

LCMS-8045 测定疑似毒品饮料中 γ - 羟基丁酸及其前体 γ - 丁内酯和 1,4- 丁二醇含量

LCMSMS-337

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-8045 联用测定疑似毒品饮料中 γ - 羟基丁酸及其前体 γ - 丁内酯和 1, 4- 丁二醇含量的方法。该方法在 2 min 内完成分析，线性良好，不同浓度标准样品平行测试 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.26~0.48% 和 0.70~2.31% 之间，仪器精密度良好。样品加标回收率在 92.6~104.3%。该方法具有分析速度快、结果准确的优势，可用于饮料中 γ - 羟基丁酸及其前体 γ - 丁内酯和 1, 4- 丁二醇含量的检测。

关键词： 三重四极杆质谱 饮料 γ - 羟基丁酸 γ - 丁内酯 1, 4- 丁二醇

近期，有媒体爆料，某些打着功能饮料的旗号，在 KTV 等娱乐场所销售的代酒精饮料中被检测出高浓度的 γ - 羟基丁酸和 γ - 丁内酯。其中， γ - 羟基丁酸 (gamma-hydroxybutyric acid, GHB) 在我国是被列为一类精神药物进行严格管控的，滥用会造成暂时性记忆丧失、恶心、呕吐、头痛、反射作用丧失，甚至很快失去意识、昏迷及死亡，与酒精并用更会加剧其危险性。而 γ - 丁内酯 (gammabutyrolactone, GBL) 和 1, 4- 丁二醇 (1, 4-butanediol, 1, 4-BD) 是 GHB 的前体物质，两者在人

体内均可很快的代谢为 GHB。

鉴于此，准确检测饮料中 γ - 羟基丁酸及其前体物质就显得非常必要。传统的检测方法多借助 GCMS 来完成，其需要将目标物衍生后再进样分析。而本文利用岛津 LCMS-8045，建立了快速准确检测饮料中 γ - 羟基丁酸及其前体物质含量的方法。该方法前处理简单，不需要经过衍生，样品稀释过滤后即可进样分析，且分析速度快，准确性好，适合饮料中此类物质的定量检测。

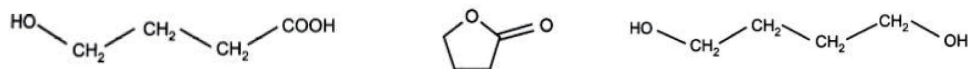


图1 目标物结构式(左: GHB, 中: GBL, 右: 1, 4-BD)

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-8045 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8045 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.89 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODSIII(150 mm. L \times
2.0 mm I.D., 2.2 μ m)

流动相: A 相 -0.1% 乙酸水溶液, B 相 - 乙腈

流速: 0.3 mL/min

柱温: 25 $^{\circ}$ C

进样量: 10 μ L

洗脱方式: 等度洗脱, B 相浓度为 5%

质谱条件

离子化模式: ESI, 正负离子同时扫描

加热气: 空气 10.0 L/min

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

碰撞气: 氩气

接口温度: 300°C

DL 温度: 200°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 50 ms

延迟时间: 3 ms

MRM 参数: 见表 1

表1 MRM优化参数

化合物	离子化模式	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
γ-羟基丁酸	ESI(-)	103.1	85.1*	10.0	15.0	11.0
			57.1	10.0	12.0	16.0
γ-丁内酯	ESI(+)	87.2	45.1*	-13.0	-25.0	-18.0
			43.1	-15.0	-25.0	-20.0
1,4-丁二醇	ESI(+)	91.2	55.1*	-15.0	-12.0	-22.0
			73.1	-15.0	-10.0	-13.0

注: *表示定量离子

1.3 标准品溶液的配制

标准工作溶液配制: 将标准品用甲醇或者超纯水溶解至 1000.0 μg/mL, 使用超纯水逐级稀释得到 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/mL 的工作溶液备用。

1.4 样品前处理方法

取饮料样品 1 mL, 超纯水稀释后, 以 0.22 μm 滤膜过滤, 待用。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品 MRM 色谱图

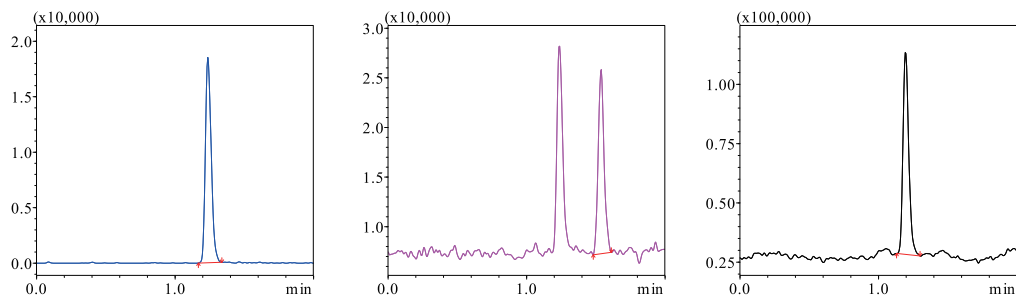


图2 20 ng/mL标准样品色谱图(左: GHB, 中: GBL, 右: 1, 4-BD)

2.2 线性范围

配制浓度分别为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 ng/mL 的系列标准溶液，按 1.2 分析条件进样检测，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 3 所示，线性方程、线性范围和相关系数结果见表 2。

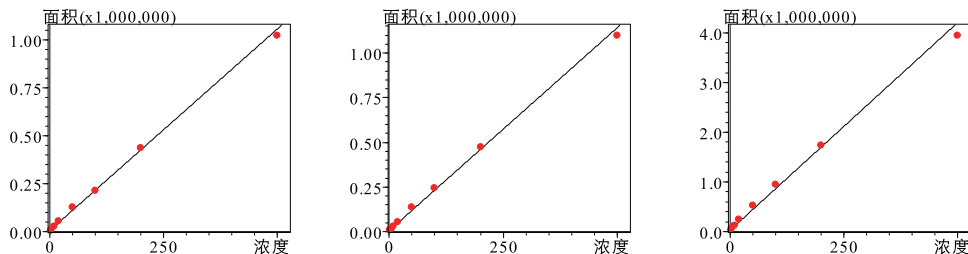


图3 校准曲线(左: GHB, 中: GBL, 右: 1, 4-BD)

表2 校准曲线参数

名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	相关系数 R	准确度 (%)
GHB	$Y = (2413.4)X + (945.6)$	1-500	0.9979	85.4 ~ 111.1
GBL	$Y = (2379.9)X + (3704.9)$	2-500	0.9982	88.3 ~ 114.6
1,4-BD	$Y = (10000.5)X + (9547.5)$	2-500	0.9986	86.7 ~ 113.6

2.3 精密度实验

对浓度分别为 10.0 和 200 ng/mL 的标准样品连续 6 次进样，考察仪器的重复性，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。仪器重复性良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

名称	RSD%(10 ng/mL)		RSD%(200 ng/mL)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
GHB	0.47	2.31	0.41	0.81
GBL	0.30	2.08	0.26	0.70
1,4-BD	0.44	1.87	0.48	0.97

2.4 实际样品测试和加标回收实验

样品按照 1.4 中方法处理后，进样分析，检测结果如表 5 所示。在样品中加标 0.5 mg/mL，计算加标回收率。

表5 样品检测和加标回收实验

名称	检测浓度 (μg/mL)	稀释倍数	样品浓度 (mg/mL)	加标浓度 (mg/mL)	加标样品检测浓度(mg/mL)	回收率 (%)
GHB	0.11		0.44	0.50	0.91	93.1
GBL	0.18	4000	0.70	0.50	1.23	104.3
1,4-BD	N.D.		N.D.	0.50	0.46	92.6

注：样品由武汉市公安局禁毒支队实验室提供，N.D表示未检出

■ 结论

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-8045 联用测定疑似毒品饮料中 γ -羟基丁酸及其前体 γ -丁内酯和 1, 4-丁二醇含量的方法。该方法在 2 min 内完成分析, 线性良好, 不同浓度标准样品平行测试 6 次, 保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.26~0.48% 和 0.70~2.31% 之间, 仪器精密度良好。样品加标回收率在 92.6~104.3%。该方法具有分析速度快、结果准确的优势, 可用于饮料中 γ -羟基丁酸及其前体 γ -丁内酯和 1, 4-丁二醇含量的检测。