

尿液中卡西酮類之檢驗方法(二)

Method of Test for Synthetic Cathinones in Urine (2)

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於尿液中 benzedrone 等 49 品項卡西酮類成分及代謝物(品項見附表)之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經淨化後，以氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析質譜儀：
 - 2.1.1.1. 離子源：電子游離(electron ionization, EI)。
 - 2.1.1.2. 層析管：HP-5MS 毛細管，內膜厚度 0.25 μm ，內徑 0.25 mm \times 30 m，或同級品。
 - 2.1.2. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.3. 酸鹼度測定儀(pH meter)。
 - 2.1.4. 加熱裝置(Heater)。
 - 2.1.5. 氮氣濃縮裝置(Nitrogen evaporator)。
 - 2.1.6. 真空固相萃取裝置(Solid phase vacuum extraction manifold)。
 - 2.2. 試藥：甲醇及異丙醇均採用液相層析級；醋酸、二氯甲烷及氨水(32%)均採用分析級；無水磷酸氫二鉀、無水磷酸二氫鉀及氫氧化鈉均採用試藥級；人工尿液(UTAK廠牌，或同級品)；去離子水(比電阻於 25°C 可達 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)；benzedrone 等 49 品項對照用標準品；butylone-d₃、3,4-methylenedioxypropylone-d₈、3,4-methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone-d₈、3,4-methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d₈、methylone-d₃、naphyrone-d₅ 及 α -pyrrolidinovalerophenone-d₈ 同位素內部標準品。
 - 2.3. 器具與材料：
 - 2.3.1. 容量瓶：10 mL。
 - 2.3.2. 固相萃取匣：Bond Elut SPEC DAU cartridge，15 mg，3 mL，或同級品。
 - 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 5 M 氫氧化鈉溶液：

取氫氧化鈉 200 g，以去離子水溶解使成 1000 mL。
 - 2.4.2. 0.1 M 磷酸緩衝溶液：

取無水磷酸氫二鉀1.7 g及無水磷酸二氫鉀12.14 g，加去離子水900 mL溶解，以5 M氫氧化鈉溶液調整pH值至6.0，再加去離子水使成1000 mL。

2.4.3. 0.1 M醋酸溶液：

取醋酸6 g，加去離子水使成1000 mL。

2.4.4. 沖提溶液：

取二氯甲烷80 mL、異丙醇20 mL及氨水2 mL，混合均勻。

2.5. 內部標準溶液之配製：

取同位素內部標準品各約1 mg，精確稱定，分別以甲醇溶解並定容至10 mL，作為內部標準原液，於-20°C避光儲存。臨用時取適量各內部標準原液混合，以甲醇稀釋至10 µg/mL，供作內部標準溶液。

2.6. 標準溶液之配製：

取對照用標準品各約1 mg，精確稱定，分別以甲醇溶解並定容至10 mL，作為標準原液，於-20°C避光儲存。臨用時取適量各標準原液混合，以甲醇稀釋至10 µg/mL，供作標準溶液。

2.7. 檢液之調製：

將檢體混勻，精確量取2 mL，加入內部標準溶液20 µL及0.1 M磷酸緩衝溶液1 mL，混合均勻，注入預先以甲醇1 mL及去離子水1 mL潤洗之固相萃取匣，棄流出液。依序以0.1 M醋酸溶液1 mL及甲醇1 mL流洗，棄流出液。以氮氣吹乾4分鐘，再以沖提溶液2 mL進行沖提，於40°C以氮氣吹乾。殘留物以甲醇100 µL溶解，供作檢液。

2.8. 檢量線之製作：

取人工尿液作為空白檢體，分別添加標準溶液10~400 µL，使體積為2 mL，再加入內部標準溶液20 µL及0.1 M磷酸緩衝溶液1 mL，依2.7.節調製檢量線溶液，並依下列條件進行分析，就各卡西酮類與其內部標準品之波峰面積比，與對應之各卡西酮類濃度，分別製作1~40 µg/mL之檢量線。

氣相層析質譜分析測定條件^(註)：

層析管：HP-5MS毛細管，內膜厚度0.25 µm，內徑0.25 mm × 30 m。

層析管溫度：初溫：180°C，2 min；

升溫速率：5°C/min；

中溫：195°C，10 min；
升溫速率：15°C/min；
終溫：240°C，5 min。

注入器溫度：260°C。

注入量：2 μL。

移動相流速：氦氣，0.8 mL/min。

介面溫度：280°C。

離子化模式：EI，70 eV。

離子源溫度：230°C。

注入模式：不分流(splitless)。

偵測模式：選擇離子偵測(selected ion monitoring, SIM)，偵測離子如附表。

註：上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

2.9. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及檢量線溶液各2 μL，分別注入氣相層析質譜儀中，依2.8.節條件進行分析。就檢體與檢量線溶液所得波峰之滯留時間及相對離子強度^(註)鑑別之，並依下列計算式求出檢體中各卡西酮類之含量(ng/mL)：

$$\text{檢體中各卡西酮類之含量(ng/mL)} = \frac{C \times V}{M} \times 10^3$$

C：由檢量線求得檢液中各卡西酮類之濃度(μg/mL)

V：檢體最後定容之體積(0.1 mL)

M：取樣分析檢體之體積(mL)

註：相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 10
> 20~50	± 15
> 10~20	± 20
≤ 10	± 50

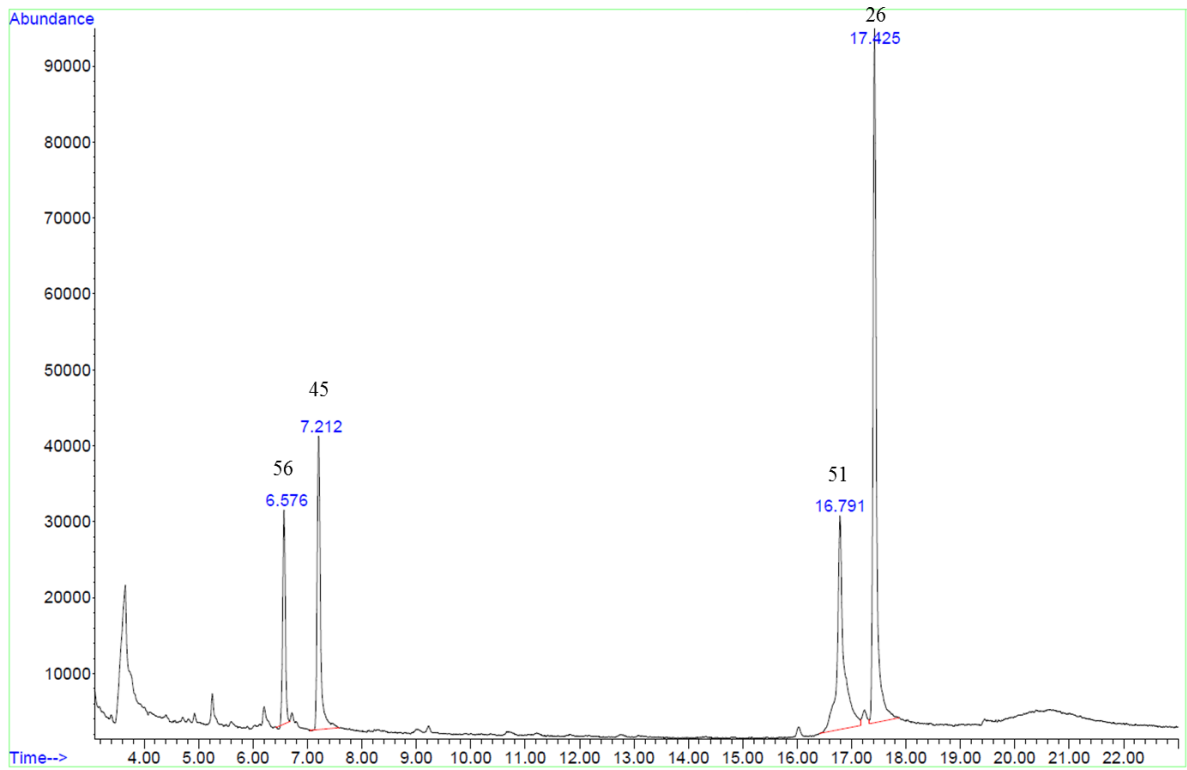
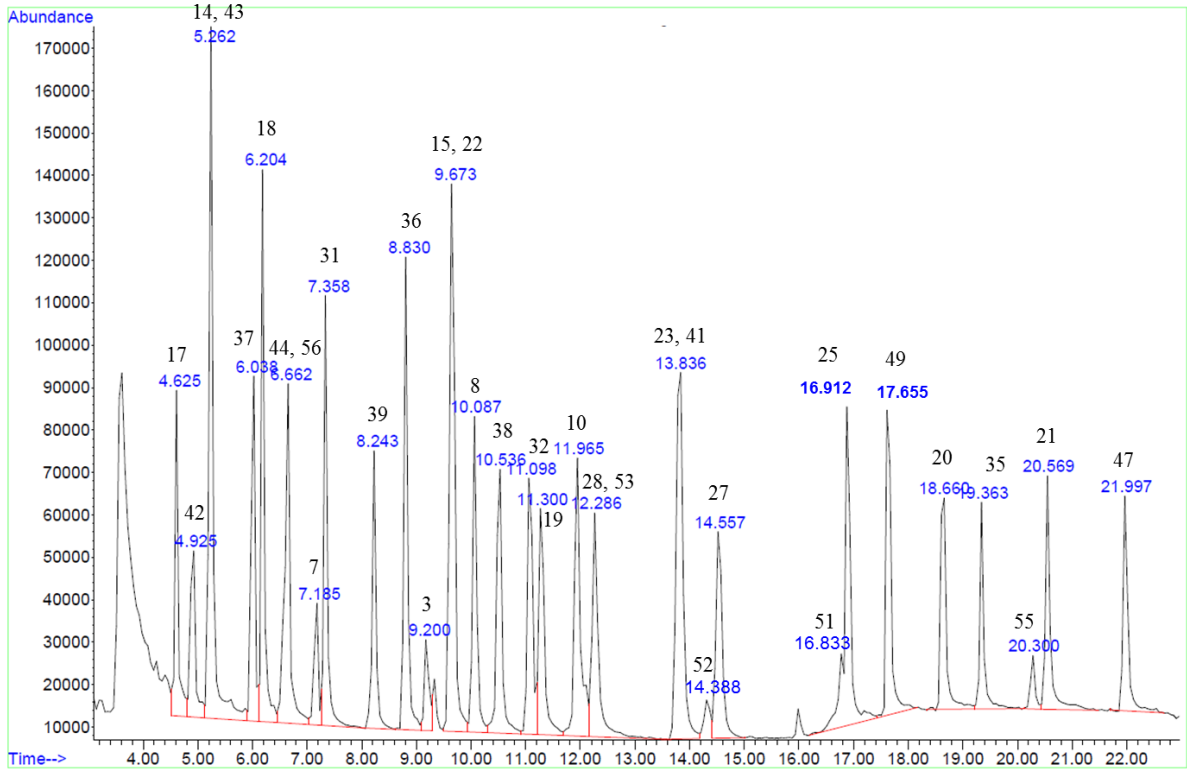
附註：1. 本檢驗方法之定量極限，benzedrone等49品項均為50 ng/mL。

2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

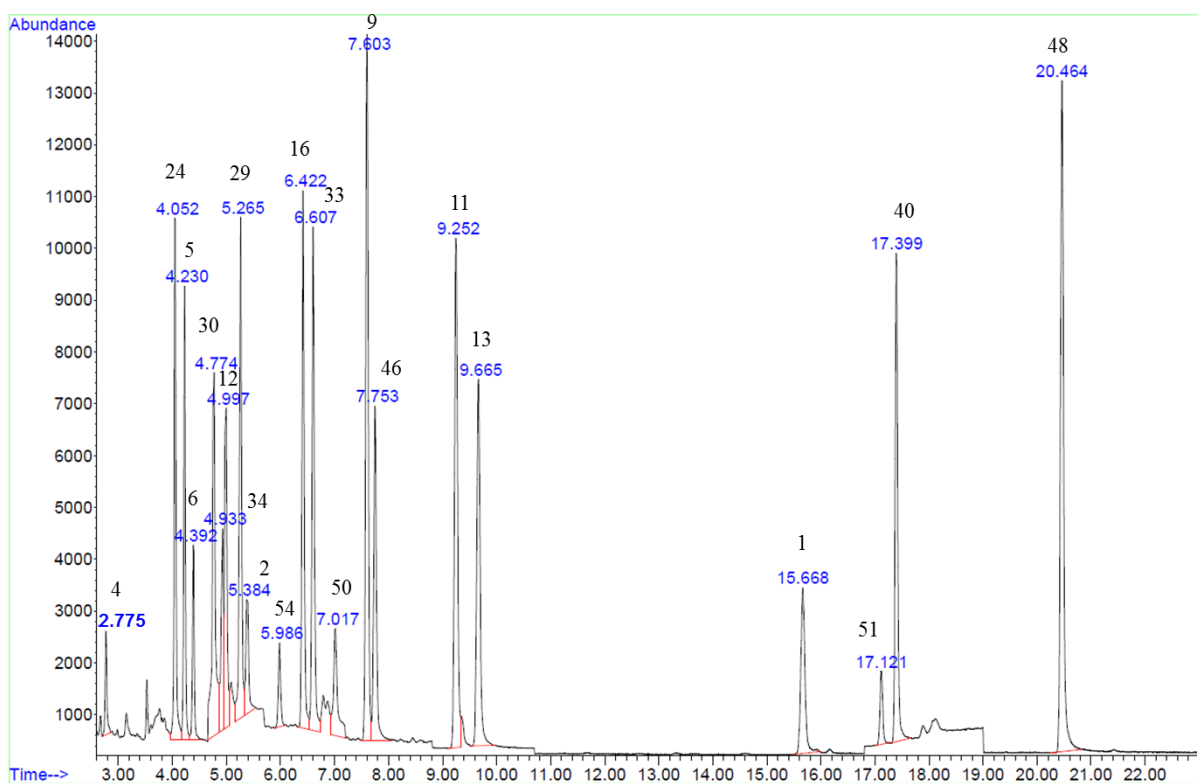
參考文獻：

Abiedalla, Y. F., Abdel-Hay, K., DeRuiter, J. and Clark, C. R. 2017. GC-MS, MS/MS and GC-IR analysis of a series of methylenedioxyphenyl-aminoketones: precursors, ring regioisomers and side-chain homologs of 3,4-methylenedioxyprovalerone. *J. Chromatogr. Sci.* 55: 99-108.

參考層析圖譜



附圖、以 GC/MS 分析尿液中 Benzedrone 等 49 項卡西酮類之 SIM 圖譜



附圖、以 GC/MS 分析尿液中 Benzedrone 等 49 項卡西酮類之 SIM 圖譜(續)

附表、benzedrone等49項卡西酮類及內部標準品之SIM模式偵測離子

項次	分析物	偵測離子 (<i>m/z</i>)	內部標準品
1	<u>Benzedrone</u>	91*、134、65	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈
2	<u>4-Bromoethcathinone</u>	72*、76、155	Methylone-d ₃
3	4-Bromo- α -pyrrolidinopropiophenone	98*、56、69	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
4	<u>Cathinone</u>	77*、105、51	Methylone-d ₃
5	<u>4-Chlorodimethylcathinone</u>	72*、111、75	Methylone-d ₃
6	<u>4-Chloroethcathinone</u>	72*、111、75	Methylone-d ₃
7	4-Chloro- α -pyrrolidinopropiophenone	98*、56、112	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
8	4-Chloro- α -pyrrolidinovalerophenone	126*、55、111	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
9	<u>Dibutylone</u>	86*、71、87	Butylone-d ₃
10	3,4-Dimethyl- α -pyrrolidinovalerophenone	126*、105、55	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
11	<u>N,N-Dimethylpentylone</u>	100*、58、101	Butylone-d ₃
12	<u>α-Ethylaminohexanophenone</u>	114*、58、77	Methylone-d ₃
13	<u>N-Ethylpentylone</u>	100*、58、101	Butylone-d ₃
14	4-Fluoro- α -pyrrolidinobutiophenone	112*、70、95	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
15	4-Fluoro- α -pyrrolidinoheptiophenone	154*、95、123	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
16	<u>4-Fluoro-α-pyrrolidinohexanophenone</u>	126*、127、95	Methylone-d ₃
17	4-Fluoro- α -pyrrolidinopropiophenone	98*、56、123	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
18	4-Fluoro- α -pyrrolidinovalerophenone	126*、55、95	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
19	4-Methoxy- α -pyrrolidinobutiophenone	112*、55、70	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
20	4-Methoxy- α -pyrrolidinoheptiophenone	154*、96、77	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈
21	4-Methoxy- α -pyrrolidinoctanophenone	168*、96、69	Naphyrone-d ₅
22	4-Methoxy- α -pyrrolidinopropiophenone	98*、69、56	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
23	4-Methoxy- α -pyrrolidinovalerophenone	126*、77、55	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone-d ₈
24	<u>4-Methylbuphedrone</u>	72*、91、119	Methylone-d ₃
25	3,4-Methylenedioxypropyvalerone	126*、149、127	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈
26	3,4-Methylenedioxypropyvalerone metabolite	126*、55、151	3,4-Methylenedioxypropyvalerone -d ₈
27	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone	112*、149、70	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone-d ₈
28	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone	98*、56、149	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
29	<u>4-Methyl-α-ethylaminopentiophenone</u>	100*、101、58	Methylone-d ₃
30	<u>4-Methylpentedrone</u>	86*、91、87	Methylone-d ₃
31	4-Methyl- α -pyrrolidinobutiophenone	112*、91、70	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
32	4-Methyl- α -pyrrolidinohexanophenone	140*、91、119	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
33	<u>4-Methyl-α-pyrrolidinopropiophenone</u>	98*、56、99	Methylone-d ₃
34	<u>Mexedrone</u>	88*、91、119	Methylone-d ₃
35	Naphyrone	126*、155、127	Naphyrone-d ₅
36	Propyvalerone	126*、91、119	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
37	α -Pyrrolidinobuthiophenone	112*、55、70	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
38	α -Pyrrolidinoheptiophenone	154*、77、105	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
39	α -Pyrrolidinohexanophenone	140*、77、105	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈
40	<u>α-Pyrrolidinononanophenone</u>	182*、183、110	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈
41	α -Pyrrolidinoctanophenone	168*、105、169	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone-d ₈
42	α -Pyrrolidinopropiophenone	98*、77、56	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈

43	α -Pyrrolidinopropiothiophenone	98*、111、56	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
44	α -Pyrrolidinovalerophenone	126*、77、105	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
45	α -Pyrrolidinovalerophenone metabolite	126*、110、55	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈
46	<u>Tertylone</u>	<u>100*、149、57</u>	<u>Butylone-d₃</u>
47	3,4-Tetramethylene- α -pyrrolidinohexanophenone	140*、55、69	Naphyrone-d ₅
48	<u>3,4-Tetramethylene-α-pyrrolidinovalerophenone</u>	<u>126*、127、91</u>	<u>3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d₈</u>
49	3,4-Trimethylene- α -pyrrolidinovalerophenone	126*、145、55	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈
<hr/>			
50	<u>Butylone-d₃ (I.S.)</u>	<u>75*</u>	-
51	3,4-Methylenedioxypropyvalerone-d ₈ (I.S.)	134*	-
52	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinobutiophenone-d ₈ (I.S.)	120*	-
53	3,4-Methylenedioxy- α -pyrrolidinopropiophenone-d ₈ (I.S.)	106*	-
54	<u>Methylone-d₃ (I.S.)</u>	<u>61*</u>	-
55	Naphyrone-d ₅ (I.S.)	131*	-
56	α -Pyrrolidinovalerophenone-d ₈ (I.S.)	134*	-

*定量離子