

Study on the Method of Rapidly Testing Drugs on Drugged Driving Scene

Hongfei Wang, Yahong Zhou*

Jiangsu Police Institute, Nanjing Jiangsu
Email: 401842568@qq.com

Received: Apr. 29th, 2018; accepted: May 14th, 2018; published: May 28th, 2018

Abstract

This experiment used chemical color reaction, TLC method and surface-enhanced Raman spectroscopy to detect the common drugs that were used on the scene of drugged driving, and the three test methods were compared and discussed. The experiment results show that the three methods for testing drugs are quick, easy, and high-sensitivity; each has its own characteristics and can complement each other. The three methods can test different types of drugs effectively, thus providing new ideas for the test and appraisal of drugged driving scene, which provides powerful help in combating drugged driving.

Keywords

Drugged Driving, Rapid Detection, Chemical Color Reaction, TLC Method, Surface Enhanced Raman Spectroscopy

毒驾现场快速检验毒品的方法研究

王鸿飞, 周亚红*

江苏警官学院, 江苏 南京
Email: 401842568@qq.com

收稿日期: 2018年4月29日; 录用日期: 2018年5月14日; 发布日期: 2018年5月28日

摘要

本实验利用化学显色法、薄层色谱扫描法以及表面增强拉曼光谱法对毒驾现场常见毒品进行检测, 并对比讨论了三种检验方法。实验结果表明, 三种方法检验毒品快速简便、灵敏度高, 且各具特点, 相互补

*通讯作者。

充, 可以有效的进行不同种类的毒品的检验, 从而为毒驾现场的检验鉴定提供新的思路, 为打击毒驾行为提供有力的帮助。

关键词

毒驾, 快速检验, 化学显色法, 薄层色谱扫描法, 表面增强拉曼光谱法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

国家禁毒办在北京举行发布《2016年中国毒品形势报告》。报告称, 全国吸毒人员总量仍在缓慢增长, 截至2016年底, 全国现有吸毒人员250.5万名(不含戒断三年未发现复吸人数、死亡人数和离境人数), 同比增长6.8% [1], 由此可见目前国内吸毒形势不容乐观。而近年来, 因毒品而引发各种涉毒违法案件频繁见诸媒体报道, 其中以毒驾所引发的恶性交通事故最令人震惊, 毒驾问题已成为社会焦点。打击毒驾, 维护道路交通安全已经迫在眉睫。但目前在国内检验驾驶员是否毒驾主要采用通过尿检板或唾液检板检验的方式, 但两者都有着相应的缺点和不足。尿检在现场需要当事人的配合下才能够进行, 且取样不便需要相对能遮蔽的取尿场所。唾液检板虽然基本满足了可以现场快速检验的条件, 但其成本费用较高, 也存在口腔环境易受污染、检测结果容易受pH值影响等问题[2]。同时两种检板在检测范围上也具有局限性, 在不知吸毒者吸食哪种毒品的情况下, 无法精准打击。因此, 有关检测毒驾的研究还需进一步的突破。

本课题组从在毒驾现场发现的疑似毒品入手, 深入研究三种快速检验鉴定毒品成分的方法, 即化学显色法、薄层色谱扫描法和表面增强拉曼光谱检测法(SERS), 并对各种检验的效果进行研究分析与对比。通过对上述三种检验方法的研究, 为毒驾现场快速检验毒品成分提供参考和科学依据, 为警方及时收集相关证据、对可疑人员采取相应措施、有效打击毒驾提供帮助。

2. 实验材料及仪器

2.1. 实验试剂及材料

硫酸苯丙胺、磷酸可待因、海洛因、盐酸吗啡(4种毒品均由公安部二所提供, 纯度 $\geq 99\%$)。钼酸铵(国药集团化学试剂有限公司, $\geq 99\%$)、浓硫酸(上海凌峰化学试剂有限公司, 95%~98%)、40%甲醛溶液(卓越化学试剂仪器有限公司, 37%~40%)、无水乙醇(上海久亿化学试剂有限公司, $\geq 99.7\%$)、乙酸乙酯(上海实意化学试剂有限公司, $\geq 99.5\%$)、甲醇(禹王实业有限公司化工分公司, $\geq 99\%$)、25%氨水(上海实意化学试剂有限公司, 25%~28%)、碘化铯钾试剂、复方甘草片(南京市白敬宇制药有限责任公司, 每片含阿片粉4毫克); 0.9~1.1 mm 毛细管、移液枪(大龙兴创实验仪器有限公司)、硅胶 GF254 薄层板(青岛海洋化工有限公司)。

2.2. 溶液的配制

实验相关溶液配制如表1所示, 溶液均由2.1.中试剂配制。

Table 1. Solution preparation**表 1.** 溶液配制

编号	溶液名称	配制方法
1	1 mg/mL 吗啡乙醇溶液	精确称取 2.12 mg 吗啡样品, 加入 2.12 mL 无水乙醇, 配制成 1 mg/mL 吗啡乙醇溶液
2	1 mg/mL 海洛因乙醇溶液	精确称取 2.08 mg 海洛因样品, 加入 2.08 mL 无水乙醇, 配制成 1 mg/mL 海洛因乙醇溶液
3	1 mg/mL 可待因乙醇溶液	精确称取 1.97 mg 可待因样品, 加入 1.97 mL 无水乙醇, 配制成 1 mg/mL 可待因乙醇溶液
4	1 mg/mL 苯丙胺乙醇溶液	精确称取 1.14 mg 苯丙胺样品, 加入 1.14 mL 无水乙醇, 配制成 1 mg/mL 苯丙胺乙醇溶液
5	Frode 试剂	称取 2.0 g 钼酸铵溶解于 100 mL 加热的浓硫酸中, 搅拌待完全溶解后, 冷却至室温封存
6	Marquis 试剂	在冰浴的 5 mL 浓度为 40% 的甲醛中谨慎地加入 100 mL 浓硫酸, 在室温下封存
7	含吗啡、可待因的甘草片乙醇溶液	取复方甘草片药片 20 片, 精密称定研匀, 精密称取约 5 片的量加入离心管内, 向离心管内加入 5 mL 无水乙醇, 振荡离心, 取上清液加入试管中; 再在离心管中加入 5 mL 无水乙醇, 振荡离心, 取上清液加入试管中, 密封保存。

2.3. 实验仪器及实验条件

十万分之一电子天平(德国赛多利斯公司); KH-3100 型薄层扫描仪(上海科哲生化科技有限公司, 薄层色谱展开剂的配制: 在层析缸中加入乙酸乙酯 8.5 mL、甲醇 1 mL、25%氨水 0.5 mL 即配即用[3]); SSR-3000 型便携式拉曼光谱仪(南京简智仪器设备有限公司, 测试参数: 积分时间 10 s, 调整激光功率 500 mv)。

3. 实验内容

3.1. 化学显色法

将 1 mg/mL 各毒品乙醇溶液稀释成 500 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 的系列浓度溶液, 用 0.9~1.1 mm 口径的毛细管依次吸取 1 cm 毛细管长度(1 cm 毛细管溶液约为 8 μL)的 1 mg/mL、500 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 的毒品乙醇溶液点于硅胶 GF254 薄层板上, 挥干。如此操作, 依次点好吗啡、海洛因、可待因、苯丙胺各样品点。

样品检验: 经预实验的筛选, 实验选用相应显色效果较好的 Frode 试剂检测吗啡、海洛因、可待因, 选用 Marquis 试剂检测苯丙胺。

3.2. 薄层色谱扫描法

本次薄层扫描检验实验选用复方甘草片作为含吗啡、可待因的混合物进行检验。用移液枪吸取 10 μL 的 100 $\mu\text{g/mL}$ 的吗啡标准液、100 μL 的复方甘草片乙醇溶液、10 μL 的 100 $\mu\text{g/mL}$ 的可待因标准液依次点样于硅胶 GF254 薄层板上(由于影响薄层扫描结果的因素很多, 为更清晰地比较检验, 将样品与吗啡、可待因对照品在同一块薄层上展开并扫描), 用展开剂进行薄层层析。待展开后, 用碘化铋钾试液涂抹在薄层板上使各样品显色, 比较复方甘草片溶液与吗啡、可待因对照品溶液位置和颜色相同的斑点。再将薄层板放入薄层扫描仪内, 选用 520 nm 的单波长进行扫描。

3.3. 表面增强拉曼光谱检测法

本次实验使用 SSR-3000 型便携式拉曼光谱仪, 对 100、10、1、0.5、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的各毒品标准液进行定性检测。

空白检测: 预热准备好仪器, 将无水乙醇放入玻璃瓶, 使样品处于黑暗环境中。设置好测试参数, 先进行暗电流的扫描和参考数据的收集并保存, 再将放入空白样品的玻璃瓶放入液体装样装置中, 并继续保持暗环境。移动探测器的尖端使之与样品瓶的间距为 2 mm, 点击单一扫描键收集样品的拉曼光谱, 并保存数据。

样品检测: 扫描其它样品的光谱时, 直接更换样品(尽量不改变测试的周围环境, 否则需重新扫描暗电流的参考数据), 然后点击单一扫描键获得各样品的光谱。经多次预实验后选择增强剂纳米金:样品:匹配剂 5%硝酸 = 20:10:1 的检验条件, 以达到最佳的检测灵敏度。检测样品后系统自动把所得光谱与数据库中已有光谱进行对比, 并得出分析结果。

4. 实验结果与讨论

4.1. 化学显色法检验结果与讨论

使用 Frode 试剂和 Marquis 试剂对薄层板上挥干后的各样品点进行化学显色反应, 具体显色结果如表 2 所示。

Table 2. Color reaction results

表 2. 显色反应结果

样品号	样品名	检测试剂	颜色反应
1	1 mg/mL 吗啡	Frode 试剂	有明显紫色显色点
2	500 $\mu\text{g/mL}$ 吗啡	Frode 试剂	有明显紫色显色点
3	100 $\mu\text{g/mL}$ 吗啡	Frode 试剂	有明显紫色显色点
4	50 $\mu\text{g/mL}$ 吗啡	Frode 试剂	紫色显色点不明显
5	10 $\mu\text{g/mL}$ 吗啡	Frode 试剂	无颜色变化
6	1 mg/mL 海洛因	Frode 试剂	有明显紫色显色点
7	500 $\mu\text{g/mL}$ 海洛因	Frode 试剂	有明显紫色显色点
8	100 $\mu\text{g/mL}$ 海洛因	Frode 试剂	有明显紫色显色点
9	50 $\mu\text{g/mL}$ 海洛因	Frode 试剂	紫色显色点不明显
10	10 $\mu\text{g/mL}$ 海洛因	Frode 试剂	无颜色变化
11	1 mg/mL 可待因	Frode 试剂	有明显紫色显色点
12	500 $\mu\text{g/mL}$ 可待因	Frode 试剂	有明显紫色显色点
13	100 $\mu\text{g/mL}$ 可待因	Frode 试剂	无颜色变化
14	50 $\mu\text{g/mL}$ 可待因	Frode 试剂	无颜色变化
15	10 $\mu\text{g/mL}$ 可待因	Frode 试剂	无颜色变化
16	1 mg/mL 苯丙胺	Marquis 试剂	有明显橙色显色点
17	500 $\mu\text{g/mL}$ 苯丙胺	Marquis 试剂	有明显橙色显色点
18	100 $\mu\text{g/mL}$ 苯丙胺	Marquis 试剂	无颜色变化
19	50 $\mu\text{g/mL}$ 苯丙胺	Marquis 试剂	无颜色变化
20	10 $\mu\text{g/mL}$ 苯丙胺	Marquis 试剂	无颜色变化

通过实验得知选用的 Frode 试剂和 Marquis 试剂对各毒品的显色效果较好,此方法检验毒品成分具有一定的可行性。观察表 2 的显色结果发现,化学显色法检出限较高、灵敏度较差:吗啡的检出限在 100 $\mu\text{g/mL}$ 左右,海洛因的检出限在 100 $\mu\text{g/mL}$ 左右,可待因的检出限在 500 $\mu\text{g/mL}$ 左右,苯丙胺的检出限在 500 $\mu\text{g/mL}$ 左右;且同一种检测试剂对同一类毒品显色反应所得的颜色相近,不能准确定性。但由于化学显色法检验过程快速简便、易操作,不需要特定实验环境且成本较低,可以将化学显色法用于对毒驾现场疑似毒品的初步筛选,作出初步的判断或排除,方便后续工作的进行。

4.2. 薄层色谱扫描结果与讨论

使用展开剂将复方甘草片和吗啡、可待因标准品展开后,先用碘化铊钾试液喷显在薄层板上使各样品显色,比较复方甘草片溶液与吗啡、可待因对照品溶液位置和颜色相同的斑点,如图 1 所示。

初步观察得知,本实验选用的展开剂将复方甘草片的成分进行了有效的分离,不会造成组分间的干扰,同时将吗啡与可待因亦能较好地分离,便于区分。使用碘化铊钾试剂进行显色后,复方甘草片中的吗啡、可待因成分和吗啡、可待因标准品都有了不错的显色效果,清晰易观察,在此基础上对显色后的样品再进行薄层扫描分析,扫描后的图谱如图 2 所示。

根据碘化铊钾光谱特征,选择检测波长 λ 为 520 nm,以减少其他物质峰的干扰,同时增强吗啡和可待因的波谱峰高,为薄层扫描提供了更好的效果。对光谱扫描图的特定峰型与峰位进行分析:如图 4 所示复方甘草片的第一个峰与吗啡标准品的峰位保持一致;复方甘草片的第二个峰虽与可待因标准品的峰位较为分离,但其峰位也在可判断的置信区间内。再通过分析复方甘草片图谱中第一个峰、第二个峰与吗啡、可待因标准物的 Rf 值即可进一步准确定性,实验结果所得的薄层色谱扫描法灵敏度也高于化学显色法。同时通过双波长色谱扫描可进一步对毒品成分进行定量分析[4]。在实战查处毒驾过程中,可使用便携式薄层扫描仪对含有较多掺杂物的毒品混合物进行有效的分离检验,快速有效识别可疑混合物成分。

4.3. 表面增强拉曼光谱检测结果与讨论

采用便携式拉曼光谱仪对常见毒品进行检测。为消除背景干扰、分离重叠峰、提高信噪比,先将空白背景乙醇扣除。通过对 100、10、1、0.5、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 系列浓度的毒品样品进行表面增强拉曼光谱检测,得出此仪器对各毒品的检出限约为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 。

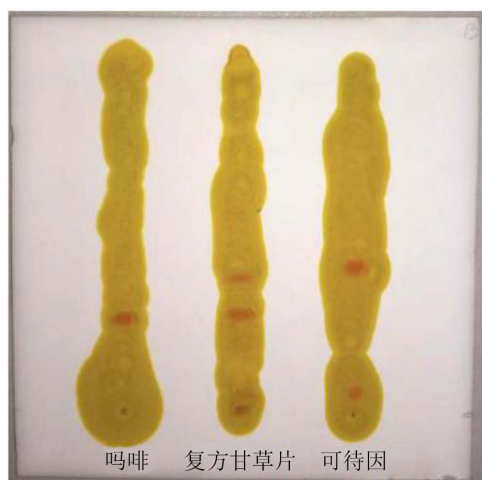


Figure 1. Morphine, codeine, compound licorice tablets developed chromatograms

图 1. 吗啡、可待因、复方甘草片展开后色谱图

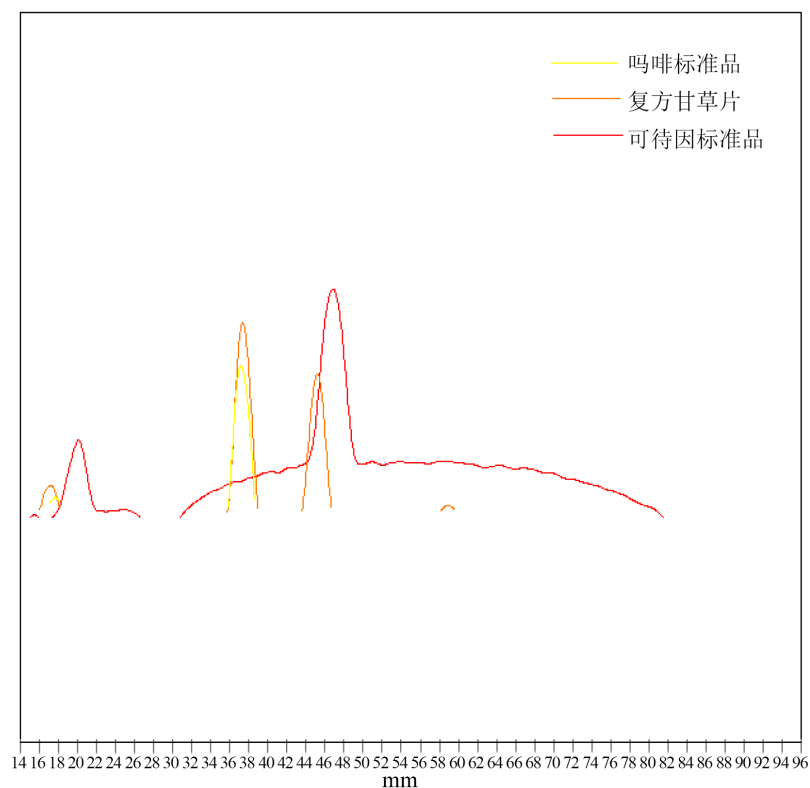


Figure 2. Morphine, codeine, compound licorice tablets thin-layer scan
图 2. 吗啡、可待因、复方甘草片薄层扫描图

4.3.1. 表面增强拉曼光谱检测吗啡类毒品

采用表面增强拉曼光谱检测吗啡类毒品, 所得结果见图 3、图 4、图 5。

0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的吗啡类毒品拉曼光谱检测结果如图 3、图 4、图 5 和表 3 所示, 特征峰 $530\sim 545\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为 C-O-C 弯曲振动、C-N-C 弯曲振动和 C-C-C 弯曲振动; $620\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为 C-C-C 弯曲振动、C-O-C 弯曲振动和 C-OH 弯曲振动; $740\sim 760\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为磷酸可待因的 H_3PO_4 的 O-H 面内弯曲振动和 P-O 伸缩振动; $830\sim 840\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为 C-O-C 环的对称伸缩振动; $1210\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为 C-O-C 环的反对称伸缩振动; $1590\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 的振动形式为苯环弯曲振动[5] [6] [7]。便携式拉曼光谱仪系统自动快速的识别出了吗啡、海洛因、可待因成分。实验通过添加增强剂提高了拉曼信号强度, 提高了检测灵敏度, 拉曼光谱仪系统快速的识别出了吗啡、海洛因和可待因成分。

4.3.2. 表面增强拉曼光谱检测苯丙胺毒品

采用表面增强拉曼光谱检测苯丙胺毒品, 所得结果见图 6。

0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的苯丙胺拉曼光谱检测结果如图 6 和表 4 所示, 拉曼光谱图在 815 cm^{-1} , 982 cm^{-1} 和 1199 cm^{-1} 附近的峰较为明显, 分别是由异丙基 C-C 伸缩、苯环伸缩振动和苯环 C-5 丙胺连接 C 之间伸缩振动所引起的[8]。实验通过添加增强剂提高了拉曼信号强度, 提高了检测灵敏度, 拉曼光谱仪系统快速的识别出了苯丙胺成分。

4.3.3. 拉曼光谱检测法讨论

通过实验得知表面增强拉曼光谱检测法实验所得结果具有相当丰富的拉曼特征峰, 且每个峰的信噪比较高, 表明用表面增强拉曼光谱法, 对各种毒品的检测灵敏度高且定性准确, 得到的谱图质量较高[9]。

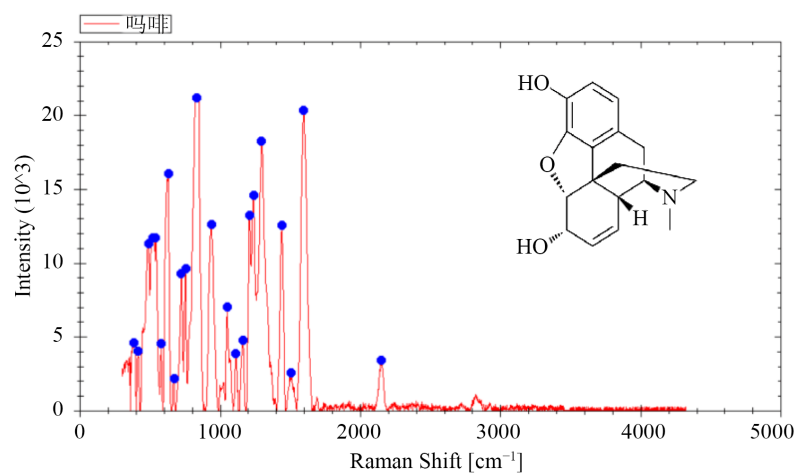


Figure 3. Morphine surface enhanced Raman spectroscopy

图 3. 吗啡表面增强拉曼光谱检测图

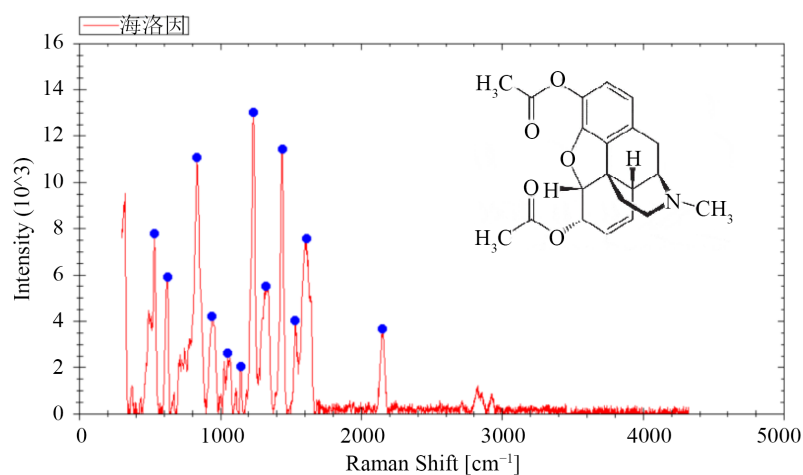


Figure 4. Heroin-enhanced Raman spectroscopic detection

图 4. 海洛因表面增强拉曼光谱检测图

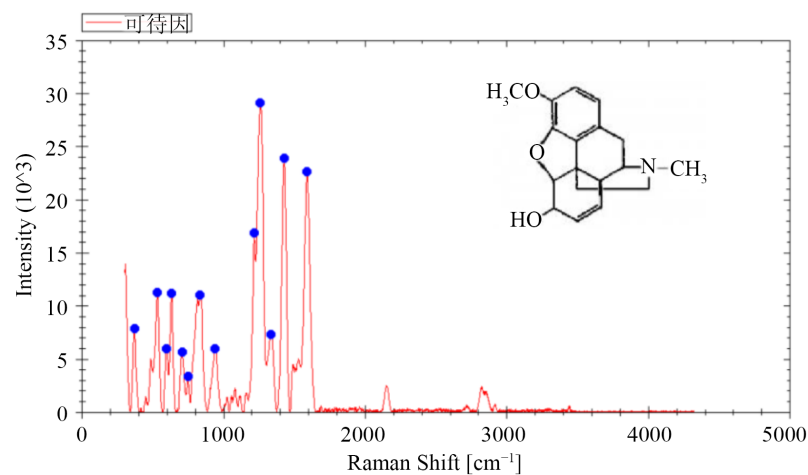


Figure 5. Codeine surface enhanced Raman spectroscopic detection

图 5. 可待因表面增强拉曼光谱检测图

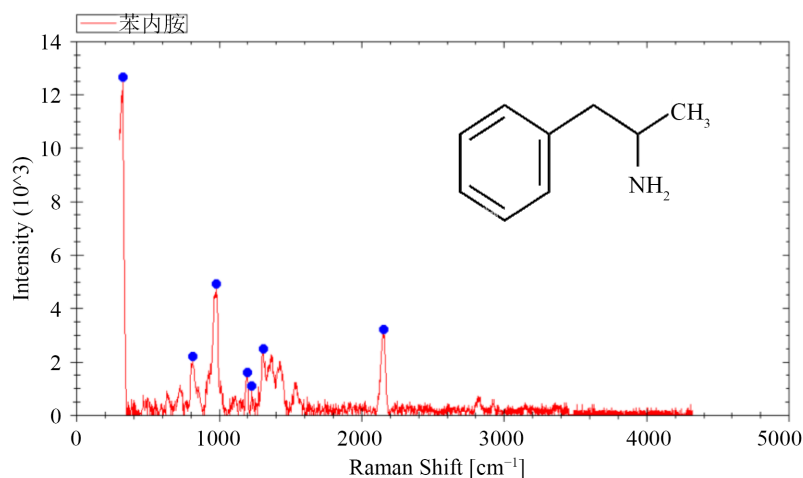


Figure 6. Amphetamine-enhanced Raman spectroscopic detection
图 6. 苯丙胺表面增强拉曼光谱检测图

Table 3. Surface enhanced Raman spectra characteristic peaks of morphine drugs

表 3. 吗啡类毒品表面增强拉曼光谱特征峰

毒品名称	特征峰波数 cm^{-1} /强度					
	530~545	620~650	740~760	830~840	1210~1250	1590~1620
吗啡	541/11667	631/16059	—	832/21171	1241/14557	1598/20332
海洛因	533/7762	625/5911	—	837/11072	1236/13010	1613/7575
可待因	535/11273	634/11144	752/3312	837/10965	1219/16872	1592/22623

注：“—”表示未检出拉曼峰。

Table 4. Amphetamine surface-enhanced Raman spectroscopy characteristic peaks

表 4. 苯丙胺表面增强拉曼光谱特征峰

毒品名称	特征峰波数 cm^{-1} /强度		
	815~890	980~1010	1195~1220
苯丙胺	816/2191	982/4895	1199/1601

由于大多数毒品都有独特 SERS 指纹峰, 在当今合成类毒品快速泛滥的形势下, SERS 技术将会是打击毒品犯罪的有力工具, 美国警方实验室也常采用拉曼光谱法检验毒品成分。利用便携式拉曼光谱仪快捷灵敏度高的优势, 不仅可以在毒驾现场的查处中对现场发现的疑似毒品进行检验, 还能对吸毒者的唾液、尿液在进行萃取等预处理后, 使用表面增强拉曼光谱进行快速有效准确的检验[10][11]。

5. 结论

通过三种方法对毒品的检验实验得知, 化学显色法、薄层色谱扫描法和表面增强拉曼光谱法用于快速检验毒品成分具有一定的可行性。化学显色法灵敏度较低, 但其成本低廉、检验过程快速简便, 可将化学显色法用于对毒驾现场疑似毒品的初步筛选。薄层扫描仪和拉曼光谱仪都有便携式仪器, 可以适应基层的执法环境。薄层色谱扫描法的灵敏度也要高于化学显色法, 使用薄层扫描仪可以对掺杂物较多的毒品混合物进行有效的分离检验。表面增强拉曼光谱法灵敏度比上述两类方法都高, 且使用拉曼光谱仪不仅能对毒驾现场的疑似毒品进行检验, 对吸毒者的唾液尿液也能做出相应的检验, 所得结果的假阳性

率也较低。对于拉曼光谱检测将来可通过选择增强效果更好的纳米基底等途径, 进一步降低检出限。随着社会法治的进步和科技的发展, 我相信毒驾问题也将得到进一步的解决。

基金项目

江苏省高等学校大学生实践创新训练计划重点项目, 项目编号: 201610329004Z; 江苏警官学院《物证分析新技术》创新团队 2015SJYTZ02; 江苏省“十三五”一级学科省重点建设学科资助项目; 江苏省高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

参考文献

- [1] 汤瑜. 国家禁毒办发布《2016年中国毒品形势报告》[N]. 民主与法制时报, 2017(001).
- [2] 关一亮, 杨海军, 裴斐. 对驾车人员滥用违禁药品检验及管控办法探讨[J]. 云南警官学院院报, 2010(3): 42-46.
- [3] 程新志, 黄林兴. 薄层色谱法在毒品检验中的应用[J]. 广东公安科技, 1997(4): 25-28.
- [4] 魏立青. 薄层扫描对海洛因的定性和定量[C]//中国法医学会. 首届全国毒品检验技术交流会论文集, 1997: 315-317.
- [5] 张美玲. 应用表面增强拉曼光谱技术检测三种特殊药品的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [6] 张建红, 李亚非, 王红球, 张丽, 易裕民. 表面增强拉曼光谱快速检测毒品海洛因[J]. 光散射学报, 2014, 26(4): 391-393.
- [7] 刘彩云, 张玲, 李鹏伟, 张靖, 张振龙, 莫育俊. 磷酸可待因的振动光谱研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(6): 572-576.
- [8] 赵金涛, 陈大鹏, 张鹏翔, 路帆, 谢虎, 李虹. “冰毒”拉曼散射振动模式的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(5): 687-690.
- [9] 梁鲁宁, 徐丽娜, 周恒智, 刘维维, 罗文楠, 陈志鹤. 拉曼光谱法鉴别常见毒品[J]. 刑事技术, 2003(5): 17-19.
- [10] 曲典, 陈安宇, 王燕, 刘敬华, 刘春伟. 应用拉曼光谱技术进行唾液检测初探[C]//长城 2008 国际医学物理大会暨第 14 届中国医学物理学术年会论文集[C], 2008: 223-224.
- [11] 王磊, 郭淑霞, 戴吟臻, 杨良保, 刘国坤. 尿液中常见毒品微量检测的表面增强拉曼光谱识别[J]. 分析化学, 2015, 43(1): 33-39.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: aac@hanspub.org