第 37 卷 第 5 期
2018 年 9 月

应用声学
Journal of Applied Acoustics

Vol. 37, No.5
September, 2018

纪念应崇福院士诞辰100周年

声表面波气相色谱仪在禁毒工作中的应用初探*

何世堂† 刘久玲 朱宏伟 孙 林 陆艳艳

(中国科学院声学研究所 北京 100190)

摘要 声表面波气相色谱仪具有灵敏度高、色谱柱升温速度快 (∼20 ℃/s)、体积小等特点，可实现痕量气体的广谱 (挥发和半挥发性有机物)、快速 (< 5 min)、高灵敏度 (ppb∼ppt 级) 现场分析，可应用于地下制毒工场/窝点探查、毒驾与吸毒人员筛查等方面。该文介绍了该课题组在甲基苯丙胺 (冰毒) 检测、羟亚胺制作窝点现场检测方面的研究进展。

关键词 声表面波，气相色谱，毒品检测，甲基苯丙胺，羟亚胺

中图法分类号: O429 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-310X(2018)05-0738-05

DOI: 10.11684/j.issn.1000-310X.2018.05.019

Preliminary study on the application of surface acoustic wave gas chromatograph in drug control

HE Shitang LIU Jiuling ZHU Hongwei SUN Lin LU Yanyan

(*Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

Abstract Surface acoustic wave gas chromatography (SAW GC) is a kind of portable gas analyzer. It has the characteristics of high sensitivity (ppb∼ppt level) and fast heating rate of chromatographic column (∼ 20 ℃/s). As a portable and fast gas analyzer, the SAW GC can achieve a broad-spectrum (Volatile and semi-volatile organic compounds), fast response (< 5 min), high sensitivity (ppb∼ppt level) for trace gases detection. It can be used in underground drug production site detection, drug driving and drug users screening and so on. This paper introduces the research progress in methamphetamine detection and field detection of hydroxylimine production site.

Key words Surface acoustic wave, Gas chromatography, Drug detection, Methamphetamine, Hydroxylimine

2018-07-16 收稿; 2018-08-22 定稿

*国家重点研发子课题项目 (2017YFC0803603-Z04)

作者简介: 何世堂 (1958-), 男, 湖南平江人, 研究员, 研究方向: 声表面波技术。

† 通讯作者 E-mail: heshitang@mail.ioa.ac.cn

1 引言

当今世界，全球化的毒品问题已对人类的生存和发展构成极大威胁，毒品与艾滋病、恐怖活动并称为人类社会的三大公害。吸毒人群遍及全球170多个国家和地区，每年毒品交易额占全球贸易总额的10%，这一数字高于石油和天然气工业的收入，与全球军火贸易额相差无几。2007年12月，最高人民法院、最高人民检察院、公安部联合下发的《办理毒品犯罪案件适用法律若干问题的意见》中指出，可能判处死刑的毒品犯罪案件，毒品鉴定结论中应有含量鉴定的结论。由此，毒品鉴定工作中，分析毒品的有效成分和含量，不仅可以用于推知毒品的来源和制造工艺，帮助缉毒部门查毒缉毒、侦破案件，更成为今后我国涉毒案件诉讼和定罪量刑的重要依据[1]。

目前发达国家和我国还都是在实验室分析和确认毒品，所用仪器均为气相色谱仪(Gas chromatography, GC)、气相色谱/质谱联用仪(Gas chromatography/Mass spectrometry, GC/MS)、液相色谱仪(Liquid chromatography, LC)、液相色谱/质谱联用仪(Liquid chromatography/Mass spectrometry, LC/MS)等[2−3]大型设备，且价格昂贵，使用不方便。因此，各国的落网之毒贩和缴获的毒品仅占毒贩和交易额的很少部分。当前最需要的缉毒武器就是既能在实验室分析和确认，又能现场快速确定可疑物是否为毒品以及毒品含量和种类的检测设备。目前国际市场上还没有相关的商品设备。

2 声表面波气相色谱仪介绍

声表面波气相色谱仪(Surface acoustic wave gas chromatography, SAW/GC)是基于声表面波传感器与气相色谱分离联用的有机气体分析仪，气相色谱将有机混合物分离成纯组分，由声表面波传感器进行定量检测，具有灵敏度高、色谱柱升温速度快(~20 ℃/s)、体积小等特点，可实现痕量气体的广谱(挥发和半挥发性有机物)、快速(<5 min)、高灵敏度(ppb~ppt级)现场分析[4−5]。声表面波气相色谱仪的具体检测过程如下(如图1所示，分两步完

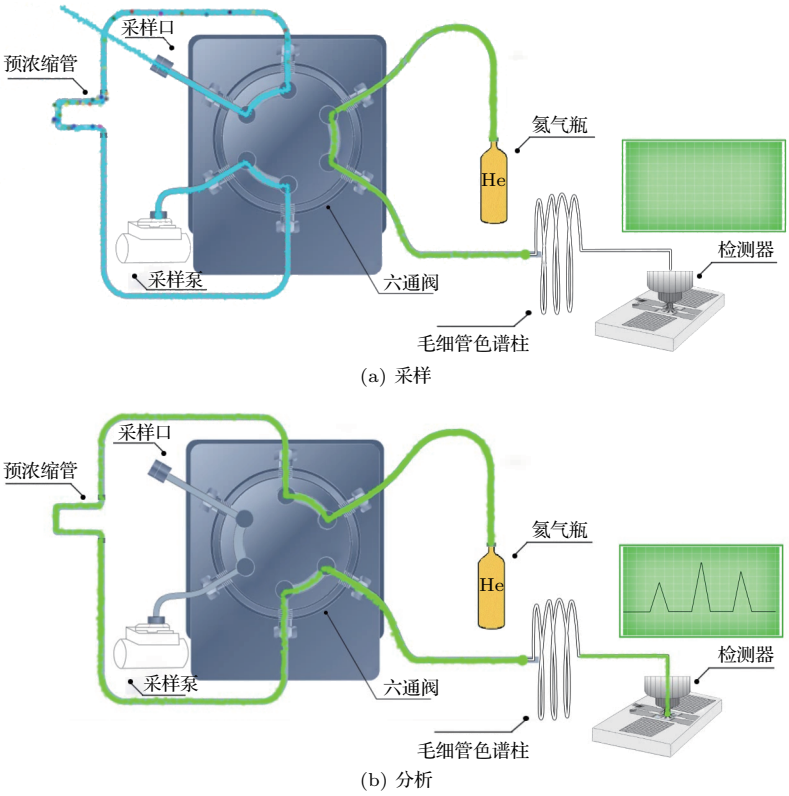


图1　声表面波气相色谱仪原理图

Fig. 1　Schematic of the SAW GC

成)：在采样阶段(图1(a))，被测气体被富集在样品预浓缩微捕集阱中；在分析阶段(图1(b))，被富集的样品由载气带入气相色谱柱中，经由色谱柱实现不同组分气体在时间上的分离，即不同组分气体将在不同的时间从色谱柱出口流出(定性)，然后通过控制色谱柱出口与SAW检测器表面的温度梯度，使分离出的不同组分气体依次冷凝在SAW检测器表面，SAW检测器利用器件表面对被测气体吸附而引起声表面波传播特性发生的改变，引起检测器系统的振荡频率发生变化，通过对频率变化量的检测完成对被测气体量的测量(定量)。仪器照片、正构烷烃(C6-C14)响应、进样20 pg正十七烷分析结果见图2～图4。

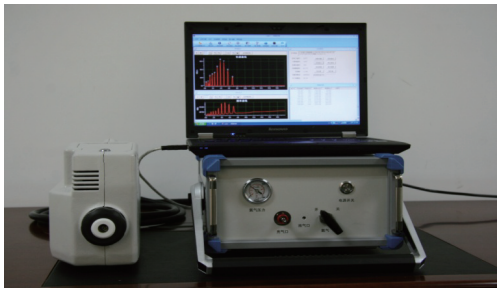


图2　仪器照片

Fig. 2　Photo of the instrument

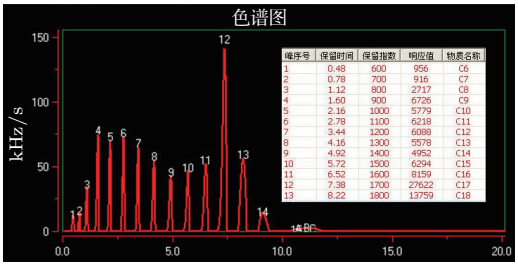


图3　正构烷烃(C6-C18)响应

Fig. 3　Response of normal alkanes (C6-C18)

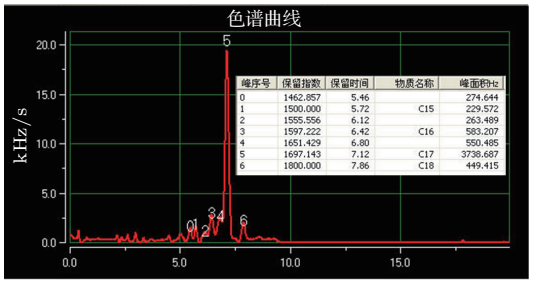


图4　进样20 pg正十七烷分析结果(峰5为正十七烷的响应)

Fig. 4　Analysis result of 20 pg n-heptadecane injection (Peak 5 is the response of n-heptadecane)

3　在禁毒工作中的应用

毒品定量分析以实验室设备为主，包括气相色谱仪、气相色谱/质谱联用仪、液相色谱仪；现场检测以试剂盒为主，检测限为50～300 ng/ml。用声表面波气相色谱仪可以用于以下现场检测：地下制毒工场/窝点探查、毒驾与吸毒人员筛查等。

3.1　地下制毒工场/窝点探查

地下制毒工场/窝点往往藏身在偏僻地区，如何在不惊动制毒者的情况下确认是否制毒，需要先进的技术手段。为此，国家重点研发计划项目中设立了“中远距离侦察制毒加工场的技术与装备研发”课题。

毒品、制毒原料及中间体都有挥发性，在加工过程中会有气体挥发到空气中，通过测量空气中是否含有毒品、制毒原料及中间体的成分即可确认是否制毒。另外，制毒过程会有废水排出，通过检测废水中是否含有上述成分同样可以确认是否制毒。

2017年1月16日，采用声表面波气相色谱仪对东北某制造制毒原料羟亚胺现场进行测试，结果见图5。响应比较大的8个主要色谱峰的保留指数(取整数)分别为642(峰1)、762(峰2)、894(峰3)、1169(峰4)、1203(峰5)、1596(峰6)、1625(峰7)和1792(峰8)。从现场带回的样品经质谱仪分析确认，保留指数为762、1169和1792的三个峰分别来自环戊酮、2-氯苯甲腈和羟亚胺。环戊酮、2-氯苯甲腈为制造羟亚胺的原料，空气中如果同时检测到上述三种气体成分即可判定为制造羟亚胺的现场。

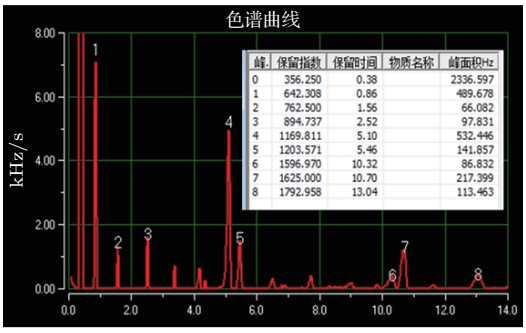


图5　羟亚胺制毒现场空气测试色谱图

Fig. 5　The chromatogram of the vapor at the hydroxylimine production site

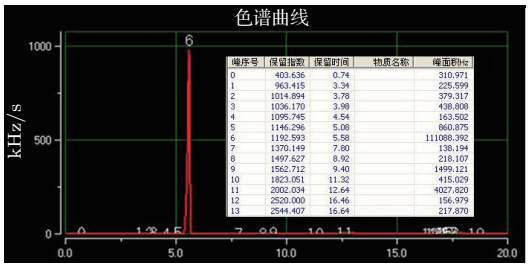
3.2　毒驾与吸毒人员筛查

不能路边检测，也是“毒驾”频发的原因之一。司机对着检测仪器吹口气，交警立即就能测出其每

百毫升血液中酒精的含量；而缉毒人员要想知道司机是否涉嫌“毒驾”，一般采取尿检、血检的方法，结果要等到数小时甚至24小时后才能得出。

按照2017年5月18日发布的“GA 1333-2017 车辆驾驶人员体内毒品含量阈值与检验”标准，车辆驾驶人员血液和唾液中苯丙胺和甲基苯丙胺(冰毒)含量阈值分别不能超过20 ng/ml和25 ng/ml。标准同时规定检测方法为初步检测和实验室检测。初步检测采用被检测人员的唾液和尿液样本进行，苯丙胺类的检出限分别为50 ng/ml和1000 ng/ml。显然初步检测不能满足车辆驾驶人员唾液中苯丙胺和甲基苯丙胺(冰毒)含量阈值不能超过25 ng/ml的限制要求。

能否像检测酒驾一样，让司机对着仪器吹口气，缉毒人员立即就能测出其血液或唾液中毒品的含量？声表面波气相色谱仪为路边检测苯丙胺和甲基苯丙胺(冰毒)毒驾提供一种可能。以甲基苯丙胺(冰毒)为例，先观察仪器的检出限。1 mg/ml 甲基苯丙胺(冰毒)液体进样0.02 μl (进样量20 ng)，检测结果如图6所示，保留指数1192，响应111088。仪器的基线噪声小于10，以10:1信噪比计，质量检测下限为18 pg。实际下限应该更低，该进样量已进入仪器的非线性区，进样0.1 μl的响应为219782，进样量增加5倍，响应只增加2倍。



峰序号	保留指数	保留时间	物质名称	峰面积Hz
0	403.636	0.74		310.971
1	963.415	3.34		225.599
2	1014.894	3.78		379.317
3	1036.170	3.98		438.808
4	1095.745	4.54		163.502
5	1146.296	5.08		860.875
6	1192.593	5.58		111088.392
7	1370.149	7.80		138.194
8	1497.627	8.92		218.107
9	1562.712	9.40		1499.121
10	1823.051	11.32		415.029
11	2002.034	12.64		4027.820
12	2520.000	16.46		156.979
13	2544.407	16.64		217.870

图6　进样20 ng甲基苯丙胺(冰毒)分析结果(峰6为甲基苯丙胺(冰毒)响应)

Fig. 6　Analysis result of 20 ng methamphetamine (Meth) injection (Peak 6 is the response of the Meth)

以甲基苯丙胺(冰毒)为例，唾液中的阈值为25 ng/ml，则摩尔分数浓度 x 为

$$x = \frac{25\ (\mathrm{ng/ml})}{149.2\ (\mathrm{g/mol})} = 1.6756 \times 10^{-4} (\mathrm{mol/m^3}).$$

已知甲基苯丙胺(冰毒)在25 ℃时的亨利系数为 $H = 2.37 \times 10^{-6}$ (atm·m^3/mol)，则甲基苯丙胺(冰毒)在空气中的分压为

$$\begin{aligned} P_g &= H \cdot x \\ &= 2.37 \times 10^{-6} (\mathrm{atm \cdot m^3/mol}) \\ &\quad \times 1.6756 \times 10^{-4}\ (\mathrm{mol/m^3}) \\ &= 3.97 \times 10^{-10}\ \mathrm{atm}, \end{aligned}$$

即甲基苯丙胺(冰毒)在空气中的体积浓度为 3.97×10^{-10} atm $= 3.97 \times 10^{-4}$ ppm，换算成质量体积浓度为2.33 μg/m^3。采样20 ml的含量为46.6 pg，是检出限18 pg的约2.5倍。而且上述估算是基于25 ℃时亨利系数的值，人体正常体温一般在37 ℃，所以甲基苯丙胺(冰毒)在空气中的浓度大于估算值。

我们采用400 ng/mL甲基苯丙胺(冰毒)水溶液(pH = 14)进行顶空测试，响应结果如图7所示。按此推算，检出限小于1 ng/mL。

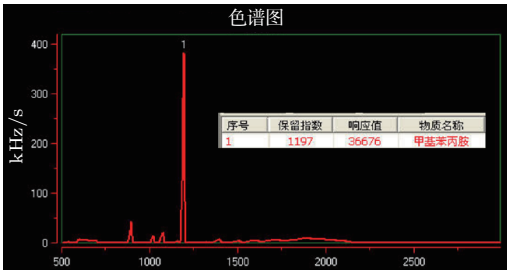


图7　400 ng/mL甲基苯丙胺(冰毒)水溶液(pH = 14)顶空测试色谱图(40 ℃, 40 s)

Fig. 7　Test result of 400 ng/mL of methamphetamine(Meth) aqueous solution (pH = 14) by headspace injection (40 ℃, 40 s)

4　结论和展望

本文探讨了声表面波气相色谱仪在地下制毒工场/窝点探查、毒驾与吸毒人员筛查等方面应用的可能性。但是，要实现上述目标，在分析方法研究方面最少还需要如下工作：第一，用标准样品配置合适浓度的溶液测量仪器的质量检测下限；第二，测量空气中最低检出浓度，在此基础上对可疑制毒场所进行采样分析；第三，进行pH值对毒品水溶液挥发性的影响研究，在此基础上测量水中毒品的最低检出浓度；第四，采集吸毒人员唾液样品，分析其毒品浓度，并与其他分析方法进行对比。

参 考 文 献

[1] 苏福海, 李红梅. 我国法庭科学领域标准物质及溯源体系亟待发展 [J]. 中国计量, 2010(6): 74–75.

[2] 王燕燕, 孟品佳. 超声液相萃取-GC/MS-SIM 法定量检测唾液中苯丙胺类毒品 [J]. 分析试验室, 2009, 28(3): 27–31.
Wang Yanyan, Meng Pinjia. Determination of amphetamines in saliva by gas chromatography/selected ion monitoring-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(3): 27–31.

[3] 王继芬, 孙洪峰, 叶能胜, 等. 微波萃取-气相色谱法测定尿液中的苯丙胺类毒品 [J]. 色谱, 2008, 26(2): 254–258.
Wang Jifen, Sun Hongfeng, Ye Nengsheng, et al. Determination of amphetamines in human urine using microwave extraction-gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2008, 26(2): 254–258.

[4] 何世堂, 刘久玲, 刘明华, 等. 声表面波气相色谱仪及其应用 [J]. 应用声学, 2018, 37(1): 1–7.
He Shitang, Liu Jiuling, Liu Minghua, et al. Surface acoustic wave gas chromatography and its application[J]. Journal of Applied Acoustics, 2018, 37(1): 1–7.

[5] 何世堂, 王文, 刘久玲, 等. 声表面波气体传感器研究进展 [J]. 应用声学, 2013, 32(4): 252–262.
He Shitang, Wang Wen, Liu Jiuling, et al. Research progress of surface acoustic wave based gas sensors[J]. Journal of Applied Acoustics, 2013, 32(4): 252–262.

◇ 声学新闻和动态 ◇

虎鲸听阈研究新发现

虎鲸 (Killer whale, Orcinus orca) 是公认的世界上分布最为广泛的水生哺乳动物之一。早期发表在 J. Acoust. Soc. Am. 上的论文对虎鲸的听觉进行了研究，研究对象是两只成年雌性虎鲸及一只接近成年的雄性虎鲸。测听结果表明，被试雄性虎鲸的听力有明显的高频缺失，且三只虎鲸听力最敏感的频段均位于 15∼20 kHz 之间。2014 年，Miller 等基于这一研究成果推断虎鲸的听力阈值下限低于其他鲸目动物，因此对人类活动产生的声学干扰更为敏感，也就是说虎鲸的活动受到人为噪声的影响更明显。

但是这一数据来源的被试数目较少且年龄段集中，测试结果的可靠性需要更为细致的研究来验证。近期，来自美国加州的研究者们采用两种不同的仪器，对八只年龄跨度从 12 岁至 52 岁的虎鲸进行了详细的听力测试，频率范围覆盖 100 Hz 至 160 kHz。测试结果表明，在本次实验的任何一只被试虎鲸身上都无法复现出早期研究结果所提出的低于 20 kHz 频点的敏感阈值下限。此外，与其他研究结果对比发现，虎鲸的听力与海豚并无明显差异，其听力最敏感的频段的最低阈值出现在大约 34 kHz(49 dB SPL)，下限为 20 dB 的听阈频带范围为 5.0 kHz 至 81 kHz，下限 100 dB 的听阈截止频率则为 0.6 kHz 和 114 kHz。

虎鲸是目前水生与陆生动物中进行过完整听力测试的体型最为庞大的动物，本次的实验结果颠覆了传统的认知，对后续鲸目动物的相关研究具有重要的指导意义。

(余紫莹 编译自: [1] Branstetter B K, St Leger J, Acton D, et al. Killer whale (Orcinus orca) behavioral audiograms[J]. J. Acoust. Soc. Am., 2017, 141(4): 2387–2398. [2] Szymanski M D, Bain D E, Kiehl K, et al. Killer whale (Orcinus orca) hearing: auditory brainstem response and behavioral audiograms[J]. J. Acoust. Soc. Am., 1999, 106(2): 1134–1141. [3] Hall J D, Johnson C S. Auditory thresholds of a Killer whale (Orcinus orca) Linnaeus[J]. J. Acoust. Soc. Am., 1972, 51(2): 515–517.)