

文章编号: 1672-8785(2023)03-0042-07

基于红外光谱技术的毒品 检测研究进展

金 洁

(公安部第三研究所, 上海 200438)

摘 要: 聚焦于红外光谱技术在毒品检测领域的研究和应用现状, 主要介绍了将傅里叶变换衰减全反射红外光谱技术 (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) 用于毒品定性分析和混合毒品分类分析以及将近红外光谱技术用于毒品定量和溯源分析的相关研究。红外光谱凭借自身准确、简便、快速、实用的特点, 与化学计量学的多种算法进行有效结合, 可进一步为毒品的判断、分类、溯源提供量化指标。随着与机器学习、神经网络等人工智能技术的进一步融合, 红外光谱技术将在未来的毒品实验室分析和现场快速检测中发挥巨大作用。

关键词: 红外光谱; 化学计量学; 毒品; 检测

中图分类号: O433 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.03.007

Research Progress of Drug Detection Based on Infrared Spectroscopy

JIN Jie

(The Third Research Institute of the Ministry of Public Security, Shanghai 200438, China)

Abstract: The research and application of infrared spectroscopy in the field of drug detection are focused on in this paper. ATR-FTIR used for qualitative analysis of drugs and classification of mixed drugs, and near-infrared spectroscopy used for quantitative and traceability analysis of drugs are introduced. By virtue of its characteristics of accuracy, simplicity, rapidity and practicality, infrared spectrum is effectively combined with a variety of stoichiometric algorithms, which can further provide quantitative indicators for the judgment, classification and tracing of drugs. With the further integration with artificial intelligence technologies such as machine learning and neural networks, infrared spectroscopy technology will play a huge role in the future laboratory analysis and rapid field detection of drugs.

Key words: infrared spectrum; chemometrics; drug; detection

收稿日期: 2022-11-23

基金项目: 公安部第三研究所 2022 年度基本科研业务费专项资金项目重点项目 (C22390)

作者简介: 金洁 (1982-), 女, 浙江温州人, 助理研究员, 硕士, 主要研究方向为现场快检技术、离子迁移谱技术及其应用。E-mail: jiekiky@163.com

0 引言

当前, 由于百年变局和世纪疫情的影响, 全球毒品产量居高不下, 毒品滥用人数量持续上升, 中国禁毒斗争所面临的外部环境更加复杂, 国内毒情形势出现新情况与新变化^[1]。目前, 我国管制毒品包括 449 种麻醉药品、精神药品、非药用类麻醉药品以及整类芬太尼类物质、整类合成大麻素类物质。大部分新精神活性物质出现之后未能及时列入管制名单, 具有制造上的主观故意性、法律上的非管制性、种类多样性和快速更新性等特点。因此, 毒品检测亟需分辨率高、特异性强、样本库可快速更新(鉴别上百种毒品)的技术方法。质谱分析法和光谱分析法均具有特异性检测的特点。红外光谱分析法具有样品前处理简单、检测速度快、检测成本低、绿色环保等特点^[2], 在近几年的毒品分析中得到广泛应用。

当分子的偶极矩发生变化, 分子与等于振动频率的红外光辐射相互作用时, 就会发生振(转)动能级跃迁, 即产生红外吸收光谱。根据波段的不同, 可将红外光谱分为近红外、中红外和远红外光谱。光谱频率和波长分布如图 1 所示。其中, 中红外吸收光谱包含了基频振动信息, 频率在 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$; 近红外吸收光

谱包含了基频振动的合频与倍频振动信息, 频率在 $12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (波长为 $800 \sim 2500 \text{ nm}$)。中红外谱峰易分辨, 很容易被肉眼识别, 吸收信号强; 近红外谱峰通常较宽且会重叠, 信号比中红外谱峰弱 $10 \sim 100$ 倍^[3]。由于物质在近红外谱区的吸收主要包括 C-H、N-H 和 O-H 等基团的振动吸收, 而冰毒和海洛因等毒品正是由 C-H、N-H、O-H 等分子结构组成, 因此近红外光谱包含了丰富的分子结构信息, 非常适用于毒品分析^[4]。

本文将聚焦于红外光谱技术在毒品检测领域的研究和应用现状, 探讨其在混合毒品定性、定量、分类、溯源等工作中如何发挥作用以及该技术与其他学科融合发展的趋势和前景。

1 中红外光谱技术在混合毒品鉴定中的应用

现场缴获的毒品和易制毒化学品形态各异, 并且由于它们的来源地与制作工艺不同, 掺杂物种类繁多, 毒品含量差异大, 对缴获毒品检测技术的样品前处理方式、低浓度和混合物检测能力提出了严格的要求。ATR-FTIR 法的样品制作过程简单, 表面光滑的样品可直接进行无损检测, 而多孔或表面粗糙的样品仅需

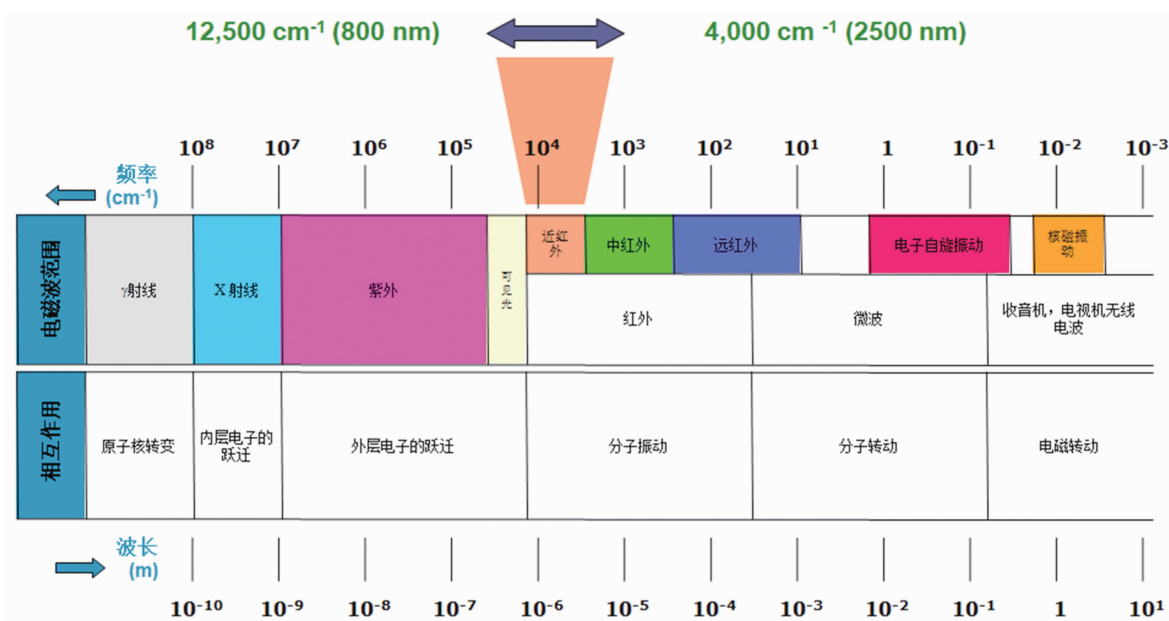


图 1 光谱分布

均匀研磨^[5]。因此,样品处理时间短,单个样品的测定时间仅需 3~5 min,约为气相质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)所用时间的 1/5(GC-MS 测试单个样品需要 15~30 min)^[2]。

2019 年,白燕平等^[6]人针对混合毒品样品,探讨比较了匹配度系数法、特征吸收峰法和簇类独立软模式法(Soft Independent Modeling Class Analog, SIMCA)等多种红外光谱判别依据^[2,6-7]。其中,匹配度系数法适合毒品纯品的定性鉴定,当毒品中掺入大量稀释剂或掺假物时,其匹配度系数阈值将难以界定^[2,6];将 SIMCA 法用于混合毒品分类分析的结果准确可靠,但该方法作为一种监督分类法需要收集大量有代表性的校正集样品和专业的数理统计软件,较难在基层推广和普及^[7];而特征吸收峰法对 1124 份缴获毒品样品中纯度高于 10% 的样品(1114 份)的阳性检出率达到 100%,且操作简单,易于被一线民警接受^[2,7]。公安部禁毒情报技术中心国家毒品实验室将特征吸收峰法作为红外光谱毒品定性判定依据,并制定发布了《可疑物品中 13 种易制毒化学品定性分析——傅里叶变换红外光谱法》^[6]、《可疑物品中甲基苯丙胺、海洛因、可卡因、氯胺酮定性分析——傅里叶变换红外光谱法》^[7]和《可疑物品中 83 种非药用类麻醉药品和精神药品定性分析——傅里叶变换红外光谱法》等 3 项检验鉴定技术规范。

2018 年,杨晓斐等人^[8]将咖啡因和淀粉按不同比例混合,并采用两种型号的红外光谱仪来分析混合物中咖啡因的纯度和纯品与混合品光谱相关性之间的关系^[8]。当咖啡因的含量大于 50% 时,可以通过傅里叶变换红外光谱仪分析技术对其准确性;反过来,也可以根据与纯品比对所给出的相关系数来大致判断咖啡因的纯度。2022 年,李鹏等人^[9]利用红外差谱技术提高了甲基苯丙胺掺杂蔗糖后的检测准确率^[9]。红外差谱技术将混合物的红外谱图扣除掺杂物的红外谱图本底,得到毒品样品的差谱

谱图。经过红外差谱处理后,将蔗糖掺杂率从 50% 提高到 90%,冰毒仍可被准确识别(见图 2)。同样地,也可利用该方法将混合物的红外谱图扣除已知毒品的红外谱图,得到掺杂物的红外谱图,从而识别掺杂物质。

随着计算机科学的高速发展,越来越多的团队利用不同的分类模型对毒品混合物进行光谱识别,进一步提高了分类识别的准确性。2021 年,颜文杰等人^[10]提出了基于支持向量机(Support Vector Machine, SVM)和多层感知器(Multilayer Perceptron, MLP)模型的毒品混合品光谱鉴别方法^[10]。他们将海洛因、甲基苯丙胺与其他 6 种物质混合组成共 90 组毒品混合物,建立了针对海洛因混合品样本的 SVM 分类模型和针对甲基苯丙胺混合品样本的 MLP 分类模型。两个模型分类准确率均高于 95%。2021 年,孔昊等人^[11]则采用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和 Fisher 判别分析(也称线性判别分析)方法,对掺杂不同添加剂、不同纯度的 45 份海洛因样本的红外光谱构建判别分类模型^[11]。实验结果表明,相比于单独的原始光谱数据和一阶导数光谱数据,二者融合后的光谱数据提高了对海洛因主成分质量分数及海洛因添加剂分类的准确性(均能达到 100%)。

2 近红外光谱在毒品定量分析和毒品溯源中的应用

近红外光谱通常由广泛重叠的吸收带组成,包含了所有样品组分的化学和物理信息。为了进行定性或定量近红外光谱分析,就要将光谱变量与分析物的性质相关联,需使用数学和统计方法(即化学计量学)来提取“相关”信息并减少干扰参数等“不相关”信息^[3]。通常的方法如下:利用数据预处理进行干扰参数校正,借助 PCA 提取主要变量;然后将主要变量与用 GC-MS 或液相质谱联用(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS)等标准或认可的参照方法测得的样品组成或性质等数

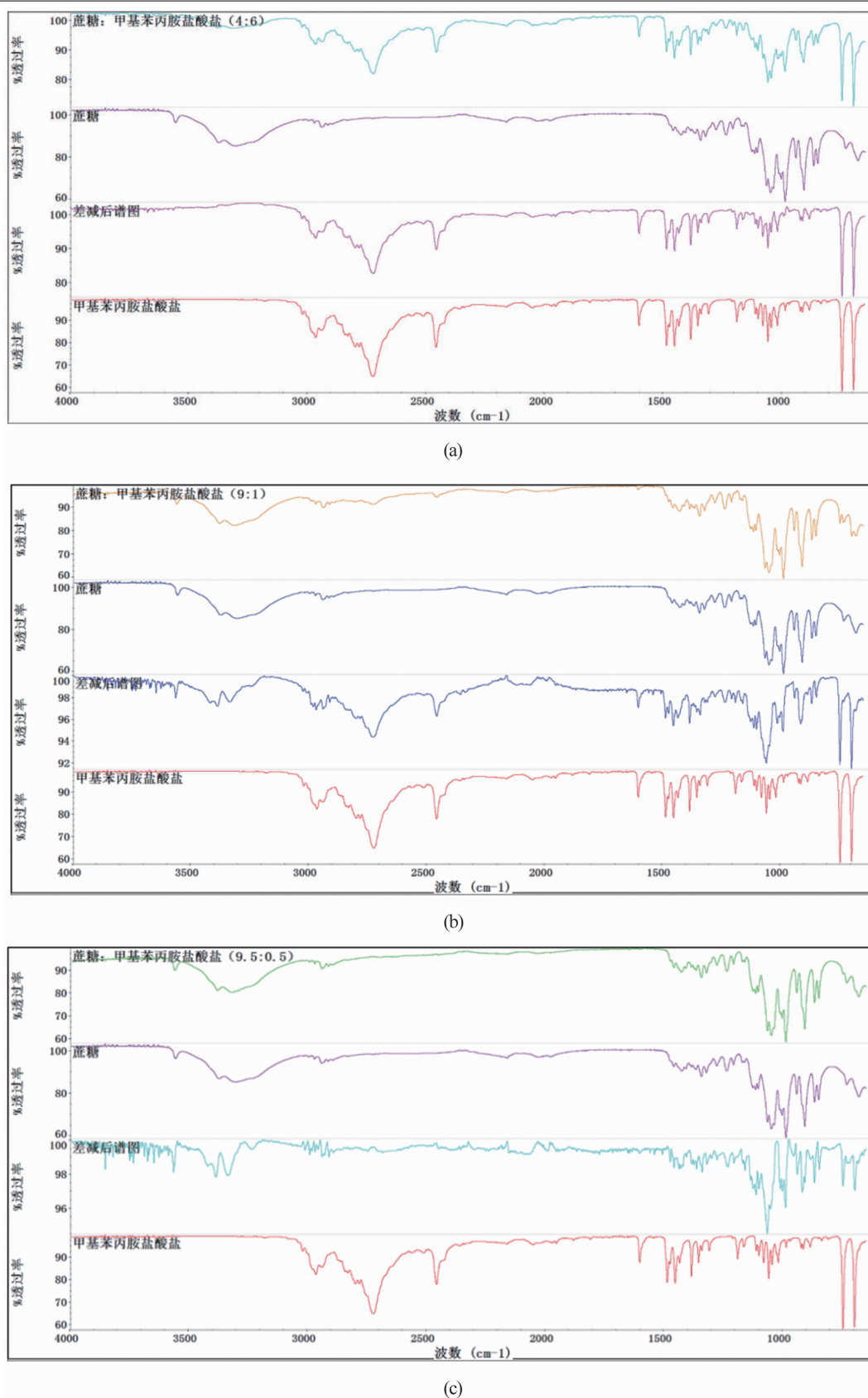


图 2 掺杂不同浓度蔗糖的甲基苯丙胺的红外光谱图: (a)掺杂 40%蔗糖; (b)掺杂 90%蔗糖; (c)掺杂 95%蔗糖

据,采用化学计量学方法建立校正模型,测定未知样品的近红外光谱,并通过将该校正模型与未知样品光谱相结合来预测未知样品的组成或性质^[3,12]。

2007 年,吴国萍等人基于近红外漫反射光谱以及化学计量学方法测定了缴获白粉中海洛因、O⁶ 单乙酰吗啡和乙酰可待因的含量。他们利用 GC-MS 测得 88 份白粉中 3 种组分的质量百分含量,然后采用偏最小二乘算法(Partial Least Square, PLS)建立了近红外光谱与这 3 种组分 GC-MS 检测值之间的校正模型,并由此预测了 35 个白粉样本中 3 种组分的质量百分含量。这 3 种组分的预测样本 NIR/GC-MS 均值分别为 100.63%、100.35% 和 98.71%^[13]。2020 年,刘翠梅等人通过对 2016~2018 年间国家毒品实验室收集的 1736 份甲基苯丙胺样品进行统计发现,纯度小于 10% 的样品数在含掺杂物样品中的占比低于 4.5%,含二甲基砒等 7 种掺杂剂的样品比例高达 97.1%。因此,采用近红外光谱和 PLS 建立了涵盖 7 种掺杂物、纯度范围为 10%~100% 的甲基苯丙胺定量分析模型。利用 PLS 定量模型将 72 份纯度范围为 13.9%~100% 的实际缴获样本作为定量模型验证样本进行测定。最后采用液相色谱法验证 PLS 定量模型的准确性。统计结果显示,液相色谱法和近红外光谱法的测定结果没有显著性差异^[14]。

近红外光谱在毒品溯源方面也有优势。2008 年,吴国萍等人采用近红外积分球光纤漫反射技术对不同缴获途径的海洛因和摇头丸进行近红外光谱分析,通过计算不同来源毒品

红外光谱特征峰之间的欧氏距离进行聚类分析,并由聚类分析结果推断毒品样品的关联性,从而实现毒品溯源^[15]。2022 年,张建强等人采集了 648 个海洛因、冰毒样品的近红外光谱图(来源于不同的 4 个案件,即 8 个毒品来源),将其中约 3/4 作为训练数据,1/4 作为测试数据,并分别利用线性判别分析算法(Linear Discriminant Analysis, LDA)、SVM 和粒子群优化-极限学习机算法(Particle Swarm Optimization-Extreme Learning Machine, PSO-ELM)等三种算法对训练数据构建模型。基于三种模型对所有样本数据进行溯源分类,通过误差矩阵(见图 3)计算评估分类模型的分类准确率、敏感度、特异性以及算法的计算速度。分类准确率、敏感度和特异性的定义如下:分类准确率为 $(TP + TN)/(TP + FP + FN + TN)$,敏感度为 $TP/(TP + FN)$,特异性为 $TN/(FP + TN)$ 。结果显示,与其他两种算法相比,PSO-ELM 算法的分类准确性和检测速度均最优,表明该算法最适合于本研究中毒品样品的溯源分类^[16]。

3 红外光谱在制毒现场的应用

制毒现场环境复杂,并且有化工原料、医药体以及大量未知名的、可能具有强酸或强碱性的化学品混合物,对现场检测提出了很大的挑战。而红外光谱样本库强大,检测对象通用性好且适应性强,非常适合制毒现场的化学品检测^[17]。2018 年,白冰等人利用傅里叶变换红外光谱仪对咖啡因制毒现场的原料疑似物、毒品半成品疑似物和毒品成品疑似物进行检测,并通过将其结果与标准谱库比对来确定疑

Confusion matrix		Actual value	
		Yes (1)	No (0)
Predicted value	Yes (1)	True positive (TP)	False positive (FP)
	No (0)	False negative (FN)	True negative (TN)

图 3 误差矩阵

似物种类^[18]。2018 年, 张高勤等人对制毒现场查获率较高的氯胺酮、咖啡因、甲卡西酮、海洛因、1-苯基-1-丙酮、苯丙胺、甲基苯丙胺、吗啡等毒品成品、半成品、原料及其添加剂成分进行了红外数据库建库工作, 为之后现场缴获的毒品疑似物的快速分析鉴定奠定了基础^[19]。

4 红外光谱技术和其他技术的融合在毒品检测中的应用

红外光谱法也可与其他分析技术联用, 不仅实现了样品定性、定量分析, 而且可提供更多确证信息。2015 年, 贺岚采用气相色谱-红外光谱联用法快速鉴定毒品种类及其纯度^[20]。她利用红外光谱特征吸收峰和色谱相对保留时间鉴别毒品种类, 运用色谱内标法分析获得该毒品的含量, 然后依据以上方法对四种未知样品进行了检测, 并给出了毒品种类和纯度。2010 年, 黄星等人利用傅里叶变换红外光谱仪, 并结合扫描电镜/能谱仪 (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Analysis of X-rays, SEM/EDAX) 和 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffractometer, XRD), 确证了现场缴获的“麻古”片稀释剂, 推测了非法制毒中缴获物的功用及可能的制毒方式^[21]。该研究中, 傅里叶变换红外光谱仪主要用于有机物质的确证, 而 SEM/EDAX 与 XRD 可提供无机物的相关信息。

5 结束语

本文主要介绍了将傅里叶红外光谱技术用于毒品定性分析和混合毒品分类分析以及将近红外光谱技术用于毒品定量和溯源分析的相关研究。基于远红外光谱的毒品检测研究较少^[22]。结果显示, 毒品在远红外波段除了具有与太赫兹系统检测到的相同的吸收峰之外, 还有其他强吸收峰^[22-25], 表明远红外光谱在毒品检测领域也存在较大的研究价值。红外光谱凭借自身准确、简便、快速、实用的特点, 与化学计量学多种算法有效结合, 可为毒品的判

断、分类、溯源提供量化指标。目前, 它作为多种新精神活性物质的检验鉴定技术已经在公安司法部门广泛应用。随着与机器学习、神经网络等人工智能技术的进一步融合, 红外光谱技术将在未来的毒品实验室分析和现场快速检测中发挥巨大作用。

参考文献

- [1] 中国国家禁毒委员会办公室. 2021 年中国毒情形势报告 [R]. 北京: 中国公安部, 2022.
- [2] 白燕平, 闵顺耕, 刘翠梅. 红外光谱对毒品定性鉴定的特色优势和应用前景 [J]. 刑事技术, 2019, 44(1): 48-52.
- [3] Gabriele R. Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2005, 57: 1109-1143.
- [4] Liu C M, Yu H, 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.
- [5] 黄红英, 尹齐和. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法 (ATRFTIR) 的原理与应用进展 [J]. 中山大学研究生学刊 (自然科学、医学版), 2011, 32(1): 20-31.
- [6] 刘翠梅, 韩煜, 贾薇樊, 等. 13 种易制毒化学品红外光谱快速定性分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(5): 1439-1444.
- [7] 刘翠梅, 韩煜, 闵顺耕. 甲基苯丙胺、氯胺酮、海洛因、可卡因红外光谱快速定性分析方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2136-2141.
- [8] 杨晓斐, 王晓金, 张高勤, 等. 不同红外光谱仪对咖啡因检出限的测量 [J]. 调查分析, 2018, 2(5): 267.
- [9] 李鹏, 胡琨, 单绍东, 等. 红外差谱技术检验蔗糖冰毒 [J]. 刑事技术, 2022, 47(4): 395-399.
- [10] 颜文杰, 卢雯慧, 王继芬. 基于 SVM-MLP 融合模型的毒品混合物光谱识别研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(14): 121-129.

- [11] 孔昊, 卫辰洁, 王继芬. 基于光谱融合-特征提取的海洛因及其添加剂无损分类研究 [J]. **化学研究与应用**, 2021, **33**(6): 1012-1018.
- [12] 徐鹏, 郑琤, 高利生. 红外光谱技术在毒品分析中的研究进展 [J]. **中国药物依赖性杂志**, 2010, **19**(2): 94-96.
- [13] 吴国萍, 相秉仁. 近红外光谱法非破坏性同时测定海洛因、O⁶单乙酰吗啡、乙酰可待因 [J]. **分析化学**, 2007, **35**(4): 552-554.
- [14] 刘翠梅, 韩煜, 贾薇, 等. 近红外光谱用于甲基苯丙胺快速定量分析方法研究 [J]. **光谱学与光谱分析**, 2020, **40**(9): 2733-2736.
- [15] 吴国萍, 左跃先. 近红外漫反射光谱法在毒品同一起来源认定中的应用 [J]. **中国药科大学学报**, 2008, **39**(4): 321-323.
- [16] 张建强, 李帆, 杨啟富, 等. 基于近红外光谱技术的毒品现场快速溯源研究 [J]. **分析测试学报**, 2022, **41**(7): 1007-1013.
- [17] 张高勤, 白冰, 乔亚杰, 等. 红外光谱技术在制毒现场中的应用 [J]. **临床医药文献杂志**, 2018, **5**(19): 190-191.
- [18] 张高勤, 白冰, 乔亚杰, 等. 利用红外光谱技术对咖啡因制毒现场未知样品进行勘查并快速检测 [J]. **临床医药文献杂志**, 2018, **5**(3): 185-187.
- [19] 张高勤, 白冰, 乔亚杰, 等. 毒品红外数据库的建立与应用研究 [J]. **临床医药文献杂志**, 2018, **5**(44): 189-190.
- [20] 贺岚. 气相色谱-红外光谱联用法快速鉴定毒品种类及其纯度 [J]. **化学试剂**, 2015, **37**(4): 328-330.
- [21] 黄星, 孙振文, 张春水, 等. 傅里叶变换红外光谱在“麻古”片稀释剂分析中的应用 [C]. 三亚: 第二届全国“公共安全领域中的化学问题”学术研讨会, 2010.
- [22] 马霞, 张志远, 张宏, 等. 基于远红外光谱技术的毒品光谱分析 [J]. **光学仪器**, 2020, **42**(2): 20-25.
- [23] 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.
- [24] 王光琴. 毒品的 THz 光谱研究 [D]. 北京: 首都师范大学, 2008.
- [25] 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.