



# 毒物分析

## 一、前言

毒物的种类甚多，一般毒物分析化学书中，讨论毒物不下百余种，但实际工作中最常见毒物不过20—30种，现选抄一些常见毒物的化学分析，供同志们参考学习。由于分析方法很多，我们在每种毒物只选择1—2种分析方法，由于我们没有开展这项工作，更谈不上经验，所以希望同志们一道和我们来开展毒物分析化学工作。

毒物分析化学供毒理学及法医学有着极其密切依赖关系，由于内容所限，只介绍一般常见的毒物化学析出方法。

### (一) 毒物与中毒：

(1) 毒物：迄今没有明确定义，所谓有毒、无毒，也不过是相对而言，一般认为，相当少量的物质进入人体，在一定条件下，对机体发生化学或物理化学的作用，从而损坏组织细胞引起机能障碍疾病或死亡者，这类物质叫作毒物。

(2) 中毒：由于毒物的毒性作用，使组织细胞或其机能遭受损害，而引起的健康障碍或病理改变叫作中毒，因中毒致死叫作中毒死。可分为：

① 急性中毒：一次应用大量毒物，在较短时间<sup>内</sup>引起严重的机能障碍，叫急性中毒。中毒的潜伏期长短及决定于毒物进入血液循环的时间，浓度输入<sup>及</sup>途径，气体吸入者快，粉末口服者慢。

② 慢性中毒：连续不断地用少量毒物，并经过较长的时间，使机体逐渐引起严重的病理改变或机能损害者，叫慢性中毒，慢性中毒的表现常不剧烈或不明显，但有时在一定条件下亦可突然引起急性发作，如铅毒性脑病。

### (二) 毒物分类：据毒物作用的主要方式，试分如下：

1. 局部性毒物：(腐蚀性毒物)此类毒物的作用多为局限性富有刺激性和腐蚀性，其结果使组织细胞变性和坏死，随着有疤痕形成并导致难以恢复的形态改变，属于这类毒物有强酸、强碱等。

2. 全身性毒物即吸收后作用的毒物可分2类:

(1) 破坏性毒物: 吸收后导致器官明显改变病理这类毒物包括重金属盐类和砷化物等。

(2) 机能障碍性毒物: 此类毒物吸收后, 以引起机能障碍为主, 包括:

① 呼吸机能障碍性毒物: 这类毒物或妨碍血液摄氧能力或阻止生活细胞的呼吸过程, 使机体陷于窒息, 如挥发性毒物。

② 神经系统毒物: 主要作用于中枢神经系统和周围神经系统, 导致神经系统过度兴奋和抑制, 例如安眠药, 吗啡、土的宁、有机磷农药和乌头碱等。

③ 心脏机能障碍毒物: 毒物直接作用于心脏神经装置和心肌, 使心脏机能发生紊乱, 如夹竹桃、洋地黄毒。

(三) 毒物作用条件:

1) 毒物本身条件:

(1) 毒物化学结构: 毒物的作用, 由于他与组织结合易显示出来, 故化学结构相似物质, 其毒性作用一般是相近, 但也有可能是相反的。

(2) 毒物的量: 低于中毒限度以下, 不致引起中毒, 决定毒物对机体的作用, 不是毒物的剂量, 而是进入体循环毒物的浓度。

(3) 毒物的物理性状: 一般言之: 气体状态易由呼吸道吸收故能发挥毒性作用, 液体次之, 固体的作用则视能否溶于水或胃肠液面不同, 如  $BaSO_4$  不易溶于水, 在肠道中不吸收故无毒。

2) 机体条件: 与习惯性、过敏性、体重、年龄、与性别有关。另外与机体状态、及给药途径有关(详略)。

毒物在体内的变化——吸收、分佈、排泄(略) 由于我们这一课的重点是在毒物的化学分析方面, 因此有关药理方面问题, 只提个大概。

## 二. 毒物检验注意事项

### 一) 考察毒物的来源:

在检验开始前,为了及时、准确得出结果,必须设法了解中毒经过和毒物来源,这是十分重要的,这样可以缩小要检验的毒物的范围,就能迅速地检出和证实被检物为何种毒物。

中毒后的分析,除了临床症状获得某些毒物线索外,还要从客观现实全面考察毒物的来源,如中毒与当时当地的阶级斗争有无关系。对于中毒者个人和家庭情形、社会关系及职业状况,中毒前吃过那些食品和药物,同食者是否有同样症状,如系中毒事故,则应了解食品的来源和加工过程如何,发病时间,发病人数等。

### (二) 毒物的采样问题:

中毒后毒物采样应根据其性质和要求各有不同,但应尽可能采取含毒量最多的部分,采样是否适当,直接关系到化验的成败,最好采取所服用的药物剩余食物、呕吐物、胃内容物、尿、大便等和一些可疑物品,如果中毒者已死亡,而可进行尸体解剖,可采取胃肠内容物和各种脏<sup>器</sup>脏,常见毒物应采取的检材见表:

| 毒物 \ 检材 | 呕<br>吐<br>物 | 胃及<br>胃内<br>内容物 | 尿  | 肝  | 肾 | 血液 | 肠 | 肠内<br>内容物 | 大<br>便 | 脑  | 骨 |
|---------|-------------|-----------------|----|----|---|----|---|-----------|--------|----|---|
| 氰化物     | +           | ++              | +  | ++ |   | ++ |   |           |        | +  |   |
| 酚 类     | +           | ++              | ++ |    |   |    |   |           | +      |    |   |
| 杀鼠药     | ++          | ++              | +  | +  | + |    |   | ++        |        |    |   |
| 苯 胺     | +           | ++              |    |    |   | ++ |   |           |        | +  |   |
| 硝基苯     | +           | ++              |    | +  |   |    |   |           |        | ++ |   |
| 醇       | ++          | ++              | ++ |    |   | ++ |   |           |        | +  |   |
| 巴比妥酸类   | +           | ++              | ++ | +  | + |    |   |           |        | +  |   |
| 生物硷     | ++          | ++              | ++ | +  | + |    |   |           |        | +  |   |

| 毒物 \ 检材 | 呕吐物 | 胃及胃内容物 | 尿   | 肝   | 肾  | 血液  | 肠 | 肠内容物 | 大便 | 脑 | 骨 |
|---------|-----|--------|-----|-----|----|-----|---|------|----|---|---|
| 有机磷农药   | ++  | +++    |     |     |    | ++  |   |      |    |   |   |
| 汞及有机汞   | +++ | +++    | ++  | ++  | ++ | +   | + |      |    | + |   |
| 砷       | ++  | ++     | ++  | +++ | ++ | ++  |   | +    | +  |   | + |
| 铅       | ++  | ++     | ++  | ++  | +  | ++  |   |      | +  | + | + |
| 镉       | +++ | +++    | +   | ++  | +  |     | + |      |    |   |   |
| 钡       | +++ | +++    | +   |     |    |     |   |      |    |   |   |
| 镍       | +   | +      | ++  | +   |    |     |   |      |    |   |   |
| 铬       | ++  | ++     | ++  | +++ | ++ |     | + |      |    |   |   |
| 铜       | +++ | +++    | +   |     |    |     |   | ++   | +  |   |   |
| 锌       | +++ | ++     | +   | ++  |    |     |   | +    | +  |   |   |
| 钴       | +++ | +      | +++ | +   | ++ |     |   | +++  |    |   |   |
| 钼       | +++ | ++     |     | ++  | ++ |     |   | ++   |    |   |   |
| 亚砷酸盐    | ++  | +++    |     | +   |    | +++ |   |      |    |   |   |
| 草酸盐     | ++  | +++    |     | +   | +  |     |   |      |    |   |   |
| 强酸 强碱   | ++  | +++    |     |     |    |     |   | +    |    |   |   |
| 一氧化碳    |     |        |     |     |    | +++ |   |      |    |   |   |

注：+：可做检材，++比较合适检材，+++最合适的检材。

一般中毒事件很少能够事前肯定为何种毒物，故采样时应尽可能广泛收集，数量上愈多愈好，以免遗漏，而延误问题的解决。

对所采样品必须注意妥善封装，最好使用洁净的玻璃或瓷罐盛装，各种粉末固体样品用白纸分装，所有检材，都要加贴标签。检材不得加福尔马林防腐剂，因为它本身也为毒物之一。且对某些毒物如生物碱、苯酚及氧化物的检验有妨碍。在不妨碍毒物检验的条件下可加入纯酒精防腐，送检时，应同时附送酒精，以供对照检验。

毒物采样到分析过程时间越短越好，因为某些检样历时太久，易发生腐败变质，某些毒物放置过久会挥发或破坏，势必影

响化验结果。一般应将样品放于冰箱中，以减少毒物的损失防止腐败变质。

### (三) 检验程序的拟定：

一般检验程序大致如下：

首先进行感官检查以及物理观察：

1. 颜色：有的毒物具有特殊色泽，可帮助推断存在何种毒物。

例如：

黑色：可能为氧化铜、硫化铜、硫化亚铜等。

黄红色：可能为氧化汞、氧化铅、碘化铅、硫化砷等。

绿色：可能为铜盐、巴黎绿、铬化物(三价)。

白色：可能为砒霜、升汞、钡盐、吗啡、奎宁、磷酸铅。

2. 嗅：用手轻轻拂动空气，嗅一嗅有无特殊气味。例如，硝基苯、氰化物具苦杏仁味，有机磷农药为蒜味，六六六为霉味，滴滴涕为水果香味。有时因检材本身及其腐败气味掩盖不易辨别。

3. 味：一般地说，在毒物未查出之前，不应尝试，以免发生意外。如果为可食样品而又没有显著的变质现象或腐败的气味，又无剧毒物质存在可能尝试一下，对于如何进行检验，还是有帮助的。尝试之前，先将口漱净，然后把极少量样品放在舌尖上，随即吐出并漱口，千万不可咽下。若味道甚苦，可能含有生物硷；若味甚酸，可能含有游离酸或酸性盐类，如怀疑有极毒物质存在，千万不可尝味。

4. 酸碱性试验：取切碎样品 0.5—1.0g，置于试管中，加水浸渍，搅拌后放置，俟悬浮物下沉，倾出上清液试其酸碱性。如酚、巴比妥酸呈弱酸性，氰化物呈强碱性，生物硷呈弱碱性，但应注意胃液呈弱酸性，内脏组织腐败产生的氨呈碱性。

5. 灼烧试验：如检材系纯毒物，进行灼烧试验可确定是有机物或无机物，根据灼烧时发生蒸气的颜色或灼烧后升华物的颜色，结晶形状，可得出毒物线索。

在磁坩锅内加热。

(1) 受热无显著变化，为不含水而稳定的无机物。

(2) 受热时熔融，可能是一些盐类(包括 KCN、NaCN)。

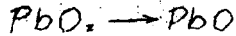
(3) 受热时碳化：为有机物质。

(4) 受热时变色：表示有金属性化合物存在。

a) 色变深：表示金属盐类转变为氧化物。



b) 色变浅：表示高价氧化物分解为低级氧化物，如



在灼烧时，如伴随有白色烟雾或其他颜色的气体逸出，可能物质被升华出来，或可能有遇热分解的物质，则必须置于试管内加热，获取升华物及分解物鉴定之。

在燃烧管或硬质试管内加热，如有升华物观察其形状。

(1) 白色升华物，带有光彩的结晶，用显微镜观察为八面体，可能为  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。

(2) 白色升华物，用氢氧化钠溶液湿润，变为黑色，可能为低汞盐，如变为黄红色，可能为高汞盐。

6. 对某些毒物可进行化学的予备试验，缩小毒物检验范围，如生物硷可加沉淀试剂产生沉淀，有些毒物如砷、汞、氰化物、磷化物等亦可通过予试验检出。

7. 焰色反应：通过铂丝灼烧，观察所呈颜色。

蓝色：可能为砷、汞、铊的化合物。

绿色：可能为铜、硼酸。

通过以上观察可以帮找出毒物线索。

予试验：挥发性毒物予试验，金属毒物及生物硷等的予试验。通过予试验，如果呈阳性反应表示某种不存在，即可略去不再检验，如呈阳性，可进一步通过确证实验来证实它。

### 三、常见的毒物分析方法

#### (一) 挥发性毒物

##### (1) 挥发性毒物的分离：

挥发性毒物是指那些分子易小，较简单的有机化合物。並有较高的蒸汽压，在酸性水溶液中，能随水蒸气共同蒸馏出。

来的毒物，常见的有氰化物、磷、醇、醛、酚、酸类及芳香族硝基化合物和氨基化合物等。

### 注意事项：

- (1) 检材越细越好，蒸馏时必须以酒 石酸酸化。
- (2) 检材总量不得超过容量 1/3。
- (3) 如遇血液、面粉、稀粥等检材时，可加入 2-3 ml 液体石蜡，或适量三氯醋酸溶液，避免蒸馏时发生大量泡沫。
- (4) 冷凝管出口处玻璃管必须插入接受瓶的吸收液中，以防止毒物挥发损失，最好用冷水或冰冷却接受瓶。
- (5) 停止蒸馏时，在热源前应先将其溶液移去，以免发生逆流现象。
- (6) 在工作中，为操作简便起见，可用直接蒸馏法。但需注意小火加热，以免焦化、分解。

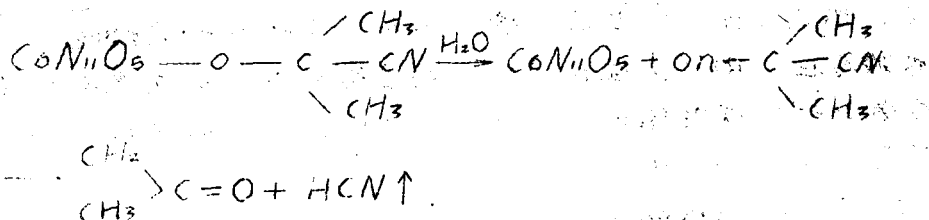
### (2) 氰化物与含氰甙：

氰氢酸及其盐类，如  $\text{NaCN}$ 、 $\text{KCN}$ 、 $\text{Ca}(\text{CN})_2$  等皆属于剧毒药品。氰氢酸呈无色液体，其蒸气极毒，如苦杏仁味臭，比重 0.948，沸点  $26.1^\circ\text{C}$ ，极稀的溶液医药上作镇咳剂，农业上用作杀虫熏蒸剂，以及船舶货仓房屋傢俱的熏蒸消毒等。

$\text{KCN}$ 、 $\text{NaCN}$ 、 $\text{Ca}(\text{CN})_2$  等为白色易潮解的固体，应用于冶金、电镀、照相、将重金属提炼，有机化学药品制造……

氢氰酸的有机衍生物往往以甙的形式广泛存在植物界中，这种甙本身并无毒，可是常与一种酶共存在一定条件下，酶能使它水解放出氢氰酸，而具毒性。樱桃、李、杏核仁中，苦杏仁甙在杏仁酶的作用下释放出氢氰酸，苯甲醛及葡萄糖。

木炭中含有水萘甙，此种甙味苦，易溶于水，虽经加热达  $140^\circ\text{C}$  高温，亦不会被水解，但经特殊的酶的水解，可产生葡萄糖和萘丙醇，后者再分解为丙酮和氢氰酸。



另外新鲜的果仁中亦含有氰甙。

**毒理作用：**氢氰酸为原浆毒， $CN^-$ 能与细胞色素氧化酶的铁结合，致组织未能使用中氧引起组织窒息，使氧化酶失去摄氧的能力，故静脉血含丰富的氧合血红蛋白，颜色鲜红。

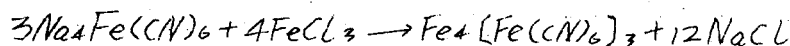
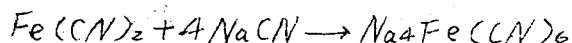
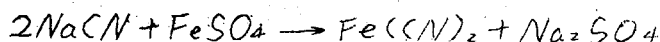
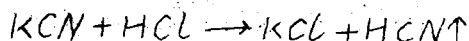
中毒后，中枢神经先兴奋而后麻痹，特别呼吸中枢和血管运动中枢麻痹。在中毒之初，颈动脉窦的感觉神经未稍受到作用，反射地刺激呼吸中枢，因而呼吸短促而快，脉搏增速，逐渐呼吸间隔延长，终至停止，而后心脏搏动停止。

**致死量：**氢氰酸0.05g致人速死，每升空气中含0.2—0.5mg，几分钟内即能致人死亡。KCN或NaCN 0.15—0.2g可致人死亡，儿童服生苦杏仁十枚，成人服40—60粒，即中毒或死亡。

化学检验：

1) 普鲁士兰法：

$CN^-$ 在碱性溶液中与亚铁离子作用，生成亚铁氰复离子，在酸性溶液中，再遇高铁离子即生成普鲁士兰。



(试剂)

10%  $FeSO_4$  溶液 (新配制)

1%  $FeCl_3$  溶液

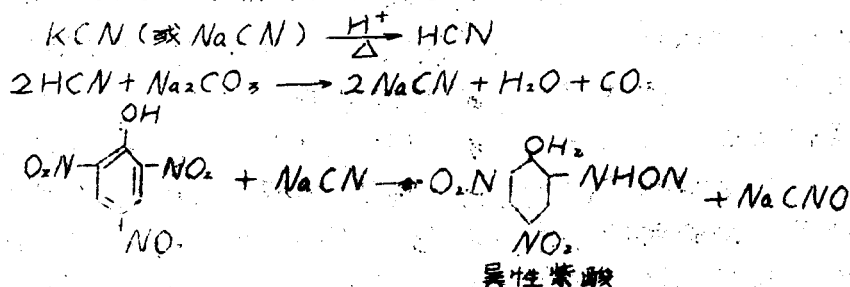
10% HCl

操作：

取碱性蒸馏液1—2ml，加2—3滴10%  $FeSO_4$  溶液，摇匀，微温，加1%  $FeCl_3$  溶液1滴，再加10% HCl呈明显酸性，如有氢氰酸存在，即产生蓝色，氢氰酸含量多时，出现普鲁士兰沉淀，含量少时出现蓝绿色，有时反应不明显，须放置12小时以上，蓝色反应才能出现。

2) 苦味酸试纸法：

氰化物于碱性条件下加热，使氢氰酸游离出来，遇碳酸<sup>钠</sup>则生成NaCN。再遇苦味酸即生成异性紫酸钠，呈玫瑰红色。



试剂：

- (1) 10%酒石酸溶液。
- (2) 10%碳酸钠溶液。
- (3) 苦味酸试纸，将滤纸剪成7cm×0.5~0.7cm的小条，浸入1%苦味酸溶液中，取出，在空气中阴干，备用。

操作：迅速称取样品10g，置于100ml三角烧瓶中，加水10~15ml，将样品浸没。取大小与三角烧瓶口合适中间带一小孔的软木塞，或橡皮塞，孔内塞一个内径为0.5~0.7cm的玻璃管，管内悬苦味酸试纸一条，临用时滴上10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液使之湿润，三角烧瓶中加入10%酒石酸溶液5ml，立即塞上带苦味酸试纸的塞，置40~45℃水浴上，加热30~40分钟试纸由黄色变为橙红或红色，则为阳性。

### (3) 石碳酸及来苏

石碳酸化学名为苯酚或简称酚，为无色结晶，有特殊芳香气味，一般应用的石碳酸，由于不纯，并受光线作用而呈淡红色，能自空气中吸收水份而液化熔点41℃，医药上作为消毒剂，工业上用作合成树脂、药物、染料、炸药等原料。

来苏：为甲苯酚(甲酚)的肥皂制剂，甲酚包括三种异构体，即邻、间、对位甲酚，为更常用的消毒防腐剂。

### (来苏中毒症状)

石碳酸及来苏腐蚀性很强，能使组织蛋白质凝固，并吸取组织中水份，故与皮肤或粘膜接触后发生腐蚀作用。酚经吸收后能抑制中枢神经系统，酚在体内除一部分完全氧化外，其

余的从尿中排泄，排泄物有酚类和酚类衍生物。余的、有  
部分为未经变化的酚，部分为对苯二酚和邻苯二酚。

误服石碳酸或来苏后，口腔、咽喉及胃部分有烧灼感，发生  
呕吐，呕吐物及呼气有酚的特殊臭气。面色苍白、昏迷、脉  
搏快而弱，呼吸不整，有时发生抽搐，终因呼吸麻痹而死。

由于极强腐蚀性，凡与皮肤粘膜接触处，均呈白色渐变  
棕色，粘膜肿胀，腐蚀脱落。另外，由于尿中含有酚的氯化  
物，常呈棕绿色或暗绿色。服来苏中毒死亡的，胃粘膜有滑  
腻感。

#### 〔致死量〕

酚约为10—15g

来苏 50—100g

#### 〔检品的採取〕

胃内容物、呕吐物、剩余物、药物。

#### 〔检验〕

1. 原理：石碳酸及酚类化合物能与米龙试剂，溴水及三氯化铁  
等起显色或沉淀反应而鉴别之。

试剂：1. 米龙试剂：取金属汞1ml，溶于9ml浓硝酸中作用完  
毕后，加等量水稀释之。

2. 10%  $\text{FeCl}_3$  液。

#### 2. 方法：

(1) 米龙氏试剂试验：取检液1毫升，加米龙试剂1—2滴，在  
沸水浴内加热数分钟，如有酚类毒物，即显红色反应。

(1:100,000)

(2) 三氯化铁试验：取检液1ml，加10%  $\text{FeCl}_3$  液1滴，如有  
酚类毒物：即出现紫色化合物。(1:1000) 此反应如还有  
矿酸或有机酸、酯酸盐、硼砂、磷酸钠、甘油、乙醇、戊  
醇和乙醚存在时，则能阻碍颜色的生成。

#### 〔4〕苯胺

苯胺为无色油状液体，沸点184℃，比重1.03，日光下及接  
触空气变为黄褐色或棕黑色，有特殊气味，易燃，微溶于水，

易溶于醇、醚、苯、氯仿和二硫化碳中。

苯胺在工业上用途很广，是制造染料、药品、橡胶、炸药及油漆的原料。

苯胺中毒主要发生在生产环境，它可由呼吸道吸入，或由衣服沾污、皮肤接触而中毒。

### 〔毒性及中毒症状〕

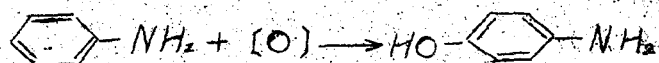
苯胺是一种神经毒和血液毒，可麻痹血管及神经系统中毒时皮肤、口唇、鼻、耳、指甲紫绀，严重者表现恶心、呕吐、头痛、眩晕、面色苍白，有时小便带血，知觉丧失，最后心脏麻痹而死。

中毒量 0.25 ml，致死量 25 ml。

〔检材的采取〕胃内容物、血液、脑、及实质性脏器，将检样切碎，碱化后进行蒸馏，收集馏液供检验用。

〔检验〕1. 蓝醌酚反应：(1:66,000)

〔原理〕苯胺氧化后，与酚缩合紫红色产物，用氨水碱化时，形成蓝醌酚染料，呈蓝色。



取馏液 1-2 ml，加新配之漂白粉或次氯酸钠溶液 1-2 滴，先呈紫红色，渐变污红色，此颜色不稳定，加入含有少量酚的氨溶液，即变为稳定蓝色。

## (二) 非挥发性有机毒物

### 〔II〕非挥发性有机毒物的分类与分离：

这一类毒物多为分子量较大、化学结构较复杂的有机化合物毒物，在 100℃ 以下蒸气压小，不适于用水蒸馏法分离，需采用适当的有机溶剂提取，通常用斯—奥 (Snyder-Auld) 氏法。

这一类毒物大都是固体，绝大部分为药用，毒性较烈，吸收少量后，即可出现显著中毒症状，严重的甚至死亡，这类毒物包括有：

## 1. 酸性和中性有机毒物：

- (1) 酸性有机毒物：在酸性水溶液中不易溶解，在硷性溶液中成盐而溶于水，常见的有巴比妥、山道年、水杨酸、苦味酸等。
- (2) 中性有机毒物：在酸、硷溶液中，不能成盐，因此一般不溶于水，但可溶于有机溶剂中，常见的有洋地黄毒甙非那西丁

## 2. 碱性有机毒物：

系指生物硷和一些人工合成的含氮碱性化合物。游离的生物硷一般不溶于水、易溶于醇、醚、氯仿、苯等有机溶剂，在酸性溶液中可成盐，易溶于水，常见有士的宁、阿托品、钩吻、乌头、冬眠灵等。

## 3. 两性有机毒物：

这类毒物的分子结构中，同时存在有碱性和酸性官能团，在水溶液中遇酸和碱都能结合成盐，而溶于水，不能为有机溶剂所提取，只有在加氢氧化铵或碳酸氢钠变成硷性后，弱硷不与酚结合，毒物才被游离，而溶于有机溶剂，常见的有吗啡、那碎因等。

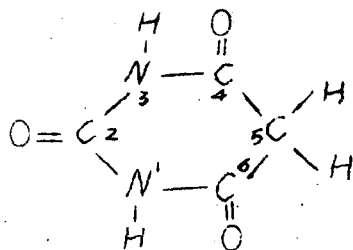
### { 斯-奥氏分离法 }

1. 当检材加酒石酸变成酸性后，碱性有机物与酸结合成盐类。
2. 不挥发性有机毒物一般在乙醇内都有较好的溶解性，而蛋白质、脂肪、碳水化合物和无机盐一般不溶于酒精，当检材加酒石酸呈酸性后，即可用乙醇将毒物提取出来。
3. 所得酒精浸出液中，除毒物外还有一部分脂肪、树脂、色素等，将酒精蒸发后，残渣加水溶解，脂肪等不溶于水，硷性毒物与酸生成盐，可溶于水，中性和酸性有机毒物一般可或多或少的溶于水，杂质可过滤除去。
4. 以上所得酸性水溶液，用氯仿（或乙醚）提取，中性和酸性有机毒物易溶于氯仿（或乙醚）硷性有机毒物在酸性溶液中成盐而溶于水，故不为氯仿（或乙醚）所提取。
5. 酸性水溶液加硷呈碱性后，硷性有机毒物游离出来可被氯仿（或乙醚）所提取。
6. 两性有机毒物在酸性或硷性溶液中都形成盐，而溶于水，不

为氯仿（或乙醚）所提取，但如将强碱性水溶液中和后，再加氯化变为弱碱性，即易溶于氯仿—乙醇混合液（9:1）不溶于水，因此可以被氯仿（或乙醚）提取出来。

## 〔2〕巴比妥类药物的检验：

巴比妥类催眠药是巴比妥酸的衍生物，其结构式为



巴比妥酸本身无催眠作用，但当5位碳原子被不同基团取代所得衍生物，则具有很好的催眠作用。巴比妥酸衍生物均为白色粉末，常呈晶状，无臭，具有苦味，仅微溶于水，但易溶于醇、醚、氯仿等有机溶剂，溶液微呈酸性，其钠盐则呈硷性，味苦，易溶于水，每种衍生物各具有一定的熔点，利用这一特性，可为鉴别种类的一种可靠方法。

## 〔毒性及中毒症状〕

巴比妥酸类药物口服后，多在肠内被吸收，吸收的快慢视药物的种类而异。服后20—60分钟就产生药物作用，吸收后在体内分佈，以肝、肾和大脑含量较高，排泄情况殊不一致，性质稳定的于尿中排出，保持原有状态，如巴比妥，约有75%从尿中排出，鲁米那只有约25%从尿中排出，戊巴比妥则只排出微量，硫喷妥钠却在体内氧化破坏。

巴比妥类催眠药对中枢神经系统有抑制作用，特别是对大脑皮层及间脑下视丘部，使反射机能逐渐麻痹，大剂量时呼吸及循环亦具有抑制作用，麻痹呼吸中枢致死。

中毒症状：开始有晕眩、头痛、恶心、呕吐、无力、神志不清、昏睡至深度昏迷，有时伴有兴奋谵语、躁动和紧张痉挛，呼吸变浅而浅，血压下降，脉搏速而弱，继而缓慢，体温降低，皮肤湿冷、发绀，反射迟钝，甚至消失，瞳孔一般是缩小的，但以后可以扩大，尿量减少，昏迷1—2天后有可能恢复知觉和清醒过来，死亡原因是呼吸麻痹，但往往并发肺炎及心血

管性休克。

〔检品的采取〕：胃内容物、尿。

〔检验〕

1. 硝酸钴反应：

巴比妥酸类安眠药分子有碳亚氨基  $>C=NH$ ，在碱性溶液中与钴盐作用生成紫堇色，反应灵敏度为  $0.1mg$ 。

〔试剂〕

1. 10% 硝酸钴无水乙醇液。

2. 乙醚。

3. 无水硫酸钠。

4. 活性碳。

5. 浓氨水。

6. 10% 硫酸液。

7. 氯仿。

〔操作〕取尿液或胃内容物  $50ml$ ，（或  $50g$ ）滴加 10% 硫酸成酸性，（ $PH5-6$ ）直接加乙醚  $100ml$  提取，提取液加无水硫酸钠脱水后，将乙醚在水浴上蒸至剩余数滴，如剩余有色，则加氯仿  $10ml$ 、活性碳少许，搅拌使脱色，过滤之，滤液必须澄清，置水浴上蒸发至干涸，残渣加 1% 硝酸钴无水乙醇液数滴，用滤纸中央擦试吸取之，俟稍干，置此滤纸于浓氨水并口，氨熏，如有巴比妥酸存在，即显紫堇色，若 1 分钟内出现巨颜色愈来愈强，显色部分也多，则为强阳性。

〔5〕冬眠灵检验

原理：冬眠灵极易受氧化剂作用，例如三氯化铁、过氧化氢、

磷酸、硝酸，对吡哆醛呈特殊反应（樱红色至橙红色）遇浓硫酸则呈红色反应，可借以鉴别之。

冬眠灵尿中以原形排出者甚微，多以硫氧基氯丙嗪出现，此化合物能与磷酸、硫酸、硝酸呈紫色。

〔试剂〕

10% 硝酸液。

三氯化铁，5% 1N。

浓硫酸、磷酸、硝酸。

尿液样品：

- (1) 浓磷酸法：尿 1 ml，加 4 ml 85% 浓磷酸，轻轻摇匀，显紫色反应，如果含量少，为促进颜色的显出，可加 1 N 三氯化铁溶液 0.1 ml，并延长观察时间。
- (2) 硫酸法：尿 1 ml，加 10% 硫酸溶液 1 ml，轻轻摇匀，加入 5%  $\text{FeCl}_3$  溶液 1 ml，再摇匀，观察 5 分钟，阳性反应呈紫色。
- (3) 硝酸法：尿 1 ml，加 10% 硝酸液 1 ml，轻轻摇匀，加 1 N 三氯化铁溶液 0.5 ml，迅速摇匀，观察 5 分钟，阳性反应呈紫色，或带微樱桃红色。

#### {4} 钩吻硷：

钩吻为我国广西、广东、云南、福建、湖南、浙江等地一种野生植物，别名叫大茶花（广西）、大茶药（广东）、大炮叶（贵州）、断肠草（福建）、胡蔓花等……

钩吻属马钱科植物有二种，一为草本，一为本木。钩吻过去曾用作神经止痛剂及解痉药，一般用于农作杀虫剂或毒杀野兽用。自古以来，在农村中时常发生中毒的事。钩吻全株皆有毒，以根和叶尤以嫩叶毒性最大。

钩吻的根、茎、叶中含有多种生物硷，其成份尚未完全确定。现已知有五种成分的生物硷，钩吻硷能稍溶于水呈碱性味极苦，易溶于醇、极易溶于乙醚和氯仿。

#### { 毒性及中毒症状 }

钩吻硷可以从消化道粘膜吸收，主要从肾脏排泄。钩吻中毒常在食后 1 小时发作，最初症状为口咽及腹部有烧灼感，有时恶心、呕吐、流涎与吞咽困难，视觉模糊，发生复视，甚至引起失明，眼睑下垂，瞳孔散大，脉搏迟缓，体温下降，震颤、虚脱，呼吸浅快，终因呼吸中枢的抑制而窒息死亡。中毒后常在 4—7 小时内死亡，但也有在 7 小时以上或一小时内以内死亡的。

#### { 致死量 }

大约 2—4 g 可引起中毒致死。

#### { 检材 }

剩余食物及呕吐物、中毒亡者的胃及胃内容物。

## (检验)

### 1. 重铬酸钾硫酸反应:

取残渣小许, 置白瓷反应板上, 加硫酸数滴溶解, 再加固体重铬酸钾数粒, 旋转后出现红色, 渐变为红紫色, 最后变为兰绿色条纹。

### 2. 纸上层析:

钩吻碱: 无特有化学反应。其与土的宁发生相似反应, 故可采取纸上层析。展布剂: 正丁醇: 醋酸: 水 = 4:1:5,  $R_f = 0.80$ , 土的宁 = 0.750

## (三) 金属毒物

### (1) 金属毒物的分离——有机质破坏:

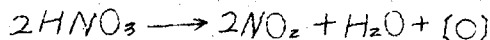
金属毒物主要有砷、汞、铅、钡、铝、钒、铬等, 其中以砷汞最为常见, 食品中有毒金属, 大部分与有机质成结合状态存在(如金属物质与蛋白质结合为蛋白金属)而一般重金属进入人体后, 亦常易与人体内的蛋白质结合, 故不能用直接的方法将其含量测定, 因此就需要进行有机质的破坏, 将有机质破坏成无机物, 使有毒金属成为无机化合物, 再用一般方法将其测定。有机质破坏方法很多, 兹介绍一般常用的方法。

#### (1) 硝酸——硫酸法:

此法优点是破坏彻底, 费时短, 适用于内脏及碳水化合物(面粉、米饭)等各种检材, 但因最后要加高热不适用于汞化合物的检验。

#### {原理}

利用浓硫酸——浓硝酸的强氧化作用破坏有机质。



{试剂} 浓硫酸、浓硝酸、饱和草酸铵溶液。

#### {操作}

- (1) 称取 5g 样品, (液体 5 ml) 125 ml 凯氏烧瓶中, 固体样品则加入 10% 硝酸 25—50 ml, 若为液体样品, 则加入浓硝酸 5 ml, 摇匀, 再加入浓硫酸 5 ml。