

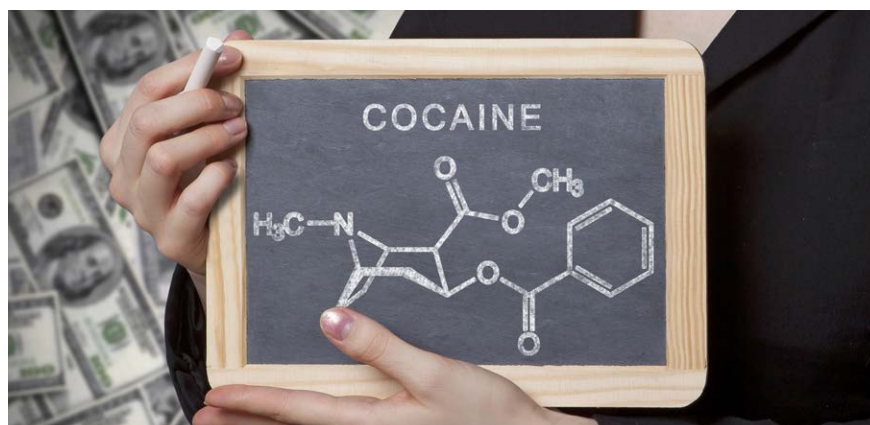
用于鉴定查获毒品中可卡因的自动化 FTIR 筛查方法

应用简报

法医学

作者

Dipak Mainali
安捷伦科技公司，美国



前言

对于执法人员而言，在不破坏证据的情况下对查获的疑似毒品样品进行快速的推断性鉴定，是控制毒品走私和滥用的必要手段。

本研究利用安捷伦的 MicroLab 软件开发了一种自动筛查方法，并通过分析使用 Agilent 630 或 4500 FTIR 光谱仪测量的查获样品光谱对可卡因存在与否进行了检测。

该方法在结合了 MicroLab 软件条件报告功能的基础上，采用了成熟的特征峰重心中心点数学算法^[1]，即使无光学背景的分析人员也能顺利掌握完成测试。该方法可检测出一系列化学混合物中浓度低至 6 wt% 的可卡因。

与受限于光谱谱库或为特定掺杂物及稀释剂建立的模型谱库搜索和化学计量学方法不同，本研究中提出的方法是一种新的测试算法。

材料与方法

使用配备氘代硫酸三甘肽 (DTGS) 检测器并由安捷伦的 MicroLab 软件控制的 Agilent 4500 便携式 FTIR 和 Cary 630 FTIR 光谱仪采集查获可卡因样品的光谱。

两台 FTIR 仪器的数据采集参数如表 1 所示。

表 1. 本研究中的数据采集参数

仪器	分辨率 (cm ⁻¹)	扫描次数	总采集时间 (s)	光谱范围 (cm ⁻¹)
Agilent 4500	4	64	26	4000–650
Cary 630	2	52	128	4000–500

该系统配备了衰减全反射 (ATR) 采样附件，采用 45° 单反射钻石晶体。ATR 采样方法几乎不需要样品前处理，并且是非破坏性的。

我们将安捷伦的 MicroLab 软件用于创建一种自动查找可卡因相关谱带的方法。然后使用布尔逻辑的一系列条件语句来评估存在的峰数并报告结果。

通过分析两个来自不同查获地方的可卡因样品的光谱来评估可卡因鉴定方法的性能：英国（使用 Cary 630 FTIR 采集光谱）和意大利（使用 4500 便携式 FTIR 采集光谱）。英国南威尔士警察局采用配备 Zorbax 色谱柱的 Agilent 1260 Infinity HPLC 系统和配备 DB-5MS 色谱柱的 Agilent 7830A GC-MS 系统，按照符合 UKAS 17025 标准的内部方法测定了英国样品中的可卡因浓度并鉴定了掺杂物。这些样品中的可卡因浓度为 6–72 wt%。意大利样品中的可卡因浓度通过光谱提供。

结果与讨论

标准可卡因盐和可卡因碱样品的 ATR 光谱表现出的红外特征峰（预期峰位置），如表 2 所示。

表 2. 用于重心峰计算的可卡因的每个特征峰的谱带位置和阈值

可卡因盐 (cm ⁻¹)			可卡因碱 (cm ⁻¹)		
预期峰位置	阈值		预期峰位置	阈值	
	临界低值	临界高值		临界低值	临界高值
1728	1725.6	1729.6	1734	1731.8	1735.8
1712	1708.3	1712.8	1707	1701	1708.3
1265	1261.8	1266.8	1273	1271	1275
1230	1227.2	1232.2	1227	1225.3	1229.3
1105	1102	1108.5	1107	1105.3	1111.3
1071	1068.2	1072.2	1068	1066.4	1070.4
1026	1023.9	1027.9	1035	1033.9	1037.9
729	725	731.5	712	710.1	714.1

图 1 显示了在 4500 FTIR 和 Cary 630 FTIR 上测得的可卡因盐的 ATR 光谱。

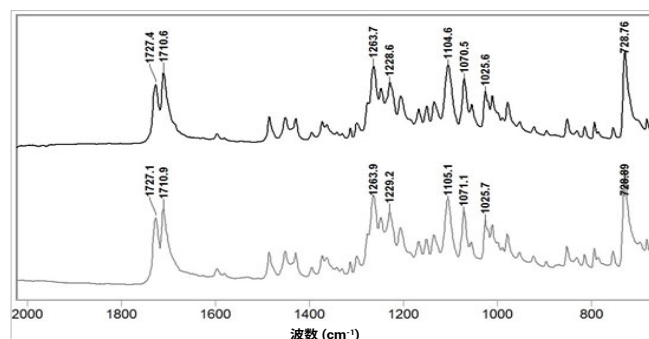


图 1. 使用台式 Cary 630 FTIR (上) 和 4500 便携式 FTIR (下) 采集的 70% 可卡因盐样品的 ATR 光谱。如图所示，两台仪器之间的可卡因盐样品具有相似的峰位置

峰识别方法

重心中心点 (CG) 算法不受强度、线形、线宽或分辨率变化的影响，因此非常有助于测定峰。如表 2 所示，软件已定义每个预期峰位置的阈值，如果峰超出给定的阈值范围，则该峰不被用于可卡因鉴定。通过分析多个光谱，根据经验选择临界阈值。这些阈值设置需确保其足够窄且不会捕获其他峰，但又足够宽且不会错过目标峰。这样即使光谱由于压力和温度等外部影响而发生细微变化，也依然可以识别出可卡因的代表峰。

表 3. 对样品混合物中的可卡因峰进行分组以鉴定可卡因。●表示组合中包含该峰

可卡因盐峰 (cm ⁻¹)	1728	1712	1265	1230	1105	1071	1026	729	该方法识别的峰数	查获样品中含有可卡因的可能性
	●	●	●	●	●	●	●	●	8 个峰	高置信度
	●	●	●	●	●	●		●	7 个峰	高置信度
	●	●	●		●	●	●	●	7 个峰	高置信度
	●	●	●	●	●	●	●		7 个峰	高置信度
	●		●	●	●	●	●	●	7 个峰	高置信度
	●		●		●	●	●	●	6 个峰	有把握
	●	●	●		●	●		●	6 个峰	有把握
	●	●			●	●		●	5 个峰	很可能
	●	●	●		●			●	5 个峰	很可能
	●	●			●			●	4 个峰	可能

可卡因碱峰 (cm ⁻¹)	1734	1701	1273	1227	1107	1068	1035	712	该方法识别的峰数	查获样品中含有可卡因的可能性
	●	●	●	●	●	●	●	●	8 个峰	高置信度
	●	●	●		●	●	●	●	7 个峰	高置信度
	●	●		●	●	●	●	●	7 个峰	高置信度
	●	●			●	●	●	●	6 个峰	有把握
	●	●			●	●		●	5 个峰	很可能
	●	●			●		●	●	5 个峰	很可能
	●	●			●			●	4 个峰	可能

表 2 光谱中的八个特征峰被用于可卡因鉴定。根据分析光谱中识别出的峰数，确定混合物中存在可卡因的可能性水平。表 3 显示了每个组的峰组合和可能性水平。分配合理置信度水平所需的峰组合的最小数量设置为 4。如果在分析的光谱中正确识别出七个或八个特征峰，那么就有“高置信度”确认该样品含有可卡因。类似地，如果正确识别出 6、5 或 4 个峰，则样品中存在可卡因的可能性分别为“有把握”、“很可能”和“可能”。

在可卡因样品的 FTIR 光谱中经常观察到至少四个一致的强峰：两个强峰是由于两个羰基的伸缩振动（可卡因盐为 1728 cm⁻¹，1712 cm⁻¹，可卡因碱为 1734 cm⁻¹，1707 cm⁻¹），一个 C-O 和 C-N 伸缩振动谱带（可卡因盐为 1105 cm⁻¹，可卡因碱为

1107 cm⁻¹），以及一个面外弯曲振动谱带（可卡因盐为 729 cm⁻¹，可卡因碱为 712 cm⁻¹）。这些峰几乎包含在该方法的所有组合中。

如图 2 所示，MicroLab 软件的成份报告功能用于设置峰组合的条件。对于表 3 中所示的每组峰，仅当该组的所有峰都落在阈值（定义见表 1）范围内时，该方法才会报告可卡因的可能性。在条件框（图 2）中，峰 1728 的测试状态设置为“良好”，这意味着峰介于低临界阈值 (1725.6 cm⁻¹) 和高临界阈值 (1729.6 cm⁻¹) 之间。类似地，如果所有其他 7 个峰都落在该方法定义的阈值范围内，则报告所分析的样品含有可卡因，且可能性定义为“高置信度”。

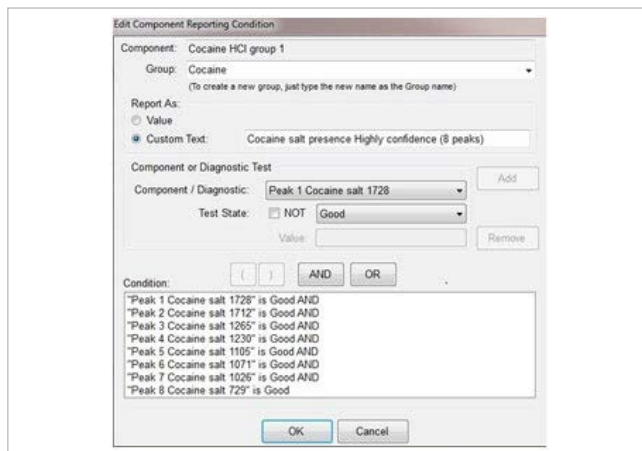


图 2. 使用 MicroLab 软件的成份报告功能设置峰组合的条件，以指示可卡因存在的可能性。要满足“良好”条件，峰应该存在于光谱中，并且也在表 2 定义的阈值范围内

表 4 显示了将峰识别方法应用于 22 种查获可卡因样品的光谱结果，每个样品都含有不同浓度的可卡因（由标准法医实验室技术，即色谱法进行测定）。

样品中可卡因的最低浓度为 6%。

创建该方法时，使用表 4 中的数据来微调峰位置的高低临界阈值。随后，通过另一组 5 个含有不同附加成分的样品光谱来测试最终的峰识别方法。结果如表 5 所示。

表 4. 在该方法开发过程中，将查获的可卡因样品的实测浓度与通过峰识别方法确定的含有可卡因的可能性进行比较

使用 Cary 630 [®] FT-IR 仪器采集的光谱					
样品	样品成分	可卡因形式	可卡因浓度 ^b	峰数	可卡因存在可能性 (峰识别 FT-IR 方法)
1	可卡因 + 相关化合物 ^c 、 非那西丁和四咪唑	碱	17%	5	很可能
2	可卡因 + 相关化合物、 非那西丁和四咪唑	碱	27%	6	有把握
3	可卡因 + 相关化合物、 非那西丁和四咪唑	盐	26%	6	有把握
4	可卡因 + 相关化合物	碱	38%	7	高置信度
5	可卡因 + 相关化合物 和非那西丁	碱	6%	4	可能
6	可卡因 + 相关化合物和非那西丁	碱	34%	6	有把握
7	可卡因 + 相关化合物、 非那西丁和四咪唑	碱	17%	5	很可能
8	可卡因 + 相关化合物、 非那西丁和四咪唑	盐	26%	6	有把握
9	可卡因 + 相关化合物和四咪唑	盐	70%	8	高置信度
10	可卡因 + 相关化合物、 苯佐卡因和四咪唑	盐	72%	7	高置信度

使用 4500 便携式 FT-IR 仪器采集的光谱					
样品	样品成分	可卡因形式	可卡因浓度 ^d	峰数	可卡因存在可能性 (峰识别 FT-IR 方法)
11	可卡因 + 咖啡因	盐	16%	6	有把握
12	可卡因 + 咖啡因	盐	25%	7	高置信度
13	可卡因 + 咖啡因	盐	40%	7	高置信度
14	可卡因 + 咖啡因	盐	50%	8	高置信度
15	可卡因 + 咖啡因	盐	60%	8	高置信度
16	可卡因 + 咖啡因	盐	70%	8	高置信度
17	可卡因 + 利多卡因	碱	16%	8	高置信度
18	可卡因 + 利多卡因	盐	25%	8	高置信度
使用 Cary 630 FT-IR 仪器采集的光谱					
19	可卡因 + 利多卡因	盐	40%	8	高置信度
20	可卡因 + 利多卡因	盐	50%	7	高置信度
21	可卡因 + 利多卡因	盐	60%	8	高置信度
22	可卡因 + 利多卡因	盐	70%	8	高置信度

a. 每个样品用 Cary 630 重复测量 5 次均得到相同的结果

b. 通过参比色谱法测量存在的可卡因百分比

c. 相关化合物 = 芽子定甲酯、芽子碱甲酯、妥帕可卡因、苯甲酰爱康宁、反式肉桂酰可卡因和去甲可卡因

d. 可卡因百分比由意大利团队的光谱提供

表 5: 将最终确定的峰识别方法应用于另外 5 个查获的可卡因样品的光谱结果，这些样品的可卡因浓度和附加成分不同。通过参比色谱法测量存在的可卡因百分比

样品	样品成分	可卡因形式	可卡因浓度	峰数	可卡因存在可能性 (峰识别 FT-IR 方法)
1	可卡因 + 苯佐卡因、四咪唑	盐	27%	8	高置信度
2	可卡因 + 苯佐卡因	盐	12%	4	可能
3	可卡因 + 非那西丁	碱	33%	6	有把握
4	可卡因 + 四咪唑	盐	63%	8	高置信度
5	可卡因 + 四咪唑	盐	65%	8	高置信度

正如预期，通过峰识别 FT-IR 方法识别出的峰数受到样品的化学复杂性和每个样品中可卡因浓度的影响。随着样品复杂性的增加，由于展宽而出现峰重叠和偏移的概率也会增加。在可卡因浓度较高的样品的光谱中识别了更多的峰。

为了评估该方法的稳定性，还用该方法测试了海洛因、甲基苯丙胺、二乙酰吗啡、咖啡因、糖、利多卡因和其他不含任何可卡因的常见药物化合物等样品。对于这些样品，峰识别方法没有识别

出鉴定含有可卡因所需的最少峰数（即四个峰），从而保证了该方法的可靠性和特异性。

该方法的优点之一是 FT-IR 的灵敏度和特异性可防止掩盖目标峰。这一点，加上用于识别可卡因的谱带数量限制（至少四个谱带），增强了该方法的稳定性。

如表 4 和表 5 所示，通过 FT-IR 峰识别方法确定的样品中含有可卡因的可能性与通过色谱参比技术确定的每个样品中可卡因的实际浓度非常吻合。

结论

本研究开发了一种自动峰识别方法来确定样品含有可卡因的可能性。

使用自动化 FTIR 方法分析了查获的可卡因样品的光谱，该样品由两个欧洲国家的执法人员使用 Agilent Cary 630 紧凑型 FTIR 或 4500 便携式 FTIR 光谱仪进行测量。

峰识别方法能够识别可卡因的存在，并与每个样品的实测可卡因浓度显示出良好的相关性。该方法可以鉴定各种化学组成的样品中的可卡因，哪怕可卡因浓度低至 6%。

事实证明，该方法适合作为一种非破坏性方法，对怀疑含有可卡因的查获毒品进行预筛查。

当与安捷伦易于使用的台式 Cary 630 FTIR 或便携式 4500 FTIR 结合使用时，峰识别方法将成为执法队伍用于打击非法毒品的理想工具。

致谢

作者要感谢 David Sillars (Cowbridge Rd, Bridgend, UK) 提供查获可卡因样品的 Cary 630 FT-IR 光谱，同时也要感谢意大利科学警察宪兵队 (Scientific Police Carabinieri) 提供二元可卡因混合物的 4500 便携式 FT-IR 光谱。

参考文献

1. D.G.Cameron, J.K. Kauppinen, D.J. Moffatt, H.H. Mantsch, "Precision in Condensed Phase Vibrational Spectroscopy". *Appl. Spectrosc.* 1982. 36(3): 245-250
2. D. Mainali, J. Seelenbinder, "Automated fast screening test method for cocaine identification in seized drug samples using portable Fourier transform infrared (FT-IR) instrument". *Appl Spectrosc.* 2016, Vol. 70(5) 916-922

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2016
2016 年 11 月 29 日出版
出版号: 5991-7698ZHCN