

# AOE 系统与 LCMSMS 联用检测生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸

## LCMSMS-608

**摘要：** 本文利用岛津 AOE 系统和 LCMSMS 质谱联用，建立了生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸同时分析的方法。该方法采用内标法定量，对方法的线性、精密度及加标回收率进行考察，结果显示：该方法线性良好，线性相关系数均在 0.996 以上，低、中、高三个浓度水平加标实验考察回收率及重复性，平行测试 3 次，各组分的加标回收率在 86.1%~111.9% 之间，平行测定三次的相对标准偏差在 1.33%~5.93% 之间，方法准确可靠。

**关键词：** AOE 系统 四氢大麻酚 四氢大麻酸 生活污水

大麻是世界范围内滥用最为严重的毒品之一，其中四氢大麻酚（THC）是首要的精神活性成分，能使人致幻成瘾，并可对人体产生多种毒害作用。THC 在人体内相关酶的催化下先生成活性代谢产物 11- 羟 - $\Delta^9$ -四氢大麻酚和 8- 羟 - $\Delta^9$ -四氢大麻酚，然后进一步代谢为非活性的四氢大麻酸（THC-COOH）和极少量的 8, 11- 二羟 - $\Delta^9$ -四氢大麻酚，其中 THC-COOH 是 THC 在体内的主要代谢产物，THC 及其代谢物随着人体代谢排放入生活污水中。

污水中毒品检测是了解区域毒情的新兴的重要技术手段，准确测定污水中毒品的浓度，是污水毒品检测技术能够发挥作用的重要前提，但毒品排放之后随着水体的流动而扩散、稀释，大部分毒品的最终检

测浓度极低，往往需要通过固相萃取技术对分析物富集和去除部分杂质，并与 LC-MS/MS 技术联用，提升检测灵敏度。岛津针对污水毒品检测中前处理过程较为繁琐的痛点和难点，推出全自动固相萃取分析系统（AOE 系统），该系统将样品前处理、超高效液相色谱分离、质谱检测、数据处理等高度集成，成功实现了生活污水样品直接上样分析，大大简化样品分析过程。

本文利用 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸的分析方法。供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-30AD × 2

输液泵：LC-20AD（内置 LPGE 单元）

柱温箱：CTO-20AC（内置 FCV-36AH 十通阀）

质谱仪：LCMS-8050

脱气机：DGU-20A<sub>5</sub> × 2

自动进样器：SIL-30AC

自动进样器：SIL-16P

色谱工作站：LabSolutions Ver.5.97



图 1 岛津 AOE 系统

## 1.2 分析条件

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)

SPE 流速: 3 mL/min

进样量: 2000 μL

表 1 SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0	Pumps	Pump C Flow	0.5
0.01	Pumps	Pump C Flow	3
3.00	Pumps	SV(Pump C)	B
5.00	Pumps	SV(Pump C)	A
8.00	Pumps	Pump C Flow	3
8.01	Pumps	Pump C Flow	0.5

色谱条件 (UHPLC) :

色谱柱: Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 μm)

流动相: A 相 -0.1 mM 乙酸铵 +0.1 mM 氟化铵水溶液; B 相 - 乙腈 / 甲醇 (1/1)

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 80%, 时间程序见表 2

表 2 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	80
5.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.10	Pumps	Pump B Conc.	80
9.00	Controller	Stop	

LCMS-8050 质谱条件:

离子源: ESI (-)

雾化气流速: 3 L/min

DL 温度: 200°C

接口温度: 300°C

MRM 参数: 见表 3

接口电压: -3.5 kV

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

干燥气流速: 10.0 L/min

加热气流量: 10.0 L/min

表 3 MRM 参数

No.	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	THC	313.10	245.35*	15	27	11
			191.25	11	27	20
2	THC-IS	316.20	248.40*	11	27	16
			194.35	11	28	21
3	THC-COOH	343.10	191.90*	17	32	20
			245.30	16	27	11
4	THC-COOH-IS	346.10	194.35*	16	31	12
			248.35	17	29	11

### 1.3 标准溶液配制

分别取四氢大麻酚和四氢大麻酸标准溶液，用甲醇稀释，配制混合工作液，放置于 -20℃ 冰箱中保存。分别取内标溶液，用甲醇稀释，配制混合内标工作液，浓度为 10 μg/L，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校准曲线工作液，浓度分别为 0.5、1、2、5、10、20、50、100 μg/L。将超纯水与乙腈按照 7:3 比例混合均匀作为标准曲线稀释溶液，将校准曲线工作液按照 1:1000 比例稀释，按照 1:1000 的比例加入内标工作液和 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 样品的预处理

未经处理的生活污水样品，放置于 -20℃ 冰箱中保存。测试前，解冻待测样品，取 14 mL 样品溶液加入 6 mL 乙腈混合均匀，然后过 PTFE 滤膜。准确移取样品，按照 1:1000 的比例加入内标工作液和 1:100 比例加入 30% 的乙酸铵溶液，摇匀装入样品瓶中待测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 AOE 上样 - 萃取流程

经过预处理的污水样品经大体积自动进样器 (SIL-16P) 取样后被 SPE 输液泵推送至固相萃取柱 SPE1 上，四氢大麻酚和四氢大麻酸被 SPE1 吸附，在 3 min 时通过十通阀流路切换，超高效液相色谱系统采用梯度洗脱将目标分析物由 SPE1 洗脱到 UHPLC 分析柱上，完成色谱峰的重聚焦和分离。在 SPE1 洗脱的同时，带有低压梯度比例阀的输液泵分别输送有机溶剂和水，完成固相萃取柱 SPE2 的再生和平衡，准备下一个样品分析。

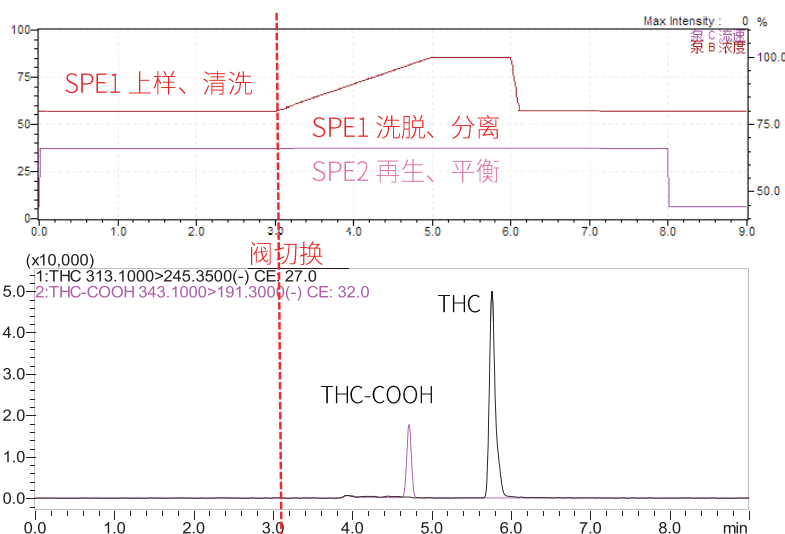


图 2 AOE 洗脱上样萃取流程及结果

## 2.2 MRM 色谱图

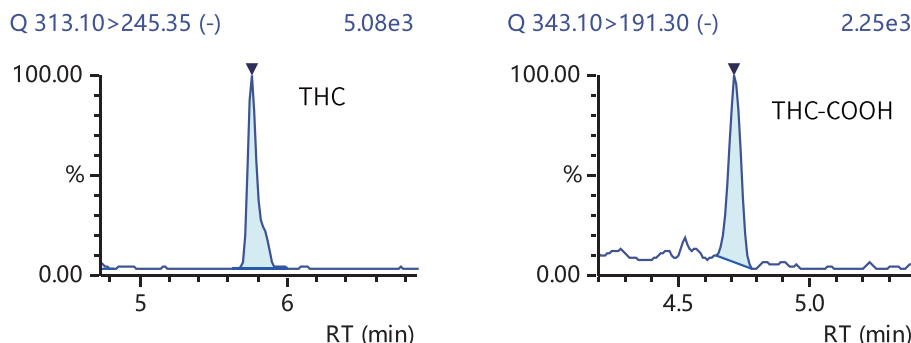


图3 THC 和 THC-COOH 标准溶液 (0.5 ng/L) MRM 色谱图

## 2.3 线性范围

按照 1.3 配制各浓度混合标准溶液，以内标法绘制标准曲线，标准曲线如图 4，曲线结果如下表 4 所示，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数均大于 0.996，准确度在 90.6%-112.5% 之间。

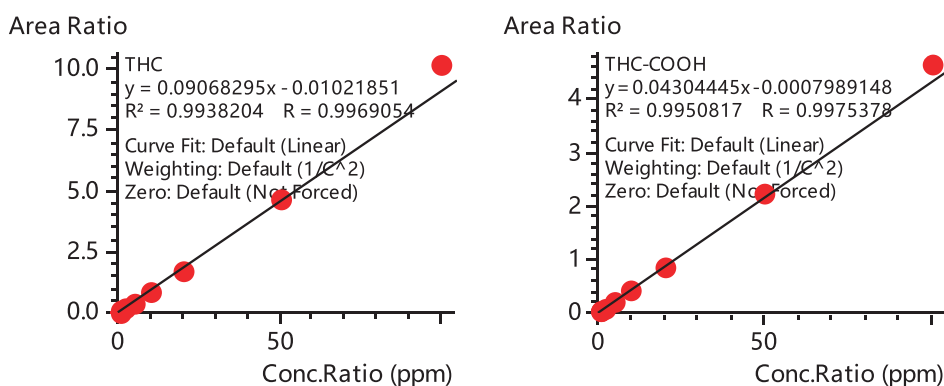


图4 THC 和 THC-COOH 标准曲线

表4 标准曲线结果

化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数	准确度 (%)	定量限 (ng/L)	检出限 (ng/L)
THC	0.5-100	0.996	92.7-112.5	0.10	0.03
THC-COOH	0.5-100	0.997	90.6-107.9	0.38	0.12

## 2.4 仪器精密度

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，结果如下表 5 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别小于 0.14% 和 3.12%，仪器精密度良好。

表5 重复性测试 (n=6)

化合物	浓度 ng/L	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 ng/L	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%	浓度 ng/L	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
THC	5	0.03	1.09	20	0.03	2.11	50	0.06	1.27
THC-COOH	5	0.14	3.12	20	0.13	1.99	50	0.14	1.01

## 2.5 基质加标实验

取生活污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和低、中、高三个不同浓度的加标样品，各样品平行测定 3 次。测试结果显示：加标回收率在 86.1%~111.9% 之间，平行测定三次的相对标准偏差在 1.33%~5.93% 之间，说明本方法准确性良好。

表 6 基质加标实验结果 (n=3)

化合物	样品浓度 (ng/L)	加标浓度 (5 ng/L)		加标浓度 (20 ng/L)		加标浓度 (50 ng/L)	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
THC	N.D.	86.1	3.31	105.0	4.05	111.9	2.45
THC-COOH	N.D.	91.3	5.93	89.6	1.33	87.2	3.36

## ■ 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050，建立一种简便、快速、准确的生活污水中四氢大麻酚和四氢大麻酸同时分析的方法。该方法采用内标法建立校准曲线，各组分线性相关性良好。低、中、高三个浓度水平验证仪器精密度，保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性。加标回收实验中，各物质回收率在 86.1%~111.9% 之间，方法准确可靠。该方法操作简捷、灵敏度高、分析速度快，可以为公安行业中生活污水中大麻的检测提供很好的借鉴和参考。

岛津应用云

