

# AOE 系统与 LCMS-8060NX 联用分析污水中 7 种芬太尼类物质

## LCMSMS-576

**摘要：** 本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX，建立了污水中 7 种芬太尼类物质的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 22 min 内完样品的上样、富集、分离和测定。该方法采用内标法定量，在 0.05-10ng/L 的范围内，芬太尼类物质线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好；高中低标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02~0.04% 和 1.00~5.10% 之间，重复性良好；高中低三个浓度的加标回收率在 63.0 ~89.3% 之间，平行 3 份加标样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 0.55~10.60% 之间，方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

**关键词：** AOE 系统 -LCMS-8060NX 联用 污水 芬太尼类物质

芬太尼类物质是最近几年才出现，并且在美国、加拿大等国迅速发展蔓延的新型合成毒品。以芬太尼类物质为代表的新型毒品来势凶猛，已在一些国家大规模流行滥用，造成大量人员死亡，引发严重社会问题。由于该类物质毒性强、品种多、变异快、查缉难，已成为当前国际禁毒领域面临的一大难题。

在我国，芬太尼类物质一直是严格管控的强效麻醉性镇痛药，在 2018 年底举行的中美元首会晤上，两国领导人就“对芬太尼类物质进行管控”达成了共识。

去年 4 月 1 日，公安部、国家卫生健康委员会、国家药品监督管理局联合发布《关于将芬太尼类物质列入〈非药用类麻醉药品和精神药品管制品种增补目录〉的公告》，芬太尼类物质被整类列管。

本文利用岛津 AOE 系统 (全自动固相萃取分析系统) 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度污水中芬太尼类物质的检测方法。供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

脱气机：DGU-20A<sub>5R</sub> × 2

输液泵：LC-30AD × 2

自动进样器：SIL-30AC

柱温箱：CTO-20AC (内置 FCV-12AH 十通阀)

SPE 输液泵：LC-20ADXR 输液泵 (内置 LPGE 单元)

AOE 进样器：SIL-16P 自动进样器

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99 SP2

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

固相萃取柱：Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L. × 2.1 mm I.D., 20 μm)

SPE 输液泵：A- 水，B-50% 甲醇水含 0.1% 甲酸，C- 甲醇：乙腈：异丙醇 (1:1:1, v/v/v)

SPE 流速：3 mL/min

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ HP (100 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm, P/N:227-30765-03, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水 B 相 - 乙腈

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

进样量：1000 μL

洗脱方式：梯度洗脱

LCMS-8060NX 质谱条件:

离子源: ESI(+)

雾化气流速: 3 L/min

加热气流速: 15.0 L/min

接口温度: 350°C

DL 温度: 200°C

接口电压: 0.5 kV

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

干燥气流速: 5.0 L/min

MRM 参数: 见表 1

表 1 MRM 优化参数

序号	化合物	内标 分组	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	4- 氟丁酰芬太尼	1	244195-31-1	369.30	188.15*	22.0	-11.0	-24.0
					105.10	22.0	-26.0	-39.0
2	奥芬太尼	2	101343-69-5	371.25	188.15*	22.0	-11.0	-24.0
					105.10	22.0	-24.0	-37.0
3	丙烯酰芬太尼	2	82003-75-6	335.25	188.15*	22.0	-10.0	-24.0
					105.20	22.0	-24.0	-34.0
4	呋喃芬太尼	2	101345-66-8	375.25	188.15*	22.0	-11.0	-23.0
					105.20	22.0	-25.0	-38.0
5	戊酰芬太尼	1	122882-90-0	365.25	188.25*	22.0	-11.0	-25.0
					105.20	22.0	-25.0	-40.0
6	异丁酰芬太尼	1	119618-70-1	351.10	188.25*	22.0	-10.0	-24.0
					105.10	22.0	-25.0	-37.0
7	乙酰芬太尼	1	3258-84-2	323.25	188.25*	22.0	-12.0	-23.0
					105.10	22.0	-23.0	-36.0
8	氯胺酮-D4 (内标)	1		242.10	129.05	13.0	-28.0	-20.0
9	美沙酮-D3 (内标)	2		313.15	268.25	22.0	-15.0	-10.0

注: \* 表示定量离子

### 1.3 标准溶液的配置

分别取芬太尼类物质标准溶液, 用乙腈稀释, 配制混合工作液, 放置于 -20°C 冰箱中保存。分别取内标溶液, 用乙腈稀释, 配制内标工作液, 浓度为 5 µg/L, 放置于 -20°C 冰箱中保存。取混合工作液用乙腈以逐级稀释方法配制校准曲线工作液, 浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 µg/L。在超纯水中按照 1:1000 的比例加入内标工作液, 用该内标溶液将校准曲线工作液按照 1:1000 比例稀释, 并按照 1:100 的比例加入 30% 的乙酸铵溶液, 摇匀装入样品瓶中待测。

### 1.4 样品前处理方法

取 10 mL 污水样品离心, 过 0.22 µm 滤膜, 然后按照 1:1000 的比例加入内标工作液和 1:100 加入 30% 的乙酸铵溶液, 装入样品瓶中待测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液的 MRM 色谱图

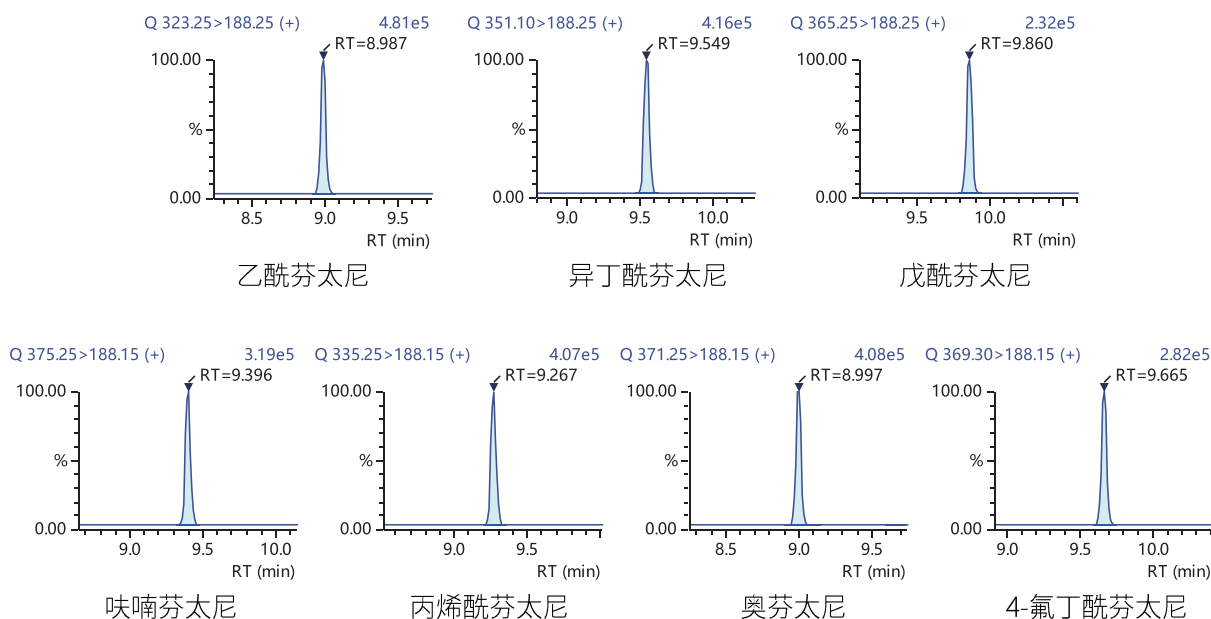


图 1 芬太尼类物质 MRM 色谱图 (1 ng/L)

### 2.2 线性范围

按照 1.3 配制各浓度混合标准溶液, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物峰面积与内标峰面积为纵坐标, 以内标法绘制标准曲线, 所得校准曲线线性关系良好, 线性相关系数均达到或大于 0.999, 线性方程及相关系数见表 2。

表 2 校准曲线参数

序号	化合物	线性范围 (ng/L)	线性方程 (1/C)	相关系数 R <sup>2</sup>	精确度 %	定量限 (ng/L)
1	乙酰芬太尼	0.05-10	Y = (0.560768)X + (0.00868995)	0.9999	98.1-103.3	0.02
2	异丁酰芬太尼	0.05-10	Y = (0.455737)X + (0.00426698)	0.9998	93.9-111.1	0.01
3	戊酰芬太尼	0.05-10	Y = (0.256408)X + (0.00307897)	0.9996	89.4-114.0	0.01
4	呋喃芬太尼	0.05-10	Y = (0.344665)X + (0.00153668)	0.9998	96.2-104.3	0.01
5	丙烯酰芬太尼	0.05-10	Y = (0.483625)X + (0.00718216)	0.9997	94.9-107.7	0.01
6	奥芬太尼	0.05-10	Y = (0.459414)X + (0.00396403)	0.9996	94.0-108.6	0.01
7	4-氟丁酰芬太尼	0.05-10	Y = (0.330630)X + (0.00655271)	0.9999	91.0-103.8	0.01

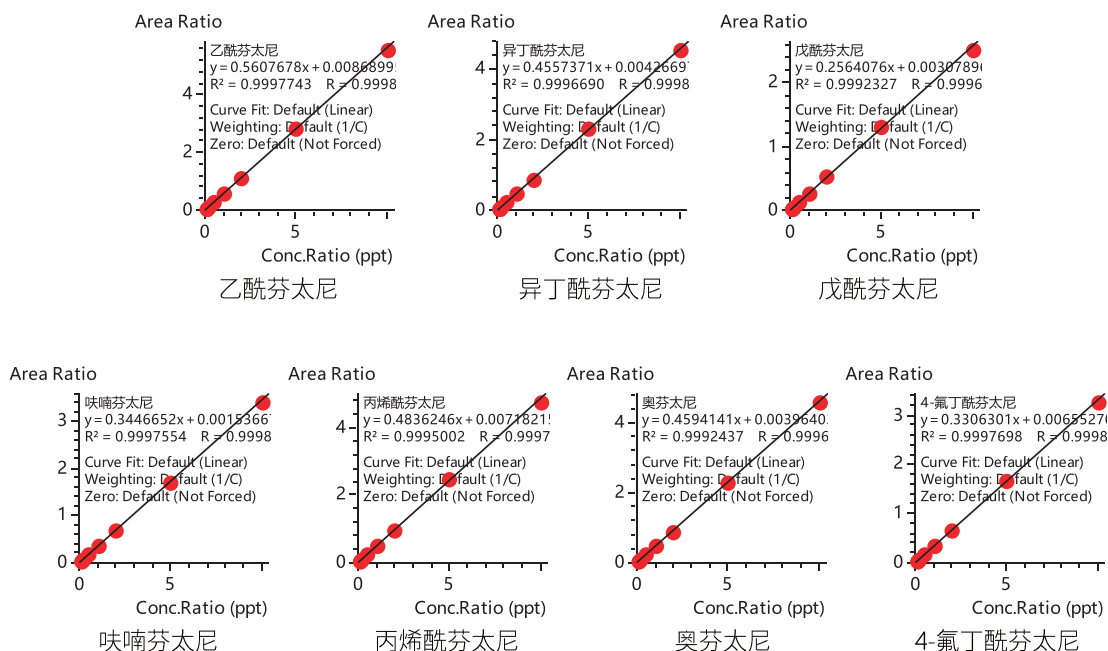


图 2 芬太尼类物质校准曲线

### 2.3 重复性

按照 1.3 步骤配制低、中、高浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。芬太尼类物质的保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.02~0.04% 和 1.00~5.10% 之间，数据表明方法重复性良好。

表 3 重复性测试 (n=6)

序号	样品名称	RSD% (0.2 ng/L)		RSD% (1 ng/L)		RSD% (5 ng/L)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	乙酰芬太尼	0.03	3.19	0.02	2.67	0.04	2.33
2	异丁酰芬太尼	0.03	5.10	0.02	3.72	0.04	2.28
3	戊酰芬太尼	0.03	3.38	0.02	2.51	0.03	3.36
4	咪喃芬太尼	0.03	3.27	0.02	2.05	0.04	4.69
5	丙烯酰芬太尼	0.03	4.40	0.02	1.00	0.04	3.25
6	奥芬太尼	0.03	2.59	0.02	3.58	0.04	2.36
7	4-氟丁酰芬太尼	0.03	3.91	0.02	2.26	0.03	4.02

### 2.4 加标回收实验

取污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 4 所示，各样品平行测定 3 次。测试结果显示：芬太尼类物质的加标回收率在 63.0 ~89.3% 之间，相对标准偏差在 0.55~ 10.60% 之间，说明本方法准确性良好。

表 4 基质加标实验结果 (n=3)

序号	名称	样品浓度 (ng/L)	加标 (0.2 ng/L)		加标 (1 ng/L)		加标 (5 ng/L)	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	乙酰芬太尼	N.D.	87.0	10.20	87.0	2.10	89.3	0.55
2	异丁酰芬太尼	N.D.	63.0	5.15	69.4	1.25	67.2	1.23
3	戊酰芬太尼	N.D.	82.0	1.09	83.6	0.95	84.1	2.72
4	咪喃芬太尼	N.D.	68.0	4.84	74.1	4.10	67.1	1.21
5	丙烯酰芬太尼	N.D.	89.0	6.81	83.9	1.88	84.3	1.10
6	奥芬太尼	N.D.	66.5	5.15	70.6	1.70	72.1	2.43
7	4-氟丁酰芬太尼	N.D.	72.5	10.60	78.5	1.70	80.1	0.85

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX，建立一种简便、快速、准确、高灵敏度的污水中芬太尼类物质的检测方法。该方法采用内标法定量，验证数据表明：该方法线性、重复性、加标回收率良好，方法准确可靠，可以为污水中芬太尼类物质检测提供很好的借鉴和参考。

岛津应用云

