

# Nexera UC 系统快速定性检测涉毒毛发中的甲基苯丙胺及氯胺酮

## SFE-SFC-008

**摘要：**本实验使用岛津 Nexera UC Online-SFE-SFC-MS 系统建立了涉毒毛发中甲基苯丙胺及氯胺酮快速定性检测方法。将毛发样品用水和丙酮简单清洗后，直接放入萃取罐中即可启动分析。超临界流体萃取单元将毛发萃取后直接将萃取物在线导入超临界流体色谱进行分离，后由质谱进行检测。分析结果显示，涉毒毛发检材和空白毛发添加对照品样品的色谱峰保留时间相对误差为 0.6%；定性离子和定量离子相对丰度比与添加对照品的离子相对丰度比之相对误差范围符合鉴定规程 SF/Z JD0107004-2010《生物检材中苯丙胺类兴奋剂、哌替啶和氯胺酮的测定》中的要求。本文所开发的方法，具有节省溶剂和操作简单、自动化程度高、前处理简便快捷、所需样品量少等特点，实现了样品在线萃取并到导入分析单元，提高了工作效率；定性参数完全满足相关鉴定规程要求，可为司法刑侦领域人员提供参考。

**关键词：**Nexera UC SFE-SFC-MS 涉毒毛发样品

国家禁毒办于 2016 年对《吸毒成瘾认定办法》进行了修订，自此毛发样本成为认定吸毒成瘾的新依据。与血液、尿液、唾液等检材相比，毛发检材具有稳定、易获取、检测时间窗口长、可反映吸毒的时间范围、吸毒的程度及吸毒变化等优势。司法鉴定技术规范对于毛发样品的前处理一般是水解后液-液萃取或者是剪碎超声提取。鉴定规程 SF/Z JD0107004-2010《生物检材中苯丙胺类兴奋剂、度冷丁和氯胺酮的测定》规定毛发检材的处理流程为洗涤、晾干、剪碎（约 1 mm 长）、称取 50 mg、水解（酸水解或碱水解）、液-液萃取，然后将上清液取出、吹干、复溶上机分析。

超临界流体色谱(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)是以超临界流体和少量改性剂为流动相的新型色谱分离技术。超临界流体具有低黏度、高扩散性和高溶解性等特点，使得 SFC 分析具有快

速、高效、高分离等优势。将超临界流体作为萃取溶剂进行超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE),可以大大缩短萃取时间，并且与当前使用的溶剂萃取法相比，具有使用溶剂少、需要样品量少、绿色环保的特点。

Nexera UC Online SFE-SFC 系统是岛津最新的超临界流体色谱产品，有效地将 SFE 和 SFC 实现了在线联用，简化和统一了前处理手段，具有萃取率高、重复性好、节省溶剂和操作简单、操作界面通用性好等特点。本文采用 Nexera UC Online-SFE-SFC-MS 系统，建立了毛发中甲基苯丙胺及氯胺酮的快速定性检测方法，该方法具有节省溶剂和操作简单、自动化程度高、所需样品量少等特点，定性参数完全满足鉴定规程规定 SF/Z JD0107004-2010 中的相关要求，可供司法刑侦领域人员提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器 Nexera UC 系统

具体配置为：LC-30ADSF (CO<sub>2</sub> 输液泵)，LC-30AD (输液泵，含 LPGE 低压梯度比例阀)，LC-20AD (补偿液输送泵)，DGL-20A<sub>5</sub> (在线脱气机)，SFE-30A (超临界流体萃取单元)，CTO-20AC (柱温箱)，SFC-30A×2 (背压调节单元)，CBM-20A (系统控制器)，LCMS-8060 (三重四极杆质谱仪)，LabSolutionsVer 5.91 (色谱工作站)。

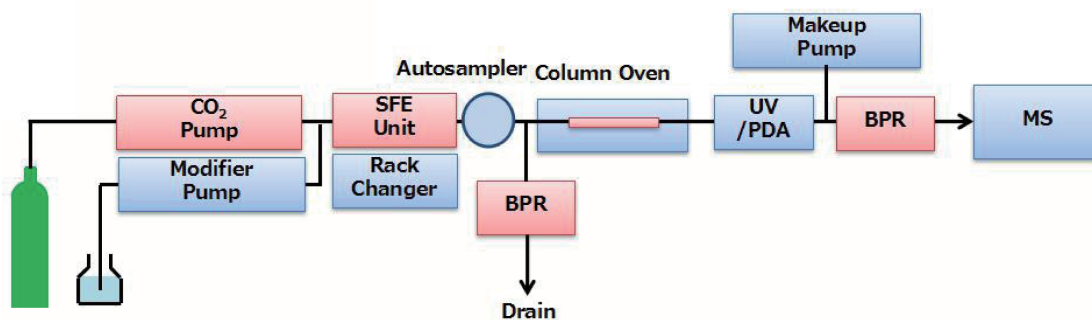


图1 Nexera UC Online SFE-SFC-MS 系统及其流路示意图

### 1.2 SFE 萃取条件:

萃取剂: A-scCO<sub>2</sub>; B-0.1% FA-MeOH

萃取流速: 5 mL/min

静态萃取: 4 min

静态萃取比例: A/B=70/30(v/v)

萃取温度: 40°C

动态萃取: 3 min

动态萃取比例: A/B=90/10(v/v)

萃取背压: A-14.8 MPa;B-15.0 MPa

动态萃取: 3 min

### 1.3 SFC 色谱条件:

色谱柱: Shim pack UC-X RP 4.6 mm I.D.  
×150 mm L., 3 μm

流动相: A-scCO<sub>2</sub>; B-0.1% FA-MeOH

流动相流速: 5 mL/min

质谱补偿液: MeOH

洗脱方式: 梯度洗脱, 10%B(7 min)-30%B  
(11 min)-30%B(13.5 min)\*

\* 7 min 之前为 SFE 提取过程

柱温: 40°C

补偿液流速: 0.2 mL/min

背压: A-15 MPa;B-40 MPa

### 1.4 目标分析物信息

表1 质谱参数

No.	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	33817-09-3	150.05	91.05*	-11	-23	-15
	Methamphetamine		150.05	65.05	-30	-23	-10
2	氯胺酮	6740-88-1	238.05	125.00*	-18	-31	-20
	Ketamine		238.05	179.05	-17	-19	-29

\*表示定量离子

## 1.5 样品准备

空白样品：剪取健康非吸毒人员毛发，分别用水、丙酮荡涤一次，晾干，准确称取 5 mg 放入萃取罐中（如果毛发过长，不易称量，晾干后可粗略剪碎再放入萃取罐，下同）；

空白添加对照品样品：准确称取空白样品 5 mg 放入萃取罐中，移液枪移取 10  $\mu$ L 标准溶液（甲基苯丙胺、氯胺酮浓度均为 100 ng/mL 的甲醇溶液）于罐中；

涉毒毛发样品：涉毒毛发样品是吸食氯胺酮和甲基苯丙胺人员的毛发，按前述方法清洗处理后，准确称取 5 mg 放入萃取罐中。

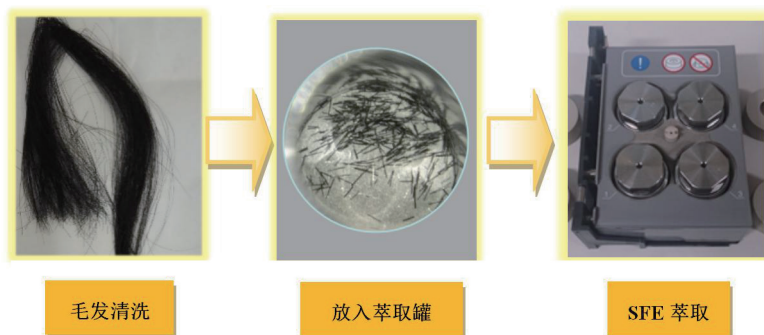


图2 样品准备流程

## 结果与讨论

### 2.1 超临界流体萃取（SFE）

待测毛发装入到萃取罐中，放入 SFE-30A 超临界流体萃取单元中进行萃取。液态  $\text{CO}_2$  和改性剂 0.1% FA- 甲醇以 70/30 (v/v) 经由输液泵输入 SFE 单元的萃取罐中，在设定温度和压力下形成超临界流体，甲醇的加入是为了调整超临界流体的溶解性、极性 etc 性质以改善萃取效果。在稳定的温度和压力下保持超临界流体充满萃取罐 4 min 进行静态萃取，然后通过 SFE 单元流路切换阀切换，萃取罐中的萃取物在 3 min 内由流经萃取罐的超临界流体洗脱，完成动态萃取。动态萃取过程中，萃取物直接进入后续 SFC 系统，全萃取过程完成后进行 SFC 分析，从而实现 SFE-SFC 的在线联用方式，见图 3 所示。

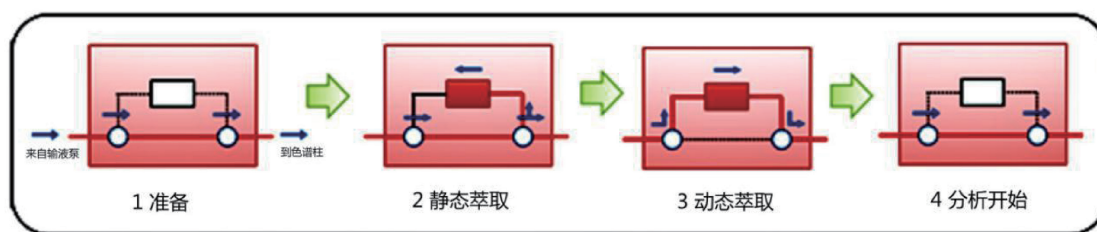


图3 超临界流体萃取过程示意图

### 2.2 超临界流体色谱 - 质谱分析（SFC-MS）

对 1.5 中准备的三种样品进行 Online SFE-SFC-MS 分析。按照设定时间程序，分析开始后的 7 min 内为萃取过程，7 min 后为 SFC-MS 分析，SFE 到 SFC-MS 切换无需过渡，高效衔接。分析结果如下图 4-6 所示。图 4 是空白毛发添加对照品色谱图，图 5 是空白毛发色谱图。由图 4 和图 5 可知，空白毛发样品不干扰目标物甲基苯丙胺和氯胺酮的检测。

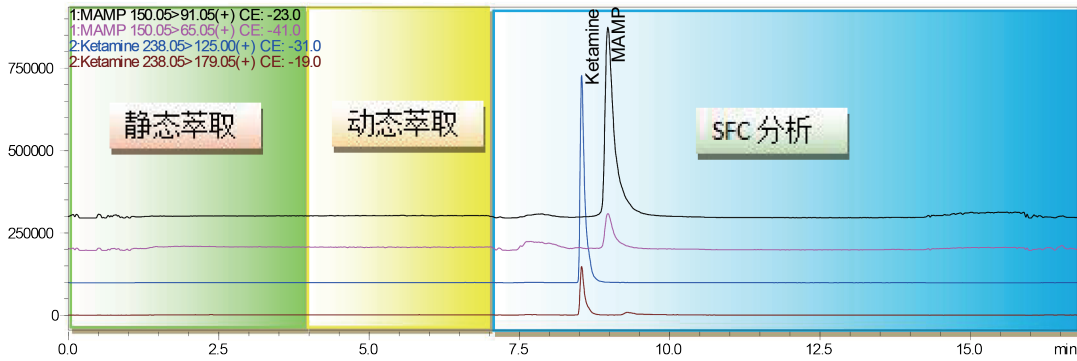


图4 空白毛发添加对照品MRM色谱图

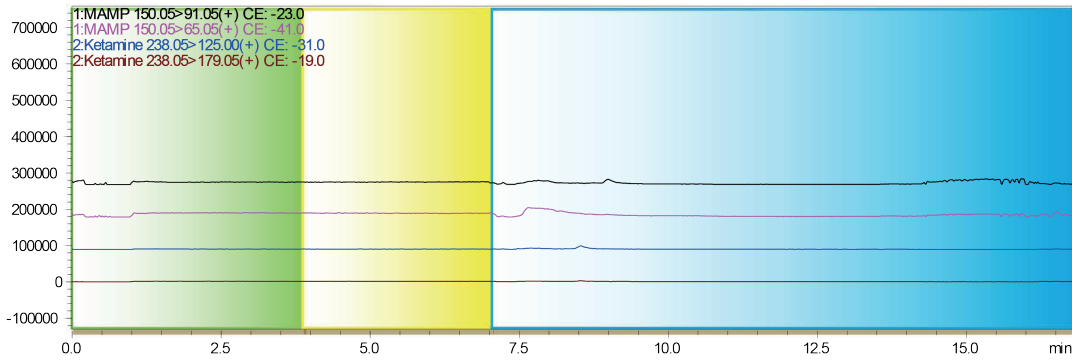


图5 空白毛发MRM色谱图

图6是涉毒毛发的色谱图，检材中检出物甲基苯丙胺和氯胺酮的保留时间和空白毛发添加对照品的保留时间相对误差如表2所示，符合鉴定规程SF/Z JD0107004-2010规定的小于2%的规定。所选择的离子相对丰度比与空白毛发添加对照品的离子相对丰度比之相对误差结果如表3所示，不超过鉴定规程SF/Z JD0107004-2010规定范围（规定范围如表4所示）。由此断定，Nexera UC Online SFE-SFC-MS的检测结果符合鉴定规程的要求，涉毒毛发样品中存在甲基苯丙胺和氯胺酮。

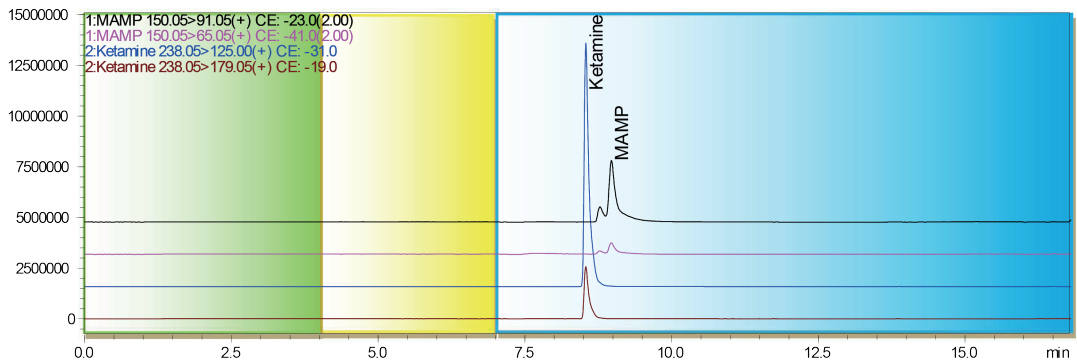


图6 涉毒毛发样品中检出物MRM色谱图

表2 保留时间相对误差测试结果

化合物	保留时间 (min)		相对误差/%
	空白添加样	实际样品	
MAMP	8.971	8.976	0.06
Ketamine	8.535	8.540	0.06

表3 相对离子丰度比测试结果

化合物	离子相对丰度比/%		实测样品允许离子丰度比范围/%
	空白添加样	实际样品	
MAMP	18.58	18.46	13.50-25.08
Ketamine	23.39	21.41	17.54-29.24

表4 SF/Z JD0107004-2010规定相对离子丰度比的最大允许相对误差 (%)

相对离子丰度比	≥50	20~50	10~20	≤10
允许的相对误差	±20	±25	±30	±50

## 结论

本文使用岛津 Nexera UC Online SFE-SFC-MS 系统建立了快速定性检测涉毒毛发中甲基苯丙胺和氯胺酮的方法，实际涉毒毛发样品的检测结果完全符合鉴定规程 SF/Z JD0107004-2010 的定性检测要求。该方法实现样品前处理 (SFE) 和样品分析 (SFC-MS/MS) 在线联用，简化了毛发样品的前处理过程，避免了常规水解过程中强酸、强碱等的使用，所需毛发样品量也大大减少。通过该实验表明，Online SFE-SFC-MS 分析方式经济、高效、灵敏，可以成为涉毒毛发快速检测的新手段，该方法可为司法刑侦领域提供参考。