

# AOE+LCMS-9050 快速筛查生活污水中毒物药物

## LCMS-QTOF-067

**摘要：** 本文利用岛津全自动在线固相萃取液相色谱联用系统 - 四极杆飞行时间串联质谱仪，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》建立了生活污水中毒物药物的快速筛查方法。利用该方法对 3 份生活污水样品中毒物药物进行定性分析，结果显示：三份污水样品分别筛查出 16、21 和 32 个化合物，所有化合物的 MS1 质荷比偏差小于  $\pm 5\text{ppm}$ ，二级谱图的相似度得分均大于 54。使用该方法，可通过一针进样，快速完成目标物的定性筛查，结果准确可靠。

**关键词：** 四极杆飞行时间串联质谱仪 生活污水 毒物药物

### 技术特点：

- ❖ 利用《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》可实现生活污水中毒物药物的快速定性。
- ❖ 本方法质量稳定性好，灵敏度高，快速筛查效率高。

毒品的泛滥直接危害人民的身心健康，给社会发展带来巨大威胁。因此如何预防毒品的使用及滥用成世界性问题，如何监测毒品的滥用情况也成为禁毒的一项重要工作。

污水毒品检测技术是了解区域毒情的重要技术手段，通过准确定量各类毒品的浓度可以推算出区域毒品消费量。当前毒品种类变化越来越快，飞行时间质谱不仅能够快速定性区域内已知毒品，更能够鉴定新出现的毒品，掌握毒品消费趋势。区别与三重四极杆

质谱的分析模式，飞行时间质谱具有分析目标物广泛、质荷比检测准确度高、二级谱图准确度高等特点，非常适合做定性分析。

本文使用岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间串联质谱仪，建立了一种对生活污水中毒物药物快速定性的分析方法。对 3 份污水样品进行了分析，可快速筛查出样品中的毒物药物，该方法准确可靠。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置为：

输液泵：	LC-40B X3×2	系统控制器：	CBM-20
输液泵：	LC-40D XR (内置 LPGE 单元)	自动进样器：	SIL-40C X3
自动进样器：	SIL-16P	在线脱气机：	DGU-405×2
柱温箱：	CTO-40C (内置 FCV-36AH 十通阀)	飞行时间质谱仪：	LCMS-9050
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.118; LabSolutions Insight Ver. 4.0SP2		

### 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  $\mu\text{m}$ )

SPE 输液泵：A- 水, B- 甲醇 / 乙腈 / 异丙醇 (1/1/1, v/v/v)  
C-0.1% 甲酸 50% 甲醇水溶液

SPE 流速：初始流速为 0.5 mL/min，初始流路为 A

进样量：2000  $\mu\text{L}$

表 1 SPE 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	泵	C Flow	3
2.80	泵	SV(C)	C
5.00	泵	SV(C)	B
7.00	泵	SV(C)	A
11.00	泵	C Flow	3
11.01	泵	C Flow	0.1

注：FCV-36AH 十通阀切阀时间为 2.8 min

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱： Shim-pack GIST-HP CA8-AQ ( 150 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-30765-04)

流 动 相： A 相 -0.1 % 甲酸水溶液; B 相 - 乙腈

流 速： 0.3 mL/min

柱 温： 40°C

洗 脱 方 式： 梯度洗脱, B 相初始浓度为 5%, 时间程序见表 2

表 2 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.80	泵	B.Conc	5
22.00	泵	B.Conc	98
25.00	泵	B.Conc	98
25.10	泵	B.Conc	5
30.00	控制器	Stop	

质谱条件

离 子 源： ESI(+)

加热模块温度： 400°C

雾化气流速： 3.0 L/min

DL 温 度： 250°C

加热气流速： 10.0 L/min

接 口 温 度： 400°C

干燥气流速： 10.0 L/min

扫 描 模 式： MS Scan(m/z 100 - 600)  
DDA MS/MS (m/z 50 -600)

1.4 样品前处理

1.4.1 样品前处理

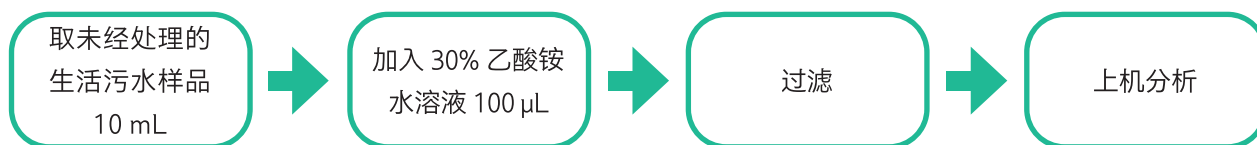


图 1 样品前处理过程

### 1.4.2 质控样品配制

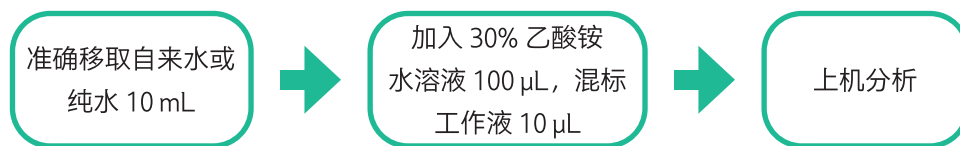


图 2 质控样品配制

## ■ 结果与讨论

### 2.1 稳定性

18 种《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》中的化合物配制质控样品，化合物主要为毒品、安眠镇静药物等。将质控样品连续重复 5 次进样分析，分别统计所有化合物的质荷比偏差，所有化合物的质荷比偏差均小于 2 ppm，保留时间和峰面积的相对标准偏差小于 0.54% 和 6.06%。

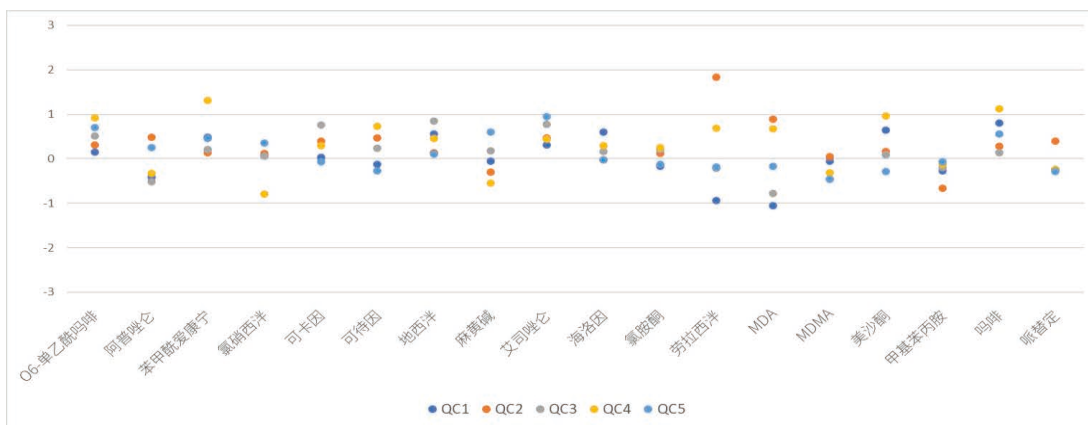


图 3 质控样品连续分析的质荷比偏差

表 3 质控样品保留时间和峰面积稳定性 (n=5)

序号	化合物	保留时间 RSD	峰面积 RSD	序号	化合物	保留时间 RSD	峰面积 RSD
1	吗啡	0.54%	2.96%	10	美沙酮	0.05%	1.14%
2	O6- 单乙酰吗啡	0.06%	1.95%	11	海洛因	0.06%	2.27%
3	甲基苯丙胺	0.07%	1.50%	12	劳拉西洋	0.02%	6.06%
4	可卡因	0.05%	1.57%	13	地西洋	0.02%	1.50%
5	可待因	0.03%	1.62%	14	麻黄碱	0.05%	2.59%
6	苯甲酰爱康宁	0.03%	1.45%	15	氯硝西洋	0.05%	4.52%
7	MDA	0.02%	1.68%	16	艾司唑仑	0.11%	3.76%
8	MDMA	0.07%	2.51%	17	阿普唑仑	0.07%	3.94%
9	氯胺酮	0.04%	1.64%	18	哌替定	0.03%	1.58%

### 2.2 灵敏度

分析 10 ng/L 质控样品，所有物质均可检出；并利用得到二级质谱图，进行谱图检索确认。

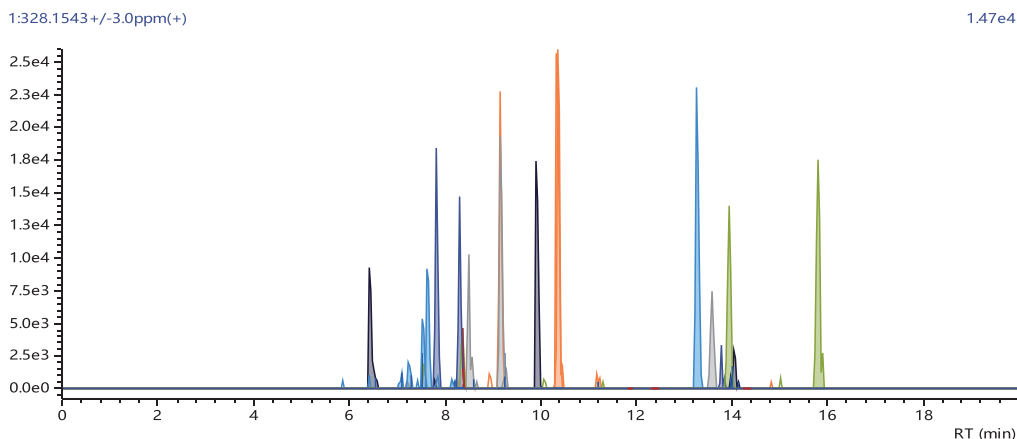


图 4 10 ng/L 质控样品色谱图

### 2.3 污水样品分析

使用 DDA(+) 模式对三份污水样品进行分析，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》，使用 Insight Explore 软件的批量搜库功能，对每个样品中的毒物药物进行快速筛查。数据处理步骤如下：



### 2.4 样品结果

利用上述方式进行批量筛查，3 份污水样品分别筛查出 16、21 和 32 个化合物，所有化合物的 MS1 质荷比偏差小于  $\pm 5$  ppm，二级谱图的相似度得分均大于 54。具体如下表 4：

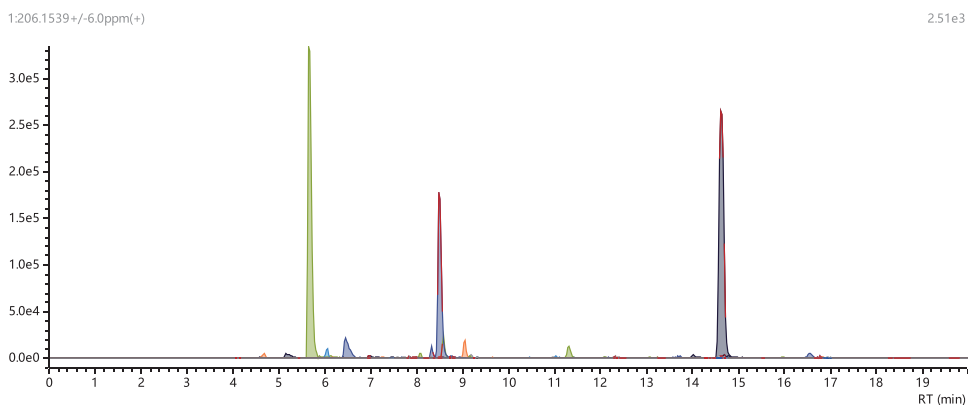


图 5 污水样品 1 中检出的物质提取离子色谱图

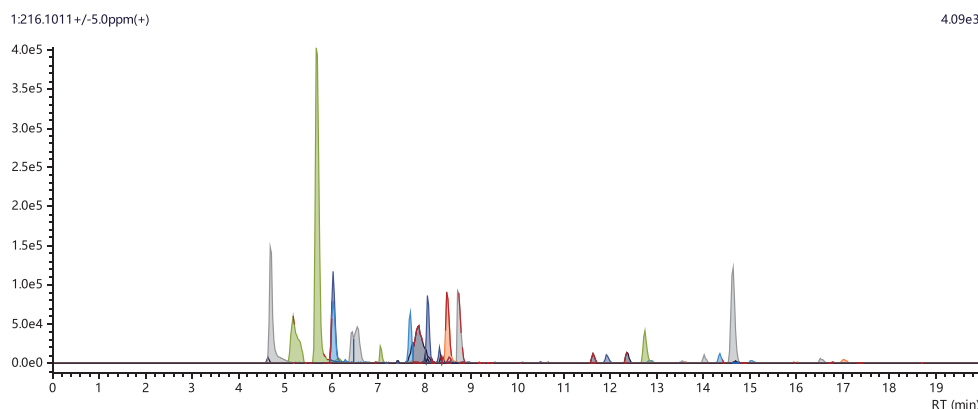


图6 污水样品2中检出的物质提取离子色谱图

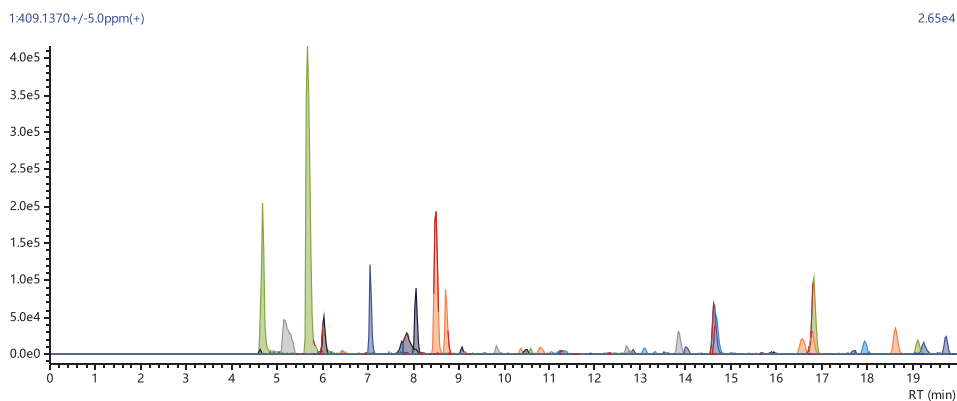


图7 污水样品3中检出的物质提取离子色谱图

表4 三份污水样品搜库检索结果

序号	化合物	污水样品 -1				污水样品 -2				污水样品 -3			
		是否检出	保留时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似度	是否检出	保留时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似度	是否检出	保留时间 (min)	MS1 m/z 偏差 (ppm)	MS2 搜库 相似度
1	乙胺丁醇	√	4.663	1.170	68	√	4.689	0.39	95	√	4.683	1.949	95
2	二甲双胍	√	5.139	1.998	94	√	5.169	0.615	95	√	5.16	1.845	96
3	拉米夫定	√	6.040	0.782	100	√	6.030	-0.357	99	√	6.023	1.826	100
4	吗啡	√	6.439	2.062	100	√	6.428	1.643	100	√	6.424	1.328	100
5	西米替丁	N.D.*	-	-	-	√	7.051	0.395	92	√	7.047	1.817	98
6	麻黄碱	N.D.	-	-	-	√	7.683	1.565	93	N.D.	-	-	-
7	对乙酰氨基酚	√	7.865	1.249	83	√	7.866	-0.132	95	√	7.844	1.052	94
8	多菌灵	√	8.057	1.458	62	√	8.064	0.729	92	√	8.053	0.781	94
9	O6- 单乙酰吗啡	√	8.312	0.213	67	√	8.313	1.798	71	N.D.	-	-	-
10	咖啡因	√	8.487	0.461	99	√	8.490	0.205	99	√	8.486	1.589	99
11	甲基苯丙胺	√	8.531	0.933	82	√	8.526	0.733	93	√	8.516	0.866	100
12	金刚烷胺	√	8.729	0.001	97	√	8.723	1.315	99	√	8.719	2.366	99

13	氨磺必利	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	9.064	0.945	63
14	氯胺酮	√	9.161	0.798	75	√	9.180	4.746	54	N.D.	-	-	-
15	安替比林	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	9.830	1.534	71
16	克林霉素	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.359	2.940	67
17	噻虫胺	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.472	2.320	66
18	氯苯那敏	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.572	2.399	74
19	去甲氯氮平	√	10.409	-4.727	84	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-
20	吡虫啉	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	10.787	1.836	78
21	氯氮平	√	11.020	1.498	60	N.D.	-	-	-	√	11.031	1.987	66
22	啉虫脒	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	11.237	2.107	97
23	依那普利	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	11.294	-1.007	73
24	右美沙芬	N.D.	-	-	-	√	11.616	2.094	100	√	12.308	1.972	65
25	苯海拉明	N.D.	-	-	-	√	11.916	2.537	70	N.D.	-	-	-
26	EDDP	N.D.	-	-	-	√	12.730	1.330	77	√	12.692	2.229	68
27	阿苯达唑	N.D.	-	-	-	√	12.849	1.015	74	√	12.837	2.443	93
28	美沙酮	N.D.	-	-	-	√	13.593	0.032	79	√	13.318	-3.610	66
29	克百威	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	13.843	2.431	97
30	避蚊胺	√	14.616	1.665	86	√	14.625	1.509	89	√	14.612	2.55	88
31	莠去津	√	14.679	-0.925	99	√	14.685	1.527	97	√	14.658	1.620	79
32	烯酰吗啉	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	15.901	4.200	60
33	噻菌酯	√	16.785	0.148	100	N.D.	-	-	-	√	16.811	2.598	72
34	双氯酚酸	N.D.	-	-	-	√	17.024	1.419	94	N.D.	-	-	-
35	丙环唑	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	17.940	1.696	76
36	苯醚甲环唑	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	18.609	2.635	66
37	吡唑醚菌酯	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	19.099	3.015	85
38	肟菌酯	N.D.	-	-	-	N.D.	-	-	-	√	19.720	1.833	75

\* 注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文利用岛津公司 LCMS-9050 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，结合《法医毒物 QTOF 高分辨质谱库》快速对 3 份生活污水样品中毒物药物进行筛查。结果显示：三份污水样品分别筛查出 16、21 和 32 个化合物，所有化合物的 MS1 质荷比偏差小于  $\pm 5\text{ppm}$ ，二级谱图的相似度得分均大于 54。该方案可以实现一针进样，快速完成目标物的定性筛查，具有一定的实际应用价值，供相关人员参考。

岛津应用云

