

AOE 系统与 LCMS-8060 联用分析生活污水中 13 种常见毒品和 1 种人口标记物

LCMSMS-441

摘要：本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060，建立了生活污水中 13 种常见毒物和 1 种人口标记物的一次进样分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 17 min 内完成 14 种物质的上样、富集、分离和测定。本方法采用内标法定量，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实验考察回收率及重复性，平行测试 3 次，各组分的回收率和相对标准偏差分别 88.75% ~ 120.05% 和 0.26% ~ 3.74% 之间，方法准确可靠。

关键词：AOE 系统 -LCMS-8060 联用 毒品 生活污水

毒品及管制药物的滥用问题已经成为越发严重的社会问题，并且这些药物已经被定义为持久性环境污染物质。这些滥用药物及其代谢物随着人体代谢排入生活污水中，准确检测未经处理的生活污水中滥用药物的浓度，不仅对能够更准确的评估滥用药物对生态环境的影响，更能够客观评价社会人群中滥用药物的数量和趋势。

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) 推算为该区域内吸毒人员服用的某种类型的毒品数量 (单位：药剂量 / 日 / 1000 居民)。基于此项技术的毒品监控方法被命名为污水分析法。

污水分析法可作为地区、国家或国际范围内的毒品滥用例行监测手段。根据样品测定结果，锁定毒品滥用区域，再缩小范围，多次取样检测，如此追溯，根据污水管网的分布，一直可以追溯到某个小区。可以帮助公安部门在禁毒工作中，准确判断，精准打击。另外，通过分析某个区域长期持续检测的结果，还可以准确掌握毒品消费量、类别和流行趋势。

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中 13 种毒品分析和 1 种人口标记物的一次进样分析方法。供相关人员参考。

■ 实验部分

1.1 化合物信息

岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，LC-20AD 输液泵 (内置 LPGE 单元)，DGU-20A5×2 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，SIL-16P 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱 (内置 FCV-36AH 十通阀)，FCV-20AH 外置流路切换阀，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8060 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件：

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

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

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：3000 μL

洗脱方式：梯度洗脱

LCMS-8060 质谱条件：

离子源	: ESI (+, -)	接口电压	: 0.5 kV(+), -3 kV(-)
雾化气流速	: 3 L/min	加热模块温度	: 400°C
加热气流速	: 10.0 L/min	扫描模式	: 多反应监测 (MRM)
接口温度	: 350°C	干燥气流速	: 10.0 L/min
DL 温度	: 250°C	MRM 参数	: 见表 1

表 1 MRM 优化参数

No.	名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	吗啡	57-27-2	286.00	152.10*	-20	-55	-26
				201.05	-11	-27	-21
2	可待因	76-57-3	300.10	165.10*	-22	-42	-18
				215.10	-22	-24	-23
3	O ⁶ - 单乙酰吗啡	2784-73-8	328.10	211.10	-23	-30	-26
				165.05*	-23	-38	-17
4	甲基苯丙胺	537-46-2	150.05	91.15*	-11	-13	-18
				119.15	-11	-15	-23
5	MDMA	64057-70-1	194.10	163.20*	-10	-13	-29
				105.15	-10	-24	-18
6	苯丙胺	300-62-9	136.10	119.10	-14	-14	-22
				91.10*	-14	-17	-18
7	苯甲酰爱康宁	519-09-5	290.00	168.10*	-15	-19	-28
				105.00	-15	-29	-10
8	氯胺酮	6740-88-1	238.05	125.05*	-12	-20	-22
				220.10	-12	-17	-15
9	去甲氯胺酮 (NK)	79499-59-5	224.10	207.10	-16	-12	-23
				125.00*	-12	-24	-24
10	甲卡西酮 (MC)	5650-44-2	164.00	105.10*	-12	-23	-21
				131.10	-19	-21	-14
11	可卡因	53-21-4	304.05	182.15*	-22	-12	-17
				150.10	-15	-26	-26
12	MDA	6292-91-7	180.00	133.10*	-13	-20	-27
				105.20	-13	-22	-22
13	四氢大麻酸	56354-06-4	343.35	245.15*	11	28	13
				191.15	19	30	10
14	可替宁	486-56-6	177.00	80.00*	-20	-12	-29
				98.00	-13	-12	-15
15	吗啡 -d3		289.00	152.10	-20	-55	-26
16	可待因 -d6		306.00	165.10	-22	-42	-18

17	O ⁶ -单乙酰吗啡 -d3	331.10	165.05	-23	-38	-17
18	甲基苯丙胺 -d5	154.90	92.10	-11	-13	-18
19	MDMA-d5	199.15	195.10	-10	-13	-29
20	苯丙胺 -d5	141.20	93.10	-10	-19	-18
21	苯甲酰爱康宁 -d3	193.19	171.15	-15	-19	-28
22	氯胺酮 -d4	242.10	129.05	-28	-20	-21
23	去甲氯胺酮 -d4 (NK-d4)	228.10	129.00	-12	-24	-24
24	甲卡西酮 -d3 (MC-d3)	167.00	105.10	-12	-23	-21
25	可卡因 -d3	307.10	185.10	-22	-12	-17
26	MDA-d5	185.00	138.10	-13	-20	-27
27	四氢大麻酸 -d3	346.00	248.20	18	30	13
28	可替宁 -d3	180.00	80.10	-13	-12	-15

注：1. * 表示定量离子

1.3 标准溶液的配置

分别取毒品标准溶液，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。在超纯水中加入缓冲溶液，将校准曲线工作液按照 1: 1000 比例稀释，待分析。

1.4 样品前处理方法

未经处理的生活污水样品，加入盐酸调节 pH 大约为 2，放置于 -20℃冰箱中保存。测试前，解冻待测样品，取 30 mL 样品溶液过玻璃纤维滤膜，然后用缓冲溶液调节样品 pH。准确移取样品，按照 1: 1000 的比例加入内标溶液，装入样品瓶中待测。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液的 MRM 色谱图

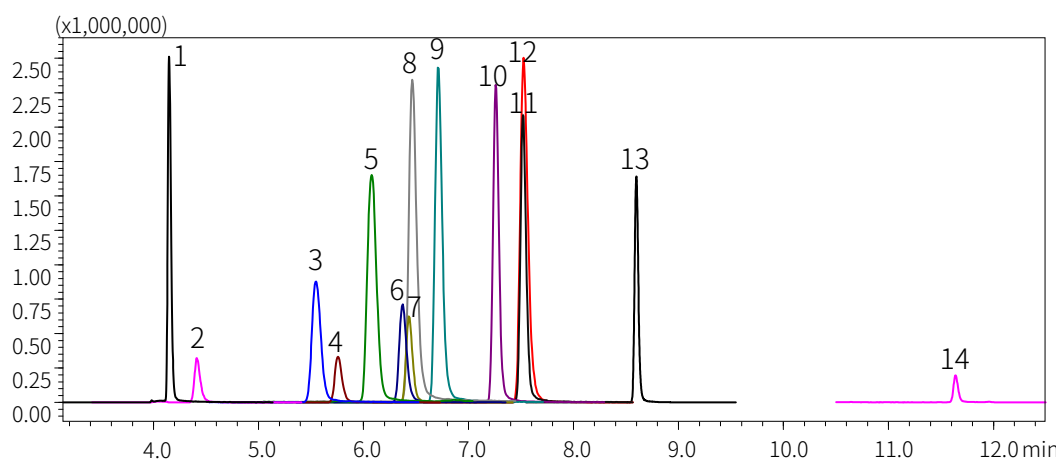


图 1 可替宁和 13 种毒品色谱图，其中 1- 可替宁 (100 ng/L)、2- 吗啡、3- MC、4- 可待因、5- 苯丙胺、6- MDA、7- O⁶-单乙酰吗啡、8- 甲基苯丙胺、9- MDMA、10- 去甲氯胺酮、11- 苯甲酰爱康宁、12- 氯胺酮、13- 可卡因、14- 四氢大麻酸 (10 ng/L)

13 种毒品内标在污水样品中加标 1 ng/L 的 MRM 色谱图如下图 2 所示：

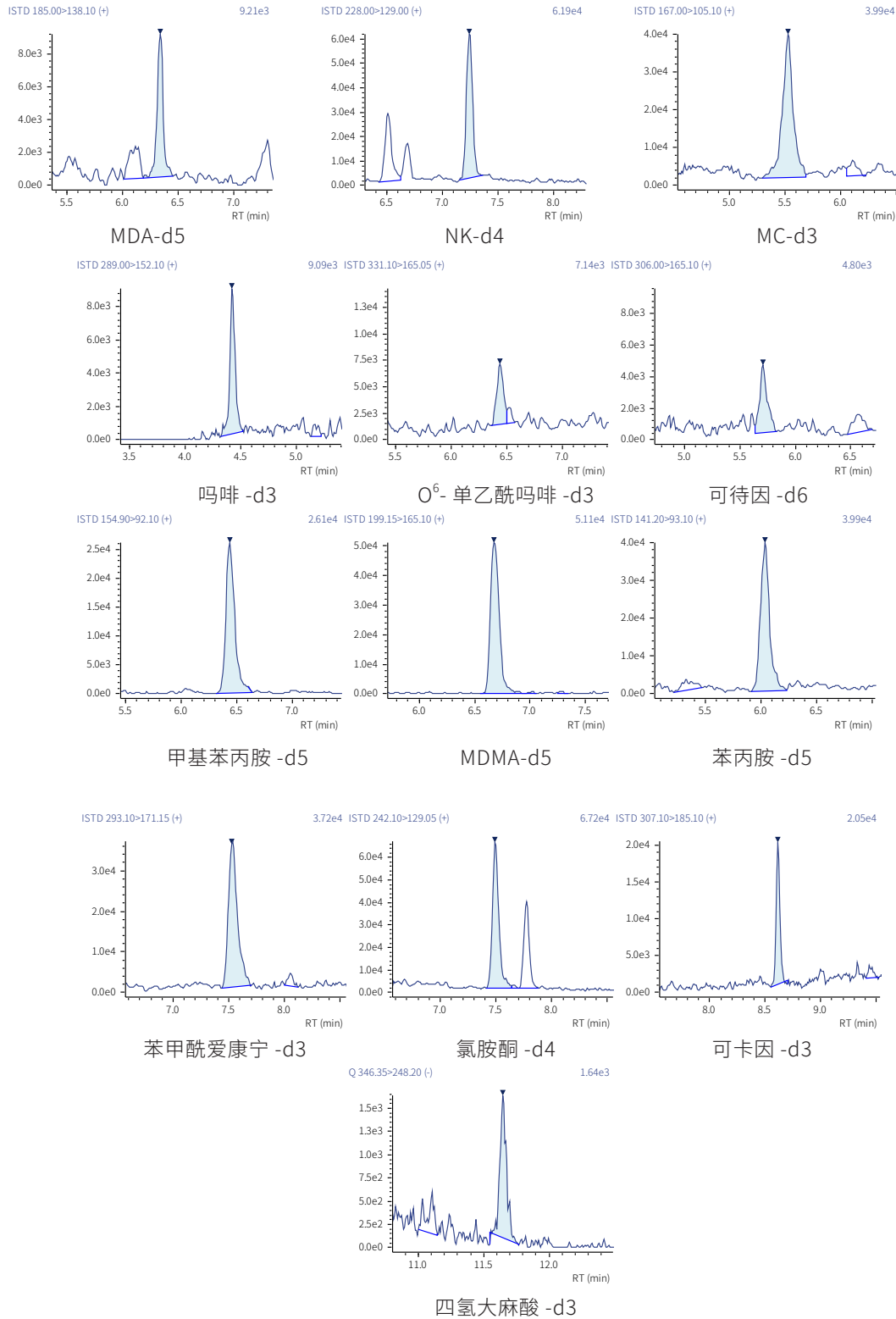


图 2 13 种毒品 MRM 色谱图

2.2 线性范围

按照 1.3 配制成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，均大于 0.995，线性方程及相关系数见表 2。

表 2 校准曲线参数

NO.	Analytes	RT min	Linear Range(ng/L)	Calibration Curve	Correlation Coefficient
1	MDA	6.368	0.5-250	$y = 0.03869253x + 0.0026303$	0.9996
2	去甲氯胺酮	7.267	0.5-250	$y = 0.03502423x + 0.00219569$	0.9996
3	甲卡西酮	5.544	0.5-250	$y = 0.05978147x + 0.004534588$	0.9990
4	吗啡	4.414	0.5-250	$y = 0.04874604x + 0.003178243$	0.9993
5	O ⁶ -单乙酰吗啡	6.436	0.5-250	$y = 0.04565768x + 0.003965636$	0.9989
6	可待因	5.759	0.5-250	$y = 0.04090194x + 0.002339971$	0.9980
7	甲基苯丙胺	6.466	0.5-250	$y = 0.08716157x + 0.005326279$	0.9996
8	MDMA	6.711	0.5-250	$y = 0.03576256x + 0.0006148340$	0.9994
9	苯丙胺	6.073	0.5-250	$y = 0.05789210x + 0.0006413200$	0.9999
10	苯甲酰爱康宁	7.524	0.5-250	$y = 0.04041915x + 0.0005422329$	0.9996
11	氯胺酮	7.529	0.5-250	$y = 0.04149232x + 0.001521683$	0.9998
12	可卡因	8.61	0.5-250	$y = 0.05216399x + 0.00004885987$	0.9994
13	四氢大麻酸	11.649	0.5-250	$y = 0.09600296x + 0.008612967$	0.9983
14	可替宁	4.147	0.5-250	$y = 0.005855023x + 0.00586010$	0.9998

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。13 种毒品和 1 种人口标记物的保留时间的 RSD 均小于 0.111% 和峰面积的 RSD 均小于 8.75%，数据表明方法重复性良好。

表 3 重复性测试 (n=6)

NO.	Analytes	STD	R.T.	Area	STD	R.T.	Area	STD	R.T.	Area
		conc. ng/L	RSD %	RSD %	conc. ng/L	RSD %	RSD %	conc. ng/L	RSD %	RSD %
1	MDA	4	0.024	2.70	20	0.029	1.13	100	0.033	1.23
2	去甲氯胺酮	4	0.031	1.02	20	0.016	0.50	100	0.031	0.64
3	甲卡西酮	4	0.064	0.96	20	0.041	1.37	100	0.049	0.99
4	吗啡	4	0.111	8.54	20	0.049	5.57	100	0.103	2.17
5	O ⁶ -单乙酰吗啡	4	0.019	2.02	20	0.034	2.50	100	0.035	0.93
6	可待因	4	0.043	2.61	20	0.034	3.00	100	0.041	1.17
7	甲基苯丙胺	4	0.030	0.73	20	0.038	0.96	100	0.029	0.80
8	MDMA	4	0.022	0.70	20	0.022	1.40	100	0.025	1.01
9	苯丙胺	4	0.042	1.73	20	0.031	0.95	100	0.055	0.91
10	苯甲酰爱康宁	4	0.038	0.73	20	0.014	0.71	100	0.033	0.82
11	氯胺酮	4	0.028	0.78	20	0.019	0.88	100	0.024	0.54
12	可卡因	4	0.014	0.88	20	0.012	0.66	100	0.026	0.71
13	四氢大麻酸	4	0.019	2.06	20	0.013	8.75	100	0.012	3.64
14	可替宁	40	0.093	4.98	200	0.054	2.56	1000	0.077	0.82

2.4 基质加标实验

取生活污水样品，按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，样品检测结果如图 3 和表 4 所示，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：13 种常见毒品和人口标记物的加标回收率在 88.75% ~ 120.05% 之间，相对标准偏差在 0.26% ~ 3.74% 之间，说明本方法准确性良好。

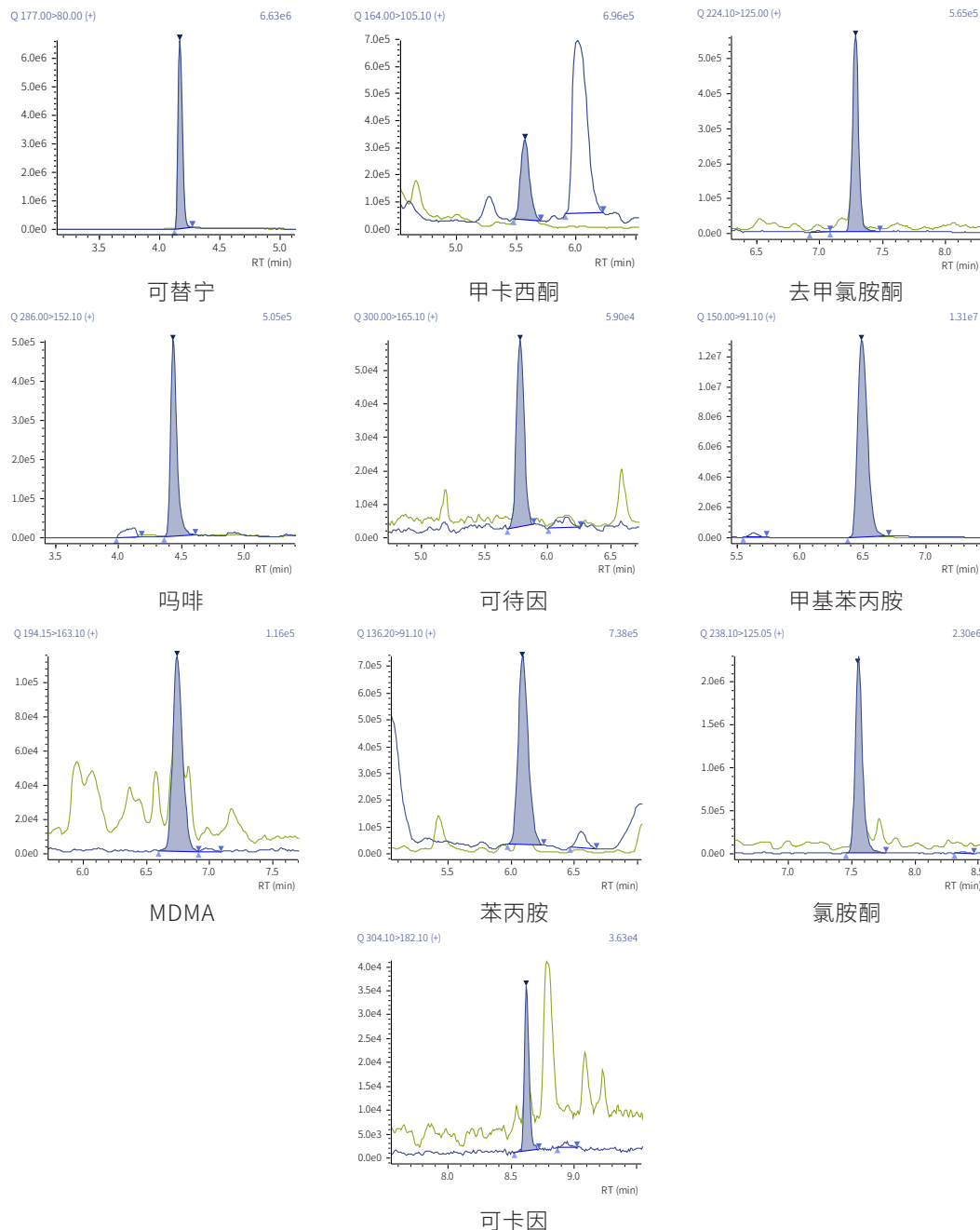


图 3 污水样品种检出化合物色谱图

表 4 基质加标实验结果 (n=3)

NO.	Analytes	STD conc. ng/L	Spike 1 conc. ng/L	Recovery %	RSD %	Spike 2 conc. ng/L	Recovery %	RSD %	Spike 3 conc. ng/L	Recovery %	RSD %
1	MDA	----	10	92.99	2.99	50	92.97	1.65	100	94.82	1.82
2	去甲氯胺酮	2.18	10	97.40	1.41	50	95.19	1.92	100	95.96	1.86
3	甲卡西酮	5.31	10	93.35	1.23	50	88.75	2.74	100	92.37	1.98
4	吗啡	13.54	10	99.52	3.53	50	93.59	2.69	100	92.52	2.15
5	O ⁶ -单乙酰吗啡	----	10	114.73	2.02	50	107.68	0.26	100	99.70	2.34
6	可待因	3.96	10	89.31	2.57	50	89.18	2.23	100	88.03	1.13
7	甲基苯丙胺	59.14	10	120.05	0.52	50	95.49	1.39	100	95.00	0.75
8	MDMA	0.63	10	109.09	1.18	50	106.77	2.12	100	105.34	1.90
9	苯丙胺	4.15	10	105.06	2.49	50	107.38	1.12	100	107.52	2.01
10	苯甲酰爱康宁	----	10	97.20	1.73	50	93.18	2.32	100	94.61	3.74
11	氯胺酮	10.57	10	113.08	0.92	50	106.95	2.28	100	99.75	2.17
12	可卡因	0.30	10	91.69	2.11	50	92.91	1.26	100	91.50	2.25
13	四氢大麻酸	----	10	99.63	2.35	50	97.00	3.83	100	94.49	2.02
14	可替宁	450.16	100	104.40	1.04	500	100.60	1.68	1000	100.84	1.30

■ 结论

本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060, 建立一种简便、快速、准确的生活污水中 13 种毒品和 1 种人口标记物的一针进样分析方法。该方法采用内标法定量建立校准曲线, 各组分线性相关性良好。在三个浓度水平的方法验证实验中, 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 88.75% ~ 120.05% 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毒品的检测提供很好的借鉴和参考。

岛津应用云

