

高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定毛发中的甲基苯丙胺含量

LCMSMS-118

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定毛发中的甲基苯丙胺含量的方法。样品制成碎屑后在浓盐酸中水解，乙酸乙酯萃取后，经过净化浓缩上机分析。实验结果表明：在 1.0 ng/mL~500.0 ng/mL 的线性范围内，校准曲线相关系数为 0.9999；低浓度下标样连续 6 次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别 0.186% 和 4.072%；标准样品的仪器检出限和定量限分别为 0.05 ng/mL 和 0.17 ng/mL。该方法简便快速，且易操作，可用于公安系统对吸毒人员头发中毒品的含量测定及痕量分析。

关键词：超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 毛发 甲基苯丙胺

甲基苯丙胺俗称冰毒，是苯丙胺类毒品中重要的一种。苯丙胺类毒品是一类具有强烈兴奋作用、食欲抑制作用以及温和致幻作用的物质，属于违禁毒品。近年来苯丙胺类物质的滥用成增长趋势，超过了传统的海洛因及可卡因等非法精神活性物质，且滥用苯丙胺类毒品易引发许多社会问题。检验一个人是否吸食苯丙胺类毒品，通常是通过毛发和体液。过去研究较多的是血、尿等生物检材，但是血和尿检材只能反映收集样品前的 1~3 天中的毒品服用情况，而毛发则具有易获取、稳定、易保存及不易作假等优点，而且它可提供吸毒者的毒品使用史及使用程度的信息，因此毛发检材的使用越来越受到法庭科学工作者的重视。

本文建立了一种使用岛津高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用快速测定毛发中甲基苯丙胺含量的方法，该方法前处理操作简单、灵敏度高，能够对低浓度的样品进行很好的定性确认，供相关行业人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为：LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack XR-ODS II (75 mm × 2.0 mm, 2.2 μm)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水溶液；B 相 - 乙腈
流速：0.4 mL/min

进样体积：5 μL

柱温：40℃

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.0	Pumps	B Conc	30
2.01	Pumps	B Conc	80
3.00	Pumps	B Conc	80
3.01	Pumps	B Conc	10
4.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-8040

离子源：ESI，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250℃

加热模块温度：450℃

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：30 ms

延迟时间：2 ms

MRM 参数：见表 2

表2 MRM参数

编号	中文名称	英文名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	甲基苯丙胺	Methylamphetamine	537-46-2	150.1	91.05*	-16	-18	-16
					119.20	-16	-14	-20

*表示定量离子

1.3 样品制备

样品前处理方法：参照公安部物证鉴定中心 IFSC 04-01-01-2011 文件，并进行改进。

取发根 2 cm 处毛发，剪成不长于 1 mm 碎屑。准确称量约 100 mg 毛发碎屑，加入浓度为 12 mol/L 盐酸 1 mL，100°C 水浴加热 1 小时以上进行水解。水解完全，待冷却后加入 NaHCO₃ 粉末调节溶液 pH 至 9.0。加入乙酸乙酯 1 mL 进行萃取，离心取上清液。常温 N₂ 吹干，以流动相 1 mL 溶解残渣。0.22 μm 微孔滤膜过滤后上样分析。

标准溶液配制：准确称量 1.0 mg 对照品粉末，加入 1.00 mL 甲醇，配制成 1.0 mg/mL 对照品溶液。以流动相作为稀释剂，配制成 0.1 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 及 500.0 ng/mL 系列浓度。

结果与讨论

2.1 标准样品和空白样品的 MRM 色谱图

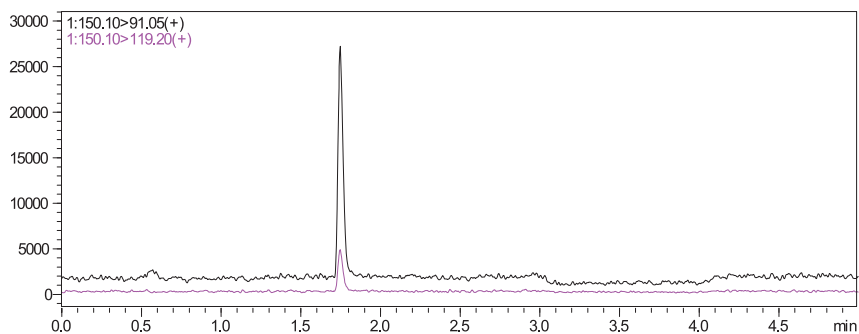


图1 1.0 ng/mL 甲基苯丙胺对照品 MRM 色谱图

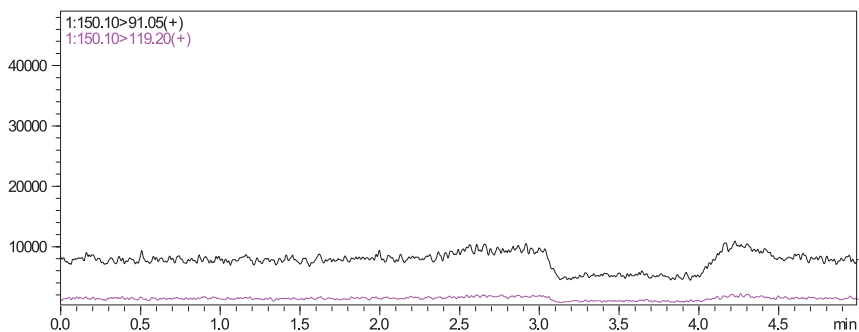


图2 基质空白 MRM 色谱图

2.2 线性关系

将配制的 0.1 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 及 500.0 ng/mL 系列浓度，按上述分析条件进样分析，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。具体见图 3 和表 3。

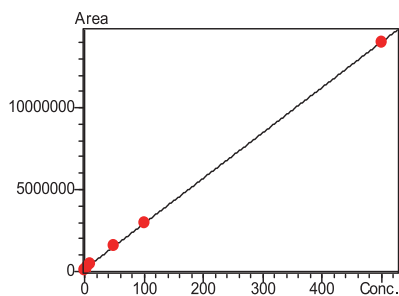


图3 标准工作曲线

表3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	相关系数 r
1	甲基苯丙胺	$Y = (27733.9)X + (152743)$	0.1~500	0.9999

2.3 精密度实验

对浓度 1 ng/mL 标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，结果如表 4 所示。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD (%)		检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
	保留时间	峰面积		
甲基苯丙胺	0.186	4.072	0.05	0.17

2.4 加标回收实验

对空白样品进行加标，加标浓度为 10 ng/mL，考察回收率，回收率为 53.7%。

2.5 实际样品分析

按上述前处理方法对两份吸毒人员毛发进行处理，并进行仪器分析，分析结果如下：

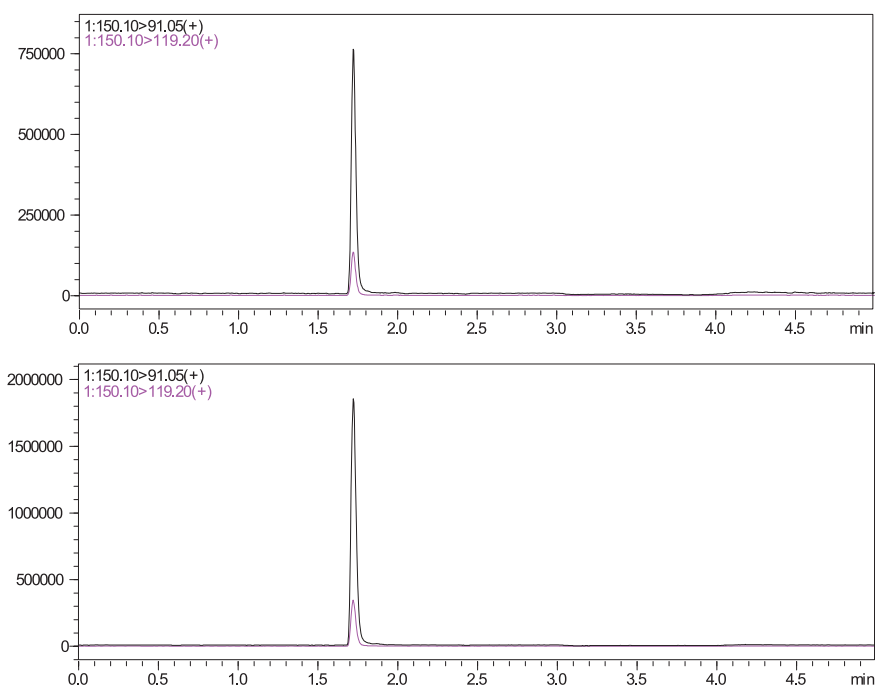


图2 两份吸毒人员毛发样品色谱图

注：实际样品中目标组分含量过大，将处理后的样品稀释 50 倍后上机得到以上色谱图

表5 分析结果

吸食人员	最后吸食日期	检测部位	含量 (ng/mg)
杨某(1)	2013年5月上旬	发根	5.17
李某(2)	2013年5月11日	发根	18.46

对吸毒人员毛发样品进行的MRM触发产物离子扫描，与对照品所得产物离子基本一致。排除假阳性可能。

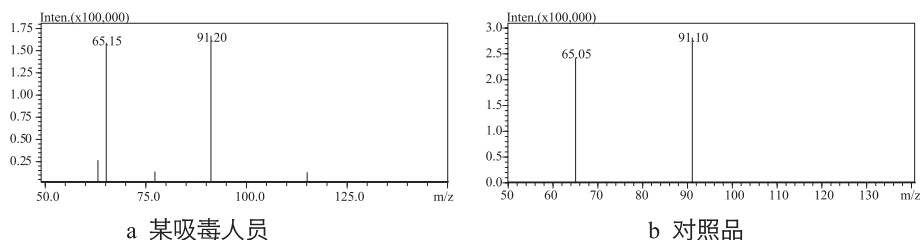


图3 产物离子对照图

结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用检测吸毒人员头发中甲基苯丙胺含量的方法。低浓度 1 ng/mL 下保留时间和峰面积的相对标准偏差分别 0.186% 和 4.072%，表明仪器精密度良好；在 1.0 ng/mL~500.0 ng/mL 线性范围内，校准曲线相关系数为 0.9999，仪器检出限和定量限分别为 0.05 ng/mL 和 0.17 ng/mL。此方法可用于公安系统对吸毒人员头发中毒品的含量测定及痕量分析，为定罪量刑提供科学依据。