

用于新型精神活性物质检测的手持拉曼光谱仪

李 彬¹, 王守山¹, 张旻南^{1,2}, 贾 群^{1,2}, 王 青^{1,2}

(1. 公安部第一研究所, 北京 100048; 2. 北京中天锋安全防护技术有限公司, 北京 100048)

摘 要: 新精神活性物质滥用严重危害社会稳定和个人身心健康, 因其兼具伪装性、迷惑性和时尚性的特点, 给执法带来巨大的难度。为此, 基于大数值孔径镜头($F/\#=2.0$)和透射式体相位光栅, 研制了便携式手持拉曼光谱仪, 对公安部新增的 32 种非药用类麻醉品和精神药品管制品进行了系统的拉曼测试, 并建立了相应的数据库。该项研究工作的开展, 将为缉毒执法提供有力的参考和依据。

关键词: 手持拉曼; 拉曼光谱; 新精神活性物质; 拉曼数据库

中图分类号: TH744 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20200101

Portable handheld Raman spectrometer for the identification of new psychoactive substances

Li Bin¹, Wang Shoushan¹, Zhang Minnan^{1,2}, Jia Qun^{1,2}, Wang Qing^{1,2}

(1. The First Research Institute of the Ministry of Public Security, Beijing 100048, China;

2. Beijing Zhongtianfeng Safety Protection Technology Co., Ltd., Beijing 100048, China)

Abstract: The abuse of new psychoactive substances seriously endangers social stability and personal physical and mental health, and brings great difficulties to law enforcement due to its characteristics of camouflage, deceptiveness and fashion. Therefore, we developed a portable handheld Raman spectrometer based on a large numerical aperture lens ($F/\#=2.0$) and transmissive volume phase grating. In addition, we conducted a systematic Raman spectrum test on 32 newly non-medical narcotic and psychotropic drug added by the ministry of public security, then established the corresponding Raman database. This research work will provide powerful reference and basis for anti-drug law enforcement.

Key words: portable Raman spectrometer; Raman spectroscopy; new psychoactive substances; Raman database

收稿日期: 2020-04-07; 修订日期: 2020-05-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0803603)

作者简介: 李彬(1979-), 男, 副研究员, 硕士, 主要从事禁毒技术和装备方面的研究。Email: tshlib@126.com

通讯作者: 王青(1972-), 女, 研究员, 本科, 主要从事禁毒技术和装备方面的研究。Email: cathraine@vip.sina.com

0 引言

毒品是全球三大公害之一,严重危害社会安全和人类生命。现阶段,全世界毒品问题仍处于加剧扩散期,一些国家和地区的毒品问题持续泛滥,制造、贩卖、滥用毒品问题严重。随着各国打击、宣传力度的增大,毒贩不断翻新毒品花样,变换包装形态,新精神活性物质类毒品涌现市场,毒害社会。根据国家禁毒办发布的《2018 年中国毒品形势报告》:毒品市场花样多,新类型毒品不断出现。全年新发现新精神活性物质 31 种,新精神活性物质快速发展蔓延是目前全球面临的突出问题。“神仙水”、“娜塔沙”、“0 号胶囊”、“氟胺酮”等新类型毒品不断出现,具有极强的伪装性、迷惑性和时尚性,以青少年在娱乐场所滥用为主,给监管执法带来难度。

新精神活性物质(New Psychoactive Substances, NPS)作为一种新的麻醉药品或精神药物,其纯形式或制备中不受联合国药品公约管制,但可能造成与这些公约所列物质相当的公共卫生威胁,其“新”在于近期出现的滥用情形^[1-3]。2018 年 8 月 29 日,公安部、国家卫生健康委员会、国家药品监督管理局日前联合发布公告,将 4-氯乙卡西酮等 32 种物质列入非药用类麻醉品和精神药品管制品种增补目录。国家禁毒办副主任、公安部禁毒局副局长邓明介绍,新精神活性物质自 2009 年兴起以来在全球不断泛滥,愈演愈烈,危害严重,是近年来国际禁毒领域最为棘手和突出的问题。目前在欧美等国家滥用流行趋势明显,许多新精神活性物质的毒理作用比海洛因、吗啡等传统毒品更加强烈。

因 NPS 极具伪装性、迷惑性,为执法工作带来了极大困难。因此,对 NPS 进行快速识别并准确给出相应的名称对禁毒缉毒工作的顺利开展和执行至关重要,特别是可事前检测的技术手段。拉曼光谱作为一种物质指纹识别光谱,具有检测快速、无需制样、灵敏度高、非接触测量等优点被广泛应用于材料科学、化工制药、液体危险品、毒品检测等领域^[4-9]。

缉毒执法等现场检测要求拉曼仪器便携快速,同时需要准确指明物质种类。为此,笔者采用大数值孔径镜头($F/\#=2.0$)和透射式体相位全息光栅研制了高收集效率的便携式手持拉曼光谱仪,对 32 种新增

补的非药用类麻醉品和精神药品管制品种进行了系统的拉曼光谱测试,并建立了相应的拉曼光谱数据库。

1 手持拉曼光谱仪设计与实现

目前,商用便携式手持拉曼光谱仪种类较多,但存在收集效率低、耦合检测时间长、体积和重量不理想等问题。为此,我们设计的手持拉曼光谱仪采用透射式低像差光路,利用空间耦合技术和体相位光栅技术,对激光器、拉曼外光路和光谱仪进行了系统设计,光学设计如图 1(a)所示。工作原理大致如下:固体激光器(1 所示)发射的近红外激光经反射镜(2 所示)、二向色片(3 所示)反射到消色差双胶合物镜(4 所示)后聚焦到待测样品;待测样品产生的拉曼位移再经双胶合透镜收集后准直,准直后拉曼光通过二向色片和 785 陷波滤波片(5、6 所示)后,耦合物镜(7 所示)将其聚焦到光谱仪狭缝(8 所示);拉曼信号经准直镜头组(9 所示)实现光信号准直,被准直的光被透射型体相全息衍射光栅(10 所示)衍射分光,再经聚焦物镜组(11 所示)聚焦到线性阵列 CCD(12 所示)上,实现拉曼信号的光电探测。其中,核心器件的主要参数为:光栅的聚焦焦距为 30 mm,刻线条数为 1 000;激光器的线宽为 0.1 nm;陷波滤波片厚度为 2 mm,OD 值为 6,透过率大于 95%。

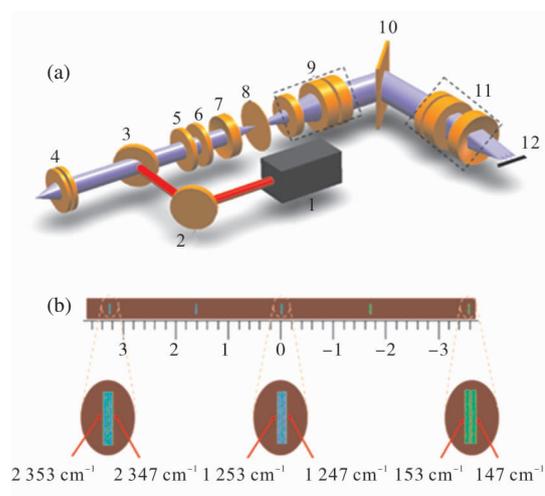


图 1 手持拉曼光谱仪设计与仿真

Fig.1 Design and simulation of a handheld Raman spectrometer

此光谱仪采用 $F/\#=2.0$ 设计, 便于提高光收集效率, 所采用的透射型体相全息衍射光栅(Volume phase holographic transmission grating)具有低波前畸变与散射特性, 衍射效率 $>80\%$, 进一步提升了光谱系统灵敏度, 也有利于紧凑的结构设计。同时, 采用空间光耦合技术, 也在一定程度上减小了光纤耦合损耗和传输损耗, 进一步提高了光谱仪的光学收集效率, 有利于实现样品的快速检测。

通过图 1 (b) 光学仿真结果可以看出, 从 $147\sim 153\text{ cm}^{-1}$ 、 $997\sim 1\ 003\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 847\sim 1\ 853\text{ cm}^{-1}$ 范围, 光谱可以完全分开, 根据瑞利判据光谱仪分辨率优于 6 cm^{-1} 。为使光谱仪工作在更好的光谱分辨区间, 光谱仪读出设置选用 $200\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围。

手持拉曼光谱仪集成了激光器、光学采集系统、分光系统、光谱仪及信号采集与数据分析系统等模块, 可实现物质拉曼光谱的快速检测, 并对物质成分进行识别。光谱仪的外观如图 2 所示, 外观尺寸为 $170\text{ mm}\times 90\text{ mm}\times 30\text{ mm}$, 整机质量 0.83 kg (含电池), 便于执法人员随身携带。



图 2 手持拉曼光谱仪外观图

Fig.2 Appearance of the portable Raman spectrometer

2 典型新精神活性物质拉曼光谱

国内外对新精神活性物质的分析识别技术的研究起步相对较早, 利用核磁共振、色谱分析、X 射线衍射等对几类主要 NPS 进行了分析^[10-12]。但因技术应用场景的限制, 国外也在积极发展拉曼光谱技术在执法过程中对 NPS 鉴别的应用^[2-3, 13-14]。

笔者利用设计的手持拉曼光谱仪对 2018 年公安部新增的 32 种新精神活性物质进行了系统的拉

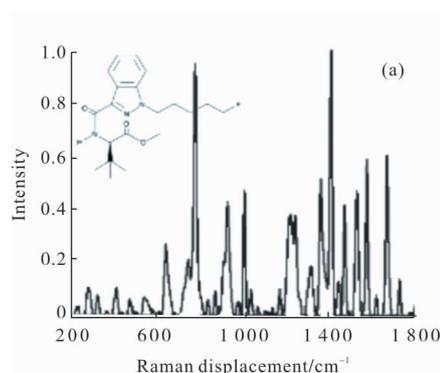
曼测试并建立了相应的指纹光谱拉曼数据库。文中简述其中四种近年在国内出现的 NPS, 并给出了其拉曼光谱。

3,3-二甲基-2-[1-(5-氟戊基) 吡唑-3-甲酰氨基]丁酸甲酯 (N-(1-Methoxy-3,3-dimethyl-1-oxobutan-2-yl)-1-(5-fluoropentyl)-1H-indazole-3-carboxamide, 简写 5F-ADB), 俗称“娜塔莎”, 是近年来在新疆地区频繁出现的一类新型毒品, 正常人吸食后会出现头晕、呕吐, 导致精神恍惚、四肢无力、产生幻觉等症状, 毒性强于传统大麻数倍, 会对人身心造成严重损害^[15-16]。5F-ADB 拉曼光谱如图 3(a) 所示, 插图为其分子结构。

4-氟异丁酰芬太尼 (N-(4-Fluorophenyl)-N-(1-phenethylpiperidin-4-yl)isobutyramide, 简写 4-FIBF) 药效为海洛因的数倍, 合成麻醉药劲大, 价格低廉, 虽然服用之后强烈的快感不多, 但持续时间长, 也是近年来中美打击的对象之一^[17]。4-FIBF 拉曼光谱如图 3(b) 所示, 插图为其分子结构。

N-(1-氨酰基-2,2-二甲基丙基)-1-(4-氟苄基)吡唑-3-甲酰胺 (N-(1-Amino-3,3-dimethyl-1-oxobutan-2-yl)-1-(4-fluorobenzyl)-1H-indazole-3-carboxamide, 属非处方精神麻醉类药物, 简称 ADB-FUBINACA。上海三中院通报的走私毒品刑事案件中, ADB-FUBINACA 曾出现在国际邮件中, 亦曾在国内某食品加工厂被小批量制备^[18-19]。ADB-FUBINACA 拉曼光谱如图 3(c) 所示, 插图为其分子结构。

3-甲基-2-[1-(4-氟苄基)吡唑-3-甲酰氨基]丁酸甲酯 (N-(1-Methoxy-3-methyl-1-oxobutan-2-yl)-1-(4-fluorobenzyl)-1H-indazole-3-carboxamide, 简称 AMB-FUBINACA), 属精神麻醉



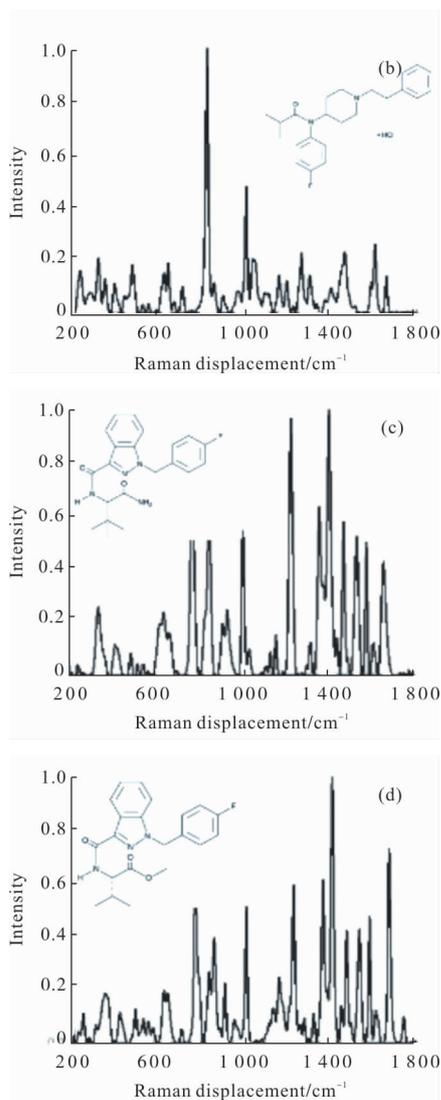


图 3 四种典型新精神活性物质拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectrum of four typical new psychoactive substances

类管控药物,从属于第三代毒品,又称“雅典娜小树枝”、“维纳斯香薰”、“派对小树枝”。在江苏省人民检察院通报的贩毒案件中,AMB-FUBINACA 被制作作为“小树枝”向 17 岁至 28 岁的青少年兜售,产生兴奋、上头效果,甚至出现在大学校园中^[20]。AMB-FUBINACA 拉曼光谱如图 3(d)所示,插图为其分子结构。

将所测公安部新增的 32 种新精神活性物质的拉曼光谱整理后建立“新增 32 种新精神活性物质数据库”,数据库界面如图 4 所示,数据库包含物质的拉曼光谱谱图、分子结构和信息描述等,数据库的建立有利于相关执法工作的顺利开展。

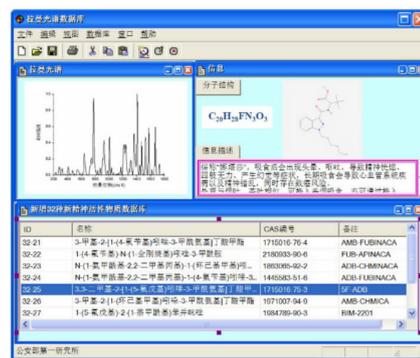


图 4 新增 32 种精神活性物质拉曼光谱数据库界面

Fig.4 Raman spectroscopy database interface for the newly added 32 psychoactive substances

3 结论

笔者通过光学系统的设计与优化,并采用大数值孔径镜头和透射式体相位光栅,实现了手持式拉曼光谱仪的研制,具备分辨率优于 6 cm^{-1} 、检测速度快(3~10 s)、体积小、质量轻、便于携带等特点。此外,笔者通过对公安部公布的 32 种新增管制 NPS 的拉曼光谱测试,建立了“新增 32 类新精神活性物质”的拉曼光谱数据库,对禁毒执法工作的顺利开展具有重要意义。由于目前可参考的相关文献较少,未对拉曼峰位起源进行分析,后续拟通过密度泛函理论对照实验光谱数据,对各 NPS 的拉曼峰位归属进行进一步分析。同时,因很多 NPS 的分子结构相似高,对 NPS 混合物的拉曼光谱识别还存在较大困难。

参考文献:

- [1] 初钰霖. 芬太尼类物质滥用的扩张形势与防控策略 [J]. 北京警察学院学报, 2019(3): 109-115.
- [2] Omar J, Slowikowski B, Guillou C, et al. Identification of new psychoactive substances (NPS) by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 50(1): 41-51.
- [3] Guirguis A, Giroto S, Berti B, et al. Identification of new psychoactive substances (NPS) using handheld Raman spectroscopy employing both 785 and 1064 nm laser sources [J]. *Forensic Science International*, 2017, 273: 113-123.
- [4] E C Y, Li Chan. The applications of Raman spectroscopy in food science [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1996, 7(11): 361-370.

- [5] Iliev M N, Abrashev M V, Lee H G, et al. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike YMnO_3 and LaMnO_3 [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(5): 2872–2877.
- [6] Osswald S, Havel M, Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38(6): 728–736.
- [7] Haka A S, Volynskaya Z, Gardecki J A, et al. In vivo margin assessment during partial mastectomy breast surgery using Raman spectroscopy [J]. *Cancer Research*, 2006, 66(6): 3317–3322.
- [8] Wang Hongqiu, Zhang Li, Wang Lu, et al. Application of Raman spectroscopy in security inspection [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2012, 24(4): 367–370.
- [9] Li Tianshu, Yao Qifeng, Li Hong, et al. Smartphone-based Raman system for rapid detection of flammable and explosive chemicals [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(7): 0717002.
- [10] Couto RAS, Goncalves LM, Carvalho F, et al. The analytical challenge in the determination of cathinones, key-players in the worldwide phenomenon of novel psychoactive substances [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2018, 48(5): 372–390.
- [11] Bertol E, Vaiano F, Mari F, et al. Advances in new psychoactive substances identification: the URITo.N. Consortium [J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2017, 32(1): 841–849.
- [12] Antonides L H, Brignall R M, Costello A, et al. Rapid identification of novel psychoactive and other controlled substances using low-field (1)H NMR spectroscopy [J]. *Acs Omega*, 2019, 4(4): 7103–7112.
- [13] Lee WWY, Silverman VAD, Jones LE, et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of novel psychoactive substances using polymer-stabilized Ag nanoparticle aggregates [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(3): 493–496.
- [14] Calvo-Castro J, Guirguis A, Samaras E G, et al. Detection of newly emerging psychoactive substances using Raman spectroscopy and chemometrics [J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(56): 31924–31933.
- [15] 新疆乌鲁木齐缴获新型毒品“娜塔莎”. https://www.sohu.com/a/270077962_206488.
- [16] 新型毒品“娜塔莎”, 隐秘性极强, 危害是大麻的数十倍. https://www.sohu.com/a/271113522_99906135
- [17] “4-氯乙卡西酮等 32 种新精神活性物质”新纳入列管目录[ER/OL].http://www.nncc626.com/2018-08/30/c_129942978.htm
- [18] 食品公司老总违法生产储存国家列管药品获刑 10 年 [ER/OL].http://www.xinhuanet.com/legal/2018-01/23/c_1122298049.htm
- [19] 上海三中院发布走私刑事案件审判白皮书[ER/OL]. <https://www.chinacourt.org/article/detail/2018/07/id/3376735.shtml>
- [20] 江苏首例贩卖新型毒品“小树枝”案一审宣判[ER/OL]. <http://www.chinanews.com/sh/2019/11-19/9011021.shtml>