

# LC-MS/MS 测定毛发中 15 种毒品含量

## LCMSMS-406

**摘要：** 本文参照《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》，开发了使用 LC-MS/MS 定性检测毛发中 15 种毒品的的方法。与标准相比，该方法优化了梯度洗脱时间程序，使得单次分析的时间由 14 min 减小到了 5 min，可有效提高工作效率。对阳性样品进行了测试，通过保留时间和离子丰度比进行定性确认的结果满足标准要求。

**关键词：** LC-MS/MS 毛发 毒品 SF/Z JD0107025-2018

同其他生物检材相比，由于毒品原体及其代谢产物会被毛发中的角质蛋白固定，因此可以在毛发中长期存在，通过检测毛发可以判断涉毒人员数月乃至数年内是否吸毒。另外毛发样品（包括头发、腋毛、阴毛等）还具有易采集、易保存、可重复取样等优点。

鉴于此，2017 年 4 月 1 日起，公安部实施的新的《吸毒成瘾认定办法》中，首次规定了人体毛发样品检测出毒品成分，可作为认定吸毒成瘾的标准，即毛发毒物分析可作为证据运用到实践中。2019 年 1 月

1 日执行的《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》，明确规定了 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱 (LC-MS/MS) 检验方法。

本文参照《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》，开发了使用 LC-MS/MS 定性检测毛发中吗啡、甲基苯丙胺、氯胺酮、四氢大麻酚等 15 种毒品的的方法，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱仪 LC-30A、三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A<sub>5R</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.91 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱：Restek Allure PFP Propyl 色谱柱 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 5 μm)

流动相：A 相 - (20 mM 乙酸铵 + 0.1% 甲酸) 水溶液；B 相 - 甲醇 / 乙腈 = 1/1(v/v)

流速：0.50 mL/min，B 相初始比例为 80%，梯度时间程序见表 1

表 1 梯度时间程序

| Time(min) | Module     | Command      | Value |
|-----------|------------|--------------|-------|
| 1.00      | Pumps      | Pump B Conc. | 80    |
| 3.00      | Pumps      | Pump B Conc. | 95    |
| 3.50      | Pumps      | Pump B Conc. | 95    |
| 3.60      | Pumps      | Pump B Conc. | 80    |
| 5.00      | Controller | Stop         |       |

质谱条件

离子化模式: ESI(+)

接口电压: -4 kV

接口温度: 300°C

加热块温度: 400°C

MRM 参数: 见表 2

雾化气流量: 2.0 L/min

加热气流量: 10.0 L/min

DL 温度: 250°C

干燥气流量: 10.0 L/min

表 2 MRM 参数

| ID | 化合物名称     | 定性离子对         | Q1 pre (V) | CE    | Q3 Pre (V) |
|----|-----------|---------------|------------|-------|------------|
| 1  | O6- 单乙酰吗啡 | 328.00>165.05 | -24.0      | -37.0 | -17.0      |
|    |           | 328.00>211.05 | -12.0      | -26.0 | -23.0      |
| 2  | 吗啡        | 286.00>165.05 | -11.0      | -39.0 | -17.0      |
|    |           | 286.00>201.05 | -11.0      | -26.0 | -14.0      |
| 3  | 可待因       | 300.10>165.05 | -11.0      | -41.0 | -17.0      |
|    |           | 300.10>199.10 | -11.0      | -29.0 | -21.0      |
| 4  | 甲基苯丙胺     | 150.00>91.05  | -20.0      | -20.0 | -20.0      |
|    |           | 150.00>119.10 | -11.0      | -14.0 | -12.0      |
| 5  | 苯丙胺       | 136.00>91.10  | -10.0      | -21.0 | -17.0      |
|    |           | 136.00>119.05 | -10.0      | -13.0 | -12.0      |
| 6  | MDMA      | 193.90>163.10 | -14.0      | -13.0 | -20.0      |
|    |           | 193.90>105.10 | -14.0      | -23.0 | -21.0      |
| 7  | MDA       | 180.00>163.05 | -13.0      | -11.0 | -17.0      |
|    |           | 180.00>135.05 | -13.0      | -19.0 | -14.0      |
| 8  | MDEA      | 207.90>163.05 | -15.0      | -13.0 | -20.0      |
|    |           | 207.90>35.00  | -15.0      | -20.0 | -14.0      |
| 9  | 氯胺酮       | 237.90>125.00 | -17.0      | -27.0 | -23.0      |
|    |           | 237.90>179.10 | -17.0      | -17.0 | -19.0      |
| 10 | 去甲氯胺酮     | 224.10>125.00 | -17.0      | -25.0 | -23.0      |
|    |           | 224.10>207.05 | -16.0      | -12.0 | -10.0      |
| 11 | 可卡因       | 303.90>182.05 | -23.0      | -20.0 | -20.0      |
|    |           | 303.90>150.10 | -22.0      | -24.0 | -15.0      |
| 12 | 苯甲酰爱康宁    | 290.00>168.10 | -13.0      | -19.0 | -17.0      |
|    |           | 290.00>105.05 | -11.0      | -29.0 | 11.0       |
| 13 | Δ9- 四氢大麻酚 | 315.00>193.05 | -23.0      | -23.0 | -21.0      |
|    |           | 315.00>259.15 | -12.0      | -19.0 | -18.0      |
| 14 | 大麻二酚      | 315.00>193.05 | -23.0      | -23.0 | -21.0      |
|    |           | 315.00>259.15 | -12.0      | -19.0 | -18.0      |

|    |           |               |       |       |       |
|----|-----------|---------------|-------|-------|-------|
| 15 | 大麻酚       | 311.00>223.05 | -12.0 | -22.0 | -24.0 |
|    |           | 311.00>293.00 | -12.0 | -17.0 | -11.0 |
| 16 | 甲氧那明 (内标) | 180.20>148.80 | -20.0 | -14.0 | -14.0 |
|    |           | 180.20>120.80 | -13.0 | -19.0 | -11.0 |

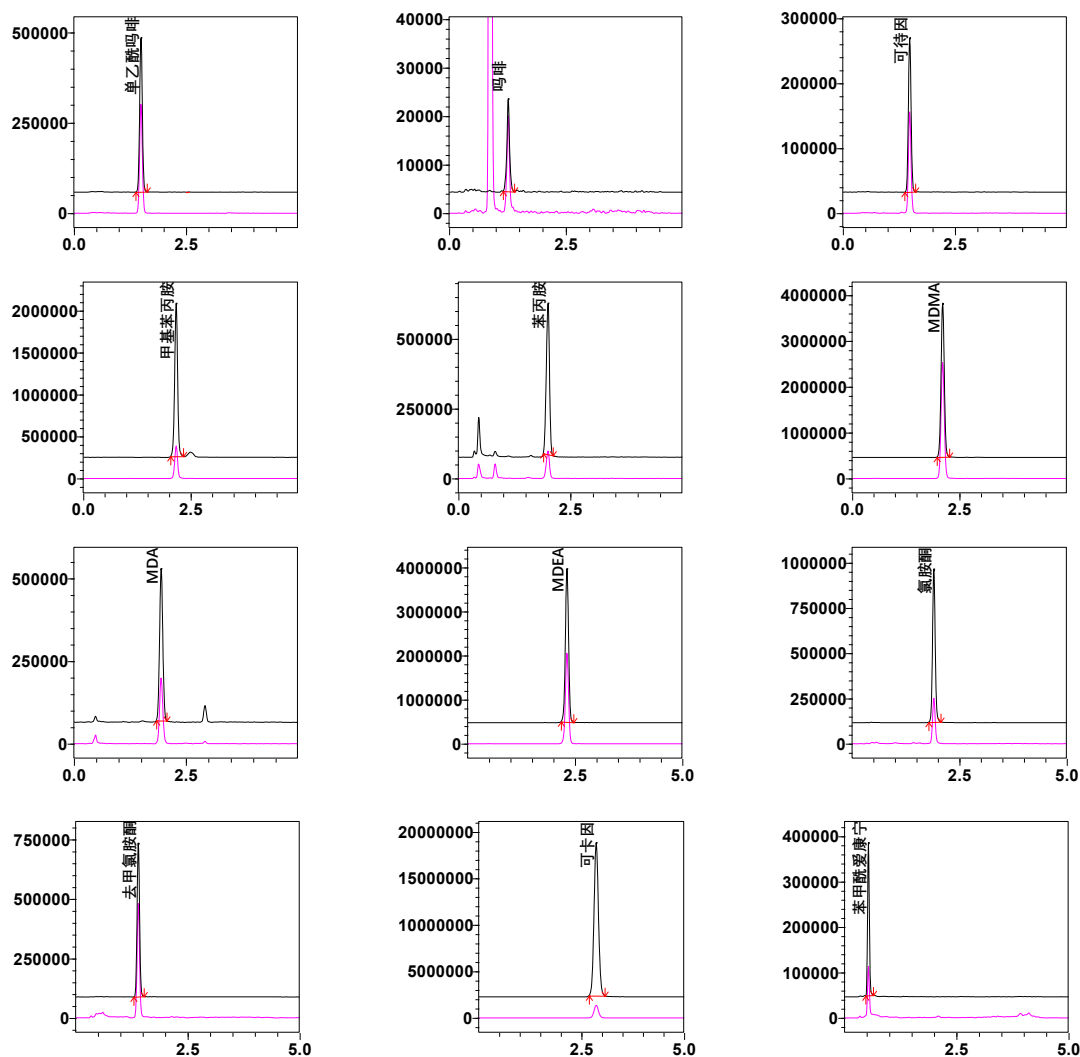
### 1.3 样品前处理

参照《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》中“6.1 样品前处理”部分处理样品。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 空白毛发加标样品色谱图

空白毛发加标样品色谱图如图 1 所示。



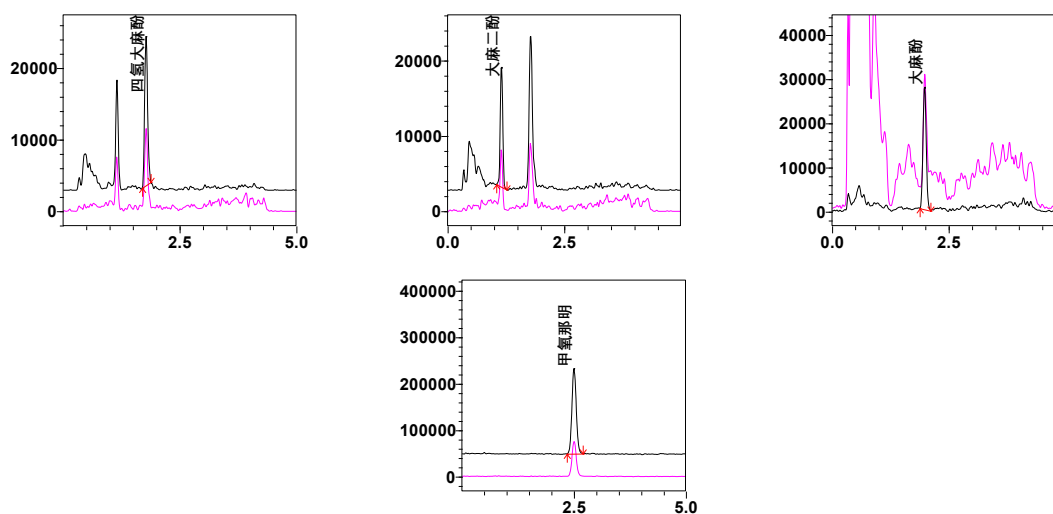


图 1 空白毛发加标样品色谱图（加标浓度 2 倍于方法 SF/Z JD0107025-2018 规定的检出限）

## 2.2 定性判断

《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》中“6.2.4 定性判断依据”规定：以保留时间、特征碎片离子及不同离子相对丰度比作为定性判断的依据，其中保留时间相对标准偏差不得超过 2.5%，离子相对丰度比允许误差范围如表 3 所示。

表 3 离子相对丰度比允许误差范围

| 离子相对丰度 (%)  | >50 | >20~50 | >10~20 | ≤ 10 |
|-------------|-----|--------|--------|------|
| 允许的相对误差 (%) | ±20 | ±25    | ±30    | ±50  |

以空白加标样品中 15 种毒品保留时间及允许偏差范围、特征碎片离子相对丰度比及允许误差范围计算得到实际样品定性判断时的保留时间及离子对丰度比识别范围，结果如表 4 所示。

表 4 定性判断时的保留时间及离子对丰度比识别范围

| ID | 化合物名称     | 定性离子对            | 保留时间 (min) | 保留时间识别范围 (min) | 丰度比 (%) | 丰度比识别范围 (%)  |
|----|-----------|------------------|------------|----------------|---------|--------------|
| 1  | O6- 单乙酰吗啡 | I 328.00>165.05  | 1.50       | 1.46~1.54      | 73.45   | 58.76~88.14  |
|    |           | II 328.00>211.05 |            |                |         |              |
| 2  | 吗啡        | I 286.00>165.05  | 1.27       | 1.24~1.30      | 97.98   | 78.39~117.58 |
|    |           | II 286.00>201.05 |            |                |         |              |
| 3  | 可待因       | I 300.10>165.05  | 1.49       | 1.45~1.53      | 65.89   | 52.72~79.07  |
|    |           | II 300.10>199.10 |            |                |         |              |
| 4  | 甲基苯丙胺     | I 150.00>91.05   | 2.18       | 2.13~2.23      | 21.52   | 16.14~266.91 |
|    |           | II 150.00>119.10 |            |                |         |              |
| 5  | 苯丙胺       | I 136.00>91.10   | 1.99       | 1.94~2.04      | 17.86   | 12.50~23.21  |
|    |           | II 136.00>119.05 |            |                |         |              |

|    |          |                  |      |           |       |             |
|----|----------|------------------|------|-----------|-------|-------------|
| 6  | MDMA     | I 193.90>163.10  | 2.11 | 2.06~2.16 | 75.69 | 60.55~90.83 |
|    |          | II 193.90>105.10 |      |           |       |             |
| 7  | MDA      | I 180.00>163.05  | 1.95 | 1.90~2.00 | 44.33 | 33.25~55.42 |
|    |          | II 180.00>135.05 |      |           |       |             |
| 8  | MDEA     | I 207.90>163.05  | 2.32 | 2.26~2.38 | 59.23 | 47.38~71.08 |
|    |          | II 207.90>35.00  |      |           |       |             |
| 9  | 氯胺酮      | I 237.90>125.00  | 1.91 | 1.87~1.95 | 29.22 | 21.92~36.52 |
|    |          | II 237.90>179.10 |      |           |       |             |
| 10 | 去甲氯胺酮    | I 224.10>125.00  | 1.40 | 1.36~1.44 | 70.33 | 56.26~84.39 |
|    |          | II 224.10>207.05 |      |           |       |             |
| 11 | 可卡因      | I 303.90>182.05  | 2.87 | 2.80~2.94 | 8.45  | 4.22~12.67  |
|    |          | II 303.90>150.10 |      |           |       |             |
| 12 | 苯甲酰爱康宁   | I 290.00>168.10  | 0.54 | 0.53~0.55 | 29.06 | 21.79~36.32 |
|    |          | II 290.00>105.05 |      |           |       |             |
| 13 | Δ9-四氢大麻酚 | I 315.00>193.05  | 1.78 | 1.74~1.82 | 47.13 | 35.35~58.91 |
|    |          | II 315.00>259.15 |      |           |       |             |
| 14 | 大麻二酚     | I 315.00>193.05  | 1.15 | 1.12~1.18 | 45.44 | 34.08~56.80 |
|    |          | II 315.00>259.15 |      |           |       |             |
| 15 | 大麻酚      | I 311.00>223.05  | 1.98 | 1.93~2.03 | 81.10 | 64.88~97.32 |
|    |          | II 311.00>293.00 |      |           |       |             |
| 16 | 甲氧那明(内标) | I 180.20>148.80  | 2.50 | 2.44~2.56 | 41.41 | 31.06~51.77 |
|    |          | II 180.20>120.80 |      |           |       |             |

注：离子丰度比 = (定性离子对 II 强度) / (定量离子对 I 强度)

### 2.3 阳性样品检测结果

对某阳性样品进行了测试，通过保留时间和离子丰度比进行定性确认的结果满足标准要求，结果如图 2 所示。

| #                                     | Flags | Flag ID | Name | Found RT | RT    | m/z          | Ref 1 m/z     | Ref 1 Range   | Conc.  | Unit  |
|---------------------------------------|-------|---------|------|----------|-------|--------------|---------------|---------------|--------|-------|
| <input checked="" type="checkbox"/>   | ▼     | ▼       | ▼    | ▼        | ▼     | ▼            | ▼             | ▼             | ▼      | ▼     |
| <input checked="" type="checkbox"/> 5 | ▼     | >L      | 苯丙胺  | 1.999    | 1.999 | 136.00>91.10 | 136.00>119.05 | 12.50 - 23.22 | 1.9555 | ng/mg |

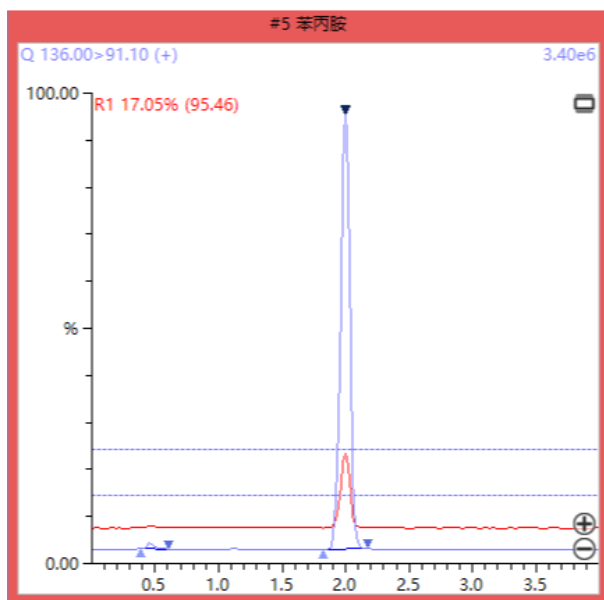


图 2 阳性样品测试结果

## ■ 结论

本文参照《SF/Z JD0107025-2018 毛发中 15 种毒品及代谢物的液相色谱 - 串联质谱检验方法》，开发了使用 LC-MS/MS 定性检测毛发中 15 种毒品的方法。与标准相比，该方法优化了梯度洗脱时间程序，使得单次分析的时间由 14 min 减小到了 5 min，可有效提高工作效率。对阳性样品进行了测试，通过保留时间和离子丰度比进行定性确认的结果满足标准要求。