

# 气相色谱法同时测定大麻、海洛因和鸦片中的 8 种组分

许庆琴 杜黎明\* 曹玺珉

(山西师范大学分析测试中心,临汾 041004)

**摘 要** 研究了可待因、吗啡、罂粟碱、那可汀、大麻酚、大麻二酚、四氢大麻酚和二乙酰吗啡在大口径毛细管柱上的色谱行为。采用程序升温,直接进样,在 HP-1 色谱柱上,使所测 8 种组分及内标物均获得良好的分离。据此建立了大口径毛细管气相色谱法同时对大麻、鸦片和海洛因毒品中多组分的快速测定方法。经样品测定,其平均回收率为 95% ~ 102.4%;最低检测限为 0.10 ~ 0.50 mg/L;相对标准偏差为 0.9% ~ 2.6%。

**关键词** 气相色谱法,可待因,吗啡,罂粟碱,那可汀,大麻酚,大麻二酚,四氢大麻酚,二乙酰吗啡

## 1 引 言

近年来,毒品的走私越来越猖獗。大麻、鸦片和海洛因是走私毒品中最常见的种类,为给司法部门提供准确可靠的依据,建立快速准确的大麻、鸦片和海洛因毒品的定性定量分析方法显得尤为重要。有关大麻、鸦片和海洛因毒品中各组分测定的方法已有较多文献报道。薄层色谱法<sup>1,2</sup>、毛细管电泳法<sup>3</sup>和高效液相色谱法<sup>4~6</sup>都能获得较好的分离,但其方法操作繁杂,分析周期较长。作者在前期工作<sup>7~9</sup>的基础上首次采用二阶程序升温,不经衍生化处理,建立了一种直接同时测定 3 类毒品中 8 种组分的快速气相色谱分析方法。该方法具有简便、快速、准确和重现性好等特点,并成功地应用于实际的司法物证检验工作。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

HP-5890 气相色谱仪(美国 HP 公司);FID 检测器;HP-3395 积分仪;KQ2200 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。大麻二酚、四氢大麻酚和大麻酚各为 1000 mg/L 的标准储备液;罂粟碱和海洛因(即二乙酰吗啡)各为 2000 mg/L 标准储备液;吗啡、可待因、那可汀各为 5000 mg/L 的标准储备液。以上标准品均由公安部物证鉴定中心提供。异三十烷为色谱纯,配成 1000 mg/L 的内标储备液。甲醇和三氯甲烷为分析纯。

### 2.2 色谱条件

石英毛细管色谱柱 HP-1 (5 m × 0.53 mm × 2.65 μm) (美国 HP 公司),FID 检测器;空气流速 360 mL/min;氢气流速 40 mL/min;载气高纯氮气流速 10 mL/min;分流比为 1:10;柱箱采取程序升温:180 (5 min)  $\xrightarrow{1^\circ/\text{min}}$  185 (10 min)  $\xrightarrow{3^\circ/\text{min}}$  240 (10 min),进样口的温度 250,检测器温度 260,进样量 1 μL。

### 2.3 标样和样品的配制

**2.3.1 标准溶液的制备** 分别精确移取大麻二酚、四氢大麻酚和大麻酚标准储备液 2.0 mL,置于 3 个 50 mL 容量瓶中;可待因、吗啡、罂粟碱、那可汀和海洛因标准储备液各 1.0 mL,置于 5 个 50 mL 容量瓶中;分别用甲醇定容至刻度,配置单组分标准使用液,用于组分的定性。依次从标准储备液移取大麻二酚、四氢大麻酚和大麻酚各 3.0 mL;罂粟碱和二乙酰吗啡各 2 mL;吗啡、可待因和那可汀各 1 mL 于 1 个 20 mL 容量瓶中,配制成标准混合液。

**2.3.2 供试品溶液的制备** 将大麻浸膏软性固体 0.20 g,海洛因样品 0.10 g,鸦片 0.20 g,加入内标溶液异三十烷 0.20 mL,置于研钵中,加 15 mL 三氯甲烷和甲醇体积比为 3:2 混合溶剂进行研磨,使其分散

均匀,置于 25 mL 聚四氟乙烯烧杯中超声萃取,提取液经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜真空抽滤,收集滤液于 100 mL 蒸发皿中,残渣再用三氯甲烷和甲醇混合溶剂超声提取 3 次,每次 15 mL,合并所有提取液,置于水浴上蒸干,用甲醇将残渣定量稀释至 5 mL,取 1  $\mu\text{L}$  进样,样品色谱图见图 1。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 色谱柱的选择

采用 HP-1、HP-5、HP-101、HP-1701、HP-20M 等不同固定相的大口径毛细管色谱柱对所测组分进行实验,发现大口径毛细管色谱柱 HP-1、HP-5 对试样均有较高的色谱响应值。但 HP-1 柱比 HP-5 柱分离度更好,不仅使所测组分达到基线分离,而且峰形对称无拖尾。实验发现不同液膜厚度对色谱行为具有显著的影响,液膜层较厚的色谱柱负荷大,但灵敏度低,且出峰时间长;而液膜厚度为 1.0  $\mu\text{m}$  的色谱柱虽保留时间短,但分离效果差,固选用具有良好选择分离性能的 HP-1 (5 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  2.65  $\mu\text{m}$ ) 大口径毛细管柱,取得满意的分离效果,样品色谱图见图 2。

#### 3.2 柱温的选择

色谱定量的准确性和可靠性主要取决于色谱峰分离的优劣,而组分分离的好坏与柱温密切相关。样品中大部分组分在 185  $^{\circ}\text{C}$  以前出峰,为了让此温度段的组分分离得更好,采用较小的升温速率(1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。185  $^{\circ}\text{C}$  以后出峰组分较少,且不紧凑,为了确保测试面积的准确性,避免使保留时间过长,在 185  $^{\circ}\text{C}$  以后采用较快的升温速率(3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 升至 240  $^{\circ}\text{C}$ 。实验结果表明:采用二阶程序升温不仅使毒品中 8 种组分达到较好的分离,而且使基线漂移保持在误差范围之内,结果令人满意。

#### 3.3 内标物的选择

对烷烃类 20~34 碳烷及邻苯二甲酸酯类等多种化合物在确定的色谱条件下的色谱行为进行研究,实验结果表明:仅异三十烷符合内标物的要求,固选择异三十烷作为内标。

#### 3.4 线性关系的测定

用标准系列溶液在选定的色谱条件下,取 1  $\mu\text{L}$  进样,分别以各组分峰面积与异三十烷峰面积之比 ( $A_i/A_s$ ),对各组分对照品与异三十烷浓度比 ( $C_i/C_s$ ) 做线性回归,其结果见表 1。

#### 3.5 回收率及精密度实验

将一定量的纯样品加入已知量的样品中,按上述色谱操作条件平行测定 5 次,各组分平均回收率及精密度列于表 2。

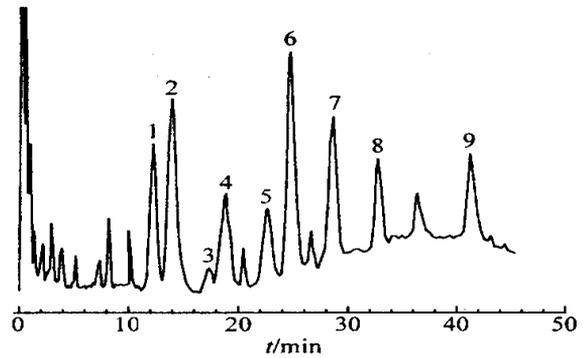


图 1 样品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of sample

1. 可待因(codeine); 2. 大麻二酚(cannabidiol); 3. 四氢大麻酚(tetrahydrocannabinol); 4. 吗啡(morphine); 5. 大麻酚(cannabinol); 6. 二乙酰吗啡(diacetyl morphine); 7. 内标异三十烷(isotriacontane); 8. 罂粟碱(papaverine); 9. 那可汀(narcotine)。

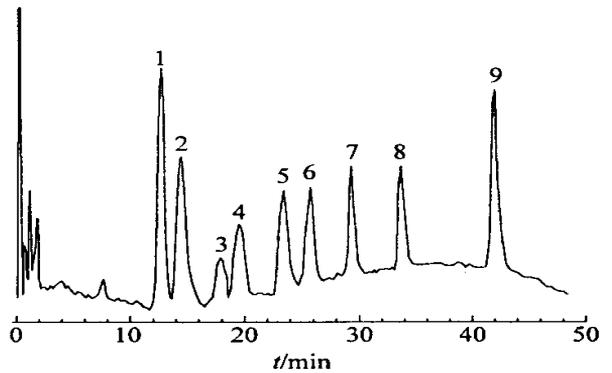


图 2 标样色谱图

Fig. 2 Chromatogram of standard sample

1. 可待因(codeine); 2. 大麻二酚(cannabidiol); 3. 四氢大麻酚(tetrahydrocannabinol); 4. 吗啡(morphine); 5. 大麻酚(cannabinol); 6. 二乙酰吗啡(diacetyl morphine); 7. 内标异三十烷(isotriacontane); 8. 罂粟碱(papaverine); 9. 那可汀(narcotine)。

表 1 8 种组分的标准回归方程及检出限

Table 1 Linear regression equation and detection limits of 8 kinds of compounds

| 化合物<br>Compounds            | 回归方程<br>Linear regression<br>equation | 线性范围<br>Linear range<br>(mg/L) | 相关系数<br>Correlation<br>coefficients<br>( $r$ ) | 检出限<br>Detection limit<br>(mg/L) |
|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|----------------------------------|
| 可待因 Codeine                 | $Y = 0.6362X - 0.2390$                | 5 ~ 200                        | 0.9990   | 0.50                             |
| 大麻二酚 Cannabidiol            | $Y = 3.0426X - 0.6503$                | 3 ~ 120                        | 0.9980   | 0.10                             |
| 四氢大麻二酚 Tetrahydrocannabinol | $Y = 1.9225X - 0.3458$                | 6 ~ 120                        | 0.9999   | 0.50                             |
| 吗啡 Morphine                 | $Y = 0.6915X - 0.5138$                | 5 ~ 200                        | 0.9990   | 0.50                             |
| 大麻酚 Cannabinol              | $Y = 2.6120X - 0.4341$                | 3 ~ 120                        | 0.9950   | 0.25                             |
| 二乙酰吗啡 Diacetyl morphine     | $Y = 0.9145X - 0.0260$                | 4 ~ 160                        | 0.9980   | 0.40                             |
| 罂粟碱 Papaverine              | $Y = 0.6679X - 0.3470$                | 4 ~ 160                        | 0.9990   | 0.50                             |
| 那可汀 Narcotine               | $Y = 0.6270X - 0.0870$                | 5 ~ 200                        | 0.9970   | 0.50                             |

表 2 回收率及精密度实验结果

Table 2 The results of recovery and precision ( $n = 5$ )

| 化合物<br>Compounds            | 加入量<br>Added<br>(mg/L) | 检出量<br>Found<br>(mg/L) | 回收率<br>Recovery<br>(%) | 相对标准偏差<br>RSD<br>(%) |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 可待因 Codeine                 | 50                     | 49.5                   | 99.0                   | 1.3                  |
| 大麻二酚 Cannabidiol            | 50                     | 48.8                   | 97.6                   | 1.9                  |
| 四氢大麻二酚 Tetrahydrocannabinol | 50                     | 47.5                   | 95.0                   | 2.6                  |
| 吗啡 Morphine                 | 50                     | 50.1                   | 100.2                  | 1.6                  |
| 大麻酚 Cannabinol              | 50                     | 51.2                   | 102.4                  | 0.9                  |
| 二乙酰吗啡 Diacetyl morphine     | 50                     | 48.6                   | 97.2                   | 1.4                  |
| 罂粟碱 Papaverine              | 50                     | 48.3                   | 96.6                   | 1.4                  |
| 那可汀 Narcotine               | 50                     | 49.2                   | 98.4                   | 1.9                  |

## References

- Kamble V W, Dongre V G. *J. Planar Chromatogr. Mod. TLC.*, **1997**, 10(5):384 ~ 386
- Gupta M M, Verma R K. *Indian J. Pharm. Sci.*, **1996**, 58(4):161 ~ 163
- Trenerry V C, Wells R J, Robertson J. *J. Chromatogr. A.*, **1995**, 718(1):217 ~ 225
- Krenn L, Gantschnig S. *Chromatographia*, **1998**, 47(1/2):21 ~ 24
- Emara S. *Biomed. Chromatogr.*, **1998**, 12(1):15 ~ 20
- Budvari B I, Szasz G, Gyimesi F K. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **1997**, 20(19):3257 ~ 3268
- Du Liming(杜黎明), Xu Qingqin(许庆琴), Wu Xiulan(吴秀兰). *Chinese J. Chromatography(色谱)*, **1999**, 17(6):578 ~ 579
- Du Liming(杜黎明), Xu Qingqin(许庆琴). *J. Anal. Sci. (分析科学学报)*, **1999**, 15(4):312 ~ 314
- Du Liming(杜黎明), Xu Qingqin(许庆琴), Fan Zhefeng(范哲锋). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2000**, 28(9):1114 ~ 1117

## Simultaneous Determination of 8 Kinds of Components in Cannabis, Opium and Heroin by Gas Chromatography

Xu Qingqin, Du Liming\*, Cao Ximin

(Center of Analysis and Testing, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

**Abstract** A study on the chromatographic behaviours of codeine, morphine, papaverine, narcotine, cannabidiol, tetrahydrocannabinol, cannbinol and diacetyl morphine on wide bore capillary column in presented. A method for the simultaneous determination of codeine, morphine, papaverine, narcotine, cannabidiol, tetrahydrocannabinol,

cannabinol and diacetyl morphine in cannabis, opium and heroine by gas chromatography with wide bore capillary column is described. The major components were extracted with methanol and chloroform by supersonic extraction and evaporation. The residue was dissolved in methanol. The resulting solution was used for analysis. The conditions for determination were: flame ionization detector, HP-1 capillary column, 5 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  2.65  $\mu$ m, column temperature, 180 (5 min)  $\xrightarrow{1/\text{min}}$  185 (10 min)  $\xrightarrow{3/\text{min}}$  240 (10 min) programmed temperature, the injector temperature 250, the detector temperature 260, carrier gas, 10 mL/min N<sub>2</sub>, split ratio 1:10, internal standard, isotriacontane. All major components and internal standard were separated in 45 min. The average recoveries of codeine, morphine, papaverine, narcotine, cannabidiol, tetrahydrocannabinol, cannabinol and diacetyl morphine were 95% ~ 102.4%. The relative standard deviations were less than 2.6%. The advantages of this method were simple, rapid, accurate and sensitive.

**Keywords** Gas chromatography, codeine, cannabidiol, cannabinol, tetrahydrocannabinol, morphine, diacetyl morphine, papaverine, narcotine

(Received 30 September 2002; accepted 26 March 2003)

### 欢迎您到邮局订阅

中国科学院主管  
科学出版社出版

中国科学核心期刊  
国内外公开发行

保质、高效的期刊

## 《光谱实验室》

(邮发代号: 82 - 863)

《光谱实验室》是中国科学院主管、科学出版社出版、国内外公开发行的中国自然科学核心期刊之一,由光谱学科上第一项中国国家发明奖获得者中第一发明人周开亿教授(编审)担任专职主编。

《光谱实验室》主要刊登光谱学:离子体发射光谱学、原子吸收光谱学、原子发射和火焰发射光谱学、红外光谱学、X射线光谱学、拉曼光谱学、原子和分子荧光光谱学、磷光和化学发光光谱学、紫外光和可见光吸收光谱学、激光光谱学等;质谱学:核磁共振波谱学、顺磁共振波谱学等;质谱学、色谱学等谱学学科方面的学术论文。录用论文重开拓性、创造性和实用价值。欢迎大专院校、科研院所、工矿企业、质检商检、环境保护、农林、医药等部门从事谱学研究和理化分析的科技人员订阅,欢迎投稿。

《光谱实验室》具有保质、高效的办刊特色,即在严格保证质量的前提下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。论文发表正常周期为2~6个月,特快稿件可0.5~1个月发表。这为作者的发明创造成果获得“优先权”荣誉奠定了基础(发明创造成果的“优先权”通常是出版时间为准的)。具体措施是:“主编专职”、“编辑持证上岗”、“联合办刊”、“经费自筹”、“不设挂名编委”等。

《光谱实验室》为16开版,每册180~196页(2004年起),70克胶版纸印刷,定价25元。

《光谱实验室》为双月刊,每期单月25日出版;国内统一刊号:CN 11-3157/O4,国际标准刊号:ISSN 1004-8138;国际刊名代码 CODEN: GUSHEH;国外发行代号:DK 11013。

《光谱实验室》由北京报刊发行局发行,国内邮发代号:82-863,欢迎您到邮局订阅。漏订者可与本刊联络(投稿)处联系订阅。地址:北京市81信箱66分箱 刘建林,电话:(010)62452937,邮政编码:100095。电子信箱 E-mail:(1)gpss@chinajournal.net.cn;(2)gpss@263.net;(3)gpss81@citiz.net;(4)gpss@periodicals.net.cn;网址:http://gpss.chinajournal.net.cn;http://gpss.periodicals.net.cn。国外由中国出版对外贸易总公司发行。