

Online SPE- SCIEX Triple Quad™ 4500系统对污水中12种毒品及代谢物的定性与定量分析

Identification and Quantitation of 12 drugs in sewage by Online SPE- SCIEX Triple Quad™ 4500 system

张崇, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Zhang Chong, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用技术中心, 北京

Key Words: On-line SPE, Sewage, Triple Quad™4500, drugs

前言

城市生活污水中毒品成分监测分析工作是科学、客观评价当地毒情发展态势的有效手段, 是禁毒工作决策的重要依据。根据检测结果、污水处理厂当日潜水流量等参数, 得到城市日均毒品消耗量、城市人口日毒品吸食总量和平均人口毒品暴露水平, 用来追踪毒品滥用随时间的变化情况, 城市非法药物和毒品贩制情况、以及城市的非法药品使用滥用情况, 实现实时毒情监测。

污水中毒品及其代谢物的浓度测定是污水分析法评估毒品使用量的关键。方法的基本思路是对污水中的毒品及代谢物进行检测, 但毒品代谢物进入污水系统后与生活污水进行混合, 其中的化合物含量有可被稀释上千倍, 浓度在ng/L级别, 同时污水中复杂的基质也对仪器的抗污染能力提出较高要求。相比传统的离线固相萃取方式, 在线固相萃取 (On-line SPE) 具有样品利用率高、所需样品少; 全体积自动在线萃取、解吸、进样, 通量高、可大大节约人力及时间成本; 同时前处理交叉污染相对较少等特点。因此在实际污水验毒工作中深受一线检测人员欢迎。基于此, 我们开发了SCIEX On-line SPE-MS/MS系统对污水中12种毒品及代谢物进行定性与定量分析方法。

本方法具有以下特点:

1、**速度快:** 无需复杂前处理过程, 一针进样只需15分钟, 同时结合重叠进样 (Load Ahead) 功能, 可极大的减少样品等待时间, 提高检测效率。

- 抗污染:** Turbo V™离子源可耐受长期、大量的污水检测工作, 无需频繁的清洗和维护, 有效减少工作量, 提高定量准确度。
- 兼容性好:** 设备可以在On-line SPE-MS/MS和常规的UPLC-MS/MS之间无缝切换, 在做污水验毒项目时不影响其他项目的检测。

试验方法

1. 样品前处理

取10 mL污水, 加入同位素内标制得25 ng/L的溶液, 10000 rpm转速下离心10 min, 取上清, 待上样分析。

2. 液相条件

液相: SCIEX ExionLC™ 20AD系统

大体积进样器: CTC PAL3 进样系统

分析柱及流动相条件: Phenomenex Kinetex Biphenyl (2.1×100 mm, 2.6 μm), 流速0.4mL/min, 流动相A: 水 (0.02%甲酸+2 mM甲酸铵); B: 乙腈 (0.02%甲酸+2 mM甲酸铵), 梯度见表1。

SPE柱及流动相条件: HLB (2.1 μ30mm, 20 μm)

流速2mL/min

A: 水; B: 甲醇, 梯度见表2。

柱温: 40 °C

上样量: 2mL

梯度洗脱条件:

表1. 泵1 流动相洗脱程序

时间	A %	B %
0	95	5
2	95	5
5	75	25
9	5	95
11	5	95
11.1	95	5
15	95	5

表2. 泵2 流动相洗脱程序

时间	A %	B %
0	100	0
5	100	0
5.5	0	100
10.5	0	100
11	100	0
15	100	0

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad™ 4500系统

离子源: ESI源

离子源参数:

IS电压: 3000 V

气帘气: 30 psi

雾化气GS1: 55 psi

辅助气GS2: 65 psi

源温度TEM: 600 °C

碰撞气CAD: 8

4. 实验结果

4.1 12种毒品及代谢产物的典型色谱图 (见图1)

表3. 12种毒品、代谢物及内标的质谱参数

化合物名称	英文简写	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电 压DP, V	碰撞能 量CE, v
苯丙胺	AM	5.12	136.1	91.1	50	23
			136.1	119.1	50	13
苯甲酰 爱康宁	BZE	5.72	290.1	168.1	110	28
			290.1	105	110	42
氯胺酮	K	6.05	238.1	207.1	77	21
			238.1	125	77	35
甲基苯 丙胺	MA	5.37	150.1	119.1	52	14
			150.1	91.1	52	30
4,5-亚甲 基二氧 基苯丙 胺	MDA	5.31	180	133.1	53	25
			180	105.1	53	32
3,4-亚甲 基二氧 甲基苯 丙胺	MDMA	5.58	194	163.1	60	19
			194	105.1	60	35
去甲氯 胺酮	NK	5.77	224.1	207.1	85	17
			224.1	125	85	35
O6-单乙 酰吗啡	O6	5.41	328.2	211.1	114	36
			328.2	165.1	114	48
吗啡	Mor	4.53	286.1	201.1	112	35
			286.1	165.1	112	54
可卡因	Coc	6.62	304.2	182.1	80	28
			304.2	150.1	80	36
可待因	COD	5.23	300.2	199.1	140	40
			300.2	165.1	140	55
可替宁	Cot	4.60	177	80	70	33
			177	98	70	28
内标	AM-D5	5.12	141.1	124.1	50	12
	BZE-D3	5.72	293.1	171.1	110	28
	K-D4	6.07	242.1	129	77	40
	MA-D5	5.37	155.2	92.1	52	27
	MDA-D5	5.32	185.1	138.1	53	24
	MDMA-D5	5.58	199	165.1	60	19
	NK-D4	5.77	228.1	129	85	36
	O6-D3	5.41	331.2	211.1	114	35
	Mor-D3	4.53	289.1	165.1	112	51
	Coc-D3	6.62	307.2	185.1	80	29
	Cod-D6	5.23	306.2	202.1	140	40
	KTN D3	4.60	180.2	80	70	33

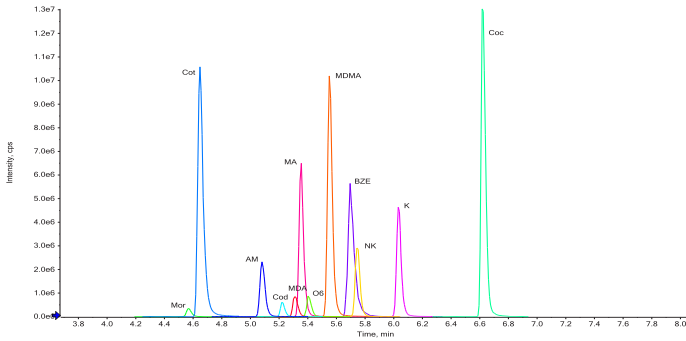


图 1. 12种毒品及代谢物的典型色谱图

4.2 标准曲线及灵敏度结果 (见图2, 表4)

采用空白污水样本加标, 配置浓度在1-500ng/L范围内的系列标准曲线, 内标加入浓度为25 ng/L, 全部12种化合物线性关系良好, 见图2。

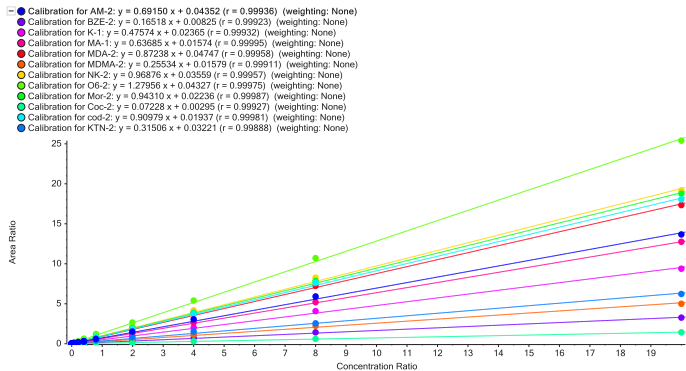


图 2. 12种毒品及代谢物的线性关系曲线

将1ng/L的标准品溶液逐级用水稀释, 以信噪比S/N≥10为定量限标准, 确定12种化合物的仪器灵敏度, 见表4。

4.3 重复性及回收率结果

针对本方法中涉及的12种化合物, 在1、10、100 ng/L三个浓度下进行加标回收试验, 污水的实际加标回收率在81.3-110.7%之间, 满足方法学要求。同时进行三个浓度点的重复性试验, 所有化合物的相对标准偏差RSD在2.43-5.05%之间, 方法及仪器的稳定性良好。

表4. 12种毒品及代谢物的线性方程及定量限结果

化合物名称	线性方程	相关系数	线性范围 (ng/L)
苯丙胺	$y = 0.691x + 0.043$	0.999	0.1-500
苯甲酰爱康宁	$y = 0.165x + 0.008$	0.9992	0.05-500
氯胺酮	$y = 0.475x + 0.023$	0.9999	0.1-500
甲基苯丙胺	$y = 0.636x + 0.015$	0.9999	0.05-500
4,5-亚甲基二氧基苯丙胺	$y = 0.872x + 0.047$	0.9995	0.2-500
3,4-亚甲基二氧甲基苯丙胺	$y = 0.255x + 0.015$	0.9991	0.02-500
去甲氯胺酮	$y = 0.968x + 0.035$	0.9995	0.2-500
O6-单乙酞吗啡	$y = 1.279x + 0.043$	0.9997	0.2-500
吗啡	$y = 0.943x + 0.022$	0.9998	0.2-500
可卡因	$y = 0.072x + 0.002$	0.9992	0.05-500
可待因	$y = 0.909x + 0.019$	0.9998	0.5-500
可替宁	$y = 0.315x + 0.032$	0.9988	0.2-1000

4.4 实际污水样品测试结果

分别在2个污水处理厂采集了4份污水样品, 编号为: 589、602、617和572, 经前处理后上机检测, 测定结果见表5。从结果中可以看出, 吗啡检测含量较高, 说明在该地区, 吗啡或海洛因类毒品用量较大, 是需要重点监管的毒品类药物。

表5. 4种实际污水样品测定结果

污水样品编号	吗啡 (ng/L)	甲基苯丙胺 (ng/L)	4,5-亚甲基二氧基苯丙胺 (ng/L)	氯胺酮 (ng/L)
589	2.13	未检出	0.51	0.21
602	7.82	0.16	1.7	0.23
617	5.50	未检出	0.49	0.34
572	4.38	未检出	0.27	0.44

总结

建立了一种CTC On-line SPE系统和SCIEX Triple Quad™ 4500系统联用，分析污水中12种常见毒品及代谢物的分析方法。该方法前处理操作简单，可有效地节约时间和人力成本，提高工作效率；方法的灵敏度高、重复性好、准确度高，经过多批次的实际样品测定，结果稳定可靠。通过多目标物的在线自动富集，可有效提高方法的检测灵敏度，更好的应对污水验毒工作。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14019-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：[SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)