

SCIEX Online SPE-Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM 系统对污水中71种毒品及代谢物的定性与定量分析

Identification and Quantitation of 71 drugs in sewage by SCIEX Online SPE- Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM 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

关键词: 在线固相萃取, Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM, 污水验毒

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, 我们建立了一种CTC On-line SPE系统和SCIEX Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM系统联用, 分析污水中71种常见毒品及代谢物的分析方法。

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。
- 2、**抗污染:** SCIEX专利的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。
- 3、**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

将检材样品解冻并充分摇匀, 移取水样9750 μ L于5 mL具盖离心管中, 每份样品平行取两份。加入混合同位素内标工作溶液250 μ L, 混匀, 再生纤维素滤膜过滤, 供仪器检测。

2. 液相条件

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 \times 100 mm, 1.7 μ m), 流速0.4mL/min, 流动相A: 水 (0.02% 甲酸+2mM甲酸铵); B: 乙腈, 梯度见表1。

SPE柱及流动相条件：HLB (2.1 × 30mm, 20 μm)

A: 水;

B: 甲醇

梯度见表2。

柱温：40 °C

上样量：2mL

梯度洗脱条件：

3. 质谱条件

Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM系统

离子源：ESI源

离子源参数：

IS电压：3300 V

气帘气：30 psi

雾化气GS1：55 psi

辅助气GS2：60 psi

源温度TEM：600 °C

碰撞气CAD：8

表1. 泵1 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	0.4	95	5
2	0.4	95	5
10	0.4	20	80
10.1	0.4	0	100
13	0.4	0	100
13.1	0.4	95	5
15	0.4	95	5

表2. 泵2 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	2	100	0
2	2	100	0
2.2	1	0	100
8	1	0	100
8.1	2	100	0
11	2	100	0
11.2	0.2	100	0
15	0.2	100	0

表3. 65种毒品及代谢物的质谱参数

化合物名称	ID	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
吗啡	Morphine-1	4.11	286.1	201.0	35	34
	Morphine-2		286.1	165.0	35	50
O6-单乙酰吗啡	6-Acetylmorphine-1	4.89	328.2	165.1	35	48
	6-Acetylmorphine-2		328.2	211.1	35	34
甲基苯丙胺	Methamphetamine-1	4.86	150.1	119.1	62	13
	Methamphetamine-2		150.1	91.1	62	26
苯丙胺	Amphetamine-1	4.63	136.1	119.1	80	13
	Amphetamine-2		136.1	90.9	80	26
3,4-亚甲二氧基苯丙胺	MDA-1	4.82	180.0	105.1	65	30
	MDA-2		180.0	133.1	65	23
3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺	MDMA-1	5.03	194.0	163.1	80	18
	MDMA-2		194.0	105.1	80	34

表3. 65种毒品及代谢物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
氯胺酮	Ketamine-1	5.39	238.1	125.0	80	39
	Ketamine-2		238.1	207.1	80	21
去甲氯胺酮	Norketamine-1	5.18	224.1	125.0	65	35
	Norketamine-2		224.1	207.0	65	16
可待因	Codeine-1	4.74	300.2	165.1	50	39
	Codeine-2		300.2	199.1	50	52
苯甲酰爱康宁	Benzoylcegonine-1	5.11	290.1	168.1	35	27
	Benzoylcegonine-2		290.1	105.0	35	41
可卡因	Cocaine-1	6.02	304.2	182.1	50	28
	Cocaine-2		304.2	150.1	50	34
氟胺酮	Fluoroketamine-1	5.11	222.1	109.1	95	45
	Fluoroketamine-2		222.1	191.0	95	26
去甲氟胺酮	Norfluoroketamine-1	4.86	208.3	191.0	95	17
	Norfluoroketamine-2		208.3	109.1	95	40
可替宁	COT-1	4.14	177.2	80.1	70	60
	COT-2		177.2	98.1	70	50
羟基可替宁	OH-Cotinine-1	3.82	193.1	80.1	90	28
	OH-Cotinine-2		193.1	134.1	90	28
咖啡因	Caffeine-1	4.86	195.2	138.2	40	27
	Caffeine-2		195.2	110.0	40	32
那可汀	Noscapine-1	6.50	414.2	220.3	50	32
	Noscapine-2		414.2	353.2	50	32
蒂巴因	Thebaine-1	6.02	312.1	58.1	85	35
	Thebaine-2		312.1	251.1	85	38
罂粟碱	Papaverine-1	6.46	340.1	324.1	80	43
	Papaverine-2		340.1	202.1	80	37
羟考酮	Oxycodone-1	4.97	316.2	298.2	90	26
	Oxycodone-2		316.2	241.1	90	40
曲马多	Tramadol-1	5.59	264.1	58.0	65	47
	Tramadol-2		264.1	42.0	65	80
美沙酮	Methadone-1	7.74	310.2	265.2	50	20
	Methadone-2		310.2	105.1	50	35
4-苯胺基-N-苯乙基-5-哌啶	4-ANPP-1	6.96	281.2	188.2	65	22
	4-ANPP-2		281.2	105.1	65	39

表3. 65种毒品及代谢物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
(2E)-2-亚乙基-1,5-二甲基-3,3-二苯基吡咯烷(美沙酮代谢物)	EDDP-1	7.55	278.2	234.3	65	41
	EDDP-2		278.2	249.3	65	33
芬太尼	Fentanyl-1	6.80	337.2	188.3	50	31
	Fentanyl-2		337.2	105.2	50	55
去苯乙基芬太尼	Norfentanyl-1	5.23	233.2	84.0	71	36
	Norfentanyl-2		233.2	150.1	71	25
舒芬太尼	Sufentanil-1	7.40	387.2	238.1	65	27
	Sufentanil-2		387.2	355.2	65	26
去苯乙基乙酰芬太尼	Noracetylfentanyl-1	4.74	219.2	84.0	50	21
	Noracetylfentanyl-2		219.2	136.0	50	27
乙酰芬太尼	Acetylfentanyl-1	6.35	323.2	188.1	50	32
	Acetylfentanyl-2		323.2	105.1	50	50
瑞芬太尼	Remifentanil-1	5.91	377.2	317.2	80	23
	Remifentanil-2		377.2	113.0	80	40
4-甲氧基甲基苯丙胺	PMMA-1	5.08	180.1	121.0	50	28
	PMMA-2		180.1	149.0	50	20
甲卡西酮	Methcathinone-1	4.55	164.0	146.0	50	18
	Methcathinone-2		164.0	131.1	50	28
双戊酮	Dipentylone-1	5.71	250.2	100.2	80	30
	Dipentylone-2		250.2	205.2	80	19
甲氧麻黄酮	Mephedrone-1	5.15	178.2	145.2	50	26
	Mephedrone-2		178.2	160.2	50	18
乙基氟胺酮	2-FXE-1	5.33	236.2	109.0	90	40
	2-FXE-2		236.2	163.0	90	23
替来他明	tiletamine-1	5.18	224.1	179.1	65	15
	tiletamine-2		224.1	151.1	65	25
去氧甲氧基乙胺	Deoxymethoxetamine-1	5.81	232.2	187.2	50	19
	Deoxymethoxetamine-2		232.2	105.1	50	40
2-(乙氨基)-2-苯基环己-1-酮	2-oxo-PCE-1	5.35	218.2	91.1	50	39
	2-oxo-PCE-2		218.2	173.2	50	17
3-[1-(哌啶-1-基)环己基]苯酚	3-OH-PCP-1	5.95	260.3	86.2	65	37
	3-OH-PCP-2		260.3	107.1	65	17
地西洋	Diazepam-1	8.13	285.1	193.2	80	40
	Diazepam-2		285.1	154.1	80	36

表3. 65种毒品及代谢物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
溴唑仑	Bromazolam-1	7.59	353.1	325.1	90	37
	Bromazolam-2		353.1	205.1	90	57
依替唑仑	Etizolam-1	7.86	343.1	314.1	65	34
	Etizolam-2		343.1	259.1	65	45
艾司唑仑	Estazolam-1	7.32	295.1	205.2	80	50
	Estazolam-2		295.2	267.3	80	34
尼美西泮	Nimetazepam-1	7.79	296.1	250.2	50	36
	Nimetazepam-2		296.1	222.1	50	38
依托咪酯	Etomidate-1	7.47	245.2	141.0	50	15
	Etomidate-2		245.2	105.2	50	25
地佐辛	Dezocine-1	5.47	246.2	147.1	85	27
	Dezocine-2		246.2	97.1	85	20
哌替啶	Pethidine-1	5.90	248.3	220.3	90	30
	Pethidine-2		248.3	174.1	90	28
安眠酮	Methaqualone-1	7.31	251.1	132.1	90	35
	Methaqualone-2		251.1	91.1	90	58
N-(1-氨基-3,3-二甲基-1-氧代丁-2-基)-1-丁基-1H-吡唑-3-甲酰胺	SC-109-1	8.09	331.2	201.1	50	35
	SC-109-2		331.2	145.0	50	56
3,3-二甲基-2-[1-(4-戊烯-1-基)-1H-吡唑-3-甲酰胺基]丁酸	SC-0818-1	8.53	344.2	213.2	90	29
	SC-0818-2		344.2	298.3	90	19
3,3-二甲基-2-[1-(4-戊烯-1-基)-1H-吡唑-3-甲酰胺基]丁酸甲酯	SC-104-1	9.50	358.2	213.1	90	34
	SC-104-2		358.2	298.2	90	21
3,3-二甲基-2-[1-(4-丁醇)吡唑-3-甲酰胺基]丁酸甲酯	SC-0905-1	7.58	361.2	216.2	50	22
	SC-0905-2		361.2	144.1	50	48
2-[1-(4-氟丁基)-1H-吡唑-3-甲酰胺基]-3,3-二甲基丁酸甲酯	SC-105-1	8.73	363.2	218.1	90	22
	SC-105-2		363.2	144.0	90	55
2-[1-(5-氟戊基)-1H-吡唑-3-甲酰胺基]-3,3-二甲基丁酸甲酯	5F-MDMB-PICA-1	9.01	377.2	232.1	90	25
	5F-MDMB-PICA-2		377.2	144.0	90	50
3,3-二甲基-2-[1-(5-氟戊基)吡唑-3-甲酰胺基]丁酸乙酯	5F-EDMB-PICA-1	9.28	391.2	232.2	90	23
	5F-EDMB-PICA-2		391.2	116.0	90	82
麦角乙二胺	LSD-1	6.18	324.2	223.1	50	32
	LSD-2		324.2	208.1	50	40
3-氟苯甲嗪	3-Fluorophenmetrazine-1	5.02	196.1	115.1	80	37
	3-Fluorophenmetrazine-2		196.1	135.1	80	30

表3. 65种毒品及代谢物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	保留时间 RT, min	母离子	子离子	去簇电压 DP, V	碰撞能量 CE, v
托帕利酯	Troparil-1	5.81	260.2	82.2	90	34
	Troparil-2		260.2	84.2	90	29
伪麻黄碱	Pseudoephedrine-1	4.44	166.1	117.0	65	26
	Pseudoephedrine-2		166.1	133.1	65	27
	N-sec-Butyl pentylone-1	6.27	234.2	118.1	50	32
	N-sec-Butyl pentylone-2		234.2	160.1	50	23
甲基胺酮	2-MDCK -1	5.50	218.2	105.0	50	38
	2-MDCK -2		218.2	159.0	50	28
溴胺酮	Bromoketamine-1	5.53	282.1	172.2	80	25
	Bromoketamine-2		282.1	264.1	80	20
4-羟基-N-甲基-N-异丙基色胺	4-OH-MiPT-1	5.06	233.2	86.1	80	20
	4-OH-MiPT-2		233.2	160.1	80	27
利多卡因	Lidocaine-1	5.13	235.1	85.9	71	27
	Lidocaine-2		235.1	58.2	71	42
甲苯噻嗪	Xylazine-1	5.67	221.1	90.0	80	27
	Xylazine-2		221.1	164.1	80	35
依托咪酯酸	Etomidate acid-1	4.67	217.2	95	30	32
	Etomidate acid-2		217.2	113.0	30	32
地芬诺酯	Diphenoxylate-1	8.12	453.2	187.1	80	42
	Diphenoxylate-2		453.2	379.3	80	35
芬特明	Phentermine-1	5.19	150.1	91.1	40	28
	Phentermine-2		150.1	133.1	40	13
丁丙诺啡	Buprenorphine-1	7.64	468.4	101.2	80	53
	Buprenorphine-2		468.4	396.3	80	54
哌醋甲酯	Methylphenidate-1	6.11	234.1	56.1	50	50
	Methylphenidate-2		234.1	84.1	50	28
安非拉酮	Amfepramone-1	4.72	206.2	100.2	55	33
	Amfepramone-2		206.2	105.1	55	31

4. 实验结果

4.1 71种毒品及代谢产物的典型色谱图（见图1）

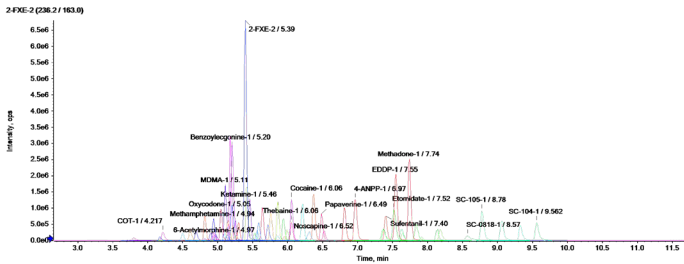


图1. 71种毒品及代谢物的典型色谱图

4.2 标准曲线及灵敏度结果（见图2）

采用空白污水样本加标，配置浓度在1-100ng/L范围内的系列标准曲线，全部71种化合物线性关系良好，见图2。

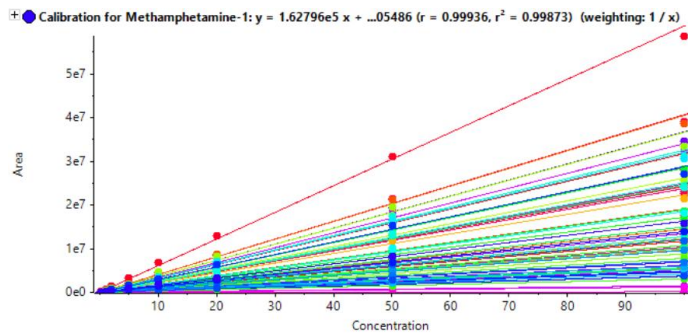


图2. 71种毒品及代谢物的线性关系曲线

将加标样品稀释，所有化合物定量限均在0.5ng/L以下，完全满足日常检测中对水样中依托咪酯等71种滥用药物和代谢物及可替宁的定量检测要求。

总结

建立了一种CTC On-line SPE系统和SCIEX Triple Quad 5500+ QTRAP Ready CHINA SYSTEM系统联用，分析污水中71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。

参考文献

- 公安部禁毒情报技术中心，检验鉴定技术规范，JD/Y JY02.15-2023。

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。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15887-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: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](#)