

[论著]

海洛因及其盐型的红外光谱分析

徐鹏¹ 曹珍年² 钱振华¹ 郑琿¹ 石慧霞¹ 刘克林¹¹(公安部物证鉴定中心, 北京, 100038)²(华南理工大学, 广州, 510641)

摘要 **目的:** 探讨红外光谱技术在海洛因及其盐型分析中的作用。**方法:** 采用红外光谱技术对海洛因样品进行谱图采集, 并对海洛因及其盐型的红外谱图进行谱图解释和分析。**结果:** 应用红外光谱技术, 可以很好地鉴别海洛因及其盐型。**结论:** 红外光谱技术可用于海洛因及其盐型的区分。

关键词 海洛因; 盐型; 红外光谱

INFRARED SPECTRUM ANALYSIS OF HEROIN AND ITS SALT FORM

XU Peng¹, CAO Zhennian², QIAN Zhenhua¹, ZHENG Hui¹, SHI Huixia¹, LIU Kelin¹¹(Institute of Forensic Science Public Security Ministry, Beijing, 100038)²(South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

ABSTRACT **Objective** To explore the role of fourier transform infrared spectrum analysis technique in the analysis of heroin and its salt form. **Methods** We gathered the heroin infrared spectrum using fourier transform infrared spectrum analysis technique, then explained and analyzed the infrared spectrum for heroin and its salt form. **Results** It is a good way to apply fourier transform infrared spectrum analysis technique to identify heroin and its salt form. **Conclusion:** Fourier transform infrared spectrum analysis technique can be used for the identification of heroin and its salt form.

KEY WORDS heroin; salt form; fourier transform infrared spectrum

为了缉毒、禁毒工作的顺利进行, 建立健全和发展海洛因分析方法至关重要。作为一种传统的强效毒品, 对海洛因进行分析的文章很多, 但对海洛因盐型的讨论却很少。在毒品的含量测定时, 毒品的形态对最终的定量结果有很大的影响^[1], 尤其在制贩毒涉及死刑案的定罪量刑中更是如此。

据联合国相关资料统计^[2], 目前在全球海洛因的 4 大主要生产区域中, 东南亚、南美、墨西哥等地区缴获的海洛因基本上都是以盐酸盐形态存在, 而西南亚地区缴获的海洛因除了有盐酸盐形态存在外, 还有少数以碱基形态存在的海洛因, 但所有 4 大区域中, 以其他酸根离子 (如酒石酸、柠檬酸等) 形态存在的海洛因极其罕见。下面以最常见盐酸海洛因为例, 来介绍海洛因及其盐型的红外光谱分析。

1 海洛因简介

海洛因系吗啡衍生物, 是一种半生物碱的混合物。盐酸海洛因标准品是在室内用标准级吗啡合成

的, 是由盐酸吗啡和醋酸酐经乙酰化反应而制得。盐酸海洛因的化学结构式见图 1。

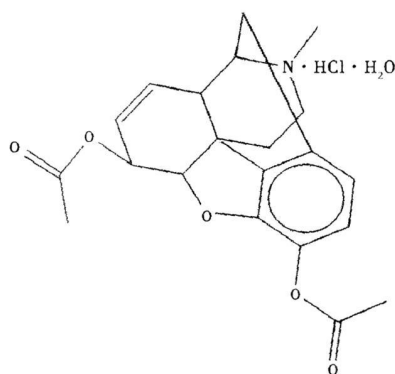


图 1 盐酸海洛因的化学结构式

从组成上看, 盐酸海洛因是一水合物。带有一个结晶水的海洛因盐酸盐与海洛因碱 (即药物原体), 之间转换因子的值为 1.1475, 即盐酸海洛

因 ($C_{21}H_{23}NO_5 \cdot HCl \cdot H_2O$, $M = 423.89328$)与海洛因碱 ($C_{21}H_{23}NO_5$, $M = 369.41736$)分子量的比值。在计算海洛因样品的百分含量时,必须明确指出该含量是指海洛因碱还是海洛因盐酸盐,因为二者分子量的差异将导致定量数据相差 1.1475倍。

色谱技术在海洛因分析中占有极其重要的地位,但无论是游离碱型还是盐型样品都只能获得一个有机碱的色谱峰,因此各种色谱仪分析显示的都是毒品的碱基型,并不能区分各种毒品的型态。通过海洛因的色谱定量分析,只能得到海洛因碱的百

分含量。因此,如要得到海洛因盐酸盐的百分含量,必须再通过转换因子的换算。

红外光谱技术可弥补色谱等分析技术的不足。用红外光谱技术采集得到的是物质分子的全谱图,由物质的谱图分析可以很好地解决海洛因的盐型问题。美国司法部缉毒署的各个毒品实验室均采用红外光谱分析法对海洛因样品进行盐型检验。下图是美国缉毒署毒品实验室提供的不同类型海洛因标准品的红外光谱图。

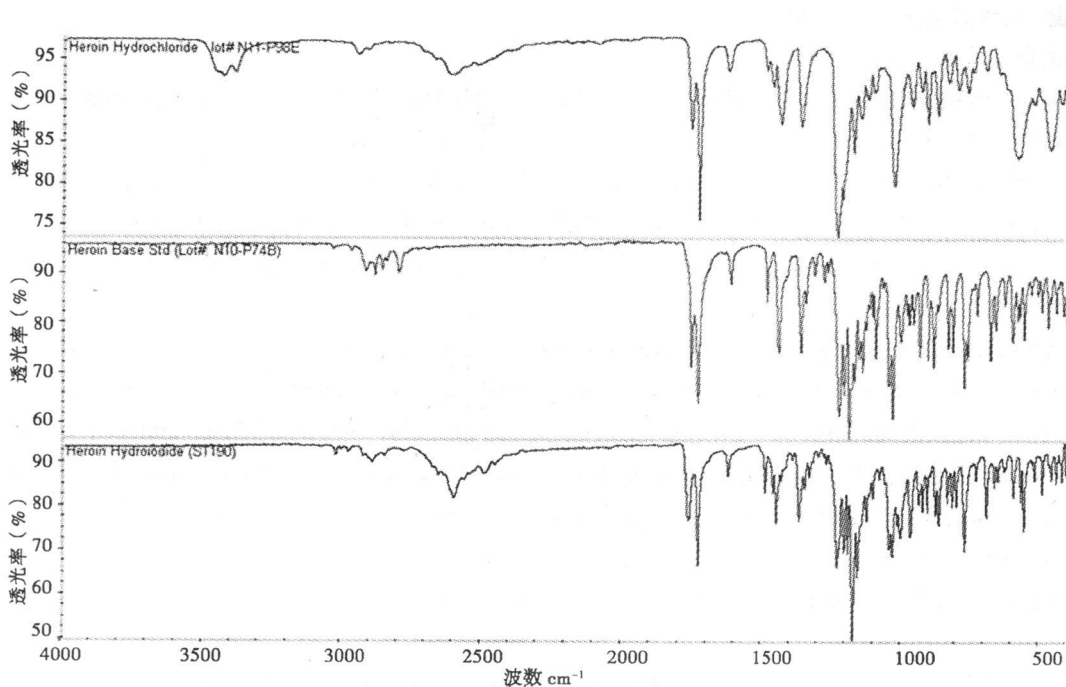


图 2 美国缉毒署毒品实验室的海洛因标准品红外光谱图

由图 2 可以看出,无论盐酸盐还是氢碘酸盐,在 $2200-2700\text{ cm}^{-1}$ 都出现 NH^+ 的吸收,但不同的盐,峰形及峰位会有自己的特征。就它们的红外光谱图的特征而言,既有极其特征的反映不同位置的两个乙酰基的 $-1761, 1737\text{ cm}^{-1}$ 等的共同的吸收,又可以通过全谱的比较将它们加以区别。

2 海洛因标准品的红外光谱图

2.1 海洛因盐酸盐和海洛因碱的标准品红外光谱图见图 3

2.2 海洛因及其盐型的红外光谱解释

由海洛因标准品红外光谱图可见:在 $-1760, 1730\text{ cm}^{-1}$ 的两个 $C=O$ 峰和 1240 cm^{-1} 处有多个吸收的 $C-O$ 宽强峰,可以确定它们分子结构中两个

分别连接于苯环和脂环碳的乙酸酯基。而这正是海洛因的双乙酰化特征^[3]。另外,还有峰位和峰形基本保持不变或变化很小的 $-1620, 1490, 1445, 1380, 1035\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。而二者红外光谱的指纹区还是有明确的差异的。海洛因盐与碱的分子结构的不同在于成盐以后,出现 NH^+ , 它的伸缩振动吸收在 $2700-2200\text{ cm}^{-1}$ 有宽峰^[4]。海洛因盐酸盐的 NH^+ 宽峰位于 2625 和 2500 cm^{-1} , 而 $C-N$ 键伸缩振动的吸收峰位于 1250 cm^{-1} 则与乙酰基的 $C-O$ 键伸缩振动峰重合。

根据以上分析,由红外光谱的不同,我们可以容易地区分海洛因的盐酸盐和海洛因的碱基型。

如果是盐酸盐以外的其他盐型,其红外光谱也会出现相应的特征。

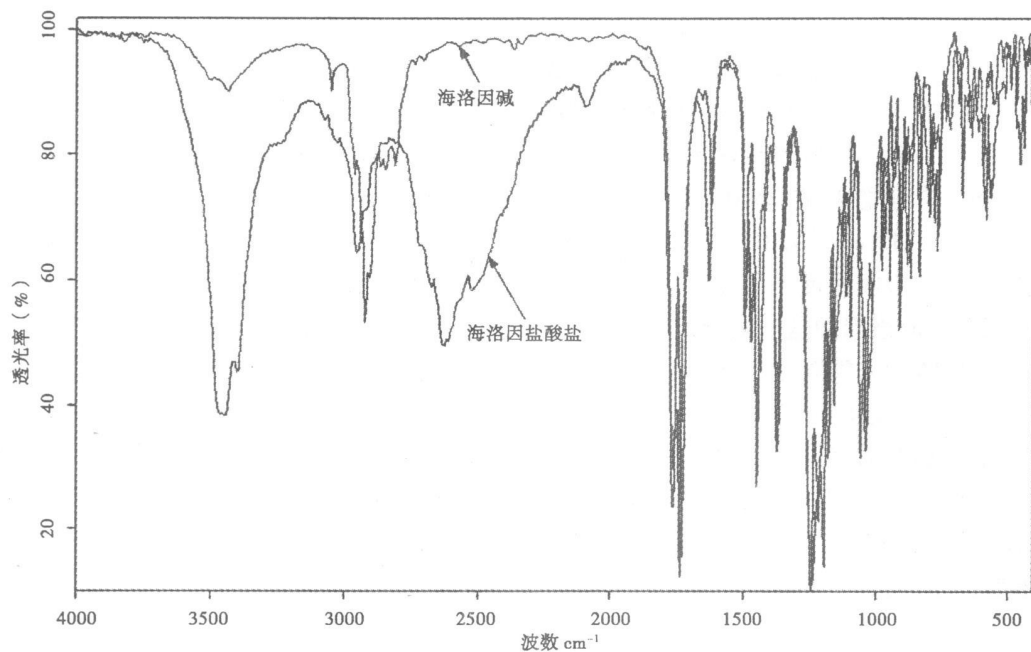


图 3 海洛因盐酸盐和海洛因碱的标准品红外光谱图

3 实际案例应用

3.1 仪器设备

TENSOR 37型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bmker公司)。

3.2 仪器参数

红外光谱仪参数: KB_r压片采样, 谱图的波数范围为 4000-400 cm^{-1} , 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数: 32次, 采用 OPUS 6.5 软件包采集和处理数据。

3.3 操作步骤

将实际案例中缴获的 3份海洛因样品研磨均匀, 与 KB_r按一定比例研磨混合均匀至粒径小于 2 μm , 取一定量放入模具, 压成直径 7 mm 的锭片。直接对样品锭片进行红外光谱的谱图采集, 得到的红外谱图与海洛因盐酸盐和海洛因碱的红外标准谱图进行比较, 得出海洛因盐型结果。

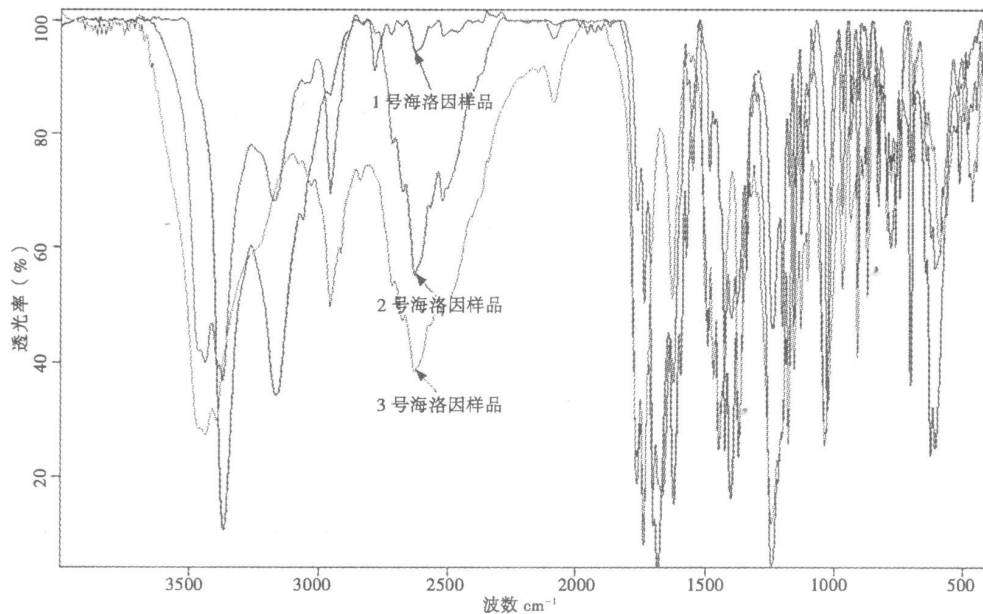


图 4 1-3号海洛因样品的红外光谱图

3.4 红外光谱测试结果

由图 4 可以看出, 这 3 份海洛因样品红外光谱图均有 1761 、 1737 cm^{-1} 的吸收; 在 $2200 - 2800\text{ cm}^{-1}$ 谱区范围可以很清楚地看出: 这 3 份海洛因在 $2740 - 2250\text{ cm}^{-1}$ 均有宽峰, 在 2520 cm^{-1} 有第二个宽峰出现, 而且在 1240 cm^{-1} 有 C-N 中强峰出现, 这些峰位置接近, 仅吸收强度不同而已。故这 3 份海洛因均可能含有海洛因的盐酸盐型成分, 且至少可以肯定 2、3 号样品主要毒品成分是海洛因盐酸盐。进一步分析, 从全谱比较可以判断, 1 号样品中加入了大量的烟酰胺, 而且是否全是盐酸盐型的海洛因尚需其他证据; 2 号样品中既含有烟酰胺成分, 又是盐酸盐型海洛因; 3 号样品中未见明显的烟酰胺的红外吸收, 主要呈现了盐酸海洛因的红外吸收特征。

对 1 号海洛因样品等复杂的组成情况, 我们仍然可以依据其红外光谱进行深入分析。限于篇幅, 将另行报告。

此外, 经气相色谱-质谱 (GC/MS) 分析, 这 3 份样品中均含有毒品海洛因成分; 经环境扫描电镜/能谱 (ESEM/EDX) 仪分析, 这 3 份样品中均含有 C1 元素, 均含有海洛因的盐酸盐型成分, 这些辅助仪器分析也进一步验证了红外光谱分析的准确性。

4 讨论

红外光谱法是国际上常用的一种毒品定性检

验方法。作为一种鉴别未知物的有力手段, 红外光谱分析毒品具有诸多优点: 如操作简便、快捷, 不破坏检材, 不污染环境等。但用红外光谱分析技术对海洛因进行盐型的区分尚不多见, 值得进一步研究。

尽管从我实验室最近 10 年分析的海洛因样品来看, 目前我国境内缴获的海洛因绝大多数都是从东南亚入侵, 样品以盐酸盐形式存在, 但随着西南亚毒品的入侵, 并不排除海洛因碱基形式样品的存在。红外光谱分析法为海洛因盐型与海洛因碱基型的区分提供了一种简单、快捷、可靠的方法, 对目前主要采用的 GC-MS 方法不能确定海洛因是否是盐型提供了解决办法, 为准确确定海洛因的含量提供了一定的理论与事实依据。

受制贩毒巨大利润的影响, 毒品中的掺假剂和稀释剂越来越多, 缴获海洛因的红外光谱分析也越来越复杂, 由于影响红外光谱吸收峰数目、频率、强度及形状的因素很多, 使红外光谱的解析带有经验性, 我们认为, 对红外光谱分析有关规律的研究应得到更多的重视与支持。在复杂海洛因样品盐型的检验中, 除了对样品进行红外光谱分析外, 如果能够结合缴获样品的理化性质, 进一步进行样品的适当前处理, 包括阴离子试验等, 并与质谱分析等结果一起加以综合考虑, 则得到的海洛因样品为盐型的结论将更加准确、更加可靠。

5 参考文献

- [1] 徐鹏. 海洛因定量问题的讨论 [J]. 刑事技术, 2008, 2: 40-42
- [2] United Nations International Drug Control Programme. Recommended methods for testing opium, morphine and heroin [M]. New York: United Nations, 1998: 9-11
- [3] 冯计民, 刘世海. 海洛因、咖啡因的 FTIR 检验及谱图解释 [J]. 刑事技术, 2005, 2: 23-25
- [4] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 93

收稿日期: 2010-05-10

修回日期: 2010-08-20