

13种易制毒化学品红外光谱快速定性分析

刘翠梅^{1*}, 韩煜¹, 贾薇¹, 樊颖锋¹, 花镇东¹, 闵顺耕^{2*}

1. 公安部禁毒情报技术中心国家毒品实验室, 北京 100193
2. 中国农业大学理学院, 北京 100193

摘要 建立了可用于13种易制毒化学品快速定性鉴定分析的衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FT-IR)方法。长期以来,由于缺乏定性判别依据,红外光谱法仅被用于快速定性筛查分析。为扩大红外光谱法在法庭科学领域的应用,本研究收集并分析了152份各类缴获麻黄碱样品,对匹配度系数法和特征吸收峰法这两种定性判别依据进行了考察和比较。麻黄碱样品与标准品的匹配度系数区间为0.437~0.981,整体趋势为纯度越高匹配度系数越高,但匹配度系数与纯度并不成线性关系,所以匹配度系数的阈值很难确定。特征吸收峰的挑选原则为在 $2500\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 范围内挑选8个相对吸收强度较高且不受常见掺杂物干扰的吸收峰。当以全部特征吸收峰均检出为阳性检出依据时,152份麻黄碱样品的阳性检出率为98.7%。综合评价结果表明采用特征吸收峰法作为判别依据,专属性强、适用范围宽、定性结果准确可靠。确定了1-苯基-2-丙酮、3,4-亚甲基二氧苯基-2-丙酮、胡椒醛、N-乙酰邻氨基苯酸、邻氨基苯甲酸、麻黄碱、伪麻黄碱、3-氧-2-苯基丁腈、1-苯基-2-溴-1-丙酮、N-苯乙基-4-哌啶酮、4-苯胺基-N-苯乙基哌啶、1-苯基-1-丙酮、N-甲基-1-苯基-1-氯-2-丙胺这13种易制毒化学品的特征吸收峰。采用基于特征吸收峰的ATR-FTIR法对易制毒化学品进行快速定性鉴定分析,将极大提高易制毒化学品定性检验的鉴定效率、降低检验鉴定成本。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 易制毒化学品; 麻黄碱; 匹配度系数法; 特征吸收峰法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1439-06

引言

通常将红外光谱分为三个区域:近红外区($0.75\sim 2.5\ \mu\text{m}$)、中红外区($2.5\sim 25\ \mu\text{m}$)和远红外区($25\sim 300\ \mu\text{m}$),其中中红外光谱主要用于定性分析。随着红外技术的不断发展,20世纪80年代初出现的傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)克服了传统透射法测试的不足,简化了样品的制作和处理过程,极大地扩展了红外光谱的应用范围^[1]。

易制毒化学品是指国家规定管制的可用于合成、加工、提纯毒品的前体、原料和化学助剂等物质。在司法鉴定中,需要对易制毒化学品进行定性分析。现有的易制毒化学品定性检验方法主要为气相(液相)色谱-质谱法、拉曼光谱法^[2-3]。气相(液相)色谱-质谱法准确度高,但样品前处理繁琐、检测速度慢,成本高,且不能用于现场快速检验。便携

式拉曼光谱法快速、简便、适用于现场快速检验,但易受到荧光干扰。

衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)基本无需样品前处理、测试速度快、检测成本低,绿色环保,便携式红外光谱仪还可用于现场快速检验。国内外已有有关对红外光谱在毒品检测方面进行了研究报道,但由于缺乏合适的定性判别依据和相应的定性鉴定技术标准,其应用仅限于初步定性筛查和粗略分类^[4-7]。为建立可用于易制毒化学品快速定性鉴定的红外光谱方法,本研究以大量缴获麻黄碱类样品为例,对匹配度系数法和特征吸收峰法这两种定性判定依据进行了考察和比较。结果表明,采用特征吸收峰法作为判别依据,专属性强、适用范围宽、定性结果准确可靠。本研究建立了可用于13种易制毒化学品快速鉴定的红外光谱方法,极大提高了法庭科学实验室易制毒化学品检验鉴定效率、降低了检验鉴定成本。

收稿日期: 2018-04-10, 修订日期: 2018-09-18

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0800903)资助

作者简介: 刘翠梅, 1983年生, 公安部禁毒情报技术中心国家毒品实验室副研究员 e-mail: liucuimei8258@163.com

* 通讯联系人 e-mail: minsg@cau.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与方法

傅里叶变换红外光谱仪配备金刚石光窗的单次衰减全反射附件(PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA), KnowItAll 软件(Ver. 10.4, CAMO AS, Trondheim, Norway)。

取研磨均匀的固体或液体样品适量, 均匀地铺展在 ATR 窗口的上表面, 固体样品须压紧使紧密接触, 采集全反射光谱。波数范围 $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 采样次数 16 次。

1.2 试剂与样品

麻黄碱盐酸盐(ephedrine HCl)、伪麻黄碱盐酸盐

(pseudoephedrine HCl)购自国家药品生物制品检定所。1-苯基-2-丙酮(1-phenylpropan-2-one)、3, 4-亚甲基二氧苯基-2-丙酮(3, 4-methylenedioxyphenylpropan-2-one)、胡椒醛(piperonal)、N-乙酰邻氨基苯酸(N-acetylanthranilic acid)、邻氨基苯甲酸(anthranilic acid)、3-氧-2-苯基丁腈(3-oxo-2-phenylbutanenitrile)、1-苯基-2-溴-1-丙酮(2-bromo-1-phenylpropan-1-one)、N-苯乙基-4-哌啶酮(N-phenethyl-4-piperidone)、4-苯胺基-N-苯乙基哌啶(4-anilino-N-phenethylpiperidine)、1-苯基-1-丙酮(1-phenylpropan-1-one)、N-甲基-1-苯基-1-氯-2-丙胺盐酸盐(1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amineHCl)由国家毒品实验室纯化制得。这 13 种易制毒化学品的结构式见图 1。

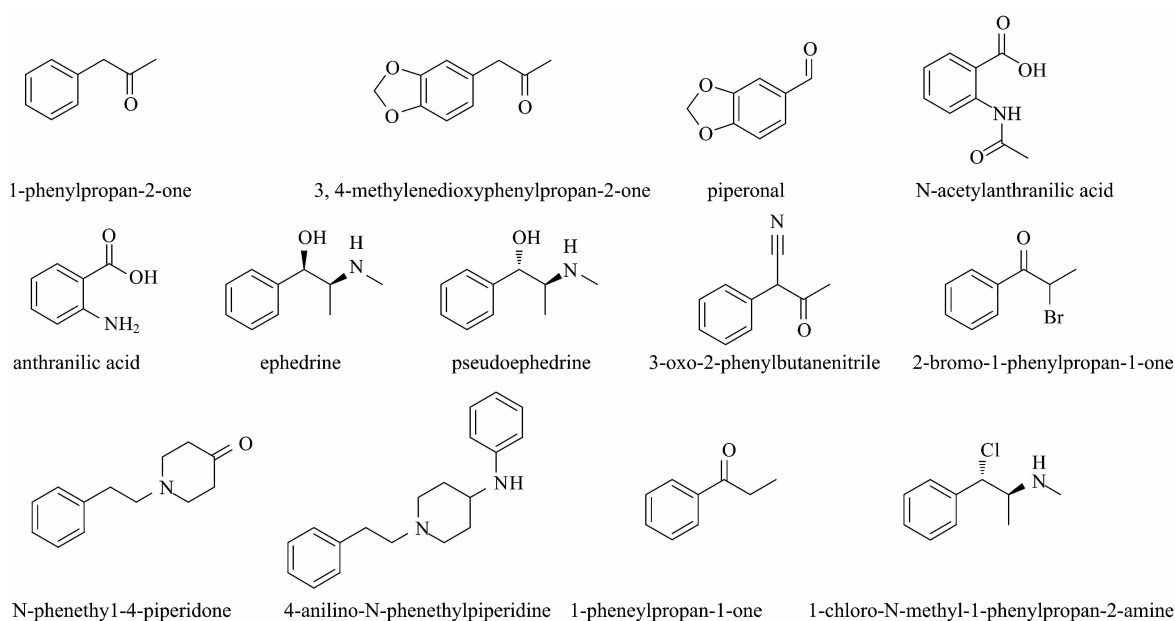


图 1 13 种易制毒化学品结构式

Fig. 1 Structures of 13 precursor chemicals

乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

从各地公安机关共收集各类麻黄碱缴获样品 152 份, 其中包括麻黄碱样品 129 份, 伪麻黄碱样品 7 份, N-甲基-1-苯基-1-氯-2-丙胺(俗称氯麻黄碱、氯代麻黄碱)样品 16 份。样品中各类麻黄碱的纯度采用液相色谱法测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱定性鉴定易制毒化学品判别依据研究

麻黄碱、伪麻黄碱和氯麻黄碱是合成甲基苯丙胺的重要原料^[2]。通过分析 152 份各类麻黄碱样品的数据, 对红外光谱定性鉴定的判别依据进行了研究。

2.1.1 匹配度系数法

匹配度系数法主要用于纯品化合物如原料药的定性鉴定。在部分实际缴获的麻黄碱类样品中同时检出了甲基苯丙胺、氯胺酮等物质。这些被掺杂了的麻黄碱类样品与标准品

光谱图的匹配度系数(采用全波段原始光谱进行计算得到)往往较低。图 2 显示了 129 份麻黄碱样品(纯度范围 7.1%~99%)的纯度与匹配度系数的关系, 麻黄碱样品与标准品的匹配度系数区间为 0.437~0.981。整体上看纯度越高匹配度系数越高, 但匹配度系数与纯度并不成线性关系。因此, 定性鉴定匹配度系数的阈值很难界定。设定一个较高阈值能够大大降低出现假阳性结果的概率, 但方法适用范围也会随之变窄。

常见的匹配度系数的算法包括皮尔森系数法、余弦函数法、各类距离算法等。采用不同的算法计算出的匹配度系数值也会有很大差异。此外, 由于不同仪器厂商会采用不同的优化算法, 因此即使规定采用同一种算法, 采用不同仪器厂商的软件计算得到的结果也有很大的差异, 这是匹配度系数的阈值难以界定的另一个原因。综合评价, 采用匹配度系数作为定性判定依据的效果并不理想。

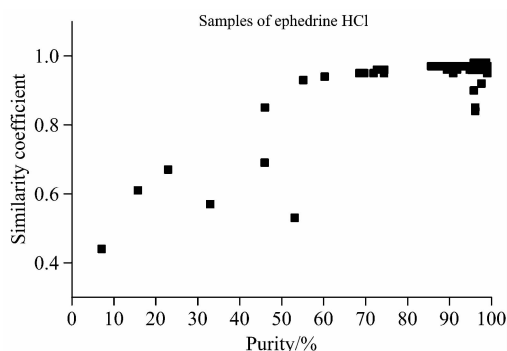


图 2 麻黄碱样品纯度与匹配度系数关系图

Fig. 2 The relationship between purity and similarity coefficient for ephedrine samples

2.1.2 特征吸收峰法

特征吸收峰法已被用于橡胶^[8]、纺织纤维^[9]、药品^[10]等领域,并形成鉴定分析标准。孙素琴等^[10]提到:在药物分析进行光谱比对时,可参照原料药的对照光谱,在指纹区选择3~5个不受辅料干扰的待测成分的特征吸收峰作为药品鉴别的依据。经过大量实验研究和数据分析,最终确定在各类麻黄碱标准品红外光谱图(图3)的2500~650 cm⁻¹范围内选取8个不受常见杂质物干扰且相对吸收强度较高的吸收峰作为特征吸收峰。表1列举了三类麻黄碱的特征吸收峰及其归属。

为验证所确定的特征吸收峰法的专属性,采用 KnowItAll 软件用峰检出法(不考虑峰的相对强度,全部峰均要求检出,峰位允许容差3 cm⁻¹)对表1所列的各目标物的峰位进行了验证,结果显示在包含28万种物质的谱库中均能唯一检出目标物。

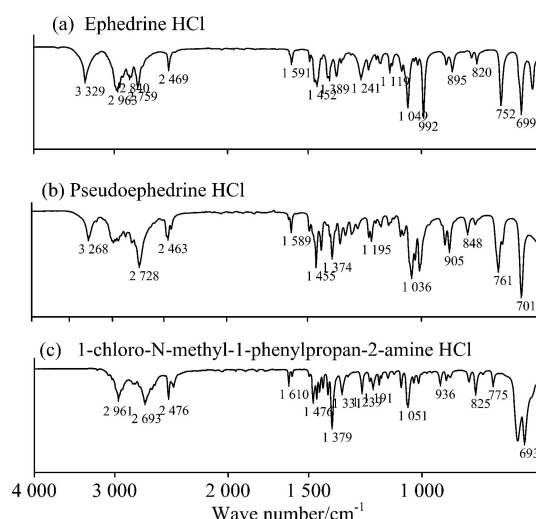


图 3 麻黄碱(a)、伪麻黄碱(b)、氯麻黄碱(c)标准品红外光谱图(ATR-FTIR)

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of ephedrine HCl(a), pseudoephedrine HCl (b), and 1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amine HCl(c) standards

为验证所确定的特征吸收峰法的适用性,对缴获的152份各类麻黄碱样品对应的特征吸收峰检出情况进行了考察(表2)。129份麻黄碱样品中的127份样品检出了麻黄碱的全部特征吸收峰,2份样品(纯度分别为7.1%和16%)中只检出了部分特征吸收峰。7份伪麻黄碱样品和16份氯麻黄碱样品均检出了全部特征吸收峰。因此,采用所有特征吸收峰均检出为阳性检出判别依据时,152份麻黄碱类样品的阳性检出率为98.7%。验证结果表明,用特征吸收峰法作为判别依据,专属性强、适用范围宽、定性结果准确可靠。

表 1 麻黄碱、伪麻黄碱和氯麻黄碱的红外光谱特征吸收峰及其归属

Table 1 The characteristic peaks and their ascription for ephedrine HCl, pseudoephedrine HCl, and 1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amine HCl

Name	Characteristic peaks/cm ⁻¹ and their ascription
ephedrine HCl	2 469 (NH ₂ ⁺ , m, stretching), 1 591 (NH ₂ ⁺ , m, deformation), 1 354 (OH, s, deformation), 1 241 (CH, w, bending), 1 049 (C—O, s, stretching), 992 (C—H, drformation), 752 (C—H, s, drformation), 699 (Ring, s, bending)
pseudoephedrine HCl	1 455 (O—H, m-w, deformation), 1 374 (O—H, m, deformation), 1 335 (C—N, m-s, stretching), 1 036 (C—O, s, stretching), 1 007 (C—O, s, stretching), 905 (C—H, m, deformation), 761 (C—H, s, deformation), 701 (Ring, s, bending)
1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amine HCl	2 476 (NH ₂ ⁺ , m, stretching), 1 379 (OH, s, deformation), 1 331 (CH, w, deformation), 1 239 (CH, w, bending), 1 051 (C—O, s, stretching), 825 (NH ₂ ⁺ , w, rocking), 710 (C—Cl, s, stretching), 693 (Ring, s, bending)

Note: s: strong; m: medium; w: weak

2.1.3 麻黄碱和伪麻黄碱混合样品 FTIR 检出情况

由于未进行拆分、拆分不完全、混合等原因,有些样品同时含有麻黄碱和伪麻黄碱。为考察这类样品的 FTIR 检出情况,共挑选了8份麻黄碱和伪麻黄碱混合物样品,样品中麻黄碱和伪麻黄碱的纯度、数据库匹配结果、匹配系数、特

征吸收峰检出情况见表3。

这8份样品中麻黄碱的纯度范围为33%~74%,所有8份样品的红外光谱图中均检出了麻黄碱的所有特征吸收峰;这8份样品中伪麻黄碱的纯度范围为12%~56%,2份样品(伪麻黄碱纯度分别为56%和40%)中检出了伪麻黄碱的所

有特征吸收峰, 剩余 6 份样品中只检出了部分伪麻黄碱的特征吸收峰。结果表明, 对于麻黄碱和伪麻黄碱混合样品, 采用特征吸收峰法作为阳性检出判据, 一般只能阳性检出纯度占比高的麻黄碱的类别。

相比于 GC-MS 法, 由于没有经过色谱的分离, FTIR 法在混合物检测方面的能力要弱一些, 所以 FTIR 法只能给出阳性检出结论, 不能给出阴性结论。

表 2 特征吸收峰法用于麻黄碱类样品定性鉴定结果

Table 2 The qualitative validation results for characteristic peaks method

Name	Purity/%	Number of samples		
		total	all of the characteristic peaks are detected	not all of the characteristic peaks are detected
Ephedrine	7.1~99	129	127	2
Pseudoephedrine	40~95	7	7	0
1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amine	93~99	16	16	0
Sum	—	152	149	3

表 3 麻黄碱和伪麻黄碱混合样品 FTIR 特征吸收峰检出情况

Table 3 The characteristic peak detection result for mixed ephedrine and pseudoephedrine samples

Sample	Purity/%		Undetected characteristic peaks/cm ⁻¹	
	ephedrine/%	pseudoephedrine/%	ephedrine	pseudoephedrine
S-1	55	21	none	1 036, 761
S-2	72	15	none	1 374, 1 036, 1 007, 905, 761
S-3	73	12	none	1 374, 1 036, 1 007, 905, 761
S-4	60	29	none	1 036, 1 007, 905, 761
S-5	69	12	none	1 374, 1 036, 1 007, 905, 761
S-6	74	21	none	1 036, 1 007, 905, 761
S-7	33	56	none	none
S-8	46	40	nooe	none

2.2 1-苯基-2-丙酮等其他 10 种易制毒化学品红外光谱的特征吸收峰

各类麻黄碱样品的研究结果表明, 采用特征吸收峰法作为判别依据, 专属性强、适用范围宽、定性结果准确可靠。

采用同样的特征吸收峰挑选原则, 即在 2 500~650 cm⁻¹ 范围内挑选 8 个不受常见掺杂物干扰且相对吸收强度较高的吸收峰作为特征峰, 最终确定的包含 1-苯基-2-丙酮在内的其他 10 种易制毒化学品的特征吸收峰见表 4。

表 4 1-苯基-2-丙酮等 10 种易制毒化学品红外光谱特征吸收峰

Table 4 The characteristic peaks for ten precursor chemicals

Name	Main characteristic peaks/cm ⁻¹
1-phenylpropan-2-one	1 712, 1 496, 1 454, 1 357, 1 228, 1 157, 730(±5), 696
3,4-methylenedioxyphenylpropan-2-one	1 708, 1 488, 1 443, 1 355, 1 244(±5), 1 158, 1 035(±5), 924
piperonal	1 599, 1 494, 1 448, 1 095, 1 036, 927, 813, 786
N-acetylanthranilic acid	1 607, 1 583, 1 452, 1 297, 1 163, 964, 788, 698
anthranilic acid	1 583, 1 485(±5), 1 416(±5), 1 298, 1 162(±5), 1 112(±5), 701, 660
3-oxo-2-phenylbutanenitrile	2 214, 1 496, 1 388, 1 361, 1 335, 1 304, 1 280, 686
2-bromo-1-phenylpropan-1-one	1 682(±5), 1 448, 1 344, 1 235(±5), 948, 795, 705, 684
N-phenethyl-4-piperidone	1 714, 1 357, 1 230, 1 092, 1 009, 752, 707, 699
4-anilino-N-phenethylpiperidine	1 600, 1 495, 1 318, 1 268, 1 094, 981, 745, 695
1-phenylpropan-1-one	1 684(±5), 1 449, 1 351, 1 218, 1 180, 951, 743, 689

Note: except the special labeled, the permissible range of the characteristic absorption wave numbers are within ±3 cm⁻¹.

2.3 阳性结果评价方法

最终确定的基于特征吸收峰法的红外光谱定性判定分析流程如下: 先采集样品红外光谱, 将样品红外光谱图与标准物质的红外光谱图进行比对, 根据比对结果初步判断样品中

所含化合物的种类(必要时采用差谱法), 然后根据特征吸收峰法进行定性。当样品中检出对应目标化合物的全部特征吸收峰时, 可判定为阳性检出相应化合物。如未检出全部特征吸收峰, 可能是由于样品中目标化合物含量较低、盐型不一

致、晶型不一致等原因造成的,不应出具阴性结论,应继续采用其他检测方法对样品进行分析。

3 结 论

建立了可用于13种易制毒化学品快速定性鉴定分析的以特征吸收峰作为定性鉴定依据的ATR-FTIR方法。通过

分析152份各类缴获麻黄碱样品,对匹配度系数法和特征吸收峰法两种定性判别效果进行了研究和比较。结果表明采用特征吸收峰法作为判别依据,专属性强、适用范围宽、定性结果准确可靠。本方法可推广至其他毒品、新精神活性物质等的快速定性鉴定,从而极大地提高我国基层法庭科学实验室的定性检验鉴定效率、降低检验鉴定成本。

References

- [1] SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo(孙素琴,周群,陈建波). Analysis and Identification of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy(中药红外光谱分析与鉴定). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2010.
- [2] QIAN Zhen-hua, LI Jing, HUA Zhen-dong(钱振华,李静,花镇东). Chinese Journal of Forensic Sciences(中国司法鉴定), 2017, (5): 36.
- [3] GENG Ying-ying, LI Ya-fei, LIU Xiang-qi, et al(耿莹莹,李亚飞,刘湘祁,等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2015, 27(1): 44.
- [4] Rodrigues N V S, Cardoso E M, Andrade M V O, et al. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2013, 24(3): 507.
- [5] Marcelo M C A, Mariotti K C, Ferrão M F, et al. Forensic Science International, 2015, 246: 65.
- [6] Neto J C. Forensic Science International, 2015, 252: 87.
- [7] Grobério T S, Zacca J J, Botelho é D, et al. Forensic Science International, 2015, 257: 297.
- [8] National Standard of the People's Republic of China. GB/T 7764—2001. Rubber Identification Infrared Spectrometric Method(中华人民共和国国家标准. 橡胶鉴定红外光谱法), 2001
- [9] Textile Industry Standards of the People's Republic of China. FZ/T 01057.8—2012 Test Methods for Identification of Textile Fibers Parts 8: Infrared Absorption Spectrum(中华人民共和国纺织行业标准. 纺织纤维鉴别试验方法第8部分: 红外光谱法), 2012.
- [10] SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo(孙素琴,周群,陈建波). ATC009 Infrared Spectrum Analysis Technology(ATC009 红外光谱分析技术). Beijing: China Quality Inspection Press and Standards Press of China(北京:中国质检出版社和中国标准出版社), 2013.

Rapid Qualitative Analysis of 13 Precursor Chemicals by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

LIU Cui-mei^{1*}, HAN Yu¹, JIA Wei¹, FAN Ying-feng¹, HUA Zhen-dong¹, MIN Shun-geng^{2*}

1. National Narcotics Laboratory, Drug Intelligence and Forensic Center of the Ministry of Public Security, Beijing 100193, China
2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China

Abstract For the first time, this study established an attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) method for fast qualitative analysis of 13 precursor chemicals. Due to the lack of qualitative identification criterion, FTIR has long just been used as a fast qualitative screening method. In order to expand its application in forensic sciences, two qualitative identification criteria of similarity coefficient method and characteristic peak method were investigated and compared based on the FTIR data of 152 seized ephedrine type samples. The range of the similarity coefficient values for ephedrine samples was 0.437~0.981. Generally speaking, sample with higher purity resulted in higher similarity coefficient value, but there is no linear relationship between the similarity coefficient value and the sample purity. Therefore, it is hard to select a threshold value. For characteristic peak method, eight peaks in the range of 2 500~650 cm^{-1} with relative high intensity and interference-free from common cutting agents were selected as the characteristic peaks. When the detection of all characteristic peaks was selected as the positive identification criteria, the positive detection rate for 152 ephedrine samples was 98.7%. Therefore, the characteristic peak method showed stronger specificity and wider application scope, and the results were reliable and accurate. This study established the characteristic peaks of 1-phenylpropan-2-one, 3,4-methylenedioxyphenylpropan-2-one, piperonal, N-acetylanthranilic acid, anthranilic acid, ephedrine, pseudoephedrine, 3-oxo-2-phenylbutanenitrile, 2-bromo-1-phenylpropan-1-one, N-phenethyl-4-piperidone, 4-anilino-N-phenethylpiperidine, 1-phenylpropan-1-one, and 1-chloro-N-methyl-1-phenylpropan-2-amine. The developed FTIR method that based on characteristic peak for precursor chemical identification provided a useful alter-

native to mass spectrometric method. It could significantly reduce the analysis time and cost, and greatly improve the identification efficiency.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; Precursor chemical; Ephedrine; Similarity coefficient method; Characteristic peak method

(Received Apr. 10, 2018; accepted Sep. 18, 2018)

* Corresponding authors

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。