Hans Journal of Chemical Engineering and Technology 化学工程与技术, 2014, 4, 79-85
Published Online November 2014 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/hjcet
http://dx.doi.org/10.12677/hjcet.2014.46011

Hans汉斯

Studies on Detection of Amphetamines by Gas Chromatography/ECD

Zhiqiang Zhai[1], Teng Shi[2], Yahong Zhou[3]

[1]Criminal Police Brigade of Yangzhou Police Bureau, Yangzhou
[2]Yixing Police Bureau, Yixing
[3]Criminal Science and Technology Department, Jiangsu Police Institute, Nanjing
Email: zhouyahong@jspi.cn

Received: Oct. 16th, 2014; revised: Oct. 28th, 2014; accepted: Nov. 4th, 2014

Copyright © 2014 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

Abstract

This paper studies the way to detect amphetamines with the use of gas chromatography, or to be specific, the electron capture detector method. By detecting amphetamine, methamphetamine and pseudoephedrine under a certain condition, the standard curves were drawn. The standard curve of amphetamine is y = 5.36x − 690.98, R = 0.9994. Its linearity range is 2.0×10^2 μg·mL^{-1}~1.0 × 103 μg·mL^{-1}. Its detection limit is 2.0×10^2 μg·mL^{-1} and its RSD is 9.83%. The standard curve of methamphetamine is y = 1.34x + 215.83, R = 0.9980. Its linearity range is 2.0×10^2 μg·mL^{-1}~2.0×10^3 μg·mL^{-1}. Its detection limit is 2.0×10^2 μg·mL^{-1} and its RSD is 6.29%. The standard curve of pseudoephedrine is y = 8.07x + 176.38, R = 0.9988. Its linearity range is 6.4×10^{-1} μg·mL^{-1}~4.0×10^2 μg·mL^{-1}. Its detection limit is 6.4×10^{-1} μg·mL^{-1} and its RSD is 5.69%. Some drugs seized by local police were analyzed and their active ingredients and contents were defined. Amphetamines were extracted with dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and the results showed that the average recovery of amphetamine is 39.70%, methamphetamine's is 51.68% and pseudoephedrine's is 65.05%. This article can provide as reference for judicial detecting of amphetamines.

Keywords

Amphetamines, Gas Chromatography, DLLME

气相色谱/ECD法检测苯丙胺类毒品

翟志强[1]，石　腾[2]，周亚红[3]

[1]扬州市公安局刑警队，扬州
[2]宜兴市公安局，宜兴
[3]江苏警官学院刑技系，南京
Email: zhouyahong@jspi.cn

收稿日期：2014年10月16日；修回日期：2014年10月28日；录用日期：2014年11月4日

摘　要

本文探究了气相色谱法的电子俘获检测器测定苯丙胺类毒品的方法。在一定色谱条件下利用苯丙胺、甲基苯丙胺、伪麻黄碱标准溶液绘制苯丙胺类毒品的标准曲线，得到苯丙胺的标准曲线为$y = 5.36x - 690.98$，$R = 0.9994$，线性范围为2.0×10^2 μg·mL^{-1}~1.0×10^3 μg·mL^{-1}，检出限为2.0×10^2 μg·mL^{-1}，相对标准偏差为9.83%，甲基苯丙胺的标准曲线为$y = 1.34x + 215.8$，$R = 0.9980$，线性范围为2.0×10^2 μg·mL^{-1}~2.0×10^3 μg·mL^{-1}，检出限为2.0×10^2 μg·mL^{-1}，相对标准偏差为6.29%，伪麻黄碱的标准曲线为$y = 8.07x + 176.38$，$R = 0.9988$，线性范围为6.4×10^{-1} μg·mL^{-1}~4.0×10^2 μg·mL^{-1}，检出限为6.4×10^{-1} μg·mL^{-1}，相对标准偏差为5.69%；并检测缴获的苯丙胺类毒品的有效成分及其含量。采用分散液相微萃取技术提取上述三种毒品，其平均回收率为39.70%、51.68%、65.05%。本文为法庭科学提供了检测苯丙胺类毒品的新方法。

关键词

苯丙胺类，气相色谱法，分散液相微萃取技术

1. 引言

苯丙胺类毒品及其衍生物具有类似的母体结构，主要是以苯丙胺作母体，在其苯环和(或)其 N 位上被其他官能团取代，形成新的毒品品种。由于这种衍生反应比较容易进行，合成的原材料又容易获得，因而品种越来越多[1]-[3]。目前，在司法鉴定机构和一些戒毒部门，主要采用气质联用仪分析鉴定苯丙胺类毒品[4]-[6]，但由于其分子量较小极性较大的缘故，在进样前需对样品进行衍生化处理，步骤较为繁琐。本课题根据苯丙胺类毒品分子中含有电负性较大的 N 元素，采用气相色谱仪配以电子俘获检测器进行分析，探索合适的色谱分析条件，以及该方法的精密度和准确性，并采用分散液相微萃取技术分离提取苯丙胺类检材中的被测组分[7]，利用气相色谱有效地分析其含量，为苯丙胺类毒品的司法检测提供了一定的参考。

2. 实验主要仪器、试剂和样品

2.1. 实验主要仪器

日本岛津公司 GC-17A 气相色谱仪，日本岛津 CBM-102 工作站。

2.2. 主要试剂和检材

试剂：甲醇(色谱纯，Tedia Company，USA)，二氯甲烷(分析纯，上海久亿化学试剂有限公司)，无水碳酸钠(上海凌峰化学试剂有限公司)，浓盐酸(上海久亿化学试剂有限公司)；

标样：盐酸甲基安非他明(中国药品生物制品检定所)，硫酸安非他明(中国药品生物制品检定所)，盐酸伪麻黄碱(中国食品药品检定所)。

检材：南京市缴冰毒 I 号样品(红棕色颗粒状固体)，南京市缴冰毒 II 号样品(白色晶体)。

3. 实验方法

3.1. 仪器条件

气相色谱条件 I：载气：氮气，进样口温度：250℃，柱子：DB-1 (15 m × 0.53 mm × 1.5 μm)，柱温：初温 150℃，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 10 min，ECD 检测器温度：280℃，柱流速：10.00 mL·min^{-1}，分流比：0.0，尾吹气：50.0 mL·min^{-1}。

气相色谱条件 II：载气：氮气，进样口温度：250℃，柱子：DB-1 (15m × 0.53 mm × 1.5 μm)，柱温：初温 100℃并保持 2 min，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 10 min，ECD 检测器温度：280℃，柱流速：8.00 mL·min^{-1}，分流比：0.0，尾吹气：0.0 mL·min^{-1}。

气相色谱条件 III：载气：氮气，进样口温度：250℃，柱子：DB-1 (15 m × 0.53 mm × 1.5 μm)，柱温：初温 80℃，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 10 min，ECD 检测器温度：280℃，柱流速：8.00 mL·min^{-1}，分流比：0.0，尾吹气：0.0 mL·min^{-1}。

气相色谱条件 IV：载气：氮气，进样口温度：250℃，柱子：DB-1 (15 m × 0.53 mm × 1.5 μm)，柱温：初温 80℃，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 3 min，ECD 检测器温度：280℃，柱流速：8.00 mL·min^{-1}，分流比：0.0，尾吹气：0.0 mL·min^{-1}。

3.2. 溶液的配制

1) 标样贮备液的配制

a) 精密称取盐酸甲基苯丙胺 2.3 mg，加 1.150 mL 甲醇溶解，加足量无水碳酸钠碱化，超声振荡 5 min，离心 5 min，取上层清液得 2.0 mg·mL^{-1} 的盐酸甲基苯丙胺标准贮备液。

b) 精密称取硫酸苯丙胺 2.1 mg，加 1.050 mL 甲醇溶解，配得 2.0 mg·mL^{-1} 的硫酸苯丙胺标准贮备液。

c) 精密称取盐酸伪麻黄碱 3.0 mg，加 1.500 mL 甲醇溶解，配得 2.0 mg·mL^{-1} 的盐酸伪麻黄碱标准贮备液。

2)梯度浓度溶液的配制

a) 分别配制 2.0×10^2 μg·mL^{-1}、4.0×10^2 μg·mL^{-1}、6.0×10^2 μg·mL^{-1}、8.0×10^2 μg·mL^{-1}、1.0×10^3 μg·mL^{-1} 的盐酸甲基苯丙胺溶液。

b) 分别配制 2.0×10^2 μg·mL^{-1}、4.0×10^2 μg·mL^{-1}、6.0×10^2 μg·mL^{-1}、8.0×10^2 μg·mL^{-1}、1.0×10^3 μg·mL^{-1} 的硫酸苯丙胺溶液。

c) 分别配制 2.0×10^2 μg·mL^{-1}、4.0×10^2 μg·mL^{-1}、6.0×10^2 μg·mL^{-1}、8.0×10^2 μg·mL^{-1}、1.0×10^3 μg·mL^{-1} 的盐酸伪麻黄碱溶液。

3) 缴获毒品有效成分及其含量测定溶液的配制

a) 精密称取 3.3mg 南京市缴冰毒 I 号样品，加 1.000 mL 甲醇溶解，超声振荡 5 min，离心 5 min，取 0.500 mL 上层清液，加 0.500 mL 甲醇稀释，配成市缴冰毒 I 号溶液。

b) 精密称取 3.3 mg 南京市缴冰毒 II 号样品，加 1.000 mL 甲醇溶解，超声振荡 5 min，离心 5 min，取 0.500 mL 上层清液，加 0.500 mL 甲醇稀释，配成市缴冰毒 II 号溶液。

3.3. 标准曲线的绘制

分别将盐酸伪麻黄碱、硫酸苯丙胺、盐酸甲基苯丙胺的梯度浓度溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，20 min 后得到色谱图。每种溶液进样 2 次，将 2 次所得峰面积(以 103 为单位)的算术平均数和对应的浓度(以

μg·mL^{-1} 为单位)进行线性分析，得出线性回归方程和 R 值。

3.4. 检出限实验

分别将盐酸伪麻黄碱、硫酸苯丙胺、盐酸甲基苯丙胺的梯度浓度溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，根据色谱图确定检出限。

3.5. 精密度实验

分别将 4.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 的盐酸伪麻黄碱、6.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 硫酸苯丙胺、6.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 盐酸甲基苯丙胺溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，每种溶液进样 3 次，根据峰面积计算相对标准偏差。

3.6. 缴获毒品有效成分及其含量的测定

分别将市缴冰毒 I 号和 II 号溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，每种溶液进样 2 次，20 min 后得到色谱图，将缴获冰毒的保留时间与甲基苯丙胺、苯丙胺、伪麻黄碱的保留时间进行比较以确定有效成分，并利用标准曲线和缴获冰毒的峰面积计算缴获冰毒有效成分的质量分数。

3.7. 尿液添加回收率实验

取健康成年人的尿液，分别添加三种苯丙胺类标样，采用分散液相微萃取技术提取样品，用气相色谱仪检测含量。

1) 取 1.000 mL 二氯甲烷于具塞试管中，加入 0.500 mL 甲醇，混合均匀，作为萃取剂备用。

2) 取 1.000 mL 甲醇于具塞试管中，加入 0.0500 mL 浓盐酸酸化，配制成酸性甲醇备用。

3) 取 3.000 mL 健康男子空白尿液，加入 0.1800 mL2.0 × 10^3 μg·mL^{-1} 的盐酸伪麻黄碱标准贮备液，用无水碳酸钠固体调节 pH 至 13，超声振荡 5 min，离心 5 min，取 1.600 mL 上层清液并等分为 2 份，分别加入 0.1500 mL 萃取剂，振荡并超声辅助乳化 5 min，离心 5 min，抽取有机层各滴加一滴酸性甲醇，水浴挥干，分别用 0.2500 mL 甲醇定容，标号为伪麻黄碱回收液 1 号和伪麻黄碱回收液 2 号。

4) 取 3.000mL 健康男子空白尿液，加入 0.1800 mL2.0 ×10^3 μg·mL^{-1} 的硫酸苯丙胺标准贮备液，用无水碳酸钠固体调节 pH 至 12，超声振荡 5 min，离心 5 min，取 1.600 mL 上层清液并等分为 2 份，分别加入 0.1500 mL 萃取剂，振荡并超声辅助乳化 5 min，离心 5 min，抽取有机层各滴加一滴酸性甲醇，水浴挥干，分别用 0.0800 mL 甲醇定容，标号为苯丙胺回收液 1 号和苯丙胺回收液 2 号。

5) 取 3.000 mL 健康男子空白尿液，加入 0.1800 mL2.0 × 10^3 μg·mL^{-1} 的盐酸甲基苯丙胺标准贮备液，用无水碳酸钠固体调节 pH 至 12，超声振荡 5 min，离心 5 min，取 1.600 mL 上层清液并等分为 2 份，分别加入 0.1500 mL 萃取剂，振荡并超声辅助乳化 5 min，离心 5 min，抽取有机层各滴加一滴酸性甲醇，水浴挥干，分别用 0.0800 mL 甲醇定容，标号为甲基苯丙胺回收液 1 号和甲基苯丙胺回收液 2 号。

分别将伪麻黄碱回收液 1 号、伪麻黄碱回收液 2 号、苯丙胺回收液 1 号、苯丙胺回收液 2 号、甲基苯丙胺回收液 1 号、甲基苯丙胺回收液 2 号进样 1μL 于气相色谱仪中，根据所得色谱图峰面积计算添加的平均回收率。

4. 结果与讨论

4.1. 气相色谱条件的选择

在气相色谱条件 I 下进样，柱温为初温 150℃，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 10 min，柱流速为 10.00 mL·min^{-1}，尾吹气为 50.0 mL·min^{-1}，用盐酸甲基苯丙胺标准贮备液进行预试验，发现甲基苯丙胺的

保留时间过短，不利于与溶剂分离。

采用气相色谱条件 II 和 III 进行预试验，发现甲基苯丙胺与溶剂的分离效果明显改善，且气相色谱条件 III 下三种待检物质的峰形较好。

因此选定最佳的分析条件为柱温的初温 80℃，以 10℃·min^{-1} 升温至 250℃并保持 3 min，ECD 检测器温度：280℃，柱流速：8.00 mL·min^{-1}，进行实验，得到苯丙胺的保留时间为约为 3.40 min，甲基苯丙胺的保留时间约为 4.64min，伪麻黄碱的保留时间约为 7.30 min。

4.2. 标准曲线的绘制

分别将盐酸伪麻黄碱、硫酸苯丙胺、盐酸甲基苯丙胺的梯度标准溶液进样 1μL 于气相色谱仪中，每种溶液进样 2 次，得到的数据汇总分别见表 1~表 3。

用以上数据进行线性分析，以浓度(以 μg·mL^{-1} 为单位)为 X 坐标，峰面积(以 10^3 为单位)为 Y 坐标，得到伪麻黄碱的标准曲线为 y = 8.07x + 176.38，R^2 = 0.9988，线性范围为 6.4 × 10^{-1} μg·mL^{-1}~4.0 × 10^2 μg·mL^{-1}；苯丙胺的标准曲线为 y = 5.36x – 690.98，R^2 = 0.9994，线性范围为 2.0 × 10^2 μg·mL^{-1}~1.0 × 10^3 μg·mL^{-1}；甲基苯丙胺的标准曲线为 y = 1.34x + 215.83，R^2 = 0.9980，线性范围为 2.0 × 10^2 μg·mL^{-1}~2.0 × 10^3 μg·mL^{-1}。

4.3. 检出限实验

以色谱峰高相当于基线噪音 3 倍时的溶液浓度为检出限，确定此实验中伪麻黄碱的检出限为 6.4 × 10^{-1} μg·mL^{-1}，苯丙胺的检出限为 2.0 × 10^2 μg·mL^{-1}，甲基苯丙胺的检出限为 2.0 × 10^2 μg·mL^{-1}。

4.4. 精密度实验

分别将 4.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 的盐酸伪麻黄碱、6.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 硫酸苯丙胺、6.0 × 10^2 μg·mL^{-1} 盐酸甲基苯丙胺溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，每种溶液进样 3 次，所测得的精密度见表 4。

实验得到伪麻黄碱的相对标准偏差为 5.69%，苯丙胺的相对标准偏差为 9.83%，甲基苯丙胺的相对标准偏差为 6.29%，表明在此实验条件下精密度良好。

4.5. 缴获毒品的有效成分及其含量测定

分别将市缴冰毒 I 号和 II 号溶液进样 1 μL 于气相色谱仪中，每种溶液进样 2 次，所得结果见表 5。

经比较，缴获的 I 号和 II 号冰毒检材的有效成分均为甲基苯丙胺，其中 I 号检材的含量为 11.27%，II 号检材的含量为 45.24%。

4.6. 尿液添加回收率实验

分别将伪麻黄碱回收液 1 号、2 号、苯丙胺回收液 1 号、2 号、甲基苯丙胺回收液 1 号、2 号分别取进样 1μL 进样，所得结果如下表 6。

本次实验苯丙胺和甲基苯丙胺的回收率均较低，在以后的研究中将进一步优化。

5. 结论

本研究结果表明，在选定的最佳实验条件下，利用气相色谱-电子俘获检测器能准确有效地检测苯丙胺类毒品，为法庭科学检测苯丙胺类毒品提供科学的检测方法。在实际生活中，因吸毒者对苯丙胺类毒品的代谢和吸收，尿液中的代谢产物会有多种，其色谱行为也会有所不同，会对苯丙胺类毒品服用量的检测产生影响。本次实验仅仅讨论了苯丙胺、甲基苯丙胺、伪麻黄碱的色谱行为，并未对其在人体内的

Table 1. Standard curve of pseudoephedrine
表 1. 伪麻黄碱标准曲线

浓度(μg·mL^{-1})	6.4 × 10^{-1}	3.2	1.6 × 10	8.0 × 10	4.0 × 10^{2}
平均峰面积(10^{3})	153.40	261.91	213.02	893.59	339.16

Table 2. Standard curve of amphetamine
表 2. 苯丙胺标准曲线

浓度(μg·mL^{-1})	2.0 × 10^{2}	4.0 × 10^{2}	6.0 × 10^{2}	8.0 × 10^{2}	1.0 × 10^{3}
平均峰面积(10^{3})	321.08	1515.46	2577.90	3536.72	4668.69

Table 3. Standard curve of methamphetamine
表 3. 甲基苯丙胺标准曲线

浓度(μg·mL^{-1})	2.0 × 10^{2}	4.0 × 10^{2}	6.0 × 10^{2}	8.0 × 10^{2}	2.0 × 10^{3}
平均峰面积(10^{3})	532.59	745.45	1051.96	1186.16	2923.74

Table 4. Precision experiment results of amphetamine type (A × 10^{3})
表 4. 苯丙胺类精密度实验结果(峰面积 × 10^{3})

样品名	1	2	3	相对标准偏差
伪麻黄碱	349.83	322.48	360.43	5.69%
苯丙胺	787.48	721.18	646.33	9.83%
甲基苯丙胺	1688.07	1653.93	1497.82	6.29%

Table 5. Determination of effective constituents and content of seized drugs
表 5. 缴获毒品的有效成分及其含量测定

样品	编号	峰面积(10^{3})	有效成分的质量分数
市缴冰毒 I 号	1	396.23	11.27%
	2	362.77	
市缴冰毒 II 号	3	1111.38	45.24%
	4	1174.88	

Table 6. Urine recoveries experiment
表 6. 尿液添加回收率实验

样品	添加样品的量(μg)	回收的量(μg)	回收率	平均回收率
伪麻黄碱回收液 1 号	96.0	67.8	70.60%	65.05%
伪麻黄碱回收液 II 号	96.0	57.1	59.49%	
苯丙胺回收液 I 号	96.0	53.0	55.16%	39.70%
苯丙胺回收液 II 号	96.0	23.3	24.24%	
甲基苯丙胺回收液 I 号	96.0	46.5	48.44%	51.68%
甲基苯丙胺回收液 II 号	96.0	52.7	54.91%	

代谢产物展开研究讨论，在以后的实验中有待进一步分析。

参考文献 (References)

[1] 沈敏 (2011) 法医毒物司法鉴定实务. 法律出版社, 北京.

[2] 倪敏, 陆叶 (2010) 江苏省 2006~2008 年新型毒品(冰毒)滥用监测资料分析. *重庆医学*, **6**, 709-712.

[3] 刘志民 (2005) “新型毒品”及其危害. *药物不良反应杂志*, **4**, 272-274.

[4] 刘兆 (2008) 利用 SPME 技术建立苯丙胺类毒品的自动化分析方法. *中国人民公安大学学报*(*自然科学版*), **1**, 7-9.

[5] 陈朝阳, 王玉瑾, 安健康, 张昀, 郭改梅, 廖林川 (2005) GC/MS 法同时检测生物样品中苯丙胺、甲基苯丙胺及 MDMA. *中国药物依赖性杂志*, **2**, 149-152.

[6] Fucci, N., De Giovanni, N. and Chiarotti, M. (2003) Simultaneous detection of some drugs of abuse in saliva samples by SPME technique. *Forensic Science International*, **134**, 40-45.

[7] 王国庆, 方娜 (2012) 分散液相微萃取的产生和发展方向. *濮阳职业技术学院学报*, **3**, 157-160..