

常见毒物的化学检验



毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

千万不要忘记阶级斗争。

一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

伟大领袖毛主席教导我们：“千万不要忘记阶级斗争”“我们的责任是向人民负责”。无产阶级文化大革命以来，在毛主席革命路线指引下，毒物检验工作与其他战线一样取得了很快进展，许多新技术、新方法被采用。为了使毒物检验更好地为阶级斗争服务，更适应临床抢救危急病人的需要，现将我们在毒物检验工作中经常遇到的一些毒物，结合我们在实践中的一些体会，并参考毒物检验方面的有关书籍及有关兄弟单位先进经验，着重于以常见催眠安定药、有机磷农药的检验为重点编写了这份资料，供医药卫生、毒物检验人员参考。

由于我们学习马列著作和毛主席著作不够，水平有限，错误缺点确属难免，诚恳希望批评指正。

目 录

第一章 概述	1
第一节 毒物及中毒概念	1
第二节 中毒原因	2
第三节 做好毒物检验应注意的几个问题	3
第二章 挥发性毒物的检验	11
第一节 挥发性毒物的分离	11
第二节 氢氰酸和氰化物	13
第三节 苯酚及煤酚皂溶液	22
第四节 水合氯醛	27
第三章 非挥发性有机毒物的检验	31
第一节 非挥发性有机毒物的分类与分离提取	31
第二节 巴比妥类催眠药与非巴比妥类催眠安定药概述 ...	36
第三节 巴比妥类催眠药	49
第四节 眠尔通	56
第五节 利眠宁	61
第六节 导眠能	64
第七节 安眠酮	66
第八节 氟丙嗪	68
第九节 苯并噻嗪类其他药物(异丙嗪、奋乃静)	



第十节 泰尔登	7 4
第十一节 生物碱	7 5
士的宁 (79)、阿托品 (85)、乌头碱 (89)、 钩吻 (91)、吗啡 (93)	
第四章 水溶性毒物的检验	9 9
第一节 水溶性毒物的分离	9 9
第二节 亚硝酸盐	100
第三节 氰化钠和氰硅酸钠	107
第五章 金属毒物的检验	1 11
第一节 砷、汞等金属毒物的快速检验	111
第二节 金属毒物的分离——有机质破坏法	115
第三节 砷	118
第四节 汞	126
第五节 钡	130
第六章 农药的检验	135
第一节 有机磷杀虫剂 (1605、1059、3911、4049、 敌百虫、敌敌畏)	135
第二节 有机氯杀虫剂 (DDT、666)	170
第三节 磷化锌	180
第七章 常见毒物的系统分离法	186

第一章 概述

第一节 毒物及中毒概念

什么叫毒物？初听到时好象很容易回答，似乎每个人都懂得“什么是毒物”，但经过仔细推敲后，要给毒物下一个明确而完善的定义却有困难。可以这样说：凡一种物质少量地侵入机体，在一定条件下，能与机体发生物理与化学作用，以致引起正常生理机能的破坏，造成机体的一系列病理改变，甚至危及生命，这种物质称为毒物。由于毒物的作用，引起机体的健康障碍（疾病或死亡），这种现象称为中毒。在短时间内（一般在二十四小时内），毒物迅速引起机体的病理改变和疾患，叫做急性中毒。

“毒物”和“中毒”的概念是相对的，有条件的，没有在任何情况下都表现为中毒作用的毒物。同一物质在某些条件下可以引起中毒，而在另一些条件下却是无毒的，甚至是有益的。许多医疗上应用的药物例如吗啡、士的宁等生物碱，砷、汞的化合物等，虽然一般都认为有毒，但当服用适宜的剂量时，却能作为药物促进机体疾病的痊愈。反之，人体所必须的无害物质，如水、食盐、糖等，如果大量输入体内，不仅能损害健康，甚至可以致死。所以，每一物质对机体是否引起中毒有数量的限度。凡能引起机体中毒的毒物最小剂量称为中毒量；凡能引起机体中毒死亡的毒物最小剂量称为致死量。无论何种毒物，其中毒量和致死量都无绝对值，因为引起中毒的条件很多，量固然是

一个重要因素，但不是唯一的因素。因此书中所介绍的致死量仅供参考。

第二节 中毒原因

在日常生活中，人们可以接触到许多毒物，由于误服、用药过量或阶级敌人投毒，常会引起各种各样的中毒。分析其原因，大致可分为下列几种情况：

一、有意识中毒：自己服毒，企图自杀或阶级敌人投毒，将毒物掺入食物中，使人进食后引起中毒。

二、意外中毒：在人们日常生活和生产活动中，较为多见的是意外中毒，其可分为误食中毒、职业中毒及医疗中毒。

1. 误食中毒：多半是误食化学毒物、有毒动植物或经微生物作用已产生毒物的食品引起的，尤以小孩最易发生。例如：将杀鼠药、杀虫剂与食物放在同样的器皿中混淆使用，或把有毒粉剂如可溶性钡盐、氰化氢钠、砒霜等与食盐、明矾、发酵粉等混淆使用，引起中毒；也有因将盛过有毒农药的器皿当作食具而发生中毒。

2. 职业中毒：经常接触工业毒物的工人，有毒农药的农民及有毒化学药品的实验室工作人员，由于使用不当或没有注意劳动保护，往往也会发生中毒，但多半是慢性中毒。

3. 医疗中毒：主要是对新药的毒理作用缺乏认识或使用过量而发生中毒。也有由于医务工作者责任心不强，错拿错用药物而发生中毒的。

以上所述情况中，以服入化学毒物的作用为最剧烈，例如氰化物等，服后短时间内即有致命的危险。本文讨论的就是容易引起人、畜中毒并有致命危险的常见毒物的化学检验。

第三节 做好毒物检验应注意的几个问题

毒物检验是阶级斗争的工具，它之为无产阶级政治、为巩固无产阶级专政服务的。其具体任务是：1. 协助公安机关检验反革命刑事犯罪分子投毒的案件或服毒嫌疑案件中人、畜的呕吐物、排泄物、洗胃液和尸体的内脏、血液、尿中是否含有毒物？其种类和含量如何？以判明中毒原因，为侦察破案提供线索和证据，紧密配合阶级斗争。2. 协助有关部门，对误食、误服或引起重大中毒事故的物质进行检验，查清中毒物质和中毒原因，为临床抢救和预防中毒提供依据。从毒物检验的任务使我们看到毒物检验关系着临床抢救和毒案的刑事责任。因此这项工作不仅复杂紧迫，而且政治责任也是重大的。为要搞好这项工作，圆满地完成党交给我们的任务，除了要有高度的政治责任感和严格科学态度外，必须注意以下几点：

（一）深入调查研究

为了保证检验工作及时、准确地进行，必须对中毒经过、中毒来源、中毒症状等加以深入了解。

首先要了解中毒经过、中毒人数、性别、年龄、症状；中毒是由于服入食物、药物引起的，还是吸入有毒气体引起的；是否经过医生

诊断急救，有何症状；对中毒死亡者是否经法医解剖，结果如何；中毒者平时有什么疾病，最近在医生处开什么药；中毒者政治面貌、思想状况及社会关系如何，特别注意了解最近思想活动，有无异常情绪、语言或行动，最近是否外出过，有无外人来过。其次进一步了解毒物的可能来源，如怀疑自杀者，房内及周围有什么药瓶或异物，平时可能接触那些毒物。如怀疑投毒，则嫌疑人职业如何，工作中可能接触那些毒物。如系中毒事故，制作食物的原料（盐、碱面、油等）有无拿错，和盐、碱面等同时放在一起有什么东西，都应详细了解。这些资料对检验工作有很大帮助，往往从中可以找到检验的线索，找出毒物的头绪，或竟顺利地得到正确的结论。特别是中毒症状，可以帮助分析可能为那类药物中毒，以缩小检验范围。

（二）检材的正确采取

检验的成败与检材的采取适当与否关系很大，供毒物检验的检材种类很多，范围很广，究竟采取什么？这应根据毒物侵入机体的途径、毒物的性质、毒物吸收快慢、采样距中毒时间、毒物在体内分布及分解代谢等情况，尽量采取含毒物最多的部分。为查明口服中毒者的毒物，检材最好采取服剩药物或食物、呕吐物、洗胃液等。尸体解剖后的检材，可采取胃、肠内容物，尿，血及各种脏器。某些毒物中毒时一般最宜采取的检材如下表：

毒 物 \ 检 材	胃内容	大便	尿	血	肝	肺	脑	肾	骨
有机磷农药	+++	+	++	++	+	+(吸入中毒)			
氰化物	+++			+++	+	+	+		
醇 类	+++		+	+	+	+	+		
酚、五氯酚	+++	+	++						
巴比妥酸类	+++		++	++	++		+	+	
有机氯农药	++				+			+	
斑 疹	++			+	+			+	
阿片、吗啡	++	+	+++		+		+		
生 物 硷	+++		++		++				
砷	+++	++	++	+	+			+	+(慢中毒)
汞及有机汞	+++	++	++	+	++	++		++	
铅	+	++	++	++	+		+	+	+
磷 化 锌	++	+							
亚硝酸盐	++	++		+					
一氧化碳				+++					

注：+++表示最好检材，++表示次之，+表示也可作为检材。

上表仅供参考，因为采取检材需要结合具体情况综合考虑，所谓最好检材是相对的。应特别注意，一般中毒案件，很少能事前肯定为

何种毒物，因此采样时应尽可能广泛收集，数量上愈多愈好。

采取检材时，一般应将中毒者的剩余药物、饮食物、呕吐物、洗胃液及有关器皿全部采取。如检材为大量的粮食、液体等，采取时要注意有代表性。固体物品要分别采集上、中、下层各半斤为检材。液体要充分摇匀后，吸出半斤为检材。中毒尸体应采取下列各部：整个胃及全部胃内容物，十二指肠和相连的小肠约一公尺，三分之一肝脏，肾脏一只，膀胱和尿全部，血液100~200毫升。采取的检材应分别盛装于足够大的洁净的具塞大口玻璃瓶内，并要密封，绝对不要使用铜、铁、铝等金属器皿。检材中不得加入甲醛防腐，在不妨碍毒物检验的条件下，可加入纯乙醇防腐，但必须同时用未加入的同批乙醇作对照检验。

（三）正确运用各种检验方法

由于检材来源有限，往往不能重取，而其中所含毒物的量又是微量的，因此，根据具体检材做好预试验，制定检验计划，选用适宜的分选程序和灵敏可靠的检验方法，这是做好毒物检验的关键。

1. 预试验：

预试验是为了在消耗少量甚至不消耗检材情况下，根据检材外观、色泽、臭气、酸碱度等法代，结合调查研究的情况及中毒症状，为检验提供方向，从而决定化验的方法和步骤。这既可节省检验时间，又可获得正确结果。如检材具有某种特殊气味，即可预计可能存在某种物质，可直接进行检验，立即得出结论。预试验包括以下

几个方面：

(1)检材的颜色：根据毒物具有的特殊色泽，可推断存在何种毒物。在尸体内脏器官、呕吐物、食物中，观察整个检材是否均匀显色，例如尸体胃壁显红色充血或粘膜脱落，可能由于砷化物或氰化物等中毒引起。若检材中含有色物质，如黑色可能为氧化铜、硫化铜、硫化亚铜；黄红色：可能为氧化汞、氯化铅、碘化铅；胃壁上若有形似白砷的磁状颗粒，则可能吃进了砷霜，并可进一步取磁状颗粒作铜片法预试验。

(2)检材的气味：某些有毒物质具有特殊气味。例如，当有氢氰酸和简单的氰甙类水解产生氢氰酸、硝基苯、苯甲醛等存在时，往往发出苦杏仁臭。不纯的1605、1059有大蒜臭。在酸性条件下，如无苦杏仁臭，一般可认为无氰化物。但也应注意当某些防腐剂如酒精、酚类和甲醛存在时也有臭味。应该指出，有机体腐败产生的气味，往往会掩盖某种毒物的臭味。

(3)酸碱性试验：用 pH 试纸及刚果红试纸试验检材的酸碱性，如酚、巴比妥等呈弱酸性，氰化物呈强碱性，生物碱呈弱碱性。但胃液本身呈弱酸性，内脏组织腐败产生氨也显碱性，因此，酸碱试验要考虑这些因素。

(4)灼烧试验：如检材为纯毒物，进行灼烧试验可确定是有机毒物还是无机毒物。根据灼烧时发出蒸气的颜色、气味或灼烧后升华物的颜色、结晶形状，可得出毒物的线索，例如升华物为带光彩结晶或白

色升华物，用显微镜观察为八面体，可能为三氧化二砷；白色升华物，用氢氧化钠溶液湿润，变为黄红色，可能为高汞盐，变为黑色，可能为低汞盐；灰黑色升化物，在显微镜下观察有汞球状，可能为汞。灼烧试验可在干洁的磁坩埚或硬质试管内，先加微温后再加强热，试管斜持（45°角），观察管壁是否有升华物。

(5)焰色试验：先将铂丝用稀盐酸洗净，置无色火焰上灼烧到不显颜色为止，然后蘸取用稀盐酸湿润过的样品少许，放在无色火焰旁先干燥，再插入火焰中灼烧，观察所呈颜色。兰色：可能为砷、汞、锑的化合物，绿色：可能为铜、硼的化合物。

(6)对某些毒物可直接进行化学预试验，如砷、汞等重金属化合物，就可用雷因氏预试验。

在全面了解情况和做好预试验的基础上，订出切实可行的检验方案。检材使用要特别慎重，第一次检验最多用三分之一的检材，另外三分之一检材以备重复检验及定量用，还有三分之一检材作为留样。

2. 化学检验：

经过预试验，得出毒物的线索后，为确证是何毒物，必要时可先将检材提取分离，然后进行定性检验。其分离方法可按毒物的理化性质进行，常分成以下几类。

分 类	分离方法	易发生中毒的毒物 实例
随水蒸汽挥发的毒物	用水蒸汽蒸馏法	氢氰酸及氰化物； 有机磷杀虫剂（如1605，1059，1240等）； 醇类（甲醇、氯乙醇、乙二醇等）； 酚类（苯酚、煤酚、五氯酚等）； 水合氯醛、烟碱、毒芹碱等。
非挥发性毒物	用有机溶剂提取	巴比妥类催眠药（巴比妥、苯巴比妥、速可眠等）； 非巴比妥类催眠安定药（如吩噻嗪类、利眠宁、导眠能、安眠酮、眠尔通等）； 生物碱（如土的宁、阿托品、钩吻、马头、吗啡等）； 含氯有机杀虫剂（如二二三、六六六等）； 内酯类（斑矛素、山道年等）； 河豚毒素、蟾酥、有机磷农药。
金属毒物	必要时用氧化法破坏有机质使成无机离子	砷化物； 汞及有机汞杀虫剂； 钡盐（氯化钡、碳酸钡等）；
水溶性毒物	用水提取分离	硝酸盐和亚硝酸盐； 强酸（硫酸、盐酸、硝酸等）； 强碱（氢氧化钠、氢氧化钾等）； 草酸和草酸盐；氟化物等。

将分离出的毒物进行检验，所选择的反应必须灵敏可靠，反应不

一定要很多，但应选择不同性质的鉴别反应，并最好同时进行空白和已知样品的对照试验，这样可进一步增加结果的可靠程度。也可用薄层、纸层及紫外分光光度法进一步确证。检出毒物后，还必须研究毒物的化合状态。某些元素在一种化合状态下为剧毒，而在另一种化合状态下却毒性很小或无毒。砷等为人体的正常成分，也可作药用，在检材内检出该毒物，不一定就有意义，只有测定含量，看其是否超过正常量，对判断才有意义。因此对一些毒物如催眠安定药、亚硝酸盐、砷等还需做定量分析。

对一些毫无线索的检材，必须按照上述分类及分离提取法进行系统分析，使常见的化学毒物不致遗漏。

3. 动物试验：

毒物种类繁多，检材经分离后，得到的毒物数量往往很少，对检材作系统全面的分析有时确有一定困难，更何况目前还有许多毒物的化学成分还不十分了解，化学检验对于这些毒物常常无从下手。在这种情况下，借助于动物试验，有时不仅可提供化学检验的线索，而且也常常可得出一定的结论。动物的选择应根据实验的特点和要求来进行，一般采用小白鼠较为适宜，有时也用青蛙或家兔、猫等。

四、客观判断结果：

当检验完毕下结论时，必须慎重、客观。如发现有毒物存在时，最好对各种因素再周密的研究一次，看反应的结果是否可靠，与案情、中毒症状是否吻合，认为结果确实有把握，再慎重发出报告。

如未发现毒物存在，也不能断定并未中毒。同样必须考虑检材采取是否适当；毒物是否易分解；几个反应是否一致呈阴性；杂质是否有干扰，影响检出。考虑各种因素都无误的话，即可下结论。但下结论不是肯定是否中毒，因为毒物种类繁多，有的含量较少，用现有检验方法尚不能检出，故未检出毒物不等于没有毒物。因此出报告时只能写明根据某些方法检验，未发现某某毒物存在，而不能肯定不是中毒。这问题还需由法医、病理解剖或临床等方面共同研究，才能最后作出结论。

第二章 挥发性毒物的检验

挥发性毒物是指那些分子量较小，有较高蒸汽压，在酸性水溶液中能随水蒸汽在较低温度下蒸馏出来的有机毒物。常见的有氰化物、酚、水合氰醛、苯胺、硝基苯等。其中尤其以氰化物、水合氰醛、酚及来苏儿的中毒最为常见。

第一节 挥发性毒物的分离

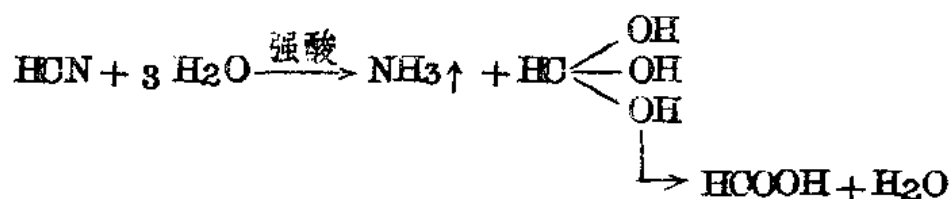
一、检材的处理及操作：

取一定量（20～30克）的检材捣碎、切细，装入大小适宜的园底烧瓶内，加适量蒸馏水使成稀粥状，按水蒸汽蒸馏装置将各部分连接起来（如图），取下盛检材的烧瓶，加10%酒石酸2～3毫升，使检材溶液呈显著酸性。再装上烧瓶即可蒸馏，分批收集溜液于预先准备好的接受器内。第一接受瓶收集5～10毫升分别作氢氰酸、

水合氯醛等易挥发性毒物，第二接受瓶收集10～20毫升作酚类、醛类等试验；第三接受瓶收集10～30毫升作苯胺等试验。为了避免溜出液中氢氰酸挥发掉，可在第一个受器内，预先加2～4毫升5%氢氧化钠液作接受液。

二、注意事项：

1. 检材越细越好，蒸馏时用酒石酸酸化较好。不酸化而检材本身又是碱性，有些毒物就会分解或与碱成盐而蒸不出。如选用无机强酸酸化，易使有些物质发生水解，使分析结果错误。例如HCN在碱性溶液中成NaCN而蒸不出，HCN在强酸溶液中易分解，因此就检查不出来。



2. 检材装量不得超过容器的三分之一。遇血液、面糊、稀粥等检材时，可在园底烧瓶中加入等量水后再加入2～3毫升液体石蜡，或适量三氯醋酸溶液，避免蒸馏时发生大量泡沫。

3. 整个装置的连接处不应漏气，冷凝管接受管出口处的玻璃管必须插入接受瓶的液体中，以防毒物挥发损失。

4. 在工作中，为操作简便起见，可采用直接蒸馏法。即在装检材的蒸馏瓶中，加2～3倍量的蒸馏水，直接用小火加热煮沸，依靠瓶内水蒸汽将毒物一同蒸馏出来。但需特别注意要慢慢加热，防