

UPLC-Q/Orbitrap HRMS 法同时测定电子烟油中 14 种合成大麻素

林君峰¹, 褚乃清¹, 冯涛¹, 李燕华¹, 谢堂堂², 李成发^{1*}

(1. 深圳海关工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067;

2. 嘉庚创新实验室, 福建 厦门 361004)

摘要: 本文建立了超高效液相色谱-高分辨质谱(UPLC-Q/Orbitrap HRMS)分析方法,对电子烟油中14种合成大麻素进行了同时测定。以甲醇为萃取溶剂对电子烟油中的合成大麻素进行超声萃取,萃取液经过滤后直接上机分析,利用提取离子色谱峰面积进行外标法定量。14种合成大麻素的色谱分离在Hypersil GOLD(100 mm×2.1 mm×1.9 μm)色谱柱上完成,流动相为甲醇/水(0.1%甲酸,5 mmol/L乙酸铵,pH=3.0),采用梯度洗脱方式。质谱分析采用电喷雾正离子(ESI⁺)模式,在 m/z 50~500范围内采用Full-MS/ddMS²数据依赖扫描模式,通过目标物提取色谱峰的保留时间、一级质谱和二级质谱碎片进行联合确证。14种合成大麻素的定量下限均为12.5 ng/mL,在3个不同加标浓度水平(5.0、20.0、100.0 ng/mL)下,回收率为78.45%~94.97%,相对标准偏差(RSD)为3.01%~12.70%。该方法样品前处理简单,灵敏度高,定量下限低,可完全满足电子烟油中合成大麻素的日常检验工作需要。

关键词: 合成大麻素;电子烟油;UPLC-Q/Orbitrap HRMS

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)01-0007-08

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.01.02

Simultaneous Determination of 14 Synthetic Cannabinoids in Electronic Cigarette Oil by UPLC-Q/Orbitrap HRMS Method

Lin Jun-feng¹, Chu Nai-qing¹, Feng Tao¹, Li Yan-hua¹, Xie Tang-tang², Li Cheng-fa^{1*}

(1. The Testing and Technology Center for Industrial Products, Shenzhen Customs, Shenzhen, Guangdong 518067, China;

2. Tan Kah Kee Innovation Laboratory, Xiamen, Fujian 361004, China)

Abstract: This paper establishes an analytical method utilizing Ultra-High Performance Liquid Chromatography coupled with Quadrupole/Orbitrap High-Resolution Mass Spectrometry (UPLC-Q/Orbitrap HRMS) for the simultaneous determination of 14 SCs in electronic cigarette oil samples. The sample preparation was streamlined: SCs were extracted from the electronic cigarette oil using methanol via ultrasonic extraction. The resulting extract was filtered and directly subjected to instrumental analysis. Quantification was performed using the external standard method based on the peak areas of the extracted ion chromatograms. Chromatographic separation of the 14 synthetic cannabinoids was achieved on a Hypersil GOLD(100 mm×2.1 mm×1.9 μm) column. The mobile phase consisted of methanol/water (containing 0.1% formic acid and 5 mmol/L ammonium acetate, pH=3.0), and gradient elution was employed. Mass spectrometric analysis was conducted in positive electrospray ionization (ESI⁺) mode, utilizing Full-MS/ddMS² (data-dependent scanning) acquisition range from m/z 50 to 500. Confirmation was achieved by the simultaneous verification of the target analyte's retention time, MS1, and MS2 fragmentation pattern. The limit of quantification (LOQ) for all 14 synthetic cannabinoids was 12.5 ng/mL. At

收稿日期:2025-10-19

基金项目:海关总署科研项目(2023HK074)

第一作者简介:林君峰(1984—),男,研究员,主要从事消费品理化分析。Email:jflin1000@163.com

通讯作者简介:李成发(1982—),男,高级工程师,主要从事消费品理化分析。Email:szlichengfa@163.com

three different spiked concentration levels (5.0, 20.0, 100.0 ng/mL), the recoveries ranged from 78.45%–94.97%, and the relative standard deviation (RSD) was between 3.01%–12.70%. This method features simple sample pretreatment, high sensitivity, and a low LOQ, fully meeting the requirements for routine testing of synthetic cannabinoids in electronic cigarette oil.

Key words: synthetic cannabinoids; electronic cigarette oil; UPLC-Q/Orbitrap HRMS

引言

大麻素类物质泛指作用于大麻素受体的所有物质,可分为内源性大麻素、植物大麻素和合成大麻素^[1]。根据核心结果来划分,可分为经典大麻素类(Classical Cannabinoids)、非经典大麻素类(Non-classical Cannabinoids)、氨基吲哚类(Aminoalkylindoles)和氨基吲唑类(Aminoalkylindazoles)。在第三代毒品中,合成大麻素类物质种类最多,滥用最为严重^[2]。在烟叶和电子烟油中曾多次检出合成大麻素类物质^[3-4]。2021年7月1日起,我国发布《关于将合成大麻素类物质和氯胺酮等18种物质列入(非药用类麻醉药品和精神药品管制品种增补目录)的公告》,率先在全球范围内对合成大麻素类物质实施了“整类列管”。

关于合成大麻素的检测,已有大量文献报道^[5-7],采用的检测技术主要是高效液相色谱法、液相色谱-质谱联用法^[8-10]、质谱法、气相色谱-质谱联用法^[11]、核磁共振法、毛细管电泳法、红外光谱法等,涉及的样品主要是血液、植物、尿液、烟油等^[12]。近年来,基于Orbitrap技术的高分辨质谱技术获得了高速发展,其突出特点是具有超高分辨率、极高的质量精度、独特且稳定的工作原理、宽广的动态范围、高扫描速度,且具备定性定量分析功能^[13]。电子烟油的基质极为复杂,不仅含有丙二醇、植物甘油和尼古丁等常见成分,还加入了数十种甚至上百种复杂的香精香料,这种复杂的混合物与痕量添加的合成大麻素类物质经常在色谱分析时会共流出,使用高分辨质谱,通过其极高的质量准确度和分辨能力,可作为合成大麻素类物质的一种新检测手段,但尚未见文献采用该技术对电子烟油中的合成大麻素类物质进行测定。本文采用超高效液相色谱-高分辨质谱(UPLC-Q/Orbitrap HRMS)对电子烟油中的14种合成大麻素类物质进行了同时测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-高分辨质谱仪:U3000-Q Ex-active型,配电喷雾正离子源(ESI⁺),美国Thermo Scientific公司。

甲醇、甲酸、乙酸铵:均为色谱纯,Sigma-Aldrich。

实验用水为屈臣氏提供的蒸馏水。

14种标准品浓度均为100.0 μg/mL,均购自美国Cerilant公司。具体如下:

1-(5-氟戊基)-3-(1-萘甲酰基)-1H-吲哚甲醇溶液(AM-2201);

1-戊基-3-(4-乙基-1-萘甲酰基)吲哚甲醇溶液(JWH-210);

2-(2-甲氧基苯基)-1-(1-戊基-1H-吲哚-3-基)乙酮甲醇溶液(JWH-250);

1-丁基-3-(1-萘甲酰基)吲哚乙腈溶液(JWH-073);

Δ9-四氢大麻酚-D₃甲醇溶液(THC-d₃);

大麻酚甲醇溶液(cannabinol);

1-戊基-3-(1-萘甲酰基)吲哚甲醇溶液(JWH-018);

1-己基-3-(1-萘甲酰基)吲哚甲醇溶液(JWH-019);

1-戊基-3-(4-甲氧基-1-萘甲酰基)吲哚甲醇溶液(JWH-081);

1-戊基-3-(2-氯苯乙酰基)吲哚甲醇溶液(JWH-203);

1-(5-氟戊基)-3-(4-甲基-1-萘甲酰基)吲哚甲醇溶液(MAM-2201);

1-戊基-3-(4-甲氧基苯甲酰基)吲哚甲醇溶液(RCS-4);

N-[(2S)-1-氨基-3-甲基-1-氧代丁烷-2-基]-1-(环己基甲基)吲唑-3-甲酰胺甲醇溶液(AB-

Chminaca);

N-(1-氨基-3,3-二甲基-1-氧代丁烷-2-基)-1-戊基吡唑-3-甲酰胺甲醇溶液(ADB-Pinaca)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

准确量取一定量的上述标准溶液,用甲醇配制浓度为200.0 ng/mL的混合标准溶液,再根据工作需要,逐级稀释出浓度为100.0、50.0、20.0、10.0、5.0、2.0、1.0 ng/mL的混合标准工作液。

1.2.2 样品前处理

取1 mL样品,置于50 mL玻璃反应瓶中,加入25 mL甲醇,室温下超声振荡30 min,过0.22 μm微孔滤膜过滤后上机分析。必要时,适当稀释后再进行分析。

1.2.3 分析条件

(1) 色谱分析条件

Hypersil GOLD色谱柱(100 mm×2.1 mm×1.9 μm),温度为30°C;样品室温度5°C,进样量1.0 μL。流动相信息见表1。

(2) 质谱分析条件

质谱采用加热电喷雾电离源(ESI),正离子模式,离子源参数如下:喷雾电压为3.5 kV;雾化温度为320°C;鞘气为30 arb,辅助气为10 arb;扫描方式

表1 流动相信息

时间/ min	流动相 A 甲醇/%	流动相 B		流速/ (mL/min)
		水/(0.1%甲酸, 5 mmol/L 乙酸铵, pH=3.0)		
0.00	75	25		0.3
6.00	90	10		0.3
8.00	90	10		0.3
8.10	75	25		0.3

为Full MS/ddMS²数据依赖扫描,质谱扫描范围(*m/z*)为50~500,Full MS分辨率为70 000,ddMS²分辨率为17 500;化合物提取离子窗口宽度为5 ppm。二级质谱采用HCD模式。表2给出了14种合成大麻素类物质的化合物信息和质谱参数。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

在液相色谱-质谱联用分析中,甲醇-水和乙腈-水混合溶液是常见的流动相体系,为了促进离子化和改善色谱峰峰型,通常还会在水相中加入甲酸、乙酸铵。本文分别以甲醇/水、乙腈/水为流动相,并在水相中加入甲酸(甲酸浓度分别为0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)和乙酸铵(乙酸铵浓度分别为

表2 14种目标分析物的化合物信息和质谱参数

序号	组分	分子式	母离子精确质量数(<i>m/z</i>)			NCE/%
			理论值	测定值	误差/ppm	
1#	AM-2201	C ₂₄ H ₂₂ FNO	360.175 82	360.176 42	1.67	40
2#	JWH-210	C ₂₆ H ₂₇ NO	370.216 54	370.216 58	0.11	40
3#	JWH-250	C ₂₂ H ₂₅ NO ₂	336.195 81	336.196 31	1.49	30
4#	JWH-073	C ₂₃ H ₂₁ NO	328.169 59	328.170 23	1.95	40
5#	THC-d ₃	C ₂₁ H ₂₇ D ₃ O ₂	318.250 69	318.250 82	0.41	30
6#	cannabinol	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	311.200 56	311.200 93	1.19	30
7#	JWH-018	C ₂₄ H ₂₃ NO	342.185 24	342.185 69	1.32	35
8#	JWH-019	C ₂₅ H ₂₅ NO	356.200 89	356.201 19	0.84	40
9#	JWH-081	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂	372.195 81	372.196 26	1.21	35
10#	JWH-203	C ₂₁ H ₂₂ ClNO	340.146 27	340.146 58	0.91	40
11#	MMA-2201	C ₂₅ H ₂₄ FNO	374.191 47	374.191 96	1.31	35
12#	RCS-4	C ₂₁ H ₂₃ NO ₂	322.180 16	322.180 78	1.92	35
13#	AB-chminaca	C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₂	357.228 50	357.228 52	0.06	40
14#	ADB-pinaca	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ O ₂	345.228 50	345.228 97	1.36	40

1.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0 mmol/L),考察流动相组成和梯度条件对14种合成大麻素的色谱分离效果(包括分离度、保留时间)及信号响应的影响。结果发现,当采用1.2.3(1)给出的色谱分离条件时,14种合成大麻素的保留时间比较适中,信号强度均较大。对14种合成大麻素混合标准溶液进行分析,结果见图1。1#、2#峰完全重叠在一起,并与3#峰部分重叠,4#、5#、6#、7#峰和12#、13#分别完全重叠在一起,由此可见,图中部分组分的保留时间相差很小,分离效果很差甚至完全未分离。

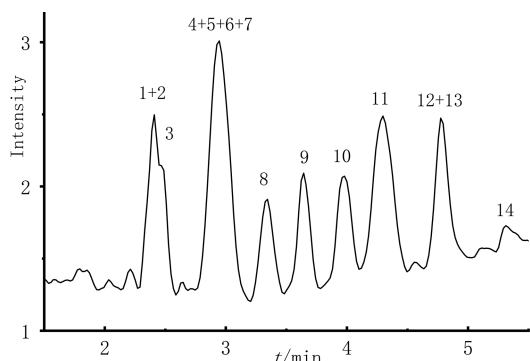


图1 14种合成大麻素混合标准溶液的UPLC-Q/Orbitrap HRMS总离子流图(20.0 ng/mL)

注:1—ADB-Pinaca;2—AM-2201;3—AB-Chmiaca;4—MAM-2201;5—RCS-4;6—JWH-250;7—JWH-073;8—JWH-203;9—JWH-018;10—JWH-081;11—JWH-019;12—JWH-210;13—cannabinol;14—THC-d₃。

2.2 定性分析

通过目标物提取色谱峰的保留时间、一级质谱和二级质谱碎片进行联合确证。若目标物保留时间与标准品的保留时间偏差在±0.1 min范围内,且一级质谱与标准品的理论值精确质量数之间的偏差不超过±5 ppm,则可初步认为检出目标分析物。再根据二级子离子碎片信息进行进一步的比对。

在正离子模式下,合成大麻素的一级质谱均只出现1个峰,其准分子离子峰为加氢离子,当它在一定电压下进行碰撞时,产生断裂,得到二级子离子。以大麻酚为例来说明其断裂机理,图2给出了其可能的断裂途径,准分子离子[M+H]⁺中失去1个羟基时产生碎片A,失去戊基时产生碎片B,碎片B发生C-O-C键断裂,产生碎片C,碎片B失去羟基并发生C-O-C键断裂,产生碎片D,[M+H]⁺失去苯环上甲基,同时发生C-O-C键断裂并重排,产生碎片E,[M+H]⁺失去羟基,同时发生C-O-C键断裂并重排,

产生碎片F。其余13种合成大麻素的断裂机理与大麻酚相似,表3给出了14种合成大麻素的二级子离子碎片信息。

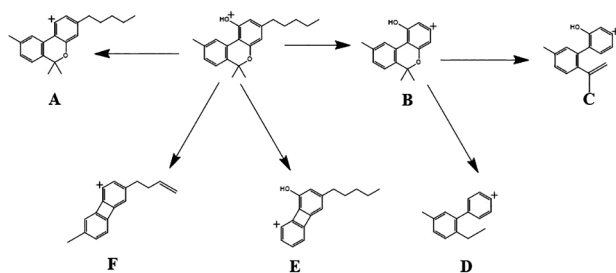


图2 ESI⁺模式下大麻酚可能的断裂途径

根据欧盟和法规的要求^[14],确证分析时需至少提供至少4个识别点,因此确证时需要至少1个一级母离子(2.0个识别点)和1个二级子离子(2.5个识别点)。为确保目标化合物定性确证的可靠性,本研究采用3~4个二级子离子进行确认。目标分析物的母离子经HCD碰撞产生二级子离子。在碰撞能量较低时,倾向于生成较多高质量端的碎片,随着碰撞能量的增加,高质量端的碎片丰度逐渐降低甚至消失,而低质量端的碎片则相应增多。以10%为递进,考察碰撞能量(NCE)从20%至90%条件下,对14种合成大麻素混合标准溶液的二级子离子精确质量数和相对丰度的影响,最终确定的14种合成大麻素的NCE值见表2,二级子离子碎片的信息见表3。

2.3 定量分析

在质谱分析中,通过提取定量离子的峰面积来进行定量分析,在确保提取离子之间互不干扰的前提下,可以实现准确的定量结果。根据表2计算各离子精确质量数提取目标峰,提取离子窗口宽度均为5 ppm,各组分的提取离子色谱图见图3。从图3可以清楚地看出,图1中未完全分离甚至完全重叠在一起的各组分,其提取离子互不干扰,对定量完全无影响。实验结果表明,14种合成大麻素母离子测定值与理论值之间的误差均小于2 ppm,完全满足法规的确证要求(<5 ppm)^[15]。

2.4 方法的线性关系和定量限

对系列混合标准工作液进行测定,以提取离子色谱峰面积(A)对质量浓度(ρ)作最小二乘法线性拟合,结果表明,在1.0~200.0 ng/mL质量浓度范围时,A与ρ之间存在着良好的线性关系,R值均大于0.999 55。仪器定量限(LOQ)按公式LOQ=10S/b计算(式中,b为拟合校正曲线的斜率,S为20次空白

表3 14种合成大麻素的准分子离子和二级子离子碎片(m/z)

No.		[M+H] ⁺	Segment A	Segment B	Segment C	Segment D	Segment E	Segment F
1#	Formula	C ₁₉ H ₂₉ N ₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₆ N ₃ O	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ O ₂	C ₈ H ₈ N ₃ O	C ₆ H ₅ N ₂ O
	Accurate mass	345.228 50	300.207 04	215.117 89	230.128 79	233.128 45	162.066 19	145.039 64
2#	Formula	C ₂₄ H ₂₃ FNO	C ₁₄ H ₁₅ NOF	C ₁₁ H ₇ O	C ₁₀ H ₉ O	C ₁₀ H ₇	C ₉ H ₆ NO	C ₉ H ₇
	Accurate mass	360.175 82	232.113 22	155.049 11	145.064 79	127.054 23	144.044 39	115.054 23
3#	Formula	C ₂₀ H ₂₉ N ₄ O ₂	C ₁₉ H ₂₆ N ₃ O	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O	C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₁₄ N ₃ O	C ₈ H ₅ N ₂ O	C ₈ H ₇ N ₂ O ₂
	Accurate mass	357.228 50	312.207 04	241.133 54	259.144 10	216.113 14	145.039 64	163.050 20
4#	Formula	C ₂₅ H ₂₅ FNO	C ₁₂ H ₉ O	C ₁₄ H ₁₅ NOF	C ₁₁ H ₁₁ O	C ₉ H ₆ NO	C ₁₁ H ₉	C ₉ H ₇
	Accurate mass	374.191 47	169.064 79	232.113 22	159.080 44	144.044 39	141.069 88	115.054 23
5#	Formula	C ₂₁ H ₂₄ NO ₂	C ₈ H ₉ O	C ₁₃ H ₁₈ N	C ₁₄ H ₁₆ NO	C ₁₃ H ₁₆ N	C ₈ H ₇ O ₂	C ₈ H ₈ N
	Accurate mass	322.180 16	121.064 79	188.143 38	214.122 64	186.127 73	135.044 06	118.065 13
6#	Formula	C ₂₂ H ₂₆ NO ₂	C ₈ H ₉ O	C ₁₃ H ₁₆ N	C ₁₅ H ₁₈ NO	C ₉ H ₉ O ₂	C ₁₃ H ₁₆ N	C ₈ H ₈ N
	Accurate mass	336.195 81	121.064 79	186.127 73	228.138 29	149.059 71	186.127 73	118.065 13
7#	Formula	C ₂₃ H ₂₂ NO	C ₁₁ H ₇ O	C ₂₀ H ₁₄ NO	C ₁₀ H ₉ O	C ₁₃ H ₁₄ NO	C ₉ H ₆ NO	C ₁₀ H ₇
	Accurate mass	328.169 59	155.049 14	284.106 99	145.064 79	200.106 99	144.044 39	127.054 23
8#	Formula	C ₂₁ H ₂₃ ClNO	C ₁₄ H ₁₆ NO	C ₁₃ H ₁₈ N	C ₂₀ H ₂₃ NCl	C ₉ H ₁₀ N	C ₇ H ₆ Cl	C ₈ H ₈ N
	Accurate mass	340.146 27	214.122 64	188.143 38	312.151 35	132.080 78	125.015 25	118.065 13
9#	Formula	C ₂₄ H ₂₄ NO	C ₁₄ H ₁₅ NO	C ₁₁ H ₇ O	C ₁₀ H ₇	C ₁₀ H ₉ O	C ₈ H ₇	C ₉ H ₆ NO
	Accurate mass	342.185 24	214.122 64	155.049 14	127.054 23	145.064 79	103.054 23	144.044 39
10#	Formula	C ₂₅ H ₂₆ NO ₂	C ₁₄ H ₁₆ NO	C ₁₂ H ₉ O ₂	C ₁₁ H ₁₁ O ₂	C ₉ H ₆	C ₉ H ₉ NO	C ₁₁ H ₉ O
	Accurate mass	372.195 81	214.122 64	185.059 71	175.075 36	114.046 40	144.044 39	157.064 79
11#	Formula	C ₂₅ H ₂₆ NO	C ₁₅ H ₁₈ NO	C ₁₁ H ₇ O	C ₁₀ H ₉	C ₁₀ H ₇	C ₉ H ₆ NO	C ₉ H ₇
	Accurate mass	356.200 89	228.138 29	155.049 14	129.069 88	127.054 23	144.044 39	115.054 23
12#	Formula	C ₂₆ H ₂₈ NO	C ₁₃ H ₁₁ O	C ₁₄ H ₁₆ NO	C ₁₂ H ₁₁	C ₉ H ₆ NO	C ₉ H ₇	C ₁₂ H ₁₃ O
	Accurate mass	370.216 54	183.080 44	214.122 64	155.085 53	144.044 39	115.054 23	173.096 09
13#	Formula	C ₂₁ H ₂₇ O ₂	C ₂₁ H ₂₅ O	C ₁₆ H ₁₇ O ₂	C ₁₆ H ₁₅ O	C ₁₅ H ₁₅	C ₁₇ H ₁₇ O	C ₁₇ H ₁₅
	Accurate mass	311.200 56	293.189 99	241.122 31	223.111 74	195.116 83	237.127 39	219.116 83
14#	Formula	C ₂₁ H ₂₈ D ₃ O ₂	C ₁₇ H ₂₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₈ D ₃ O ₂	C ₁₂ H ₁₄ D ₃ O ₂	C ₁₀ H ₁₅	C ₇ H ₉	C ₈ H ₁₃
	Accurate mass	318.250 69	259.169 26	236.172 44	196.147 15	135.116 83	93.069 88	109.101 18

测定值的标准偏差),所有组分的仪器定量限(LOQ)均为0.5 ng/mL,计算得到方法定量限(LOQ)为12.5 ng/mL。表4给出了方法的线性关系和定量限。

2.5 方法的回收率和精密度

选用深圳雾芯科技有限公司生产的RELX悦刻冰镇西瓜(3%尼古丁含量)电子烟油作为空白实验基质,经检测,该样品中不含14种目标分析物。采用基质加标回收实验评估方法性能,在空白基质进行3水平添加浓度,每个添加浓度重复做9次,按上述方法进行测试,计算方法的平均加标回收率和精

密度(以相对标准偏差RSD计),结果结果见表5。方法的平均加标回收率为78.45%~94.97%,相对标准偏差(RSD)为3.01%~12.70%。

2.6 实际样品测定

采用本文建立的方法对57个市售电子烟油样品进行测试,测试样品均来自深圳海关下属各隶属海关。通过TraceFinder软件进行靶向目标物筛查,通过建立14种目标化合物谱库,设置保留时间、碎片离子和同位素匹配等关键信息。结果表明,在1个样品中同时检出JWH-018和THC-d₃。图4是该

表4 方法的线性关系和定量限

序号	名称	保留时间/ min	线性范围/ (ng/mL)	线性方程	相关系数R	仪器定量限/ (ng/mL)	方法定量限/ (ng/mL)
1	ADB-Pinaca	2.38	1.0~200.0	$A=400\ 700\rho+199\ 471$	0.999 80	0.5	12.5
2	AM-2201	2.40	1.0~200.0	$A=2\ 070\ 205\rho+788\ 397$	0.999 75	0.5	12.5
3	AB-Chminaca	2.50	1.0~200.0	$A=404\ 161\rho+85\ 462$	0.999 85	0.5	12.5
4	MAM-2201	2.86	1.0~200.0	$A=1\ 698\ 126\rho+1\ 106\ 038$	0.999 80	0.5	12.5
5	RCS-4	2.92	1.0~200.0	$A=2\ 196\ 104\rho+1\ 533\ 156$	0.999 90	0.5	12.5
6	JWH-250	2.98	1.0~200.0	$A=2\ 687\ 576\rho+1\ 144\ 066$	0.999 85	0.5	12.5
7	JWH-073	3.04	1.0~200.0	$A=2\ 229\ 601\rho+1\ 239\ 952$	0.999 90	0.5	12.5
8	JWH-203	3.33	1.0~200.0	$A=1\ 609\ 427\rho+944\ 570$	0.999 95	0.5	12.5
9	JWH-018	3.65	1.0~200.0	$A=2\ 080\ 663\rho+2\ 137\ 291$	0.999 90	0.5	12.5
10	JWH-081	3.99	1.0~200.0	$A=2\ 336\ 163\rho+1\ 520\ 750$	0.999 85	0.5	12.5
11	JWH-019	4.31	1.0~200.0	$A=2\ 364\ 836\rho+1\ 802\ 263$	0.999 90	0.5	12.5
12	JWH-210	4.78	1.0~200.0	$A=2\ 436\ 184\rho+1\ 588\ 993$	0.999 90	0.5	12.5
13	cannabinol	4.78	1.0~200.0	$A=263\ 425\rho+50\ 296$	0.999 99	0.5	12.5
14	THC-d ₃	5.34	1.0~200.0	$A=370\ 024\rho+290\ 864$	0.999 55	0.5	12.5

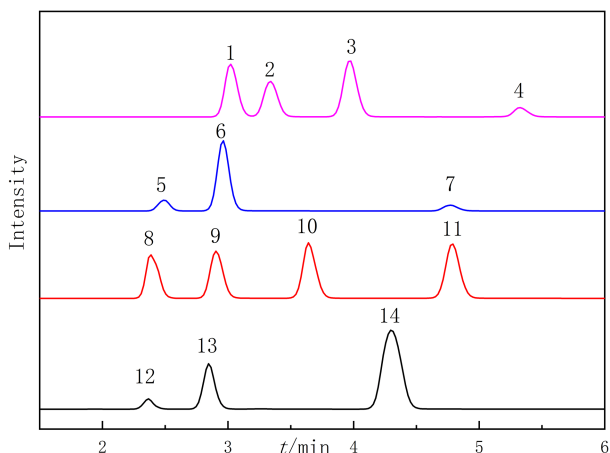


图3 14种合成大麻素的提取离子色谱图

注:1—JWH-073;2—JWH-203;3—JWH-081;4—THC-d₃;5—AB-Chminaca;6—JWH-250;7—cannabinol;8—AM-2201;9—RCS-4;10—JWH-018;11—JWH-210;12—ADB-Pinaca;13—MAM-2201;14—JWH-019。

样品的UPLC-Q/Orbitrap HRMS总离子流图,在保留时间分别为3.69 min、5.38 min处各出现1个谱峰,其保留时间与标准品JWH-018($t_R=3.66$ min)、THC-d₃($t_R=5.35$ min)的保留时间相差均为0.03 min,偏差值均在±0.1 min范围内。图5是图4中检出的2种合成大麻素的一级全扫描质谱局部图和二级质谱图,作为对比,图5也给出了2种合成大麻素标准溶液的二级质谱图。图5a是图4中1#峰对应的一

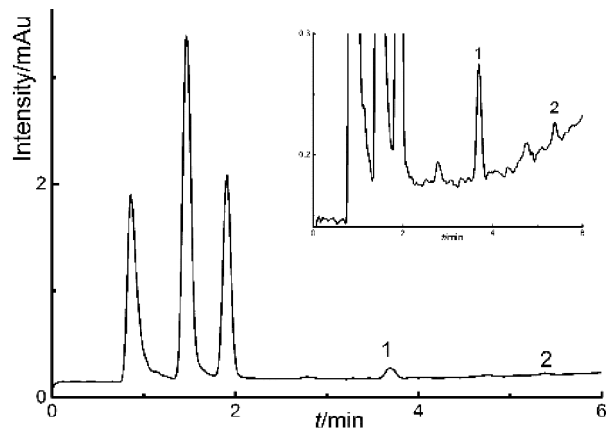


图4 1个阳性样品的UPLC-Q/Orbitrap HRMS总离子流图

注:1—JWH-018;2—THC-d₃。

级全扫描质谱图局部图,在 m/z 342.185 03处有1个明显质谱峰。JWH-018的分子式为C₂₄H₂₃NO,其母离子的精确质量数理论值为 m/z 342.185 24。

图5a中谱峰出现在 m/z 342.185 03,与理论值偏差为-0.61 ppm,满足法规对质量精确度判定要求,初步认为该谱峰为JWH-018的母离子峰。根据图4中1#峰的保留时间和图5a,可初步判断该样品中检出JWH-018。为进一步确证该样品是否含有JWH-018,对其进行二级质谱确证。图5b为图4中1#峰的二级质谱图,图5c为JWH-018标准溶液的

表5 方法的加标平均回收率和精密度($n=9$)

组分	加标量/ (ng/mL)	平均回收 率/%	RSD/%	加标量/ (ng/mL)	平均回 收率/%	RSD/%	加标量/ (ng/mL)	平均回收 率/%	RSD/%
ADB-Pinaca	5.0	83.00	8.47	20.0	87.19	6.11	100.0	87.85	5.06
AM-2201	5.0	78.57	8.84	20.0	80.23	9.25	100.0	87.62	7.70
AB-Chminaca	5.0	81.35	7.48	20.0	87.67	4.48	100.0	89.30	5.50
MAM-2201	5.0	86.75	7.88	20.0	92.31	4.15	100.0	92.41	3.01
RCS-4	5.0	82.50	10.98	20.0	87.48	7.59	100.0	85.80	4.32
JWH-250	5.0	88.95	6.72	20.0	86.95	6.77	100.0	89.76	3.77
JWH-073	5.0	80.36	12.70	20.0	91.83	7.68	100.0	87.77	4.73
JWH-203	5.0	89.06	6.68	20.0	86.54	6.50	100.0	84.05	3.50
JWH-018	5.0	78.45	9.45	20.0	86.03	9.04	100.0	87.79	3.61
JWH-081	5.0	80.81	11.81	20.0	85.45	8.02	100.0	86.56	5.86
JWH-019	5.0	78.45	11.96	20.0	85.00	4.78	100.0	88.17	6.98
JWH-210	5.0	82.41	12.47	20.0	94.97	4.46	100.0	84.89	5.01
cannabinol	5.0	88.94	4.69	20.0	84.26	6.75	100.0	91.52	6.51
THC-d ₃	5.0	79.32	6.59	20.0	85.43	4.26	100.0	89.37	8.07

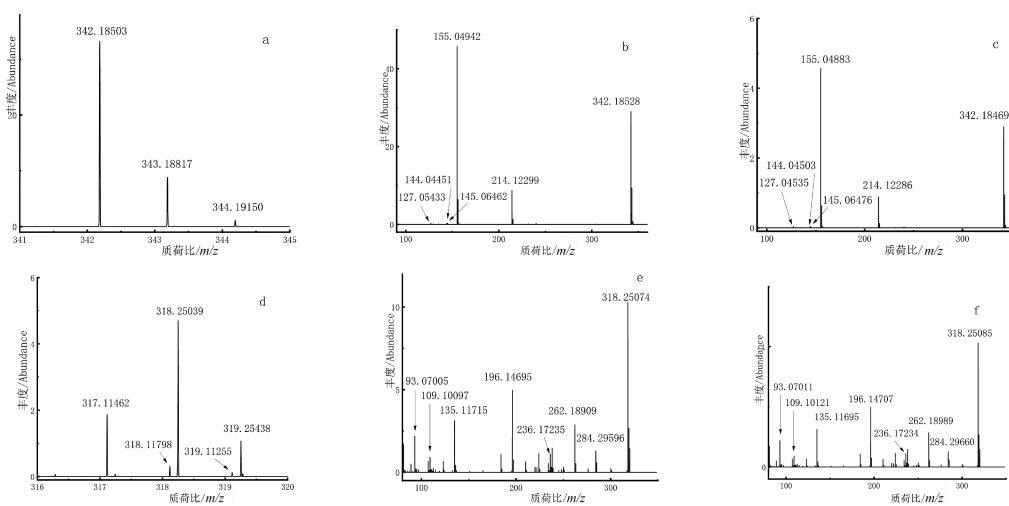


图5 图4中检出的2种合成大麻素的一级质谱图和二级质谱图

注:(a)1#峰的一级全扫描质谱图;(b)1#峰的二级质谱图;(c)JWH-018标准溶液的二级质谱图(100.0 ng/mL);

(d)2#峰的一级全扫描质谱图;(e)2#峰的二级质谱图;(f)THC-d₃标准溶液的二级质谱图(100.0 ng/mL)。

二级质谱图。对比两图发现,二级离子碎片及相对丰度基本一致,母离子和5个二级碎片离子的精确质量数之间偏差为 $-3.81\sim 3.61$ ppm。综合计算,图5b和图5c共提供1个母离子和5个二级子离子,总计14.5个识别点。满足法规要求至少4.0个识别点就可以进行确证,因此,二级质谱结果充分确证样品中含有JWH-018。同理,可确证该样品中含有THC-d₃。根据图4中2个谱峰的峰面积,计算得到该样品中JWH-018和THC-d₃的含量分别为

6 473.0、4 014.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

3 结论

基于Orbitrap技术建立了同时测定电子烟油中14种合成大麻素的UPLC-Q/Orbitrap HRMS方法,该方法具有简便快捷,灵敏度高,定量限低,实用性强的特点。应用该方法对市售电子烟油进行检测,在1个样品中同时检出了不同含量水平的JWH-

018 和 THC-d₃。

参考文献

- [1] 张婷婷,刘翠梅,钱振华,等. 新型合成大麻素类物质鉴定分析[J]. 警察技术, 2017, (6): 87-90.
- [2] 徐秀明. 液相色谱-串联质谱法测定植物样品中6种合成大麻素[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(11): 1291-1295.
- [3] 朱国玉,阎仁信,石建忠,等. 缴获疑似毒品烟叶中检出新型合成大麻素1例[J]. 中国法医学杂志, 2020, 35(1): 95-97.
- [4] 王平,刘晓云,强火生,等. 缴获“烟丝”中6种新型合成大麻素鉴定分析1例[J]. 中国法医学杂志, 2020, 35(5): 545-548.
- [5] 孙雪,徐恩宇. 合成大麻素检测方法研究进展[J]. 刑事技术, 2021, 46(2): 187-190.
- [6] 钱振华,乔宏伟,花镇东. 气相色谱-质谱联用法同时测定8种合成大麻素[J]. 中国法医学杂志, 2015, 30(1): 1-4.
- [7] Pan Meiru, Xiang Ping, Yu Zhiguo, et al. Development of a high-throughput screening analysis for 288 drugs and poisons in human blood using orbitrap technology with gas chromatography-high resolution accurate mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1587
- [8] 姜利民,陈学国,张昊培,等. 液相色谱-电喷雾离子阱质谱联用分析毛发中6种合成大麻素[J]. 分析测试技术与仪器, 2020, 26(3): 169-178.
- [9] 钱振华,刘翠梅,花镇东,等. 基于UPLC-Q-TOF MS技术的氨甲酰基吲哚/吡唑酰胺类合成大麻素质谱特征研究[J]. 质谱学报, 2018, 39(3): 323-330.
- [10] Fan Y, Zong X, Liu J, et al. Development of a fragmentation pattern of synthetic cannabinoids based on electrospray ionization mass spectrometry in positive ion mode to screen synthetic cannabinoids in illicit products[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2021, 193: 113723.
- [11] 钱振华,贾薇,刘翠梅. 苯基异丙基-酰胺系列合成大麻素质谱特征的研究[J]. 分析化学, 2020, 48(11): 1564-1572.
- [12] KROTULSKI A J, MATA D C, SMITH C R, et al. Advances in analytical methodologies for detecting novel psychoactive substances: a review[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2025, 49(3): 152-169.
- [13] Wang Chengyun, Xie Tangtang, Xu Rong, et al. Simultaneous determination of ultraviolet absorbers and antibacterial agents in textiles by ultra-high performance liquid chromatography/orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. World Journal of Engineering and Technology, 2017, (5): 1-18.
- [14] THE EUROPEAN COMMISSION. the performance of analytical methods and the interpretation of results: 2002/657/EC [J]. Journal of the European Communities, 2002, L221: 8-36.
- [15] THE EUROPEAN COMMISSION. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed: SANCO/12571/2013 [S]. The European Commission, 2013.

DOI (Digital Object Identifier)——数字对象标识符,是一种对包括互联网信息在内的数字信息进行标识的工具。DOI的结构式:<DIR>.<REG>/<DSS>,分为前缀和后缀两部分中间用一斜杠分开,前缀中又以小圆点分为两部分。

“doi: 10.3969/j.issn. 1009-8143.2013.01.008”是一篇本刊论文的数字对象标识符(DOI),其中“10”为数字对象标识符代码;“3969”为管理或发行者代码;“j.issn.1009-8143”《福建分析测试》期刊的ISSN号;“2013.01.008”为这种期刊中某篇文章的代码,2013为出版年份,“01”是期数,“008”是文章顺序数。利用DOI码可以检索到这篇文章。

中文DOI注册的DOI码与CrossRef DOI一样都是进入全球解析系统,成为国际期刊学术论文的一份子,都可以通过DOI全球解析系统的网站<http://www.doi.org>进行解析服务,或者通过DOI的URL形式(<http://dx.doi.org/+DOI号>,如<http://dx.doi.org/10.3969/j.issn.1009-8143.2013.01.008>)在浏览器的地址栏中或网页的任意位置进行解析链接。

本刊自2013年第1期开始启用DOI编码。

《福建分析测试》编辑部

2026.1