

文章编号: 1005-5630(2020)02-0020-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2020.02.004

## 基于远红外光谱技术的毒品光谱分析

马 霞<sup>1</sup>, 张志远<sup>1</sup>, 张 宏<sup>2</sup>, 易建平<sup>2</sup>, 田桢干<sup>2</sup>

(1. 上海应用技术大学 香料香精技术与工程学院, 上海 201418;

2. 上海海关, 上海 200135)

**摘要:** 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)可以获取物质的远红外光谱, 并根据其指纹特征光谱对未知样品进行鉴定。在真空条件下运用 FTIR 测试了可卡因、盐酸氯胺酮、大麻酚、海洛因以及吗啡等五种毒品标准品在远红外波段( $30\sim 350\text{ cm}^{-1}$ )的吸收光谱并对部分吸收峰进行了分析。实验结果表明, 这五种毒品标准品在远红外波段内均有明显的特征吸收峰。研究结果可为建立毒品的远红外光谱数据库和实现毒品快速鉴别提供参考。

**关键词:** 傅里叶变换红外光谱仪; 远红外; 毒品

**中图分类号:** O 657.33 **文献标志码:** A

## Drug spectrum analysis based on far-infrared spectroscopy

MA Xia<sup>1</sup>, ZHANG Zhiyuan<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, YI Jianping<sup>2</sup>, TIAN Zhengan<sup>2</sup>

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

**Abstract:** Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) can obtain the far-infrared spectrum of the material and identify the unknown samples according to its fingerprint characteristic spectrum. In this experiment, FTIR was used to test the absorption spectra of five standard drugs, such as cocaine, ketamine hydrochloride, cannabinoil, heroin and morphine, in the far-infrared band ( $30\sim 350\text{ cm}^{-1}$ ) under vacuum conditions, and some absorption peaks were described and analyzed. The results show that the five standard drugs have obvious characteristic absorption peaks in the far infrared band. This study provides a data basis for the establishment of far infrared spectrum database for drug identification.

**Keywords:** Fourier transform infrared spectrometer; far infrared; drugs

收稿日期: 2019-07-03

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0809203); 上海市科学技术委员会科研计划项目(18495810900)

作者简介: 马 霞(1971—), 女, 教授, 研究方向为微生物和分子生物学。E-mail: maxia0126@126.com

通信作者: 田桢干(1972—), 男, 主任医师, 研究方向为口岸传染病监测及突发事件应急处理技术。E-mail: tianzhenganciq@163.com

## 引言

毒品严重危害人体健康与社会安宁,是社会的重大公害。吸毒者成瘾后对毒品有一种极为强烈的渴求,为了满足毒瘾会不择手段地获取毒品,从而严重地扰乱社会治安,造成国家和民族的危机。防控毒品泛滥是政府工作的重要内容,如何快速发现和检测毒品是海关和公安等部门缉毒、禁毒迫切需要解决的难题。

现有的一些检测毒品的技术有:化学法<sup>[1]</sup>、光谱法<sup>[2]</sup>、离子迁移谱法<sup>[3]</sup>、色谱法<sup>[4]</sup>、质谱法<sup>[5]</sup>和联用技术<sup>[6]</sup>等。这些方法各有优势,但又都有一定的局限性。比如,化学检测法不易检测出含量低、化学结构类似的毒品,且所含杂质会影响检测结果准确性,多用在实验室检测中并且不能实现快速检测。毒品在X光下只能看到外部形状,不能定性分析,而且X光对人体有一定的辐射危害,尤其孕妇和儿童等敏感人群更需要尽量避免暴露在X光下。因此大多情况下X光只能用于物品检测,不能用于人体检测。离子迁移谱法的分辨率低、定量性差,而且只能在较低浓度范围内进行检测<sup>[7]</sup>。色谱法与质谱法操作复杂且成本高,不适用于毒品的现场检测<sup>[4]</sup>。

远红外辐射的光子能量低,对化学分子的不同构型或晶型变化、振动或转动模式、分子间作用力等均表现出较高的专属性,适合于不同类型或相似结构分子的定性鉴别。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)可以获取物质的远红外光谱,该仪器具有分辨率高、谱带宽、多频道、高通量等特点。近年来,有不少学者对毒品的红外光谱做了相应的研究。例如,Marcelo等<sup>[8]</sup>给出了可卡因在 $650\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 之间的光谱吸收曲线;de Oliveira Penido等<sup>[9]</sup>利用偏最小二乘(PLS)的多元模型分析可卡因、咖啡因、利多卡因等药物混合的红外光谱( $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ )以达到对样品定性定量分析的目的;Liu等<sup>[10]</sup>采用支持向量机分析了MDMA、海洛因、可卡因等毒品在 $4\,000\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱,对毒品进行快速无损分析。但他们得到的大多是毒品的近红外和中红外的吸收光谱,而在 $400\text{ cm}^{-1}$ 以下的吸收光谱却很少有报道。

太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)采用相干测试方法,克服了FTIR在低频端的信噪比弱、易产生热辐射干扰等缺点,已成功应用于生物、医药制品的检测和鉴别,其中也包括毒品的检测和鉴别<sup>[11-22]</sup>。但是传统的THz-TDS系统只能测量 $0.5\sim 3.0\text{ THz}$ (约 $10\sim 100\text{ cm}^{-1}$ )范围内的光谱信息。远红外光谱技术比传统THz-TDS系统的有效带宽更宽,可获得更丰富的光谱信息。本研究利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测试可卡因、盐酸氯胺酮、大麻酚、海洛因以及吗啡等五种毒品标准品在 $30\sim 350\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收光谱,为建立毒品的远红外光谱数据库,实现快速鉴别毒品提供参考。

## 1 实验原理

实验所用仪器为傅里叶变换远红外光谱仪(布鲁克, Bruker Vertex 80v, 德国),测试光路图如图1所示,部分名称缩写的全称如表1所示。

汞灯光源发射出稳定、高强度连续波长的红外光,经抛物面镜P1、P2、P3收集和反射,反射光通过光阑后经抛物面镜P4到达准直镜M2,从准直镜反射出来的平行反射光射向干涉仪,从干涉仪出来的平行干涉光经抛物面镜P5反射后射向样品室,当样品分子中某个基团的振动频率与远红外光频率相同时会产生共振,此时该基团会吸收一定频率的远红外光。透过样品的远红外光经抛物面镜P6聚焦后到达探测器,通过探测器记录分子吸收远红外线的情况,即光强的变化,得到干涉图,通过计算机进行傅里叶数学变换处理,得到任何波数处的光强( $I_{(\nu)}$ ),根据公式(1)、(2)计算得到样品的吸光图谱( $A_{(\nu)}$ ),即得到样品的远红外光谱图<sup>[23-24]</sup>。

$$T_{(\nu)} = \frac{I_{(\nu)}}{I_{0(\nu)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$A_{(\nu)} = \lg \frac{1}{T_{(\nu)}} \quad (2)$$

式中: $T_{(\nu)}$ 为样品的透射率; $I_{(\nu)}$ 、 $I_{0(\nu)}$ 为红外光透过样品后的光强和红外光透过背景的光强; $A_{(\nu)}$ 为样品的吸光度。

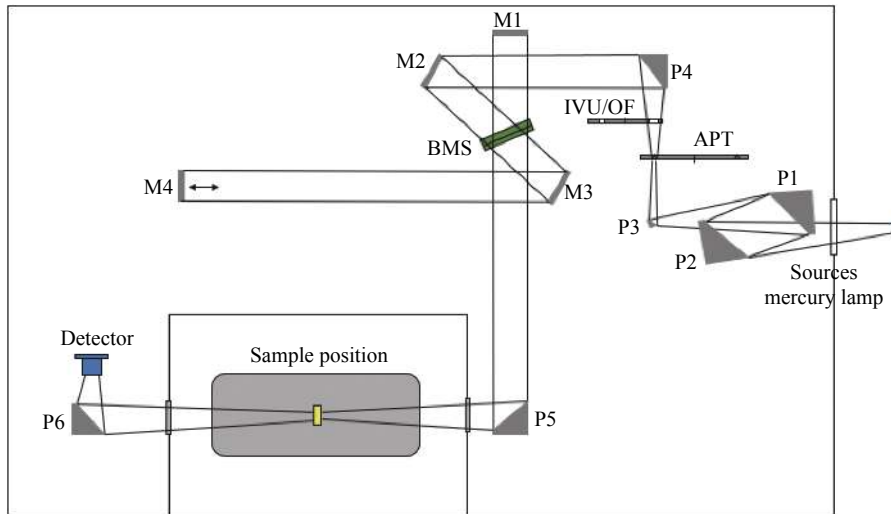


图 1 傅里叶变换红外光谱仪光路图

Fig. 1 Optical path of FTIR

表 1 部分缩写中英文全称对照表

Tab. 1 Partial abbreviation chinese and english full name comparison table

缩写	中英文全称
BMS	分束器(Beam splitter)
APT	孔径轮(Aperture wheel)
IVU / OF	内部验证装置/滤光轮 (Internal Validation Unit / Optical filter wheel)
P	抛物面镜(Parabolic)
M	准直镜(Mirror)

## 2 毒品检测分析

### 2.1 样品制备与检测

所用毒品(可卡因、盐酸氯胺酮、大麻酚、海洛因、吗啡)标准品溶液(1 mg/mL)全部由上海市检验检疫科学技术院提供,样品量为 1 ml,样品纯度为 100%。将标准品溶液进行浓缩处理后滴在直径约 1 cm 大小的滤膜上,低温(40 ℃)烘干待测。五种毒品标准品的结构式如图 2 所示。

将烘干后的样品放入仪器样品槽中,在真空条件下检测。远红外扫描范围为 30~350  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 128 次,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ 。利用仪器自带软件 OPUS 6.5 进行数据采集并做相关预

处理。

### 2.2 结果与讨论

将采集后的数据导入 Origin 8.0 软件中,绘制各标准品的吸收图谱,并对图谱做去基线处理。图 3 为可卡因、盐酸氯胺酮、大麻酚、海洛因以及吗啡这五种毒品标准品在 30~350  $\text{cm}^{-1}$  范围内的吸收光谱。表 2 为五种毒品标准品在 30~350  $\text{cm}^{-1}$  范围内吸收峰的位置。

可卡因分别在 71.59  $\text{cm}^{-1}$ 、284.71  $\text{cm}^{-1}$  和 338.31  $\text{cm}^{-1}$  处有强吸收峰,在 50.94  $\text{cm}^{-1}$ 、167.16  $\text{cm}^{-1}$ 、240.42  $\text{cm}^{-1}$  以及 300.03  $\text{cm}^{-1}$  处存在弱吸收峰。其中 50.94  $\text{cm}^{-1}$ 、71.59  $\text{cm}^{-1}$  和 167.16  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰和文献 [12][25] 中采用 THz-TDS 系统检测出的吸收峰位置相同。王光琴<sup>[25]</sup>借助 Materials Visualizer 进行理论模拟,认为可卡因在 50.94  $\text{cm}^{-1}$ 、71.59  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于分子间的相对旋转和苯环的面外扭曲振动造成的。

盐酸氯胺酮在 145.18  $\text{cm}^{-1}$ 、201.79  $\text{cm}^{-1}$  和 341.65  $\text{cm}^{-1}$  处出现强吸收峰,在 99.9  $\text{cm}^{-1}$ 、232.76  $\text{cm}^{-1}$ 、260.73  $\text{cm}^{-1}$  和 286.71  $\text{cm}^{-1}$  处有弱吸收峰出现,在 30~90  $\text{cm}^{-1}$  范围内也存在小幅的波动。WANG 等<sup>[26]</sup>在盐酸氯胺酮 THz 吸收光谱的理论模拟研究中认为,在 30~90  $\text{cm}^{-1}$  范围内的波动是由于 C4-C7 的摆尾、氯苯和 C1C4C7

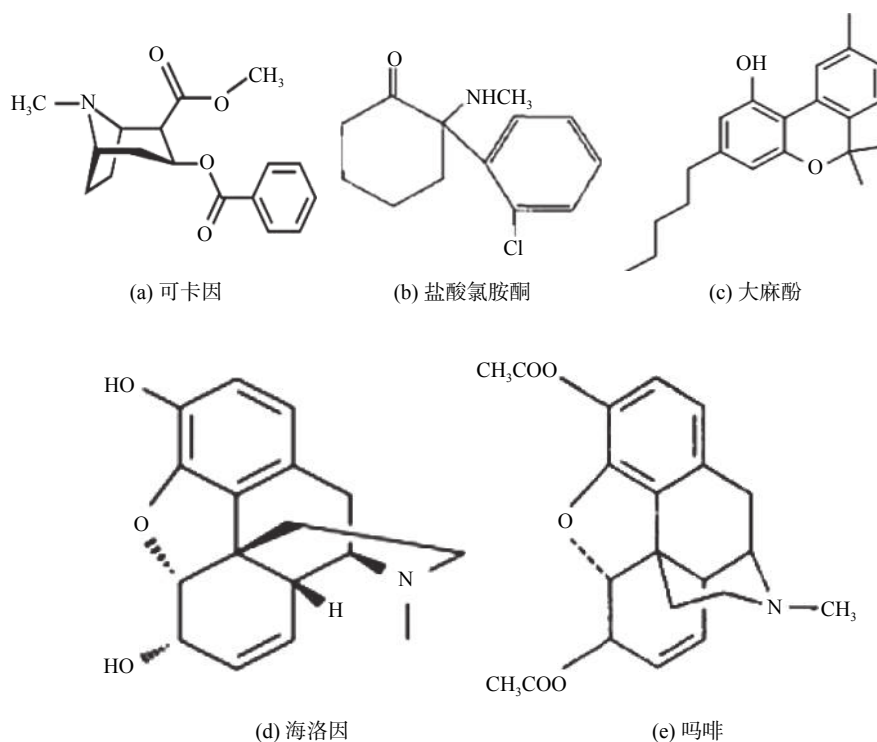


图 2 毒品标准品结构式

Fig. 2 Structural formulas of the standard drugs

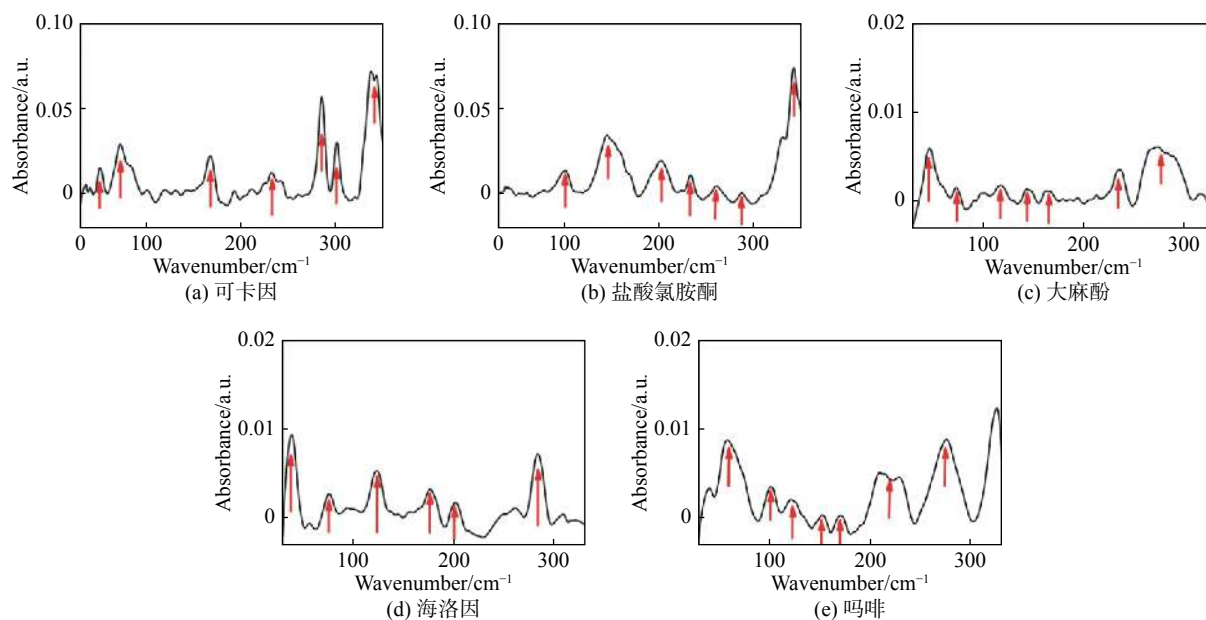


图 3 毒品标准品吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of standard drugs

环的剪切运动造成的。

大麻酚多作为临床麻醉剂, 因此大麻酚作为毒品时的成瘾性和危害性往往被忽视, 也没有其远红外图谱相关的文献报道。本研究发现大麻酚

在  $45.95\text{ cm}^{-1}$  处存在一个强吸收峰, 其余波段的吸收峰强度弱。在  $250\sim 300\text{ cm}^{-1}$  之间出现鼓包式吸收峰, 是由于系统的分辨率较低而未能将吸收峰分开所导致的<sup>[24]</sup>。

表 2 毒品标准品吸收峰位置  
Tab. 2 The positions of absorption peaks of standard drugs

毒品名称	吸收峰位置/cm <sup>-1</sup>
可卡因 Cocaine	50.94, 71.59, 167.16, 240.42, 284.71, 300.03, 338.31
盐酸氯胺酮 Ketamine-HCl	99.90, 145.18, 201.79, 232.76, 260.73, 286.71, 341.65
大麻酚 Cannabinol	45.95, 72.92, 118.21, 143.19, 162.51, 234.76, 272.06
海洛因 Heroin	39.29, 81.25, 122.87, 171.82, 201.79, 282.71
吗啡 Morphine	57.61, 100.89, 123.87, 151.84, 171.82, 220.11, 273.72

海洛因是系列吗啡类毒品的总称，是以吗啡生物碱为合成起点得到的半合成毒品，与吗啡有相似的结构，因此它们具有相似的分子振动模式。海洛因和吗啡的吸收峰位置相似，海洛因在 122.87 cm<sup>-1</sup>、171.82 cm<sup>-1</sup> 和 282.71 cm<sup>-1</sup> 与吗啡在 123.87 cm<sup>-1</sup>、171.82 cm<sup>-1</sup> 和 273.72 cm<sup>-1</sup> 处都有吸收峰出现。其中吗啡在 0~130 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰与 Liu 等<sup>[14]</sup> 采用 THz-TDS 系统检测出的吸收峰位置相同，而且 Liu 等对其进行理论模拟分析认为，吗啡在 0~130 cm<sup>-1</sup> 范围内的吸收峰是由分子间模态或晶格振动引起的。

### 3 结 论

目前关于毒品的远红外波段的光谱信息的研究报道较少。本文基于远红外光谱技术，使用 FTIR 得到了可卡因、大麻酚、盐酸氯胺酮、海洛因、吗啡等五种毒品标准品在远红外波段 (30~350 cm<sup>-1</sup>) 内的吸收谱。实验结果发现，在低频端 (30~100 cm<sup>-1</sup>) 出现的各标准品的吸收峰与有关文献中采用传统 THz-TDS 系统检测出的特征吸收峰相同，并从采用传统 THz-TDS 系统检测毒品再对其结果进行理论分析的文献中找到部分吸收峰的分子运动归属。在高频端 (100~350 cm<sup>-1</sup>) 各标准品同样存在多个吸收峰，但是这些吸收峰并没有文献进行报道，也没有文献对毒品标准品在远红外波段的吸收峰进行理论模拟分析。毒品在远红外波段吸收峰的归属和理论分析仍有广阔的研究空间和前景。

本研究采用毒品标准品作为研究对象，得到各毒品标准品的远红外图谱信息，为建立更完善的毒品远红外光谱数据库提供了更丰富的数据参

考。在实际应用中也可考虑将 THz-TDS 系统与远红外光谱联用，既能发挥 THz-TDS 系统的优点，增加在低频端图谱信息的有效性，又能利用 FTIR 的优势增加 THz-TDS 系统的有效带宽，获得更丰富的图谱信息，提供更为丰富、有效的光谱数据，提高辨别毒品的准确性。

### 参考文献:

- [1] TOWNSEND S, FANNING L, O'KENNEDY R. Salivary analysis of drugs-potential and difficulties[J]. *Analytical Letters*, 2008, 41(6): 925 – 948.
- [2] HUA N, ZHANG Y R, SHEN S Y. Development and application of rapid drug detection[J]. *World Clinical Drugs*, 2016, 37(3): 210 – 213.
- [3] MIDEY A J, PATEL A, MORAFF C, et al. Improved detection of drugs of abuse using high-performance ion mobility spectrometry with electrospray ionization (ESI-HPIMS) for urine matrices[J]. *Talanta*, 2013, 116: 77 – 83.
- [4] 孟梁, 张文文, 朱彬玲, 等. 中空纤维膜液相微萃取-气相色谱/三重四级杆质谱法检测尿液和血液样品中 8 种毒品 [J]. *分析科学学报*, 2016, 32(3): 366 – 370.
- [5] 贾滨, 徐国宾, 吕小宝, 等. 质谱新技术在毒品分析中的应用 [J]. *生命科学仪器*, 2014, 12(4): 7 – 10.
- [6] 刘耀, 裴相. 毒品及毒品鉴定 (III)[J]. *中国法医学杂志*, 2000, 15(3): 189 – 192.
- [7] 冯雪, 尹利辉, 金少鸿, 等. 离子迁移谱及其在药学领域的应用 [J]. *药物分析杂志*, 2013, 33(7): 1109 – 1114.
- [8] MARCELO M C A, MARIOTTI K C, FERRÃO M F, et al. Profiling cocaine by ATR-FTIR[J]. *Forensic Science International*, 2015, 246: 65 – 71.
- [9] DE OLIVEIRA PENIDO C A F, PACHECO M T T, NOVOTNY E H, et al. Quantification of cocaine in ternary mixtures using partial least squares regression

- applied to Raman and Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, 48(12): 1732 – 1743.
- [10] LIU C M, HAN Y, MIN S G, et al. Rapid qualitative and quantitative analysis of methamphetamine, ketamine, heroin, and cocaine by near-infrared spectroscopy[J]. *Forensic Science International*, 2018, 290: 162 – 168.
- [11] SUN J H, SHEN J L, LIANG L S, et al. Experimental investigation on terahertz spectra of amphetamine type stimulants[J]. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22(12): 3176 – 3178.
- [12] 沈京玲, 李宁, 逯美红, 等. 太赫兹电磁波在毒品检测中的应用 [J]. *光学技术*, 2006, 32(5): 747 – 749.
- [13] DAVIES A G, BURNETT A D, FAN W H, et al. Terahertz spectroscopy of explosives and drugs[J]. *Materials Today*, 2008, 11(3): 18 – 26.
- [14] LIU G F, MA S H, JI T, et al. Differentiation of illicit drugs with THz time-domain spectroscopy[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2010, 21(4): 209 – 213.
- [15] SHEN J L, WANG G Q, JIANG D J, et al. Terahertz spectroscopic investigations of caffeine and 3-acetylmorphine[J]. *Optik*, 2010, 121(18): 1712 – 1716.
- [16] 和挺, 沈京玲. 太赫兹光谱技术在毒品检测中的应用研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(9): 2348 – 2353.
- [17] PUC U, ABINA A, RUTAR M, et al. Terahertz spectroscopic identification of explosive and drug simulants concealed by various hiding techniques[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(14): 4495 – 4502.
- [18] 徐哲. 中药和毒品的太赫兹光谱分类识别及其实用化研究 [D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [19] CHEN W Q, PENG Y, JIANG X K, et al. Isomers identification of 2-hydroxyglutarate acid disodium salt (2HG) by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12166.
- [20] PENG Y, YUAN X R, ZUO X, et al. Terahertz identification and quantification of neurotransmitter and neurotrophin mixture[J]. *Biomedical Optics Express*, 2016, 7(11): 4472 – 4479.
- [21] PENG Y, SHI C J, XU M Q, et al. Qualitative and quantitative identification of components in mixture by terahertz spectroscopy[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2018, 8(6): 696 – 701.
- [22] LI T, MA H Y, PENG Y, et al. Gaussian numerical analysis and terahertz spectroscopic measurement of homocysteine[J]. *Biomedical Optics Express*, 2018, 9(11): 5467 – 5476.
- [23] 王明智. 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 的基本原理及其应用 [J]. *科技风*, 2014(3): 112 – 113.
- [24] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [25] 王光琴. 毒品的 THz 光谱研究 [D]. 北京: 首都师范大学, 2008.
- [26] WANG G Q, SHEN J L, JIA Y. Vibrational spectra of ketamine hydrochloride and 3,4-methylenedioxymethamphetamine in terahertz range[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(1): 013106.

(编辑: 刘铁英)