

LCMS-8045 检测涉毒人员毛发中甲基苯丙胺

LCMSMS-312

摘要：本文参考司法鉴定技术规范(SF/Z JD0107004-2010)，建立了一种使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用检测涉毒人员毛发中甲基苯丙胺的方法。毛发样品洗涤、制成碎屑后在 10% 氢氧化钠溶液中加热水解，经乙醚提取、挥干、复溶后上机分析。实验结果表明低浓度 0.1 ng/mL 样品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别为 0.27% 和 1.34%，表明仪器精密度良好；在 0.02~100.0 ng/mL 线性范围内，校准曲线相关系数为 0.9992，仪器检出限和定量限分别为 0.010 ng/mL 和 0.033 ng/mL，满足鉴定技术规程要求。该方法简单快捷，易操作，可为司法刑侦领域对吸毒人员毛发中甲基苯丙胺的检测提供参考。

关键词：高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 液质联用 毛发 甲基苯丙胺

甲基苯丙胺俗称冰毒、爱思、大力丸等，属于苯丙胺类毒品，为中枢神经兴奋剂，可以抽吸或注射，是世界上滥用最多的合成毒品之一，其成瘾性比海洛因强，有一次成瘾的可能。2017年8月国家食药监总局发布《国家药物滥用监测年度报告(2016年)》表明，甲基苯丙胺在主要滥用的前5种药物中排名第一位，由此诱发的违法犯罪危害了社会安定和经济发展，已成为一个严重的社会问题。为了有效遏制这类毒品犯罪，研究生物样品中甲基苯丙胺类毒品的准确、快速、有效检测方法非常有意义。最常用的检材是血液、尿液和唾液，但中毒或死亡者以血液为最合适检材。对于某些毒品滥用者需要判断是否存在吸毒史，或者无法取到血液、尿液或唾

液样品情况下，就难以解决毒品滥用问题。鉴于毒品进入人体后在血液循环作用下，毛发中可以蓄积毒品及其代谢物，且毛发样品稳定，易保存(通常常温储存即可)，不易污染，不能人为改变或控制样品及其测试结果，毛发已成为解决毒品滥用问题的有效样品。

本文参照司法鉴定技术规范(SF/Z JD0107004-2010)建立了一种使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用快速检测涉毒人员毛发中甲基苯丙胺的方法，该方法分析速度快，灵敏度高，能够对毛发样品中的甲基苯丙胺进行快速准确的检测，可供司法刑侦领域人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为 LC-20AD×2 输液泵，DGU-20A₃ 在线脱气机，SIL-20A 自动进样器，CTO-20A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8045 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.86 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Allure PFPP ProgyI (2.1 mm I.D.
×100 mm L., 5 μm)

流动相：A 相 - 水 +0.1% 甲酸 +10 mM 甲酸铵，
B 相 - 乙腈

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

进样量：5 μL

洗脱方式：等度洗脱，B 相浓度为 80%。

质谱条件

离子化模式: ESI(+)

加热气: 空气 10.0 L/min

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 10.0 L/min

碰撞气: 氩气

接口温度: 300°C

D L 温度: 250°C

加热模块温度: 400°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

MRM 参数: 见表 1

表1 MRM参数

中文名称	英文名称	CAS.No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
甲基苯丙胺	Methylampheta- mine	537-46-2	150.15	91.10*	-16	-19	-19
				119.15	-16	-13	-25

*表示定量离子

1.3 样品制备

样品前处理方法: 参考中华人民共和国司法部司法鉴定管理局发布司法鉴定技术规范: 生物检材中苯丙胺类兴奋剂、度冷丁和氯胺酮的测定 (SF/Z JD0107004-2010)

毛发 (发根 3 cm 处) 样品依次用 0.1% 十二烷基磺酸钠溶液、0.1% 清洁剂溶液、水和丙酮振荡洗涤一次, 晾干, 剪成约 1 mm 段。准确称取约 250 mg 毛发碎屑, 加 1 mL 10% 氢氧化钠溶液, 80°C 水解 10 分钟后取出。水解液用乙醚 3 mL 提取, 涡旋混合、离心分层, 转移乙醚至另一离心管中, 约 60°C 水浴中挥干。残留物用 1 mL 流动相溶解, 0.22 μm 滤膜过滤后上机分析。

标准溶液配制: 取 1.0 mg/mL 对照品溶液, 以流动相作为稀释溶剂, 配制成 0.02、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL 的系列浓度。

结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

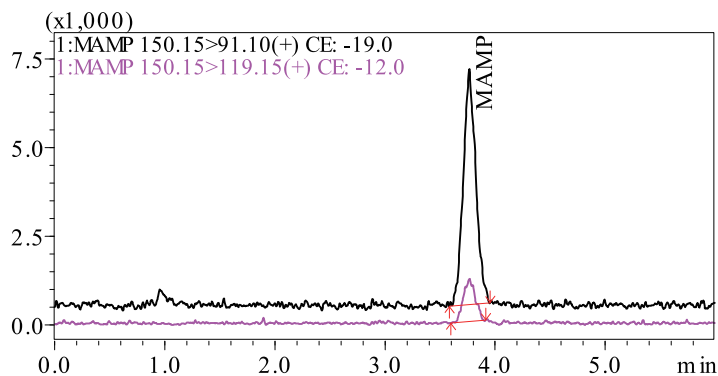


图1 0.1 ng/mL 甲基苯丙胺对照品 MRM 色谱图

2.2 线性范围

将配制的 0.02、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/mL 系列浓度标准溶液按上述分析条件进样分析, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果如图 2 及表 2 所示:

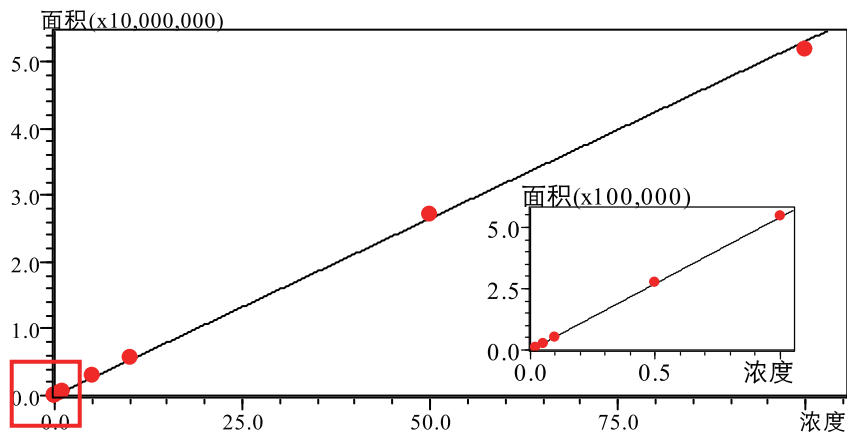


图2 标准工作曲线

表2 工作曲线参数

名称	校准曲线	线性范围 (ng/mL)	相关系数 r	准确度 (%)
甲基苯丙胺	$Y=(549068)X-(302.683)$	0.02~100	0.9992	94.3~106.2

2.3 精密度实验

对浓度为 0.1 ng/mL 标准工作溶液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，结果如表 3 所示，表明仪器精密度良好。

表3 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

名称	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
甲基苯丙胺	0.27	1.34

2.4 灵敏度实验

对浓度为 0.02 ng/mL 溶液进样分析，以 ASTM 法计算噪声，以噪声的 3 倍作为检出限 (即 $S/N=3$)，以噪声的 10 倍作为定量限 (即 $S/N=10$)，则仪器对甲基苯丙胺的检出限、定量限分别为 0.010 ng/mL、0.033 ng/mL。

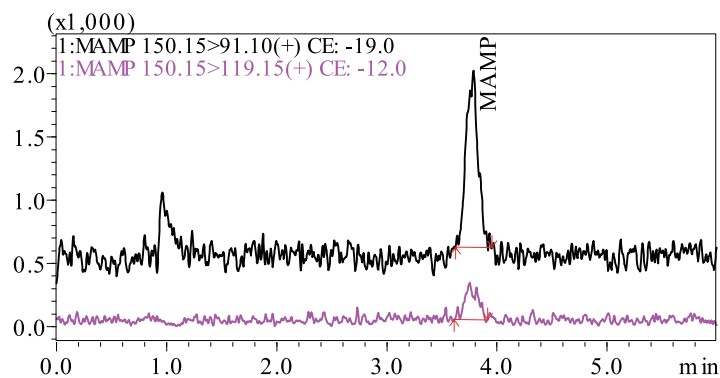


图3 0.02 ng/mL甲基苯丙胺对照品色谱图

2.5 基质效应考察

取健康人员毛发，按 1.3 步骤处理后得到空白基质，向空白基质中加入标品，使其中甲基苯丙胺浓度分别为 1、10、50、100 ng/mL。以相同浓度空白基质加标液所得峰面积同标准溶液所得峰面积的比值换算成百分比作为基质效应进行考察，所得基质效应结果在 90.1~95.2% 之间 (如表 4 所示)，表明基质效应对目标物检测的干扰较小。由图 4 和图 5 可知，毛发基质不干扰目标物的测定。

表4 基质效应考察

名称	加标浓度 (ng/mL)	基质效应 (%)
甲基苯丙胺	1.00	94.4
	10.00	90.1
	50.00	93.9
	100.00	95.2

2.6 加标回收实验

对空白毛发样品进行加标，加标浓度为 10.00 ng/mL，考察回收率，回收率为 61.0%。

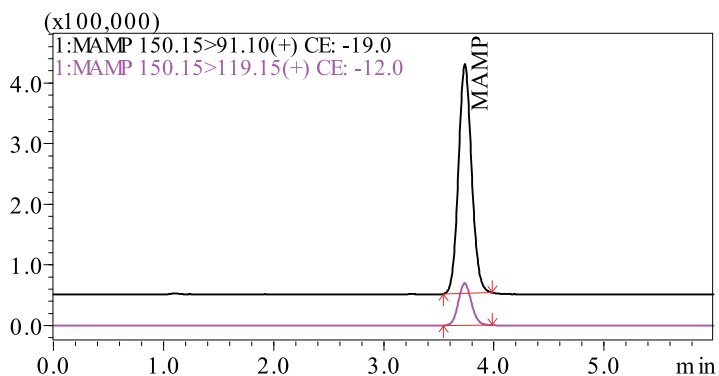


图4 空白基质加标浓度为10 ng/mL的MRM色谱图

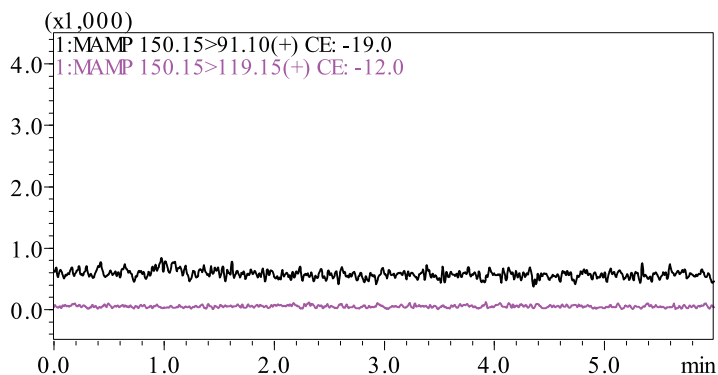


图5 空白基质MRM色谱图

2.7 实际样品分析结果

按照 1.3 样品前处理方法对涉毒人员的毛发进行处理，将所得样品上机分析，得到色谱图如下图 6 所示。经计算该涉毒人员的毛发中甲基苯丙胺含量为 18.81 ng/mg。

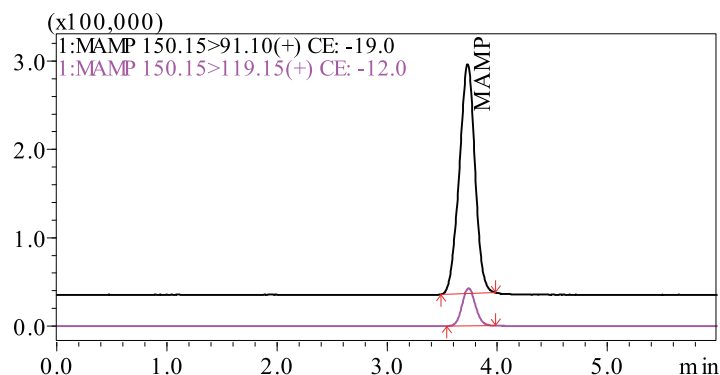


图6 涉毒人员毛发样品色谱图(实际样品中目标组分含量过大, 将处理得到的样品溶液用流动相稀释1000倍后上机分析得到以上色谱图)

结论

本文参照司法鉴定技术规范(SF/Z JD0107004-2016), 采用碱水解毛发的方式, 建立了一种使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用检测涉毒人员毛发中甲基苯丙胺的方法。低浓度 0.1 ng/mL 样品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别为 0.27% 和 1.34%, 表明仪器精密度良好; 在 0.02~100.0 ng/mL 线性范围内, 校准曲线相关系数为 0.9992, 仪器检出限和定量限分别为 0.010 ng/mL 和 0.033 ng/mL, 满足鉴定技术规范灵敏度要求。此方法可为司法刑侦系统检测涉毒人员毛发中甲基苯丙胺提供参考。