的能力。为此，我们在原公安部人民警察干部学校1979年编的《刑事毒物分析》的基础上，着重加强基本理论的阐述，同时吸收近年来国内外毒物分析的新成就，重新编写了本教材。

全书共分七章：绪论、水溶性毒物与一氧化碳、挥发性毒物、金属毒物、不挥发性有机毒物（一）、不挥发性有机毒物（二）和农药。在具体内容上以阐述毒物分析的原理和方法为主。由于毒物的理化性质、毒性、中毒症状、中毒机理以及毒物在体内的过程等问题与毒物分析的关系十分密切。因此，在叙述每种或每类毒物的分析方法前，对上述问题也均作简要概述。

随着现代分析技术的进步，仪器分析已有了很大发展，其中色谱和吸收光谱技术已成为毒物分析的常规方法，因而在书中较多地反映了这方面的内容。鉴于毒物分析是后期专业课，在这以前学生已学完分析化学（包括仪器分析），故有关分析化学及各类仪器分析的基本原理和具体操作方法均予从简。

本教材主要供本院刑事化验专业本科生使用，也可供毒物分析人员参考或各地培训法化技术干部时使用。

参加编写本教材的有吴维蓉、陆惠民、卢凤荃和李宜春同志，最后由吴维蓉统编定稿。书中的插图由李宜春绘制。在编写过程中，得到公安部126研究所、北京市、上海市、天津市、辽宁省刑事科学技术研究所以及河北、山东、江苏、安徽、湖北、云南、四川、广东省公安厅等单位化验室（组）的支持和帮助，谨

在此表示深切的感谢。

由于我们水平有限，时间紧迫，书中的缺点错误在所难免，  
恳望读者批评指正。

编 者

1984 · 5

# 目 录

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| <b>第一章 绪论</b> .....         | ( 1 ) |
| 第一节 刑事毒物分析的任务与特点.....       | ( 1 ) |
| 第二节 我国刑事毒物分析发展概况.....       | ( 3 ) |
| 第三节 毒物与中毒.....              | ( 5 ) |
| 第四节 了解中毒情况与采取检材.....        | (16)  |
| 第五节 毒物分析的步骤与方法.....         | (20)  |
| 第六节 检验结果的判断和毒物分析鉴定书.....    | (48)  |
| <b>第二章 水溶性毒物与一氧化碳</b> ..... | (51)  |
| 第一节 水溶性毒物的分离.....           | (51)  |
| 第二节 强酸与强碱.....              | (52)  |
| 第三节 亚硝酸盐.....               | (60)  |
| 第四节 盐卤.....                 | (64)  |
| 第五节 氟化物与氟硅酸盐.....           | (69)  |
| 第六节 一氧化碳.....               | (76)  |
| <b>第三章 挥发性毒物</b> .....      | (88)  |
| 第一节 挥发性毒物的分离.....           | (88)  |
| 第二节 挥发性毒物的气相色谱分析.....       | (92)  |
| 第三节 氢氰酸与氰化物.....            | (101) |
| 第四节 酚与来苏尔.....              | (117) |
| 第五节 甲醇和乙醇.....              | (123) |
| 第六节 水合氯醛.....               | (131) |
| 第七节 苯胺与硝基苯.....             | (137) |
| <b>第四章 金属毒物</b> .....       | (145) |

|            |                           |       |
|------------|---------------------------|-------|
| 第一节        | 金属毒物的分离·····              | (145) |
| 第二节        | 砷化合物·····                 | (149) |
| 第三节        | 汞及汞化合物·····               | (164) |
| 第四节        | 钼化合物·····                 | (174) |
| 第五节        | 硒化合物·····                 | (178) |
| 第六节        | 铬化合物·····                 | (184) |
| 第七节        | 镉化合物·····                 | (189) |
| <b>第五章</b> | <b>不挥发性有机毒物 (一)</b> ····· | (196) |
| 第一节        | 不挥发性有机毒物的提取与净化·····       | (197) |
| 第二节        | 巴比妥酸类催眠药·····             | (216) |
| 第三节        | 吩噻嗪类安定药及泰尔登·····          | (248) |
| 第四节        | 苯并二氮杂草类弱安定药·····          | (273) |
| 第五节        | 其他催眠安定药·····              | (299) |
| 一          | 导眠能·····                  | (299) |
| 二          | 安眠酮·····                  | (308) |
| 三          | 眠尔通·····                  | (323) |
| <b>第六章</b> | <b>不挥发性有机毒物 (二)</b> ····· | (335) |
| 第一节        | 生物硷·····                  | (335) |
| 一          | 生物硷的一般检验方法·····           | (337) |
| 二          | 士的宁与马钱子硷·····             | (360) |
| 三          | 乌头生物硷·····                | (368) |
| 四          | 钩吻生物硷·····                | (376) |
| 五          | 阿片生物硷及度冷丁·····            | (382) |
| 六          | 莨菪生物硷·····                | (399) |
| 七          | 奎宁生物硷及氯喹伯胺喹 ·····         | (411) |
| 八          | 烟硷·····                   | (420) |
| 九          | 秋水仙硷·····                 | (426) |
| 第二节        | 强心甙·····                  | (431) |

|            |                |       |
|------------|----------------|-------|
| 一          | 强心甙的一般检验方法     | (431) |
| 二          | 洋地黄甙类          | (440) |
| 三          | 夹竹桃甙类          | (450) |
| 四          | 蟾酥             | (455) |
| 第三节        | 其他有毒药物         | (459) |
| 一          | 斑蝥素            | (459) |
| 二          | 异烟肼            | (465) |
| 三          | 大麻             | (474) |
| 四          | 皂甙             | (482) |
| <b>第七章</b> | <b>农药</b>      | (491) |
| 第一节        | 有机农药的提取与净化     | (492) |
| 第二节        | 有机磷农药          | (510) |
| 第三节        | 氨基甲酸酯农药        | (568) |
| 第四节        | 有机氯农药          | (593) |
| 第五节        | 杀鼠药            | (614) |
| 一          | 磷化锌            | (614) |
| 二          | 氟乙酰胺           | (626) |
| 三          | 敌鼠             | (642) |
| 第六节        | 其它农药           | (650) |
| 一          | 五氯酚钠           | (651) |
| 二          | 杀虫脒            | (660) |
| 三          | 代森铵            | (667) |
| 四          | 矮壮素            | (672) |
| <b>附录</b>  | <b>特殊试剂的配制</b> | (678) |
|            | <b>主要参考资料</b>  | (690) |

# 第一章 绪 论

## 第一节 刑事毒物分析的任务与特点

毒物分析是运用分析化学的原理和方法对生物环境和侵入生物体内的有毒物质进行定性和定量分析的一门学科。刑事科学技术工作中的毒物分析是研究与刑事犯罪有关的、涉及法律问题的中毒案件中中毒物证的检验。通过检验，确定检材（饮食物、呕吐物、排泄物、血液、尸体内脏等）中是否存在某种或某类毒物，含量多少。根据毒物的含量，研究能否引起中毒或致死以及毒物怎样侵入机体等等，为公安、司法部门在受理中毒案件中确定受害者是否中毒或中毒致死，分析中毒原因，澄清案件性质（他杀、自杀或意外事故）等提供科学依据。

刑事科学技术工作中的毒物分析具有以下几个特点：

第一，直接为侦查破案和审理案件服务，是揭露和证实投毒、贩毒、吸毒等犯罪行为和服毒自杀的重要技术手段。鉴定人所出具的鉴定结论具有证据作用，同时，对所承担的分析任务和鉴定结论负有法律责任。因此，毒物分析工作者对工作必须要有高度的责任心、严谨的科学态度和实事求是的作风，切忌粗心大意、主观臆断、随意作出结论。当检材或技术条件受到限制，不能进行分析或不能作出肯定结论时，要如实反映情况，提请上级鉴定机关或有关单位解决，不可贸然行事。假如鉴定结论或分析结果与案情发生矛盾时，要认真复查。经复查后，如果没有错误

就要坚持，如果有错误就要实事求是地加以改正，绝不可从个人得失出发，不顾科学的分析结果随意修改结论或坚持错误。

第二，检验对象，除了一般的与中毒有关的饮食物和药物外，主要是中毒者或嫌疑中毒者的体液、排泄物和尸体内脏等生物检材。这些检材实际上就是中毒物证。它们数量有限，且多已腐败变质。因此，在采取检材时，必须一次采够所用的品种和数量，并妥善标记、密封、冷贮，以防错换、污染和进一步变质。检验时，取用检材要有计划，以少消耗为原则，不能轻易将检材全部用完，一般至少需保留三分之一以供复验和备查。

第三，检验的毒物多是日常生活和工作中能接触到的、毒性较大而易造成急性中毒的一些人工合成药物、中草药、农药和工业毒物等。它们范围广、种类多，且随生产的发展而不断的变化。这就要求刑事毒物分析工作者经常了解药物、农药和其他毒性化工产品的生产、使用和中毒情况，不断研究新的检验方法。毒物在生物检材中的含量一般为PPm—PPb级，需采用微量分离、分析技术才能准确地进行分析鉴定。因此，微量分离、分析技术在刑事化验中占有十分重要的地位。

第四，多为未知物分析。为配合侦查破案，要求尽快得出分析结果或鉴定结论。为此，除了选用准确、快速的分析方法外，还必须在分析前详细了解中毒案情（必要时，还须亲临现场调查研究），如中毒发生的经过、中毒症状、抢救治疗情况、中毒者或嫌疑犯罪分子可能获得何种毒物、中毒者平日健康状况和思想变化等等，以便推测可能是何种毒物中毒，缩小检验范围，准确、快速地作出结论。

第五，是一门涉及面较广的应用科学。除了涉及分析化学及与分析化学有关的数理基础外，还涉及毒理学、药理学、卫生学、法医学等医药科学和犯罪学、刑事侦查学、刑法、刑事诉讼法等法学科学。因此，要求从事毒物分析的技术人员不但要有扎

实的分析化学及有关数理基础，而且要有医药学和法学方面的知识。

## 第二节 我国刑事毒物分析发展概况

远在公元十三世纪前，为解决命案纠纷，确定是否毒害死亡，我国就有了识别中毒的方法。公元1247年，世界最早的法医学著作—宋慈的《洗冤集录》服毒篇中首先记述了一些毒物的检验方法，如“验服毒用银钗，皂角水擦洗过，探入死人口内，以纸密封良久取出，作青黑色，再用皂角水揩洗其色不去，如无，其色鲜白”，“凡检验毒死尸，间有服毒已久，蕴积在内，试验不出者，须以银或铜钗探入死人喉讫，却用熟糟醋自下罨洗，渐渐向上，须令气透，其毒气熏蒸，黑色始现”。这种方法虽不尽合乎科学道理，但较之外国最早用于检验砷、汞毒物的方法要早五百多年。

由于我国长期的封建统治，致使法医毒物学及毒物分析基本处于停滞状态。推翻封建帝制后，我国的毒物学者在继承祖国法医毒物学的基础上积极学习欧美的科学技术，编著了现代毒物学和毒物分析，推动了我国毒物分析的发展。1931年，著名毒物化学家黄鸣驹编著的《毒物分析化学》是我国第一本毒物分析专著。书中按毒物的化学性质将毒物分成挥发性毒物、非挥发性毒物、金属毒物及其他毒物等四大类，并详尽而系统地介绍了它们的分离、提取和化学鉴识法。这本著作及其再版为我国刑事毒物分析奠定了基础；至今，对所有的毒物分析工作者仍是极有价值的参考书。以后，一些医学院校开设了毒物分析化学课程，司法部门的法医鉴定、研究机构和医药卫生检验机构开展了中毒案件的毒

物分析鉴定工作。但是由于日本帝国主义的入侵和国民党政府的反动统治，这项工作的发展极其缓慢。

新中国成立后，社会主义法制的建立，推动了毒物分析的发展。1951年，成立了法医研究所，开展了毒物分析的研究和鉴定工作。1955年、1956年公安部连续培训了两期毒物分析人员。随后，在各省及大、中城市公安机关建立了毒物分析实验室，承担中毒案件的分析鉴定任务。1959年以后，公安部人民警察干部学校陆续培训了几批法化人员，使毒物分析工作普及到中、小城市及地区。在侦破、审理中毒案件和澄清重大中毒事故中发挥了重大的作用。1972年，公安部重建刑事科学技术研究所，加强了对刑事科学技术研究工作的领导。粉碎“四人帮”后，在党的十一届三中全会路线、方针政策指引下，科研工作蓬勃展开。1982年11月在杭州召开了第一次全国刑事化验技术交流会。会上总结交流了多年来毒物分析的实践经验和科研成果。反映出我国刑事毒物分析水平有了很大提高，已从五十年代的化学分析、六十年代的薄层色谱分析进入到仪器分析时代。在某些农药及催眠安定药的中毒检验方面，已接近或达到世界先进水平。

建国卅多年来，刑事毒物分析工作的进展是很大的。主要有以下几方面：

一、有了一支遍及全国大、中城市和地区经过专业训练，有相当水平的检验队伍。不但能较好地完成日常的检案工作，而且还能对检案中的疑难问题进行科学研究。

二、实验室的仪器装备有了很大改善。紫外一可见分光光度计、气相色谱仪已普及至大、中城市，原子吸收分光光度计、高效液相色谱仪、红外分光光度计、薄层扫描仪等也正在普及。检验方法不再是单纯的化学和薄层色谱分析，而是同时采用多种精密仪器的综合分析。

三、毒物检验范围不断扩大。建国初期，毒物主要有氰化

物、砷、汞、巴比妥类催眠药、钩吻、乌头生物碱等。随着农药工业和医药事业的发展，出现了许多新农药（如有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂、氟乙酰胺、敌鼠钠盐等）和新催眠安定药（如眠尔通、安眠酮、吩噻嗪类、苯并二氮杂革类等）。这些毒物的出现对毒检工作提出了许多新课题。通过科学研究和总结实践经验，现在对这些毒物都已总结出一套较系统的检验方法，满足了中毒案件鉴定的需要。

四、检材用量大为减少，检验水平有了很大提高。过去，检材用量一般为几十克，现在则只需几克。不但能对各种脏器和体液中微量毒物进行定性而且能进行定量；不但能检验毒物原体而且能检验其代谢物或分解产物。在毒物分离提取方面，改良了传统的水蒸气蒸馏和斯奥氏（Stas—Otto）法，采用了抽气减压、微量扩散、直接提取、沉淀蛋白提取和酶消化提取等简易、快速的方法，并采用柱色谱和薄层色谱等净化手段，提高了毒物的分离效果和提取率。

科学发展日新月异，新的毒物不断出现，刑事犯罪手段也在不断变化。毒物分析工作正在进一步加强，朝着准确、微量、快速的方向发展，在保卫四化建设中发挥更大的作用。

### 第三节 毒物与中毒

#### 一、毒物和中毒的概念

某些物质进入人或动物机体后，侵害机体的组织和器官，并在组织和器官内产生化学或物理化学作用，破坏了机体的正常生理功能，引起功能障碍、组织损伤，甚至危及生命造成死亡，这类现象叫做中毒；引起中毒的物质叫做毒物。

毒物这个概念是相对的，许多物质在正常情况下对人是无毒的，甚至是有益的，但使用不当就可能使人中毒而成为毒物，如许多治病的药物用得恰当可以改善机体的功能，恢复和促进机体健康；但误用或超剂量服用，就可以破坏机体的功能引起中毒而成为毒物。

凡能使机体产生中毒的最小剂量叫中毒量。

凡能使机体产生中毒死亡的最小剂量叫致死量。根据毒物对人体致死量的大小，可将毒物的毒性分为剧毒、高毒、中等毒、低毒、微毒（实际无毒）五级（见表 1—1）。

表 1—1 毒物毒性分级

| 毒 性 分 级       | 成人致死量 (g/kg) |
|---------------|--------------|
| 剧 毒           | $<0.05$      |
| 高 毒           | $0.05—0.5$   |
| 中 等 毒         | $0.5—5$      |
| 低 毒           | $5—15$       |
| 微 毒<br>(实际无毒) | $>15$        |

中毒有两类，一是化学性毒物（包括有毒动植物的毒性成份）中毒，一是细菌性食物中毒。一般中毒多指前者，其原因有他杀、自杀和意外事故。后者系不慎食用腐败或霉变食物而引起。两者的主要区别见表 1—2。

## 二、毒物的分类

毒物的种类很多，分类也各异，如按来源和用途分类，可将毒物分为五类：工业毒物、药物类毒物、农药类毒物、植物性和动物性毒物、军用毒剂。如按化学组成分类，可将毒物分为无机毒物和有机毒物两大类。无机毒物又可分为金属毒物、非金属毒和

放射性毒物。有机毒物又可分为卤代烃、醇、酚、醛、酮、酰胺、有机磷酸酯、杂环、甙等各类毒物。如按毒物的作用分类，可将毒物分为腐蚀毒、血液毒、实质毒、神经毒及酶系毒等五类。

在毒物分析中，一般按毒物的化学性质和分离、分析方法及用途，将毒物分为以下几类：

#### （一）挥发性毒物

此类毒物有较大的挥发性，通常用蒸馏、抽吸和扩散吸收的方法进行分离。如氢氰酸、氰化物、甲醇、乙醇、苯酚、水合氯醛、硝基苯、苯胺等。

#### （二）不挥发性有机毒物

此类毒物大部份为分子量较大、结构较复杂的一些药物。如巴比妥、吩噻嗪、苯并二氮杂革类等催眠安定药，土的宁、阿托品、钩吻、乌头、吗啡等生物碱，地戈辛等强心甙以及氯喹、伯胺喹、异烟肼、斑蝥素、蟾酥等。它们都易溶于醇、乙醚、氯仿等有机溶剂，通常用有机溶剂提取的方法进行分离。

#### （三）金属毒物

此类毒物是一些金属和类金属如砷、汞、钡、硒、镉、铬等的化合物。通常用氧化性酸氧化或灼烧灰化的方法破坏有机质，使它们成为离子状态后供检验。

#### （四）水溶性毒物

此类毒物主要是一些用水浸法和透析法分离的强酸、强碱和盐，如硫酸、硝酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、亚硝酸盐和盐卤等。

#### （五）气体毒物

如一氧化碳、硫化氢、光气等。

#### （六）农药

农药的种类很多，其中相当一部份对人、畜有较大的毒性，易引起中毒。鉴于农药中毒的比例较大，其分析方法又有些特殊

性，所以将它们单独列为一类。

**表 1—2 细菌性食物中毒和化学性毒物中毒的主要区别**

| 中毒类别    | 细菌性食物中毒                                                     | 化学性毒物中毒                                               |
|---------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 季节性     | 有季节性，夏季为多。                                                  | 与季节关系不大。                                              |
| 与食物的关系  | 与食物发霉或腐败变质有直接关系。                                            | 与食物是否腐败变质无关。                                          |
| 食后中毒的时间 | 多在食后3—6小时发生，有的可延至12—24小时，最长的可延至数日。但嗜盐菌及葡萄球菌例外，食后半小时至1小时即发生。 | 多在食后数分钟至2小时内发生。除敌鼠外，一般不超过6小时。                         |
| 中毒人数    | 通常占入食人数的多数，不全部发病。                                           | 入食者几乎全部中毒。                                            |
| 中毒症状    | ①多数体温升高，有发烧现象。<br>②以一般胃肠症状为主。<br>③病情中等或轻微                   | ①多数体温不升高，有的反而降低。<br>②除一般胃肠症状外，有各种不同神经症状。<br>③病情中等或严重。 |
| 治疗效果    | 按一般常规抢救治疗，多数病情迅速好转，死亡率很低。                                   | 按一般常规抢救治疗，往往不见显著效果，死亡率较高。                             |

### **三、毒物的吸收、分布、代谢和排出**

#### **(一) 毒物的吸收**

毒物必须被人的机体吸收才能发挥其毒性作用。吸收的途径一般有以下四种：

1. 消化道吸收：口服中毒是最常见的一种。口腔粘膜能够吸收许多毒物，但因大多数停留时间短，吸收很少。一些腐蚀性毒物如氰化钾、苯酚等可迅速由口腔粘膜吸收而进入血液循环。大多数毒物被吞咽入胃肠道后，主要在小肠吸收。吸收后，一部

分经门静脉进入肝脏，经过一定的解毒作用分布到全身，一部分随胆汁回到肠内再吸收或随粪便排出体外。结肠、直肠也能吸收毒物，故灌肠用药不慎，同样能引起中毒。

2. 呼吸道吸入：气态、雾态及烟态毒物可经呼吸道吸入肺泡。肺泡壁极薄，总面积很大，周围又布满许多毛细血管，故毒物被吸入肺泡后，直接进入血液循环而分布到人体各部很快产生毒性作用。呼吸道吸入毒物的量取决于空气中毒物的浓度、分散度以及接触的时间等。呼吸道吸入中毒多数是自然事故，少数是自杀，也有个别他杀的例子。

3. 皮肤粘膜吸收：皮肤吸收毒物主要通过穿透表皮和毛囊，再透过皮脂腺细胞而吸收。皮肤表面有一层类脂质层，对水溶性毒物有很好的保护作用，但对脂溶性毒物如苯胺、有机磷农药则易吸收。皮肤在湿润、多汗、充血及损伤的情况下易促进毒物的吸收。

粘膜吸收毒物的能力远较皮肤为强。将毒物放入阴道，以期毒害杀人，是常见的一种犯罪手段。

4. 血液直接吸收：在刑事犯罪中，犯罪分子常以治病为名，将毒物经静脉、腹腔、胸腔或肌肉注入被害人体内，以达其毒害的目的。其中以静脉注射吸收最快，肌肉注射吸收较慢。

## （二）毒物的分布

毒物进入血液循环，一般首先与红细胞或血液中某些成分相结合，再通过毛细血管壁进入组织。由于毒物分子的极性、脂溶性和化学特性，以及细胞结构的不同、细胞膜渗透性的大小和细胞代谢的差异，毒物在体内组织和器官中分布也不同。易于穿透细胞膜的毒物如有机磷等可分布于全身；易溶于脂肪的毒物如有机氯可大量蓄积在脂肪，催眠安定药在脑中有较高的含量；金属毒物砷、汞等易和蛋白结合而蓄积于肝、肾等组织；一氧化碳、氰化物等易和血红蛋白结合而存在于血液中。