

采用液相色谱-质谱法测定污水中 若干种毒品及其代谢物

李悦

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 本文使用禾信液相色谱质谱联用仪 (LC-TQ 5100), 依照GA/T《污水中若干种毒品及其代谢物的液相色谱-串联质谱检验方法》(标准草案)对污水进行加标回收实验。实验结果表明, 在0.2 μ g/L~50 μ g/L的浓度范围内, 目标物的标准曲线线性相关系数 R^2 均大于0.99, 精密度为0.67%~8.88%, 水样加标回收率为72.2%~112.3%, 方法检出限为0.1ng/L~0.3ng/L, 均满足标准要求。

关键词: 污水;毒品;代谢物

全球毒品滥用问题持续蔓延, 严重威胁人类的身体健康和社会安全。毒品经人体代谢(如尿液、粪便)或直接倾倒销毁, 以母体或代谢物的形式最终汇入环境水体。检测环境水样中毒品及其代谢物有利于相关政府部门及执法机构及时了解毒品滥用情况。因此, 国内外普遍将污水中毒品及其代谢物的检测作为毒情监测评估体系中的重点。

本文参考GA/T《污水中若干种毒品及其代谢物的液相色谱-串联质谱检验方法》(标准草案), 使用禾信液相色谱质谱联用仪 (LC-TQ 5100) 进行污水中若干种毒品及其代谢物分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明LC-TQ 5100满足污水中毒品检测的需要。

1 材料和方法

1.1 试剂和材料

(1) 试剂、材料

超纯水:屈臣氏; 乙腈 (CH_3CN): 色谱级; 甲醇(CH_3OH): 色谱级; 甲酸: 色谱级; 氨水: 分析纯; 固相萃取柱: Oasis[®]PRIME MCX (60 mg, 3 CC); 单一标准物质溶液 (甲醇): c(1 mg/L), 吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、甲基苯丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁。

(2) 试剂配制

1 μ g/mL 混合标准物质工作溶液: 分别移取 1 mg/mL 的吗啡、O⁶-单乙酰吗啡、甲基苯

丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、可卡因和苯甲酰爱康宁等 10 种单一标准物质储备溶液，用甲醇配制成浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准物质工作溶液，密封，0~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合氘代内标工作溶液：分别移取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的吗啡-D₃、O⁶-单乙酰吗啡-D₃、甲基苯丙胺-D₅、苯丙胺-D₅、氯胺酮-D₄、去甲氯胺酮-D₄、MDMA-D₅、MDA-D₅、可卡因-D₃和苯甲酰爱康宁-D₃等 10 种单一氘代内标储备溶液，用甲醇配制成浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合氘代内标溶液，密封，0~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2 仪器和设备

液相色谱质谱联用仪：LC-TQ 5100（禾信）；

注射泵：TYD01（Lead Fluid）；

涡旋振荡仪：XH-B（江苏天翎）；

超声波清洗器：JP-010T（深圳洁盟）；

移液器：Eppendorf（艾本德）；

分析天平：d=0.1 mg（sartorius）

1.3 样品前处理

将污水样品解冻并充分摇匀，加入浓盐酸调节 pH 值至小于 2，使用玻璃纤维滤膜过滤，滤液待用。移取污水样品滤液 50 mL 于具塞离心管中，加入适量混合氘代内标工作溶液，混匀。将样品全部加载至 Oasis[®]PRIME MCX（60 mg，3 CC）固相萃取柱中，过柱流速 4 mL/min，甲醇 4 mL 淋洗，淋洗流速 2 mL/min，气推固相萃取柱至干燥，用 5%氨水甲醇溶液 4 mL 洗脱，洗脱流速不超过 1 mL/min，收集洗脱液。置于浓缩器上浓缩至近干，加入 0.1%甲酸水溶液 250 μL 复溶，混匀，微孔滤膜过滤，供仪器检测。

1.4 仪器条件

表1. 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	色谱柱	Titank C18 柱（2.1 mm \times 100 mm，3 μm ）
	柱温	50 $^{\circ}\text{C}$
	流动相	A 相：0.1%甲酸水溶液 B 相：0.1%甲酸乙腈溶液
	流速	0.3 mL/min
	进样量	1 μL
	洗脱	梯度洗脱，梯度洗脱条件见表 2

	采集时间	15 min
	离子源	ESI+
	检测模式	多反应监测 (MRM)
	检测器电压	2350 V
质谱	碰撞气 (CAD)	15 psi
	气帘气 (CUR)	5 psi
	喷雾气 (GS1)	40 psi
	加热气 (GS2)	30 psi
	喷雾电压 (IS)	5500 V
	加热温度	450°C

表2. 梯度洗脱条件

时间(min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0	95	5
4	95	5
6	80	20
6.5	50	50
7	5	95
12.5	5	95
13	95	5
15	95	5

2 结果与讨论

2.1 标准谱图和物质信息

10种目标物和内标总离子流图见图1。目标化合物的加标浓度为100 $\mu\text{g/L}$ ，内标加标浓度为20 $\mu\text{g/L}$ 。实际样品总离子流图见图2，10种目标物和内标的MRM色谱图见图3。10种目标物和氘代内标的定性、定量离子对以及具体质谱参数见表3。

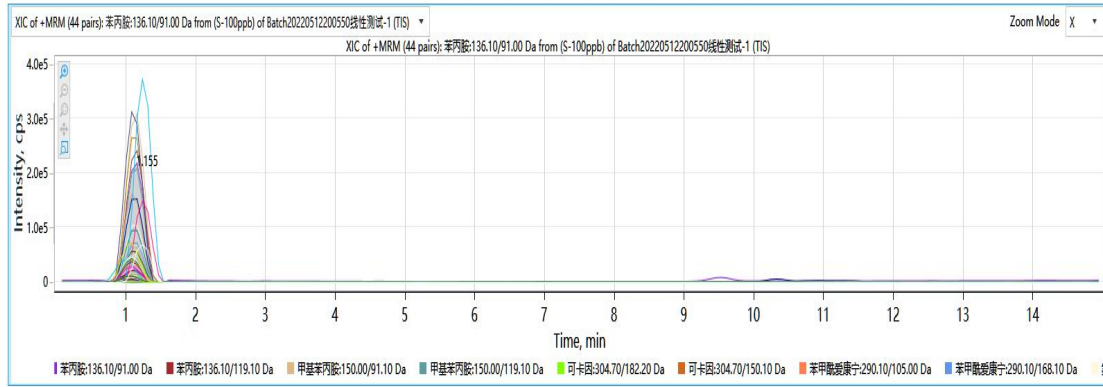


图1 10种目标物（100 μ g/L）和内标（20 μ g/L）总离子流图

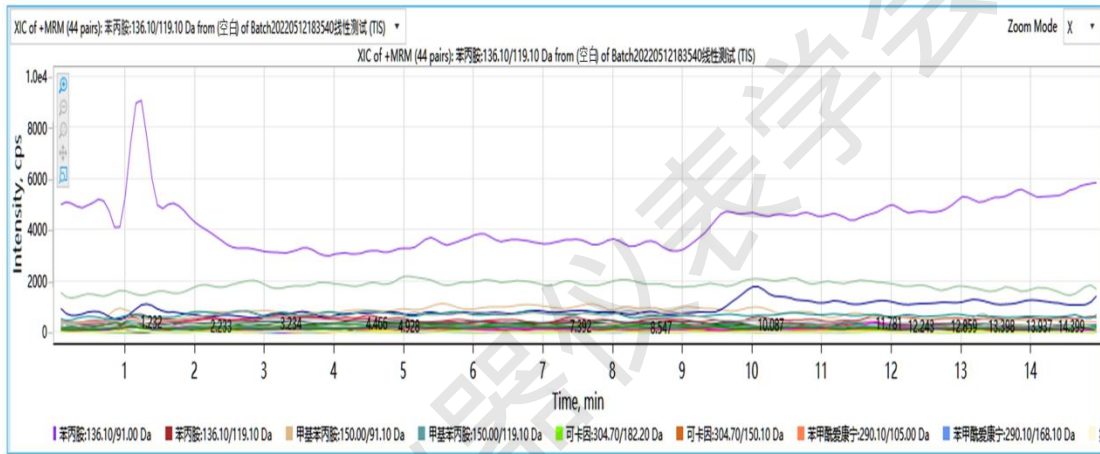


图2 实际样品总离子流图



图3 10种目标物（100 μg/L）和氘代内标（20 μg/L）MRM色谱图

表3. 10种目标物和相应氘代内标的定性、定量离子对和保留时间、碰撞能量条件

序号	目标物	CAS	RT (min)	定量离对	定性离对	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CX (V)
1	吗啡	57-27-2	0.924	286.2/165.1	286.1/201.1	72	9	58	8
				286.1/201.1	85	6	36	10	
2	O ⁶ -单乙酰吗啡	2784-73-8	1.078	328.2/165.2	328.2/211.1	80	8	59	8
				328.2/211.1	73	11	36	11	
3	甲基苯丙	7632-10-2	1.155	150.0/91.1	150.1/91.1	42	7	29	22

	胺				150.1/119.1	40	7	16	5
4	苯丙胺	300-62-9	1.155	136.1/91.0	136.1/91.0	29	10	17	5
					136.1/119.1	30	2	13	5
5	氯胺酮	1867-66-9	1.155	238.1/125.0	238.1/125.0	50	6	20	38
					238.1/207.1	47	6	20	10
6	去甲氯胺酮	79499-59-5	1.155	224.1/125.0	224.1/125.0	38	7	28	6
					224.1/207.0	39	4	17	5
7	MDMA	42542-10-9	1.078	194.1/163.1	194.1/163.1	35	5	18	11
					194.1/105.1	47	11	35	5
8	MDA	4764-17-4	1.078	180.1/105.1	180.1/105.1	31	4	27	4
					180.1/133.1	36	7	24	6
9	可卡因	50-36-2	1.155	304.7/182.2	304.7/182.2	67	6	29	9
					304.7/150.1	58	6	36	8
10	苯甲酰爱康宁	519-09-5	1.155	290.1/168.1	290.1/168.1	72	8	29	9
					290.1/105.0	54	5	48	4
11	吗啡-D ₃	67293-88-3	0.924	289.2/201.1	289.2/201.1	60	10	38	11
					289.2/165.1	85	9	52	7
12	O ⁶ -单乙酰吗啡-D ₃	136765-25-8	1.078	331.1/211	331.1/211	82	6	38	10
					331.1/165.1	72	12	64	8
13	甲基苯丙胺-D ₅	60124-88-1	1.078	155.1/92.1	155.2/92.1	30	9	29	4
					155.2/121.1	36	9	18	7
14	苯丙胺-D ₅	136765-27-0	1.078	141.1/96.1	141.1/96.1	27	5	21	4
					141.1/124.1	37	4	15	6
15	氯胺酮-D ₄	1246815-97-3	1.078	242.1/129.0	242.1/129.0	52	7	43	6
					242.1/211.1	53	8	21	10
16	去甲氯胺酮-D ₄	1286586-83-1	1.078	228.1/129.0	228.1/129.0	50	6	35	6
					228.1/211.1	47	3	19	12
17	MDMA-D ₅	136765-43-0	1.078	199.1/165.1	199.1/165.1	40	9	17	7
					199.1/107.1	41	6	32	14

18	MDA-D ₅	136765-42-	1.078	185.1/110.1	185.1/110.1	47	5	32	10
		9			185.1/138.1	37	4	22	6
19	可卡因-D ₃	138704-14-	1.078	307.2/185.1	307.2/185.1	51	4	29	10
		0			307.2/153.1	58	7	36	7
20	苯甲酰爱 康宁-D ₃	115732-68-	1.078	293.1/171.1	293.1/171.1	75	9	31	11
		8			293.1/105.0	66	6	38	8

2.2 标准曲线

平行取若干份 50 mL 自来水，添加混合标准工作溶液，进行前处理后得到目标物浓度分别为 0.2μg/L、2μg/L、10μg/L、20μg/L、40μg/L、50μg/L，内标浓度均为 20μg/L 的添加样品提取液进行分析。10 种目标物的线性相关系数 R² 结果见下表 4，均大于 0.990，满足标准的要求。

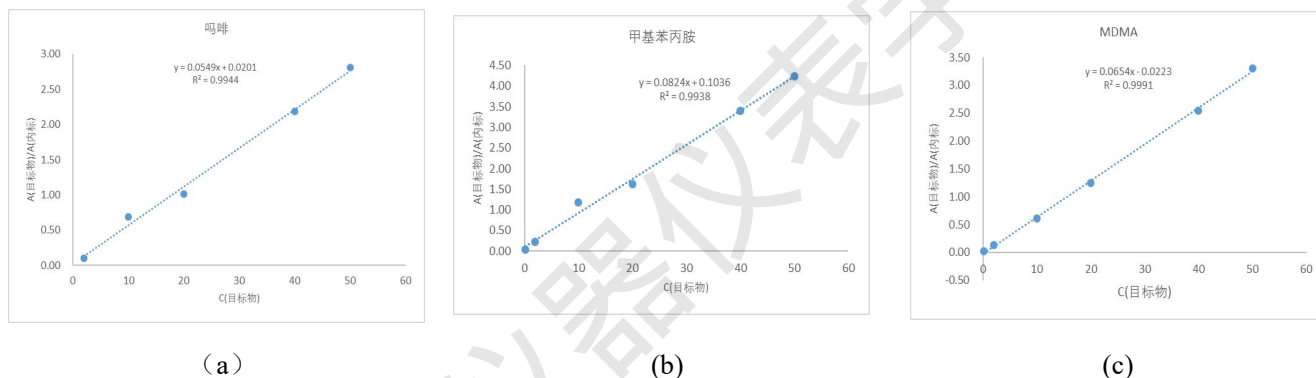


图4 三种代表性物质标准曲线图：(a) 吗啡；(b) 甲基苯丙胺；(c) MDMA；

表4. 10种目标物的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R ²
1	吗啡	0.9944
2	O ⁶ -单乙酰吗啡	0.9952
3	甲基苯丙胺	0.9938
4	苯丙胺	0.9945
5	氯胺酮	0.9947
6	去甲氯胺酮	0.9944
7	MDMA	0.9991
8	MDA	0.9981
9	可卡因	0.9934

2.3 污水加标回收实验

1) 精密度

取 50 mL 自来水，分别进行三个浓度（2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ ）各加标三个平行样品实验，每个平行样测量三次，对精密度进行评估，结果详见下表 5。目标物加标浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 50 $\mu\text{g/L}$ 时的相对标准偏差 RSD 分别为 2.35%~8.88%、0.67%~7.77%和 1.19%~5.42%。精密度 RSD 水平满足实验室内分析检测要求。

表5. 10种目标物水样加标精密度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		
		2	20	50
1	吗啡	3.71%	5.22%	2.63%
2	O ⁶ -单乙酰吗啡	3.06%	7.77%	3.30%
3	甲基苯丙胺	4.82%	1.02%	1.19%
4	苯丙胺	2.35%	1.33%	3.65%
5	氯胺酮	5.97%	0.88%	1.32%
6	去甲氯胺酮	2.65%	0.67%	2.23%
7	MDMA	2.50%	1.98%	5.42%
8	MDA	6.66%	2.31%	2.85%
9	可卡因	8.88%	3.11%	3.03%
10	苯甲酰爱康宁	2.72%	3.90%	4.57%

2) 准确度

对 50 mL 自来水样品加标（浓度分别为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ ）的回收率进行评估，结果详见下表 6。加标浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 水样基质的回收率分别为 72.2%~106.6%、90.7%~98.6%、96.2%~112.3%，回收率结果满足实验室内分析检测要求。

表6. 10种目标物水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)		
		2	20	50
1	吗啡	101.9%	95.5%	102.8%
2	O ⁶ -单乙酰吗啡	103.5%	91.0%	99.9%

3	甲基苯丙胺	90.8%	91.2%	112.3%
4	苯丙胺	95.9%	98.6%	103.5%
5	氯胺酮	77.0%	95.9%	105.7%
6	去甲氯胺酮	78.4%	92.6%	104.2%
7	MDMA	93.3%	91.7%	102.8%
8	MDA	93.0%	95.5%	97.0%
9	可卡因	106.6%	90.7%	97.0%
10	苯甲酰爱康宁	72.2%	95.8%	96.2%

3) 检出限

比较了采用 LC-TQ 5100 实测的方法检出限与标准方法检出限。从下表 7 可知，实测方法检出限范围 0.1 ng/L~0.3 ng/L，全部目标物检出限均满足标准草案 GA/T《污水中若干种毒品及其代谢物的液相色谱-串联质谱检验方法》标准要求。

表7. 10种目标物方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限 (ng/L)	标准方法检出限 (ng/L)
1	吗啡	0.3	0.3
2	O ⁶ -单乙酰吗啡	0.3	0.3
3	甲基苯丙胺	0.1	0.3
4	苯丙胺	0.1	0.3
5	氯胺酮	0.2	0.3
6	去甲氯胺酮	0.2	0.3
7	MDMA	0.2	0.3
8	MDA	0.2	0.3
9	可卡因	0.1	0.3
10	苯甲酰爱康宁	0.1	0.3

3 结论

本文依据标准草案 GA/T《污水中若干种毒品及其代谢物的液相色谱-串联质谱检验方法》，采用禾信 LC-TQ 5100 分析了水样中毒品及其代谢物。实验结果显示：10 种毒品及其代谢物的线性相关系数 R^2 均大于 0.99，符合标准要求；水样加标精密度 RSD 在 0.67%~8.88% 范围，精密度 RSD 水平满足实验室内分析检测要求；水样加标回收率在 72.2%~112.3% 范围，

回收率结果满足实验室内分析检测要求。目标物方法检出限在 0.1 ng/L~0.3 ng/L 范围内，优于标准草案要求的 0.3 ng/L。上述结果表明禾信 LC-TQ 5100 具有优异的重现性和检测灵敏度，满足标准要求。

中国仪器仪表学会