

AOE 系统与 LCMS-8060 联用分析生活污水中 12 种常见毒品

LCMSMS-394

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 12 种常见毒物的分析方法。该系统将样品富集、净化和分析高度集成，在 12 min 内完成 12 种常见毒物的上样、富集、分离和测定。本方法采用内标法定量，在三个数量级范围内建立校准曲线，各组分线性相关系数均在 0.995 以上。两个浓度水平加标实验考察回收率及重复性，平行测试 4 次，各组分的回收率和相对标准偏差分别 67.5% ~ 122.3% 和 0.96% ~ 10.69% 之间，方法准确可靠。使用该方法分析生活污水样品，可检出多种毒品。

关键词：AOE 系统 -LCMS-8060 联用 毒品 生活污水

通过动态监测生活污水中常见毒品的含量，可以更精确的掌握城市毒品吸食时空动态分布。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 12 种毒品分析方法。供相关人员参考。

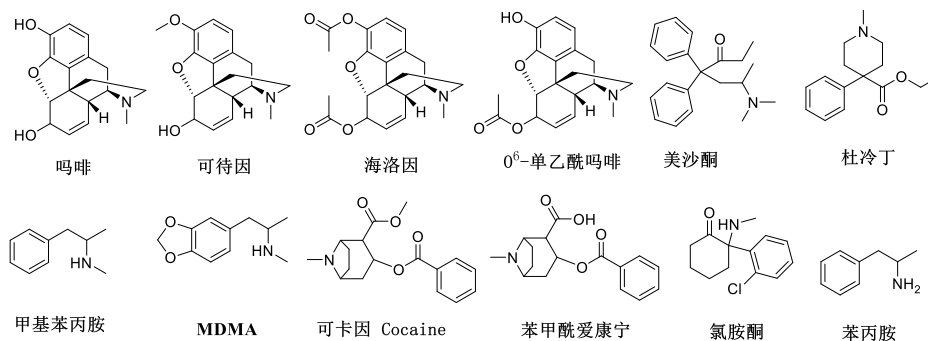


图 1. 12 种常见毒品的结构式

实验部分

1.1 仪器

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. 5.93 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shimadzu AQ-C18 (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 3 μm)

固相萃取柱：Oasis HLB Direct Connect HP (2.1 mm I.D. × 30 mm L., 20 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: 5000 µL

SPE 输液泵: A- 水, B- 甲醇 / 乙腈 / 异丙醇 (1/1/1), C- 水 / 甲醇 (95/5)

SPE 初始设置: 3 mL/min, A- 水

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

雾化气流速: 1.5 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: 150°C

MRM 参数: 见表 1

表 1. MRM 优化参数

No.	名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	吗啡	57-27-2	289.10	152.10*	-14	-55	-26
				201.05	-14	-27	-21
2	可待因	76-57-3	300.10	165.30*	-21	-44	-17
				215.10	-22	-24	-23
3	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*	-16	-20	-15
				119.15	-16	-15	-22
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	-26	-22
				220.10	-12	-14	-15
9	海洛因	561-27-3	370.10	165.10*	-11	-47	-27
				268.20	-11	-29	-13
10	杜冷丁	57-42-1	248.10	174.15*	-13	-20	-10
				220.15	-13	-21	-14
11	可卡因	53-21-4	304.05	182.15*	-15	-19	-12
				150.10	-15	-26	-26
12	美沙酮	76-99-3	310.20	265.20*	-15	-15	-27
				105.10	-15	-27	-19

注: * 表示定量离子

1.3 标准溶液的配制

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，用超纯水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 2 mol/L 氢氧化钠调节样品 pH 大约为 7。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

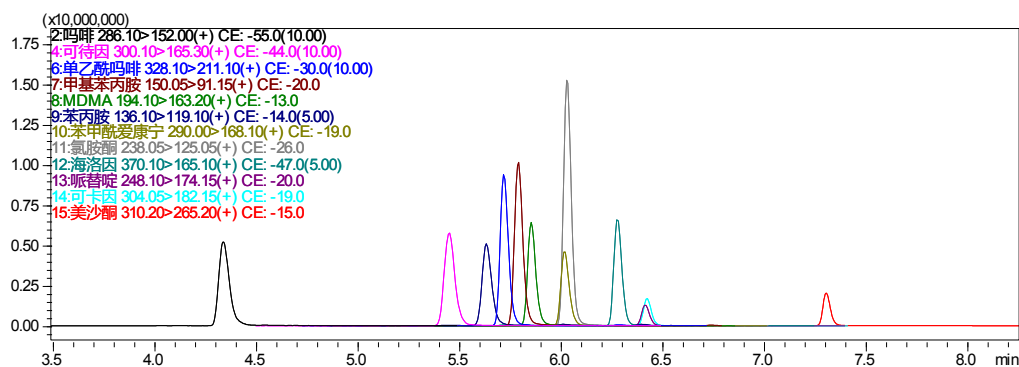
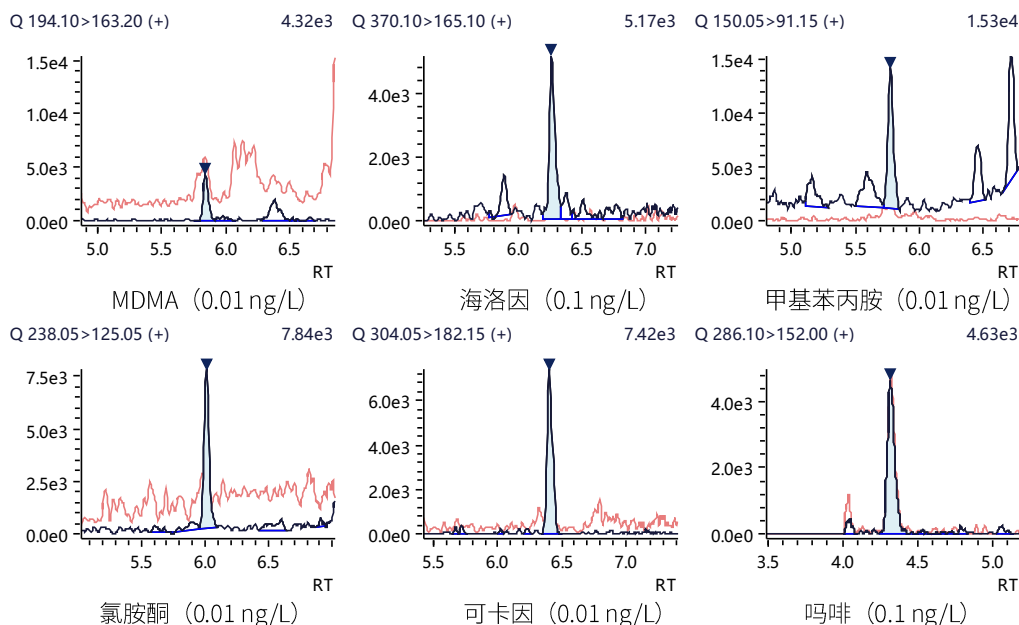


图 2. 12 种毒品色谱图，其中吗啡、可待因、单乙酰吗啡、苯丙胺、海洛因、MDMA、氯胺酮、苯甲酰爱康宁 (20 ng/L)，可卡因、美沙酮 (2 ng/L)，杜冷丁 (5 ng/L)

12 种毒品在检测限附近的 MRM 色谱图如下图 3 所示：



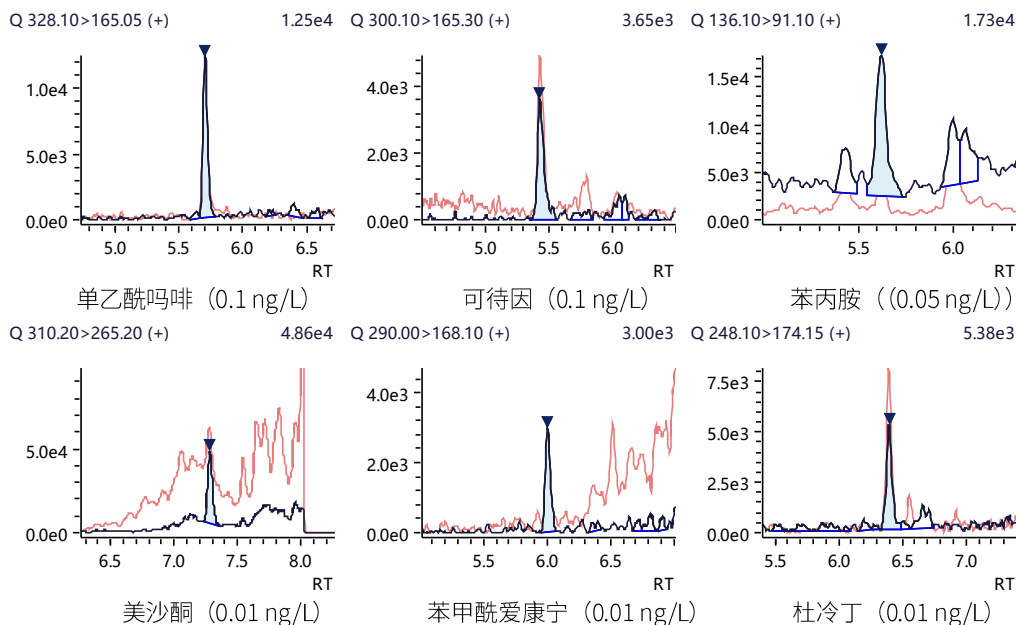


图 3. 12 种毒品 MRM 色谱图

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

序号	名称	校准曲线	线性范围 (ng/L)	相关系数 r	准确度 %
1	MDMA	$Y = (0.07011902)X + (0.001234181)$	0.2-200	0.997	89.02-107.40
2	海洛因	$Y = (0.00452433)X + (0.000229023)$	0.2-200	0.995	86.28-114.27
3	甲基苯丙胺	$Y = (0.1244979)X + (0.005362309)$	0.2-200	0.999	92.10-109.88
4	氯胺酮	$Y = (0.154670)X + (0.00287678)$	0.2-200	0.998	91.10-109.46
5	可卡因	$Y = (0.0621245)X + (-0.000240138)$	0.02-20	0.997	88.49-113.63
6	吗啡	$Y = (0.00221436)X + (0.000351607)$	0.2-200	0.999	91.17-104.90
7	单乙酰吗啡	$Y = (0.01960643)X + (0.001606785)$	0.2-200	0.997	91.46-111.23
8	可待因	$Y = (0.00146297)X + (0.000368735)$	0.2-200	0.999	90.78-109.75
9	苯丙胺	$Y = (0.0823654)X + (0.00343494)$	0.2-200	0.999	92.14-108.16
10	美沙酮	$Y = (0.4990801)X + (0.004506570)$	0.02-20	0.998	91.11-107.72
11	苯甲酰爱康宁	$Y = (0.05905556)X + (0.003213698)$	0.2-200	0.997	88.53-111.92
12	杜冷丁	$Y = (0.01906716)X + (0.00002523682)$	0.05-50	0.999	85.42-109.89

2.3 重复性

按照 1.3 步骤配制低、高两个浓度标准溶液，连续进样 8 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。12 种毒品的保留时间的 RSD 均小于 0.5% 和峰面积的 RSD 均小于 10%，数据表明方法重复性良好。

表 3. 重复性测试

化合物	STD 1			STD 2		
	Conc./ ng/L	R. T. RSD/%	Area RSD/%	Conc./ ng/L	R. T. RSD/%	Area RSD/%
MDMA	4.0	0.086	3.10	20	0.055	3.69
海洛因	4.0	0.064	2.85	20	0.035	2.82
甲基苯丙胺	4.0	0.090	1.38	20	0.060	2.44
氯胺酮	4.0	0.075	2.44	20	0.042	3.63
可卡因	0.4	0.061	3.08	2	0.034	4.58
吗啡	4.0	0.211	6.73	20	0.177	4.71
单乙酰吗啡	4.0	0.106	3.09	20	0.063	2.71
可待因	4.0	0.135	4.00	20	0.127	2.19
苯丙胺	4.0	0.107	1.55	20	0.086	2.52
美沙酮	0.4	0.054	4.05	2	0.040	1.75
苯甲酰爱康宁	4.0	0.074	2.61	20	0.041	2.43
杜冷丁	1.0	0.058	3.83	5	0.036	6.90

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，两个水平加标浓度如下表 4 所示，各样品平行测定 4 次。测试结果显示：12 种常见毒品的加标回收率在 67.5% ~ 122.3% 之间，相对标准偏差在 0.96% ~ 10.69% 之间。

表 4. 基质加标实验结果

序号	名称	样品浓度 (ng/L)	加标 1 (n=4)			加标 2 (n=4)		
			加标浓度 (ng/L)	回收率 %	RSD%	加标浓度 (ng/L)	回收率 %	RSD%
1	MDMA	1.83	10	67.5	5.14	40	72.7	3.41
2	海洛因	----	10	92.2	10.69	40	95.6	5.97
3	甲基苯丙胺	64.17	10	81.0	3.80	40	109.3	4.29
4	氯胺酮	8.17	10	89.7	2.75	40	105.4	2.52
5	可卡因	----	1	105.0	8.23	4	113.5	7.01
6	吗啡	5.79	10	101.5	3.83	40	109.4	2.31
7	单乙酰吗啡	----	10	89.7	6.76	40	94.2	5.59
8	可待因	7.66	10	103.8	2.36	40	123.2	1.96
9	苯丙胺	3.19	10	96.9	2.91	40	106.7	0.96
10	美沙酮	0.03	1	111.0	1.57	4	122.3	1.27
11	苯甲酰爱康宁	----	10	105.1	3.94	40	112.9	3.59
12	杜冷丁	----	2.5	89.2	8.99	10	95.2	7.87

2.5 污水样品测定结果

将四份污水样品按照 1.4 进行样品制备，上机分析。实际样品检测谱图见图 4-7，检测结果见表 5。数据显示样品检测结果重复性良好。

表 5. 实际样品检测结果 (n=4)

序号	名称	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
		浓度 (ng/L)	RSD/%	浓度 (ng/L)	RSD/%	浓度 (ng/L)	RSD/%	浓度 (ng/L)	RSD/%
1	MDMA	2.26	2.70	0.44	9.77	3.79	3.53	5.38	2.71
2	海洛因	----	----	----	----	----	----	----	----
3	甲基苯丙胺	64.05	1.68	43.59	1.70	261.08	4.09	309.54	3.24
4	氯胺酮	9.87	1.53	2.93	2.13	20.97	2.99	40.32	1.97
5	可卡因	----	----	----	----	----	----	----	----
6	吗啡	3.26	10.69	13.27	2.19	33.56	2.35	237.69	0.74
7	单乙酰吗啡	----	----	----	----	----	----	----	----
8	可待因	6.70	6.08	7.52	7.38	70.63	2.30	110.83	0.94
9	苯丙胺	3.50	2.52	2.19	5.25	17.82	1.81	19.04	0.77
10	美沙酮	0.025	11.18	----	----	0.20	3.00	1.60	1.53
11	苯甲酰爱康宁	----	----	----	----	----	----	----	----
12	杜冷丁	----	----	----	----	----	----	0.29	9.05

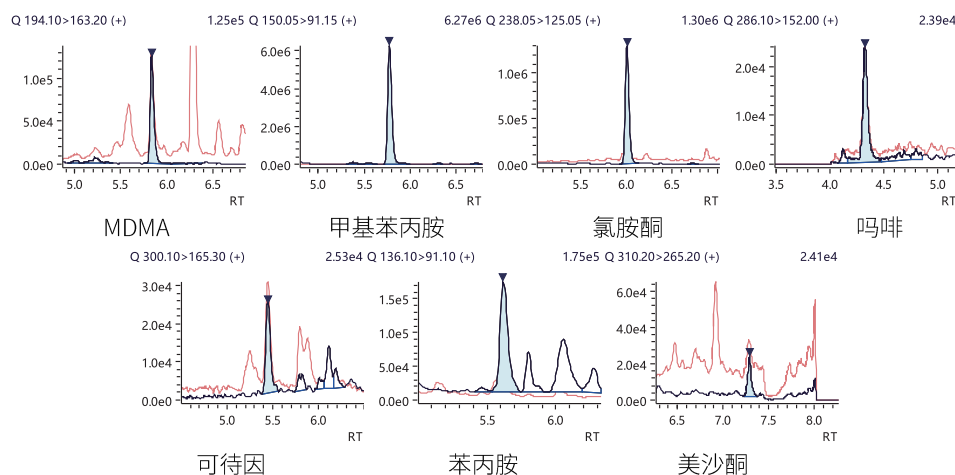


图 4. 样品 1 检出毒品 MRM 色谱图

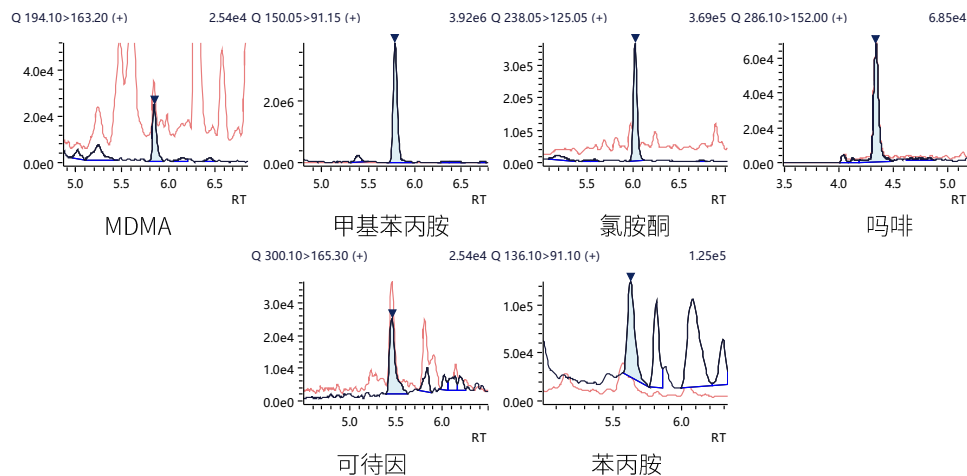


图 5. 样品 2 检出毒品 MRM 色谱图

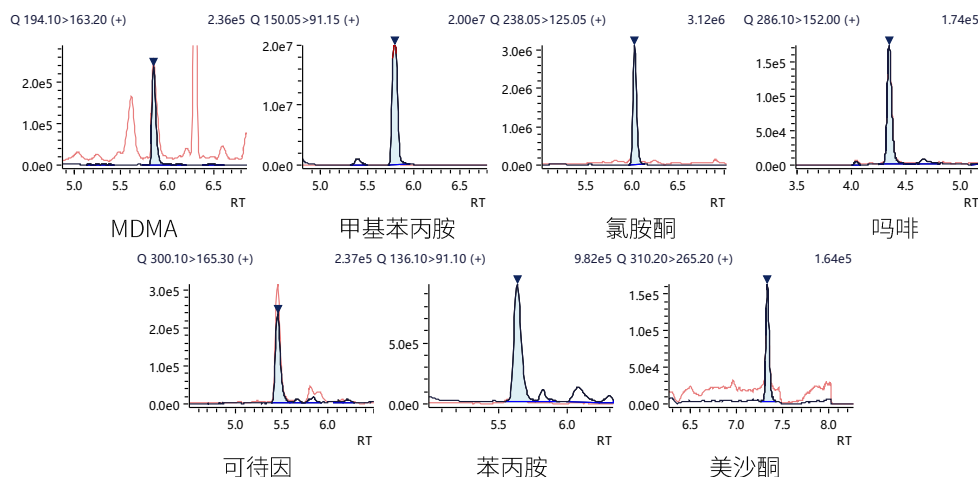


图 6. 样品 3 检出毒品 MRM 色谱图

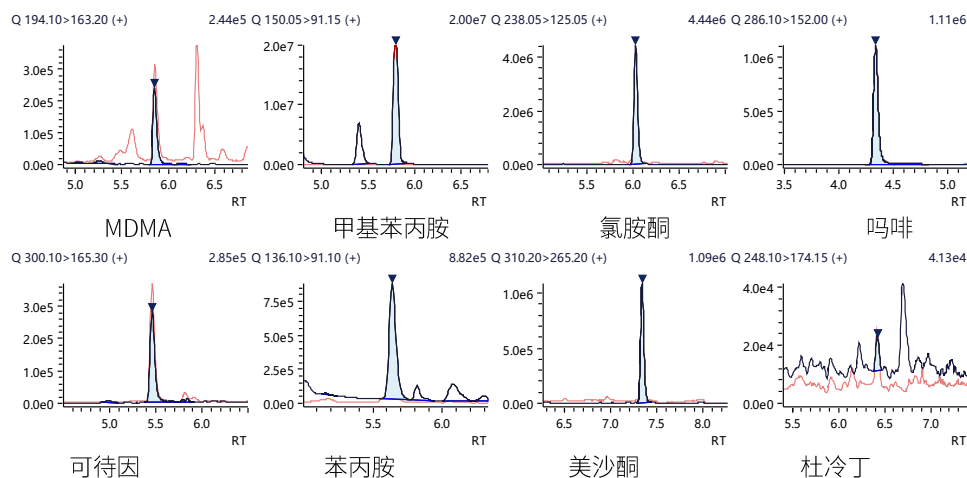


图 7. 样品 4 检出毒品 MRM 色谱图

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 12 种毒品分析方法。该方法采用内标法定量，在三个数量级范围内建立校准曲线，各组线性相关系数均在 0.995 以上。在两个浓度水平的方法验证测试中，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 67.5% ~ 122.3%，方法准确可靠，并且对 4 个实际样品进行测试分析。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。