

AOE+LC-MS/MS 检测污水中二甲基色胺等色胺类致幻剂

LCMSMS-774

摘要： 本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立了生活污水中二甲基色胺等色胺类致幻剂的定量分析方法。本方法在 14 min 内完成 7 种色胺类物质的上样、富集、分析和测定，本方法中 7 种色胺类物质的检测限均低于 0.05 ng/L。分别考察了方法线性相关性、准确度和精密度性能，化合物线性相关性良好，相关系数在 0.995 以上。低、中、高三个浓度水平加标回收满足定量要求。

关键词： AOE+LC-MS/MS 色胺类致幻剂 生活污水

技术特点：

- ❖ 利用 AOE 系统实现污水样品中 7 种色胺类致幻剂在线富集 - 液质联用分析。
- ❖ 建立检测限均低于 0.05 ng/L 色胺类致幻剂高灵敏度定量分析方法。

二甲基色胺是我国精神药品管制目录中的第一类精神药品，属于色胺类新精神活性物质。色胺类致幻剂是一类含有色胺结构框架、具有致幻作用的化合物，服用后能使人产生致幻的作用，对正常人体有较大伤害。

污水毒品检测是近年来新兴的毒品检测技术，通过测定未经处理生活污水中的毒品及其代谢产物的浓度，并应用相应数学模型计算，可将测得的毒品浓度 (ng/L) 推算为该区域内某种毒品的消费量 (单位：药

剂量 / 日 /1000 居民)。这种方法既可以作为区域毒品滥用的监测手段，还可以用于宏观掌握该区域的吸毒情况，也利用大数据分析了解最新毒情，变化趋势，制定针对性政策，为禁毒防控体系作出贡献。

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱在线联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中色胺类物质的分析方法。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱 LCMS-8050，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405 X2
输液泵：	LC-40D X3	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40D XR (内置 LPGE 单元)	自动进样器：	SIL-16P
柱温箱：	CTO-40C (内置 FCV-36AH 十通阀)	色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.113
质谱仪：	LCMS-8050		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱条件 (SPE)

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- 甲醇 / 乙腈 / 异丙醇 (1/1/1, v/v/v)
C-0.1% 甲酸 50% 甲醇水溶液

SPE 流速：初始流速为 0.5 mL/min

进样量：3000 μL

表 1 SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump C Flow	3
2.80	Pumps	SV(Pump C)	C
5.00	Pumps	SV(Pump C)	B
7.00	Pumps	SV(Pump C)	A
11.00	Pumps	Pump C Flow	3
11.01	Pumps	Pump C Flow	0.5

注：FCV-36AH 十通阀切阀时间为 2.8min

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱： Shim-pack GIST AQ-C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 1.9 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-30807-02)

流 动 相： A 相 -0.1 % 甲酸水溶液； B 相 - 乙腈

流 速： 0.4 mL/min

柱 温： 40°C

洗 脱 方 式： 梯度洗脱, B 相初始浓度为 8%, 时间程序见表 2

表 2 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.80	Pumps	Pump B Conc.	8
6.50	Pumps	Pump B Conc.	18.5
12.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.00	Pumps	Pump B Conc.	100
13.10	Pumps	Pump B Conc.	8
14.00	Controller	Stop	

质谱条件

离 子 源： ESI+

加 热 模 块 温 度： 350°C

雾 化 气 流 速： 3.0 L/min

D L 温 度： 250°C

加 热 气 流 速： 15.0 L/min

接 口 温 度： 400°C

干 燥 气 流 速： 5.0 L/min

接 口 电 压： 0.5 kV

MRM 参 数： 见表 3

表 3 MRM 参数

序号	化合物	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias	Collision Energy	Q3 Pre Bias	内标
1	5-MeO-MIPT	247.25	86.15*	-10	-15	-18	可卡因 -D3
			174.20	-10	-19	-20	
2	5-OH-DIPT	261.20	160.30*	-10	-22	-17	MDMA-D5
			114.00	-19	-15	-22	

3	5-MeO-DIPT	275.20	174.15*	-20	-21	-12	MDMA-D5
			114.10	-19	-16	-22	
4	5-MeO-DMT	219.25	58.10*	-18	-15	-21	MDMA-D5
			174.20	-16	-16	-19	
5	5-MeO-DALT	271.15	159.05*	-19	-33	-16	可卡因 -D3
			110.40	-11	-15	-12	
6	4-Acetoxy-DIPT	303.25	160.20*	-12	-29	-18	MDMA-D5
			202.20	-12	-20	-22	
7	DMT	189.20	58.00*	-13	-16	-10	MDMA-D5
			144.10	-14	-16	-10	
8	MDMA-D5	199.15	165.10*	-10	-13	-29	--
			107.05	-10	-24	-18	
9	可卡因 -D3	307.10	185.10*	-22	-21	-17	--
			153.10	-15	-26	-26	

注：* 表示定量离子

1.3 标准溶液配制

1.3.1 化合物信息

表 4 标准品信息

序号	中文名	英文名	CAS 号
1	5- 甲氧基 -N- 甲基 -N- 异丙基色胺	5-MeO-MIPT	96096-55-8
2	5- 羟基 -N,N- 二异丙基色胺	5-OH-DIPT	36288-76-3
3	5- 甲氧基 -N,N- 二异丙基色胺	5-MeO-DIPT	4021-34-5
4	5- 甲氧基 -N,N- 二甲基色胺	5-MeO-DMT	1019-45-0
5	5- 甲氧基 -N,N- 二烯丙基色胺	5-MeO-DALT	928822-98-4
6	4- 乙酰氧基 -N,N- 二异丙基色胺	4-Acetoxy-DIPT	936015-60-0
7	N,N- 二甲基色胺	DMT	61-50-7

1.3.2 标准溶液配制

分别取色胺类毒品混合标准溶液，用甲醇稀释，配制混合工作液，放置于 -20℃ 冰箱中保存。分别取毒品内标溶液，用甲醇稀释，配制内标混合工作液，放置于 -20℃ 冰箱中保存。

取混合工作液用甲醇以逐级稀释方法配制内标法校准曲线工作液，色胺类物质的浓度依次为 0.05 ng/mL、0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL，内标浓度为 10 ng/mL。在超纯水中加入 30% 乙酸铵溶液使溶液配置成 pH 约为 7 的缓冲溶液，内标法校准曲线工作液按照 1: 1000 比例稀释，待分析。

1.4 实际样品前处理

准确移取未经处理的生活污水样品 10 mL，加入 30% 乙酸铵水溶液 100 μL 调节 pH 大约为 7，加入内标溶液 10 μL，混合后过 0.22 μm 滤膜后，装入样品瓶中待测。

■ 实验结果

2.1 色谱图

色胺类物质在校准曲线最低浓度 (0.05 ng/L) 的色谱图如下, 各物质的灵敏度高, 信噪比 (S/N, ASTM) 满足定量要求。

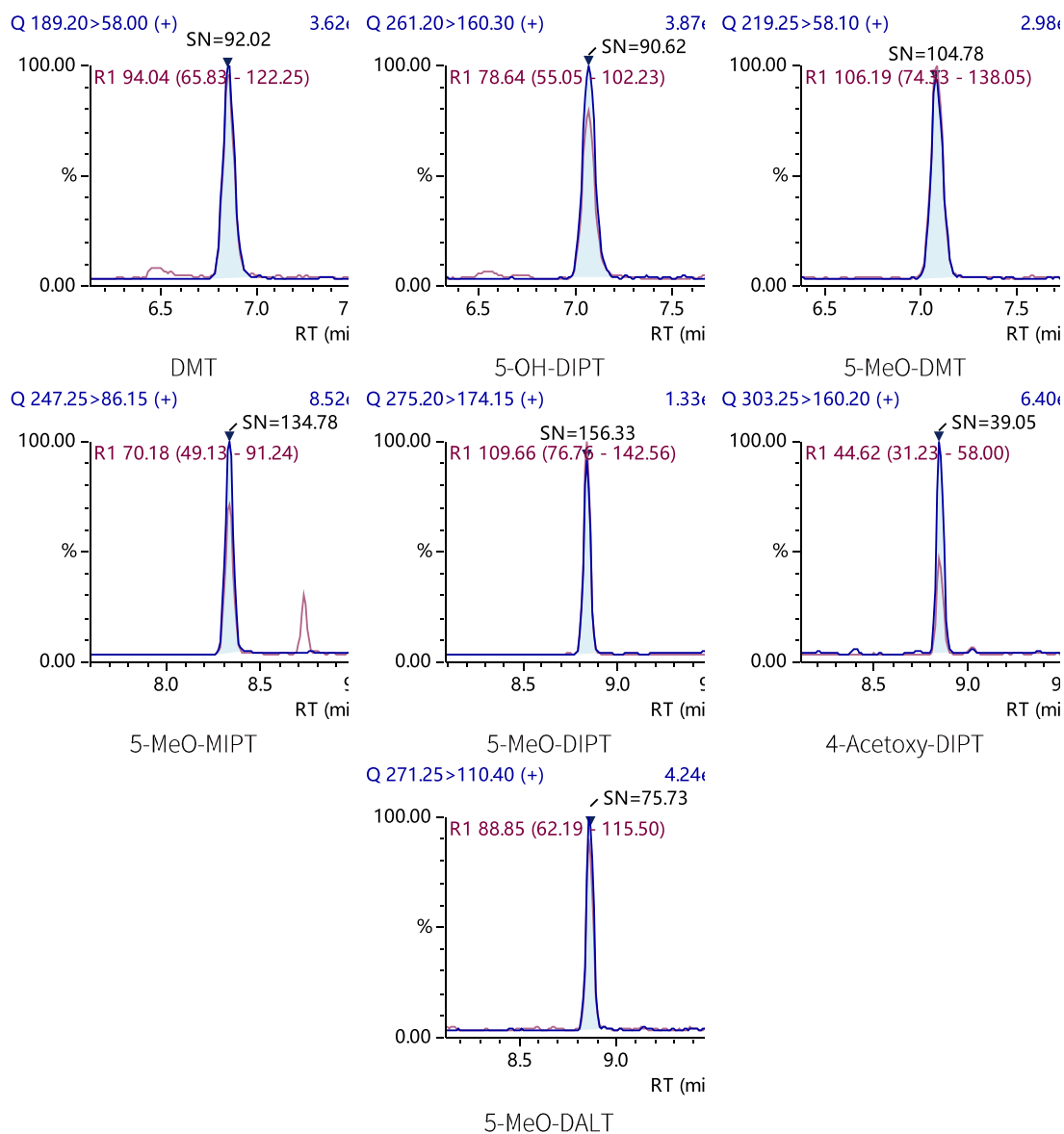


图 1 7 种色胺类物质在校准曲线最低点 (0.05 ng/L) 的色谱图和信噪比

2.2 校准曲线

按照 1.3.2 步骤分析配制一系列浓度的标准溶液, 采用内标法定量, 以各目标物浓度为横坐标, 目标物峰面积与内标峰面积比为纵坐标, 绘制校准曲线, 各目标物的校准曲线方程、相关系数、线性范围和校准品准确度见表 5。

表 5 校准曲线参数 (1/C² 加权)

序号	化合物	保留时间	相关系数 R ²	线性范围 (ng/L)	准确度 (%)
1	DMT	6.865	0.9986	0.05~10	96.5-105.8
2	5-OH-DIPT	7.078	0.9994	0.05~10	96.0-102.0
3	5-MeO-DMT	7.093	0.9984	0.05~10	95.1-106.5
4	5-MeO-MIPT	8.333	0.9985	0.05~10	96.0-106.5
5	5-MeO-DIPT	8.838	0.9946	0.05~10	86.4-108.5
6	4-Acetoxy-DIPT	8.853	0.9967	0.05~10	89.9-105.9
7	5-MeO-DALT	8.868	0.9955	0.05~10	90.6-108.3

2.3 精密度

分别对低、中、高浓度的标准溶液品进行 6 次重复测定, 保留时间精密度相对标准偏差为 0.01%~0.05% 之间, 峰面积精密度相对标准偏差在 0.39%~11.28% 之间, 满足方法要求, 数据结果见附录表 6。

表 6 精密度测试结果 (n=6)

序号	名称	0.2 ng/L		1.0 ng/L		5.0 ng/L	
		保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
1	DMT	0.03	1.01	0.04	2.23	0.03	0.39
2	5-OH-DIPT	0.04	1.90	0.04	0.79	0.04	1.53
3	5-MeO-DMT	0.02	1.06	0.05	0.89	0.04	0.88
4	5-MeO-MIPT	0.03	0.91	0.02	1.09	0.02	0.29
5	5-MeO-DIPT	0.02	1.06	0.01	2.74	0.01	1.15
6	4-Acetoxy-DIPT	0.02	2.13	0.01	4.36	0.01	0.86
7	5-MeO-DALT	0.01	11.28	0.02	3.68	0.01	1.09

2.4 加标回收

取生活污水样品, 按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品, 低中高 3 个水平加标浓度如下表 5 所示, 各浓度平行处理 4 份。测试结果显示: 各水平的平均加标回收率在 70.40%~116.70% 之间, 相对标准偏差在 0.91%~5.70% 之间。

表 6 精密度测试结果 (n=6)

序号	化合物	样品浓度	序号		化合物		样品浓度	
			回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
1	DMT	0.278	72.80	1.75	82.20	0.91	80.68	0.64
2	5-OH-DIPT	<LLOQ*	101.80	3.28	116.70	2.43	103.60	0.84
3	5-MeO-DMT	<LLOQ	70.40	1.88	83.20	1.10	77.44	1.72
4	5-MeO-MIPT	<LLOQ	81.00	6.17	94.60	1.70	98.64	5.70
5	5-MeO-DIPT	<LLOQ	79.80	2.17	92.40	1.82	83.52	1.60
6	4-Acetoxy-DIPT	<LLOQ	80.60	2.66	93.00	2.33	82.52	3.35
7	5-MeO-DALT	<LLOQ	79.60	3.59	101.10	4.83	95.82	1.32

* LLOQ 为 0.05 ng/L。

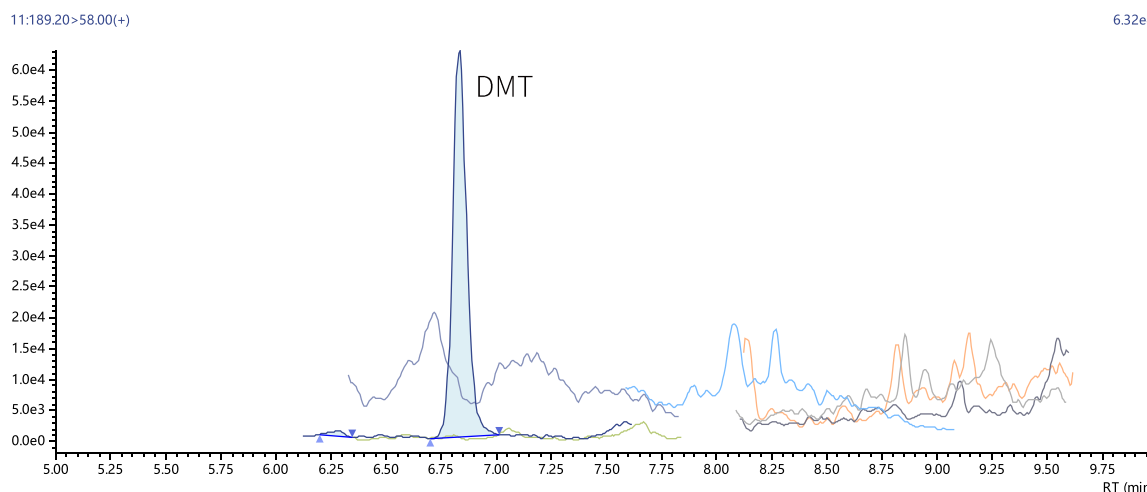


图 2 生活污水样品色谱图

■ 结论

本文利用岛津全自动在线固相萃取 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中 7 种色胺类种毒品分析的分析方法。生活污水样品仅需简单操作步骤即可上机分析，前处理过程简单快速、容易掌握。方法学实验表明，该方法线性相关性好、重复性好、回收率稳定，检测结果可靠。综上，本方法前处理简单快速，适合高通量分析，供公安理化检测人员参考。

岛津应用云

