

近红外光谱技术应用于摇头丸中 MDMA、MA 无损定量分析的研究

吴国萍¹, 相秉仁²

(1 江苏警官学院 技术系, 江苏 南京 210012 2 中国药科大学 分析测试中心,
江苏 南京 210009)

摘要: 提出了用近红外漫反射光谱快速无损测定摇头丸中亚甲二氧基甲基苯丙胺 (MDMA)、甲基苯丙胺 (MA) 含量的新方法。收集含 MDMA 摇头丸 56 份和含 MA 摇头丸 58 份, 采用 GC-MS 确定其中 MDMA 和 MA 质量分数分别为 0.64%~53.83%, 0.37%~5.81%。在 12 000~4 000 cm^{-1} 扫描样品, 以交叉验证误差均方根 (RMSECV) 为指标, 通过筛选, 对各组分确定了用于建模的最优近红外波段和光谱预处理方法, 采用偏最小二乘算法建立了近红外光谱与这 2 组分 GC-MS 分析值之间的校正模型, 并以此分别预测 21 个样本。 δ 代表预测样本 NIR 值/GC-MS 值, MDMA 和 MA 在裸片和塑料包装中 δ 值的均值为 99%、101%、100%、101%, RSD 分别为 7.33%、20.3%、4.52%、12.3%。该方法可对摇头丸裸片中 MDMA 和 MA 进行快速无损分析, 结果可靠, 为刑事案件中毒品成分的测定提供了一种新的分析手段。

关键词: 近红外漫反射光谱; 偏最小二乘; 亚甲二氧基甲基苯丙胺; 甲基苯丙胺; 摇头丸

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2007)05-0698-04

Nondestructive Determination of MDMA and MA in Ecstasy by Near Infrared Spectroscopy

WU Guoping¹, XIANG Bingren²

(1. Department of Public Security Technology Jiangsu Police Institution Nanjing 210012 China
2. Testing & Analysis Center China Pharmaceutical University Nanjing 210009 China)

Abstract GC-MS was used as a reference method to determine the contents of MDMA and MA. The range of the contents of MDMA and MA in the prepared 56 and 58 samples ranged in 0.64%~53.83%, 0.37%~5.81% respectively. The near infrared diffuse reflectance spectra of the samples were acquired in 12 000~4 000 cm^{-1} . Different wavenumber ranges and spectrum preprocessing method were investigated according to the RMSECV values. Calibration models were developed to correlate the spectra and the values determined by GC-MS chemical analytical methods. The models were successfully applied to predict 21 unknown samples respectively. δ stands for the ratio of NIR value and GC-MS value. The average of δ (ratio of NIR value to GC-MS) of naked tablets of MDMA and MA were 99% and 101% and those of MDMA and MA in plastic packing were 100% and 101% respectively. Their corresponding RSDs were 7.33%, 20.3%, 4.52% and 12.3%, respectively. The method is fast, nondestructive and accurate. It provides a new efficient and environmental friendly method for determining the active components of drug.

Key words Near infrared diffuse reflectance spectroscopy; PLS algorithm; Methylenedioxymethamphetamine; Methamphetamine; Ecstasy

MA 是甲基苯丙胺的缩写, 俗称“冰毒”, 是苯丙胺类中枢兴奋剂中具有兴奋作用中的一种。MDMA 是 MA 的一种重要的衍生物, 是亚甲二氧基甲基苯丙胺的缩写, 俗称“Ecstasy”(迷魂药)、“XTC”或“E”, 是苯丙胺类中枢兴奋剂中具致幻作用中的一种。目前, 南京市缴获的摇头丸几乎都只含 MA 或 MDMA。国内外已报道的分析方法有化学显色法、气相色谱法、气质联用法、高效液相色谱法、毛细管电泳法等。这些方法需要实验室环境, 须对样品进行化学预处理, 不能满足实战禁毒中(如野

收稿日期: 2006-08-28 修回日期: 2006-10-27

基金项目: 江苏省教育厅“青蓝工程”资助项目

作者简介: 吴国萍(1972-), 女, 江苏东台人, 副教授, 博士, Tel: 13003404947 E-mail: wuguoping@jspi.cn

外查获、关卡检验、运输检查、巡逻盘查等现场)对疑似毒品物质的快速准确鉴定。

近红外光谱分析技术通过 1 次光谱测量, 1 m in 内能够获取样品的多种参数, 可实现毒品多组分含量的同时现场鉴定, 具有高效、便捷、无损、环保等优点。本文应用近红外漫反射光谱技术结合多种计算药物分析方法对缴获摇头丸中 MDMA 和 MA 建立快速无损定量分析模型, 并对各模型预示结果进行比较, 找出较优模型。以气质联用仪分析法作为标准分析方法测定缴获摇头丸中 MDMA 和 MA 含量^[1-8], 结果满意。该法进行分析前不需要进行复杂的样品预处理, 能满足实战禁毒中对疑似毒品物质的快速准确鉴定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Bruker 公司 MPA 近红外光谱仪, PE 公司的 Tubomass 气质联用仪, 超声波清洗器 MDMA、MA、SKF_{525A} 标样(购于公安部物证鉴定中心), 乙醇(优级纯)(购于南京化学试剂厂), 摇头丸(南京市公安局禁毒处提供)。

1.2 缴获毒品的 GC-MS 分析

以 SKF_{525A} 为内标物, 利用气质联用仪分别测定所收集摇头丸样品 56 粒和 58 粒中 MDMA、MA 的质量分数。这两组分质量分数为 0.64%~53.83%, 0.37%~5.81%。

1.3 NIR 光谱扫描

本文采用光纤探头测定摇头丸片剂裸片和塑料包装两种状态。光谱采集条件: 以仪器内置背景为参比, 扫描范围 12 000~4 000 cm⁻¹, 光谱分辨率为 8 cm⁻¹, 每份样品扫描 32 次, 每个样品平行测定 3 次, 取其平均光谱。样品的原始 NIR 光谱图如图 1 和图 2。

1.4 建模方法

因 MDMA、MA 这两种成分并不是同时存在于摇头丸片剂中, 将分别收集的样本随机分成训练集和预测集两部分, 含 MDMA 摇头丸 35 粒为训练集, 含 MA 摇头丸 37 粒为训练集。各取 21 粒为预测集。采用偏最小二乘算法对所收集的样本数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 样本的收集与处理

2.1.1 代表性样品的收集与挑选 建立校正模型的训练集样品应能涵盖所要分析样品的范围。鉴于缴获摇头丸来源相当广泛, 具有大范围 and 代表性样品的收集是保证所建模型稳定性、适应性及预测准确性的必要条件, 但同时将各种因素考虑在内收集到的样品量很大, 样品信息可能会有重叠, 并非样品数越多模型越好, 样品数越多引入误差越大。因而, 挑选有代表性的摇头丸样品是近红外分析的第一关键。

2.1.2 奇异点的处理 在用训练集建模过程中, 通过交互验证和自训练, 有时会发现一些奇异样品, 奇异样品通常有好奇异样品和坏奇异样品两种。一般认为如果奇异样品待测组分含量处在最高、最低范围内、样品待测量以外背景信息异常复杂, 那么这些奇异样品能提供有用信息, 应参与到训练集中建立校正模型, 这样训练集的预示能力会适当降低, 但会提高预测集的预示能力。对于坏奇异样品应找出产生奇异点的原因, 如果模型中好样品很多而奇异样品很少, 且这些奇异样品待分析组分不处在最高或最低范围

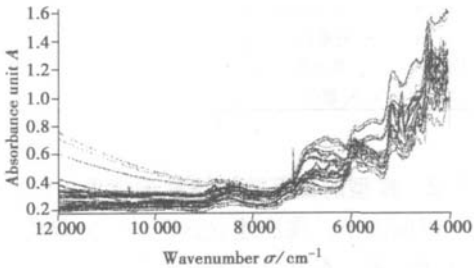


图 1 摇头丸光纤探头测量裸片近红外光谱图
Fig. 1 NIR spectra of ecstasy in naked-tablet with fiber-optic

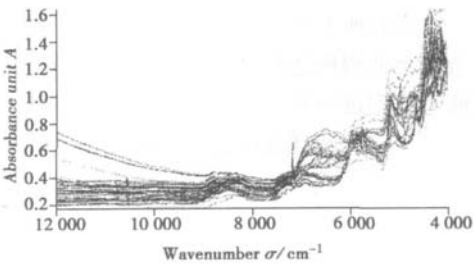


图 2 摇头丸光纤探头测量塑料包装近红外光谱图
Fig. 2 NIR spectra of ecstasy in plastic packing with fiber-optic

内, 可以将这些异常样品去除, 再重新建模。有时预测结果中也会出现一些特别异常数据, 如是因为训练样本与预测样本性质差别较大则应考虑将这些奇异样品参与训练集中建模。

2.2 光谱数据的处理

2.2.1 光谱预处理方法的选择 本文使用多种方法对训练集光谱数据进行预处理, 以消除高频随机噪音、基线漂移、样本不均匀、光散射等影响, 以交互验证法确定主成分数。各种预处理方法得到 MDMA 和 MA 裸片和塑料包装训练集的 R^2 、RMSECV 见表 1。表 1 中相关系数 (R^2): $R^2 = \{1 - [\sum (y_b - y)^2] / [\sum (\bar{y}_b - y)^2]\} \times 100$ 训练集样本标准偏差: $RMSECV = \sqrt{[\sum (y_b - y)^2] / (n - m - 1)}$, 式中 y : 通过光谱测量及数学模型预测的结果; y_b : 用标准方法测定的结果; $\bar{y}_b$: y_b 的平均值; n : 建模用的样本数; m : 独立变量数 (在此为 1)。

表 1 不同光谱预处理方法所得 PLS模型的 RMSECV 比较
Table 1 Comparison of the root mean square error of cross validation(RMSECV) of the PLS models using different preprocessing methods

Preprocessing method(预处理方法)	MDMA				MA			
	Naked tablet (裸片)		In plastic packing (塑料包装)		Naked tablet (裸片)		In plastic packing (塑料包装)	
	RMSECV	R^2	RMSECV	R^2	RMSECV	R^2	RMSECV	R^2
No spectral data preprocessing(无预处理)	1.68	98.68	2.36	97.39	0.411	93.57	0.43	92.97
Vector normalization(VN)(矢量归一法)	0.702	99.77	2.11	97.92	0.251	97.60	0.278	97.06
Min-max normalization(最小-最大归一法)	1.29	99.22	2.25	97.64	0.057	99.88	0.254	97.54
First derivative(FD)(一阶导数法)	2.01	98.12	2.98	95.87	0.433	92.88	0.433	92.86
Second derivative(二阶导数法)	2.31	97.51	3.22	95.16	0.452	92.24	0.455	92.13
Constant offset elimination(常偏移量消除法)	2.03	98.07	2.97	95.89	0.421	93.27	0.355	95.20
Multi scattering correction(MS)(多元散射校正法)	1.38	99.11	2.32	97.48	0.242	97.76	0.272	97.19
Straight line subtraction(SLS)(直线差减法)	2.42	97.28	2.83	96.28	0.393	94.14	0.405	93.76
VN and SLS(矢量归一与直线差减)	2.11	97.92	2.76	96.44	0.395	94.06	0.442	92.56
FD and MSC(多元散射与一阶导数)	2.23	97.68	3.65	93.78	0.413	93.50	0.447	92.40
FD and VN(矢量归一与一阶导数)	2.11	97.72	4.13	92.07	0.324	96.01	0.413	93.51

2.2.2 模型的交互验证与预测结果 以表 1 中 RMSECV 值最小和 R^2 值最大的预处理方法处理光谱数据, 以偏最小二乘法建立这两种成分最优校正模型, 并对预测集进行预测。表 2 是 MDMA 和 MA 预测集处理结果。本文以 δ 表示预测样本近红外预示值与气质联用仪测定值的比值(%), 考察 δ 均值和相对标准偏差 RSD 值。从表 2 数据可以看出这两种组分裸片预测结果均较为理想, 而塑料包装的效果略差, 这可能是由于不同缴获途径所得摇头丸包装袋差异较大缘故引起的。

2.3 模型的修正与优化

本实验所有样品都来自于南京禁毒第一线, 所建模型具有实用性。但摇头丸来源广泛、杂质体系复杂, 会使得所建模型只适用在一定范围内, 为了使所建模型具有更高的精确度和准确度, 就需要不断地对模型进行修正。就本论文所涉及的分析对象而言, 模型的修正主要扩充建模样品集所覆盖的空间范围, 使待测样品的信息能够涵盖在建模样品集内, 以提高模型预示的准确性。

表 2 MDMA 和 MA 预示集的处理结果*
Table 2 Processing result of MDMA and MA in the prediction set*

	MDMA						MA					
	GC-MS		Naked tablet		In plastic packing		GC-MS		Naked tablet		In plastic packing	
	w %		NIR w %	δ^* %	NIR w %	δ %	w %		NIR w %	δ %	NIR w %	δ %
1	1.38		1.02	73.91	2.24	162.32	4.01		3.94	98.30	4.21	104.99
2	2.51		2.47	98.41	2.92	116.33	4.13		4.05	98.06	4.23	102.42
3	50.2		49.45	98.45	51.13	101.79	1.51		1.48	98.01	1.46	96.69
4	53.5		53.55	100.19	54.44	101.85	0.98		1.07	109.2	1.30	132.65
5	11.2		11.12	99.46	12.01	107.42	3.11		3.19	102.6	3.56	114.47
6	16.0		16.04	100.31	15.66	97.94	3.49		3.51	100.6	3.54	101.43
7	15.7		15.06	96.11	19.83	126.55	5.03		5.36	106.6	5.28	104.97
8	12.0		11.96	99.58	11.74	97.75	5.13		5.08	99.03	4.90	95.52

(续表 2)

	MDMA					MA				
	GC -MS w %	Naked tablet		In plastic packing		GC -MS w %	Naked tablet		In plastic packing	
		N R w %	δ* %	NIR w %	δ %		NIR w %	δ %	N R w %	δ %
9	15 0	14 64	97 47	10 53	70 11	2 88	2 83	98 26	2 22	77 08
10	9 21	10 46	113 57	5 63	61 13	1 98	2 05	103 5	1 89	95 45
11	8 01	7 36	91 89	7 49	93 51	1 34	1 32	98 51	1 21	90 30
12	23 0	23 13	100 61	22 45	97 65	1 24	1 13	91 13	0 93	75 00
13	20 8	21 78	104 91	20 09	96 77	1 65	1 73	104 9	1 85	112 12
14	2 38	2 40	100 84	2 24	94 12	1 81	1 79	98 90	1 83	101 10
15	3 08	3 25	105 52	3 12	101 30	1 48	1 41	95 27	1 51	102 03
16	16 2	15 47	95 32	15 19	93 59	3 06	3 07	100 3	3 20	104 58
17	11 7	12 04	102 56	9 81	83 56	4 99	5 39	108 0	5 19	104 01
18	49 2	50 99	103 62	45 82	93 11	0 55	0 55	100 0	0 49	89 09
19	8 02	7 69	95 89	9 03	112 59	4 44	4 38	98 65	4 73	106 53
20	24 8	24 87	100 44	25 27	102 06	1 23	1 25	101 6	1 34	108 94
21	3 52	3 46	98 30	4 13	117 33	1 23	1 14	92 68	1 34	108 94
δAverage		98 92		101 37			100 19		101 35	
RSD s _r %		7 33		20 26			4 52		12 28	

* GC -MS和 NIR分别代表MDMA 和MA 质量分数, δ代表 NIR值 /GC -MS值 (GC -MS and NIR stand for the percent ofMDMA andMA in sample δ stands for the ratio ofNIR value andGC -MS value)

参考文献:

[1] 吴国萍. 计算药物分析在毒品分析中的应用[D]. 南京: 中国药科大学, 2005

[2] 裴茂清. “摇头丸”亚甲双氧甲基苯丙胺气相色谱定量分析法[J]. 广东公安科技, 2001, 61(1): 11 - 13

[3] 杨道兵. GC 和 GC -MS检验吸食“摇头丸”[J]. 刑事技术, 2003 增刊: 35 - 36

[4] 李 金. 苯丙胺类物质及其检测[J]. 中国药物依赖性杂志, 2003 12(1): 10 - 13

[5] 孟品佳, 孙毓庆, 姜兆林. 常见毒品的毛细管电泳分析[J]. 分析测试学报, 1999 18(1): 17 - 20

[6] 张春水, 刘克林, 郑 琨, 等. “摇头丸”片剂的 GC -MS检验[J]. 武汉化工学院学报, 2004 26(1): 9 - 10

[7] 张丽敏. 当前毒品测试的检材及方法[J]. 河北公安警察职业学院学报, 2004 41(1): 44 - 46

[8] 金永春, 蔡明招, 黄晓兰, 等. 人血中 10种常见毒品的 GC -MS同时检测方法研究[J]. 分析测试学报, 2007 26(2): 151 - 155

中国科技核心期刊

CODEN: YACEEK

《 岩 矿 测 试 》

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

ISSN 0254 - 5357

CN 11 - 2131 /TD

《岩矿测试》杂志是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊。

国际标准刊号: ISSN 0254 - 5357 国际刊名代码 CODEN: YACEEK 国内统一刊号 CN11 - 2131 /TD

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展; 根据国家地质工作的重点由单一资源向资源环境并重的转变, 《岩矿测试》的内容有所拓宽, 主要报道国内与分析科学、资源环境、地球科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述及相关实践经验。

《岩矿测试》1982年创刊, 为国内外公开发行刊物。近年来刊物地位不断提高, 是中国科技核心期刊, 中国期刊方阵双效期刊。目前被列为中国科技论文统计用期刊, 美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等数据库收录期刊。曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学、环境资源、地球科学等相关专业的师生阅读。

《岩矿测试》为双月刊, 大 16开版本, 80页 期, 逢双月出版; 国内邮发代号 2 - 313 国际书店发行代号 BM 4089 广告经营许可证: 京西工商广字第 0227号; 定价 10. 00元 /本, 全年 60. 00元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址: 北京阜外百万庄大街 26号 国家地质实验测试中心

邮政编码: 100037 电话: 010 - 68999562 传真: 010 - 68999563

E - mail ykes_zazhi@sina. com ykes_zazhi@163. com