

## 第四章 毛細管電泳/螢光光譜法對 3,4-MDMA 及其他濫用藥物定性與定量分析法的研究

### 4.1 激發與螢光光源波長的確立

由於本實驗是利用偵測待測物品的螢光光譜來作為定性及定量分析，因此首先要確定的是適用的偵測波長。

找出最佳激發與螢光波長所利用的方式是逼近法。首先以 UV 吸收儀測量 MDMA 的 UV 吸收波段，找出最佳的吸收波長，大約是 280~290nm 之間，再利用螢光光譜儀，從 280nm~290nm 間逐一固定一波長當激發光源，然後掃描每一波長的螢光光譜，紀錄並觀察哪一激發波長可造成強度最強的螢光光譜。接著反向操作，固定強度最強的螢光光譜波長，掃描激發光譜，找出強度最強的激發光譜波長，然後再反向操作。如次不斷逼近，可以找出最佳適用的激發與螢光光源，如圖 4-1。

由於 MDMA 與其他待測的濫用藥物(如 MDA、DMMDA、MBDB、BDB)分子結構相似，加上經由本實驗室畢業生鍾裕霖學長測量此五種濫用藥物螢光與激發光譜波長極為接近，因此本實驗室就採 289nm 當作實驗的激發光波長，以 90° 避開入射光收 320nm 為螢光波長。

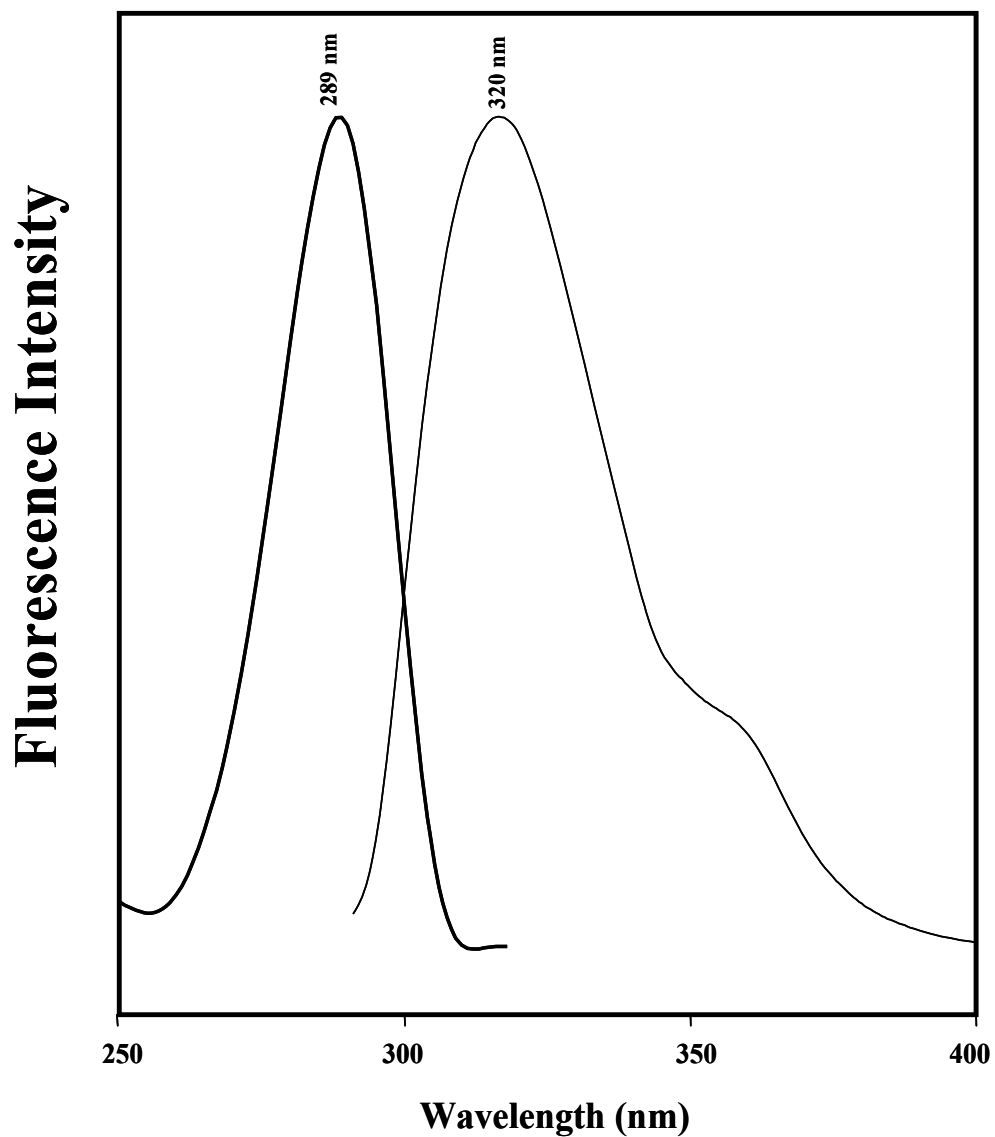


圖 4-1： 100 ppm 3,4-MDMA 甲醇溶液的室溫激發及螢光光譜圖  
(  $\lambda_{\text{ex}} = 289 \text{ nm}$  ;  $\lambda_{\text{em}} = 320 \text{ nm}$  )

## 4.2 (R,S)-MDMA 及相關濫用藥物之光學異構物的最佳化分離

在 CE 的分離實驗中， $\beta$ -CD 是最常用來分離光學異構物的緩衝溶液組成物之一，然而它在水中的溶解度卻相當低（1.8g/100mL at 25°C），目前 Beckman 發展高度硫酸化的 CDs 以增加它的溶解度。各式各樣的  $\beta$ -CD 衍生物已被 Rizzi 和 Schmitt 等人報導出來。雖然這些  $\beta$ -CD 衍生物在分析上提供了特殊的優點，但是花費上也比較昂貴。若我們利用原始的  $\beta$ -CD 就可以找到 CE 最佳分離條件，這樣不但方便許多並且節省不少費用，因此我們不斷去測試相關分離條件，如  $\beta$ -CDs 的濃度，毛細管的長度，有機溶劑的比例等。

### 4.2-1 水相電泳條件的確立

#### 4.2-1-1 水相- CZE 分離條件的確立

圖 4-2 為 MDMA 和相關濫用藥物的典型 CE 分離層析圖。圖 4-2-A（沒有加入  $\beta$ -CD），CE 緩衝溶液為 methanol-acetonitrile-water (M:A:W = 14:4:82 v/v/v) 與 50mM 磷酸鹽 (pH=3.0) 的混合溶液，毛細管長度為 85cm（有效長度為 80cm）。Peak 出現順序為 MDA > DMMDA > MDMA > BDB > MBDB，此遷移順序是以質荷比來排列。DMMDA 是三級銨，較其他濫用藥物類有著不一樣的結構，因此很難去預測及解釋其遷移順序。圖 4-2-B（加入 50mM  $\beta$ -CD），這些異構物若以較

長的毛細管（總長 97cm；有效長度 92cm），並且緩衝溶液用 50mM 的  $\beta$ -CD，10mM 的 SC，50mM 的磷酸鹽，3M 的尿素溶解在 M:A:W = 14:4:82（v/v/v），pH=2.3，施加的電壓為 25kV（電流 6~7 $\mu$ A）來做實驗，則可完全分離。為了瞭解有機溶劑在不同比例時對實驗有何效果（例如 M:A:W=16:4:80；10:4:86；8:4:88），則針對不同比例不斷做測試，但分離效果都較差。實驗數據顯示，使用 50mM 的  $\beta$ -CD 比使用 20mM 的  $\beta$ -CD 分離效果較佳。加入 10mM SC 及使用較長的毛細管（有效長度為 92 cm）可使分離更完全。這些測試結果在未來分析藥物上都有很大的幫助。

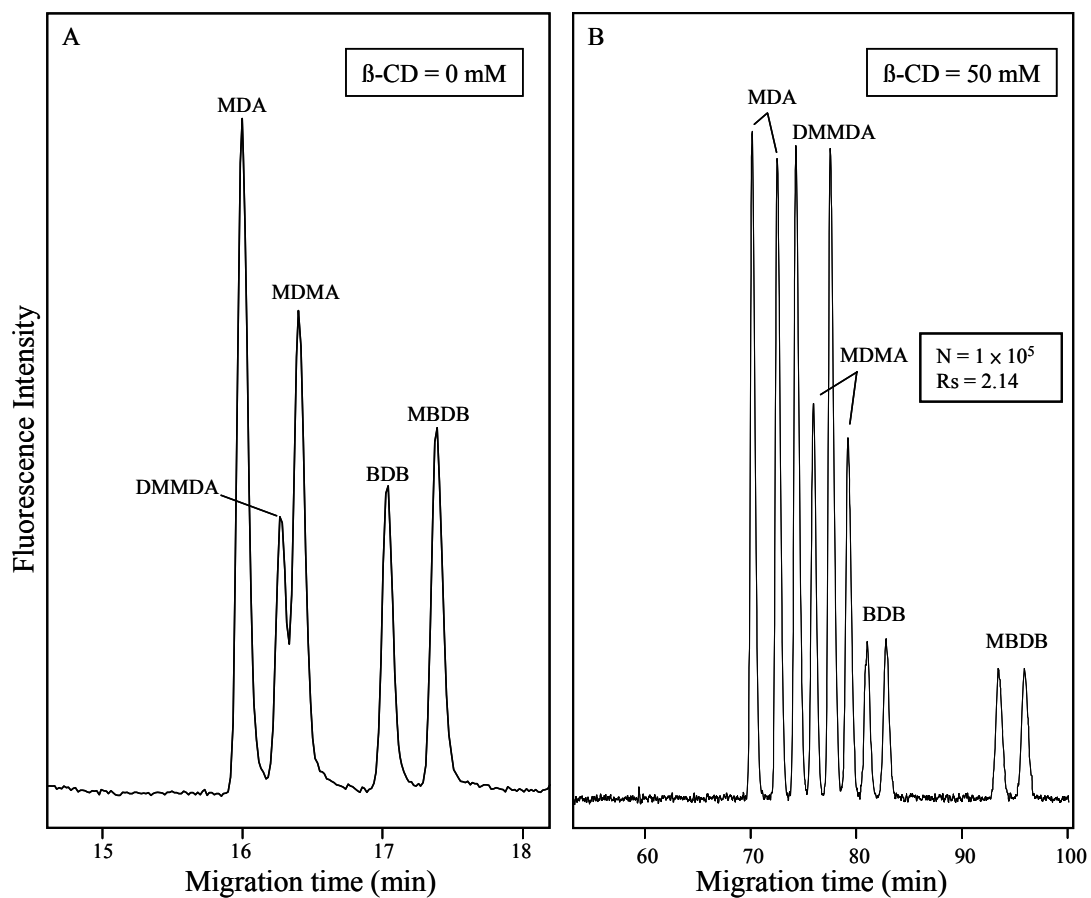


圖 4-2：

MDA、DMMDA、MDMA、BDB、MBDB 混合物的典型 CE 層析圖

- (A) CE 緩衝溶液為 M:A:W=14:4:82 v/v/v，與 50mM 磷酸鹽的混合溶液 (pH=3.0)，毛細管長度為 85cm (有效長度為 80cm)
- (B) CE 緩衝溶液為 50mM  $\beta$ -CD、10mMSC、50mM 磷酸鹽、3M 尿素溶解在 M:A:W=14:4:82 的混合溶液 (pH=2.3)；施加的電壓為 25kV (電流 6~7 $\mu$ A)，毛細管長度 97cm (有效長度 92cm)

#### 4.2-1-2 水相-MEKC 分離條件的確立

##### ◎ 陰離子型界面活性劑 SDS 對 MEKC 分離模式的影響

本實驗嘗試改變不同的緩衝溶液組成，如 SDS 濃度、磷酸濃度、有機溶劑組成及有機修飾劑濃度，進而找到最佳的分離條件

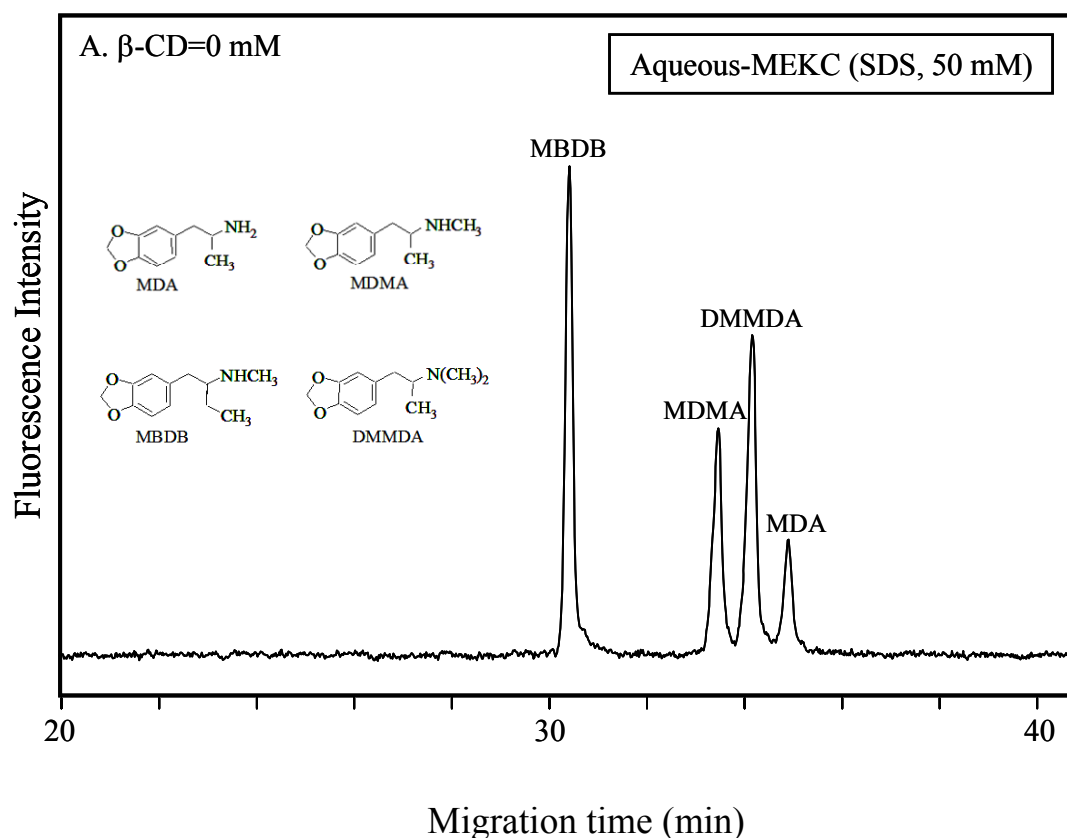


圖 4-3：水相 MEKC(SDS)分離待測物條件的 CE 層析圖

CE 緩衝溶液為 50 mM SDS、50 mM 磷酸鹽，混合溶液組成 M:A:W = 26:6:68, v/v/v，施加的電壓為 -15kV (電流 -20 $\mu$ A)，毛細管長度 92cm (有效長度 87cm)

圖中CE緩衝溶液最佳條件為methanol-ACN-water (M:A:W = 26:6:68 v/v/v)，50mM磷酸與磷酸鹽(pH=2.2) 以及50mM SDS，毛細管全長92 cm (有效長度為 87 cm)，當施加電壓為-15 kV時，電流為-20  $\mu$ A。在尋找最佳化條件的過程，嚐試了不同濃度的SDS與有機修飾劑(methanol、ACN)的比例，發現當溶液中methanol的體積為ACN的3~4倍以及水的體積為有機修飾劑總體積的2~3倍都有不錯的分離效果。其中在methanol-ACN-water (M:A:W = 30:7:63 v/v/v)時，也可將待測物完全分離開來。此外，影響實驗分離與偵測時間還有一個很重要的因素就是EOF、SDS與分析物間的交互作用力。EOF為毛細管中帶正電的氫離子流，SDS為帶負電的界面活性劑，MDMA類分析物帶正電荷。今天本實驗希望靠SDS與混合的分析物間作用力的不同來達到分離的目的，所以通負電壓，但這會使得帶正電的EOF逆流而阻礙分析物到達偵測窗，因此需控制pH值將EOF的影響壓到最低，當pH值接近2時，幾乎沒有EOF。剛配好的50mM的磷酸緩衝溶液其pH=2.3，接近2，不過加了SDS後，pH值會升高，因此必須再用純磷酸調pH值至接近2.0。利用最佳條件跑MEKC電泳模式所偵測出來的分析物，其出現順序為MBDB > MDMA > DMMDA > MDA，此遷移順序與圖4-2-A 通正電的CZE電泳模式相反，原因可能是因為此MEKC模式為通負電壓，CZE模式為通正電壓，此兩種狀況控制在不

受EOF的影響下進行分離。

### ◎ 陽離子型界面活性劑 CTAB 對 MEKC 分離模式的影響

接著我們改以陽離子型界面活性劑 CTAB 取代 SDS 來看分離現象，如圖 4-4。

溶液為 50 mM CTAB 與 20 mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  加到 100 %  $\text{H}_2\text{O}$  中，配置完畢後，溶液 pH=6.5，操作條件為電壓-20 kV，電流-40  $\mu\text{A}$ ，毛細管長 87 / 92 cm.

由於CTAB為帶正電的微胞，微量的CTAB可修飾管壁的負電矽氧基，當CTAB濃度增大時，會使得EOF成為帶負電的離子流，因此施加負電壓時，利用CTAB、EOF與分析物三者間作用力的不同，將分析物分離開來。這與之前只是單純利用SDS與分析物的兩種力量將分析物分開的作用機制不同。由圖可見，通過偵測窗的順序為MBDB > MDMA > DMMDA > MDA，由於MDMA與DMMDA結構較類似，因此很難分開。曾經嘗試加入不同比例的有機修飾劑、改變CTAB與 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 的濃度或降低溶液pH值，但都只是增長分離時間，或分離效果不佳。



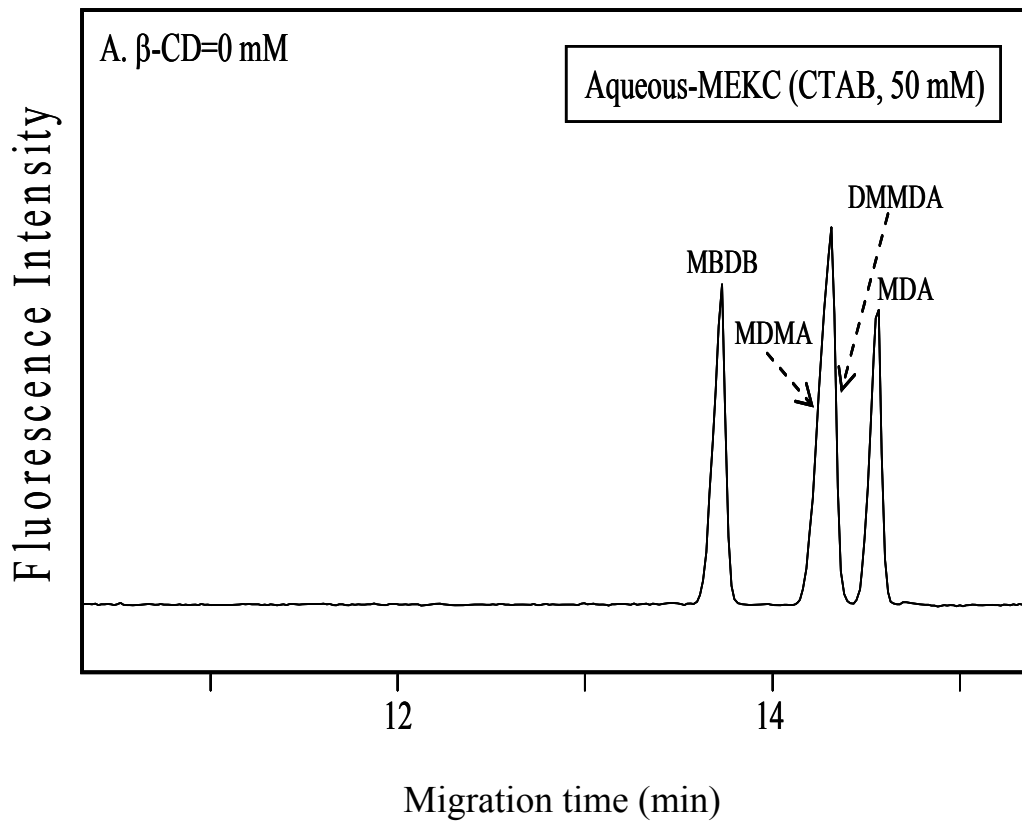


圖 4-4：水相 MEKC(CTAB)分離待測物條件的 CE 層析圖

緩衝溶液：50 mM CTAB，20 mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

100 %  $\text{H}_2\text{O}$ , pH=6.5

操作條件：電壓: -20 kV. 電流 -40  $\mu\text{A}$ . 毛細管長：87 cm/ 92 cm.

### 4.2-1-3 水相-β-CD-MEKC 分離條件的確立

#### ◎ 陰離子型界面活性劑 SDS 對 β-CD-MEKC 分離模式的影響

我們繼續探討在此最佳 MEKC 分離條件下加入 β-CD 對於分析光學異構物有什麼影響。如圖 4-5

在 pH=2，也就是沒有 EOF 干擾的情況下加入 β-CD（此電泳模式可稱為環糊精修飾的 MEKC），此時分離結果與順序決定於 β-CD、SDS 與分析物間的交互作用力。當加入的 β-CD 濃度與 SDS 相同時，可偵測到光學異構物的分離，其出現在偵測窗的時間為 MDA > DMMDA > MDMA > MBDB，此時可見其分離效果很差。若 β-CD 濃度與 SDS 不同時，則偵測不到電泳圖，或者偵測到，但圖形更怪，或是再現性很差。由圖中可知 MBDB 和 MDMA 有一點點的光學異構物分離效果，MDA 與 DMMDA 則無分離現象。由於 β-CD 與 SDS 的作用機制不是很清楚，並且分離度差，因此很難用本實驗室獨創的單一(R)-MDMA 形式去 spike 來決定何者為(R)-form，何者為(S)-form。

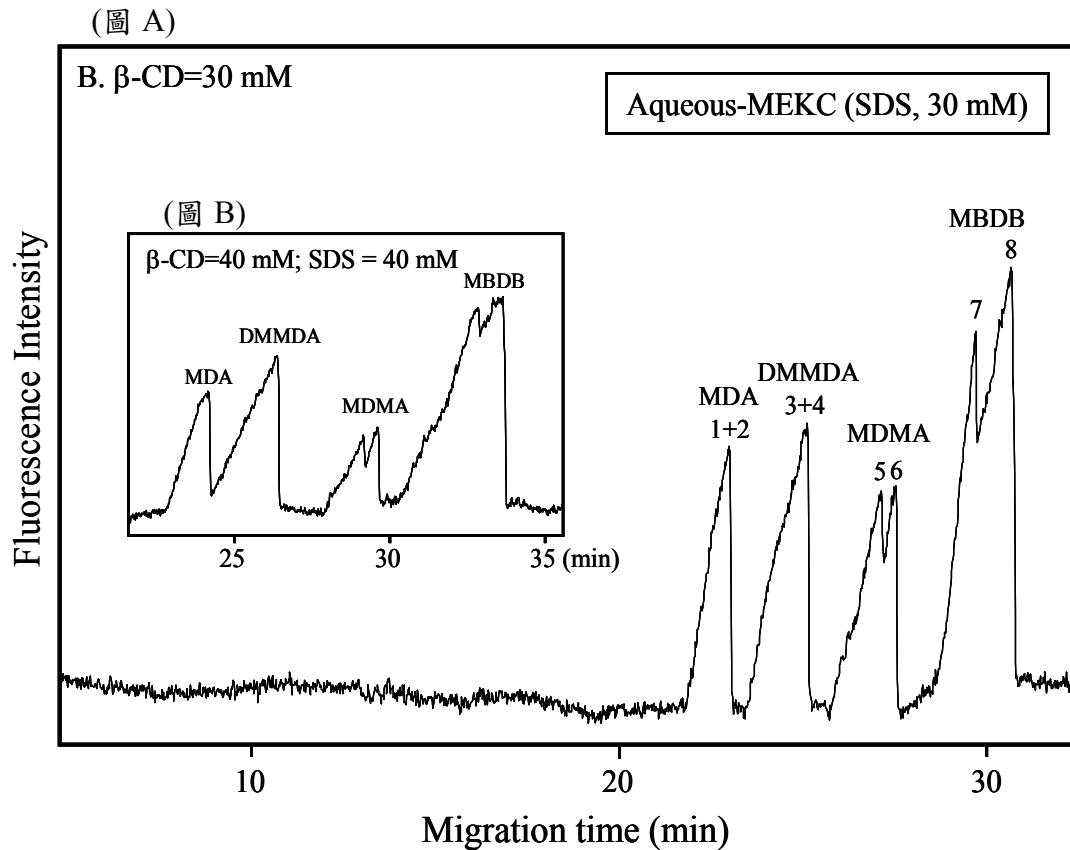


圖 4-5：水相- $\beta$ -CD-MEKC(SDS)分離待測物條件的 CE 層析圖

圖 A

緩衝溶液：30 mM SDS,  $\beta$ -CD 30mM, 50 mM 磷酸鹽, 1M Urea

操作條件：電壓: -15 kV. 電流 -20  $\mu$ A., 毛細管長：87 / 92 cm.

圖 B

緩衝溶液：40 mM SDS,  $\beta$ -CD 40mM, 50 mM 磷酸鹽, 1.3M Urea

操作條件：電壓: -15 kV. 電流 -20  $\mu$ A., 毛細管長：87 / 92 cm.

## ◎ 陽離子型界面活性劑 CTAB 對 $\beta$ -CD-MEKC 分離模式的影響

由於CTAB-MEKC電泳模式並無法使待測混合物完全分離開來，於是嘗試加入 $\beta$ -CD，想藉由CTAB、 $\beta$ -CD與待測物三者間的作用力將MDMA與DMMDA分開。如圖 圖4-6可見， $\beta$ -CD的加入，與1%的ACN有機修飾劑，使得原本分不開的MDMA與DMMDA有分開的跡象。雖然沒有完全分開，但是經由spike (R)-MDMA，可以很明顯的判斷出其通過偵測窗的順序為(S)-MDMA<sup>+</sup> > (R)-MDMA<sup>+</sup>，若MDMA及其他濫用藥物結構類似，則假設其光學異構物出現時間皆為(S)-form > (R)-form，可推估整體出現順序為 (S)-MDA<sup>+</sup> > (R)-MDA<sup>+</sup> > (S)-DMMDA<sup>+</sup> > (S)-MDMA<sup>+</sup> > (R)-DMMDA<sup>+</sup> > (R)-MDMA<sup>+</sup> > (S)-MBDB<sup>+</sup> > (R)-MBDB<sup>+</sup>。在研究過程中曾經嘗試加入不同體積比例的ACN，ACN占1%~3%時，可觀察到分離的現象，而當ACN超過5%時，則完全沒有分離跡象。另外加入其他的有機修飾劑如甲醇，或陽離子型界面活性劑，如 OTAB (octyltrimethylammonium bromide)、TTAB (tetradecyltrimethylammonium bromide) 各約0–10mM或直接取代等量的CTAB，或綜合各種不同的陽離子型界面活性劑下去進行分離，並沒有發現更好的分離效果，有時反而變得更差。另外，一開始測試25mM  $\beta$ -CD and 50mM CTAB時，光學異構物的分離度不高，如圖4-6中的插圖，於是試著改變 $\beta$ -CD與CTAB的濃度。在測試過程中

發現一件有趣的現象，就是CTAB有助於 $\beta$ -CD溶解，而 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 有助於CTAB溶解，所以 $\beta$ -CD的濃度不可超過CTAB的濃度，否則 $\beta$ -CD難溶。

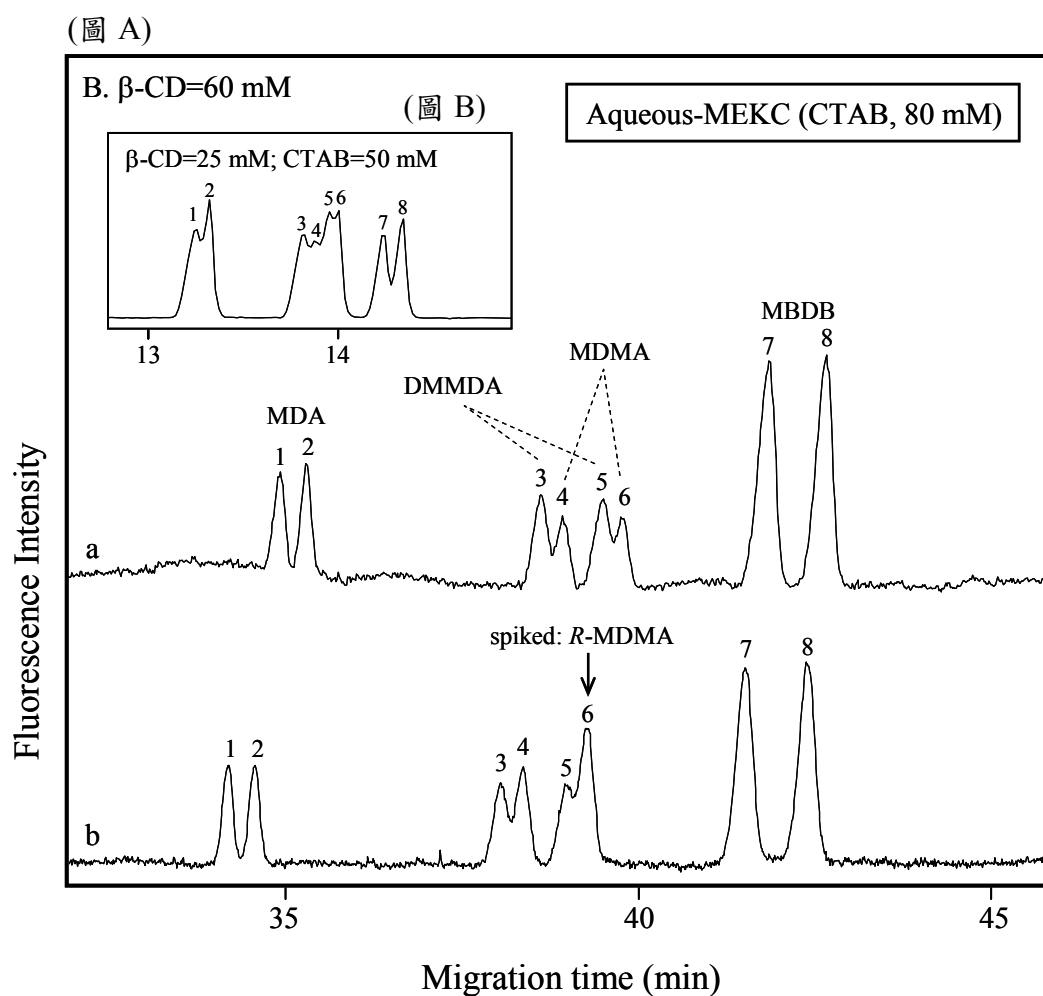


圖 4-6：水相- $\beta$ -CD-MEKC(CTAB)分離待測物條件的 CE 層析圖

圖 A：緩衝溶液：

80 mM CTAB, 60mM  $\beta$ -CD, 20 mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

ACN:H<sub>2</sub>O (1:99, v/v), pH=6.5

圖 B：緩衝溶液：

50 mM CTAB, 25mM  $\beta$ -CD, 20 mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

ACN:H<sub>2</sub>O (1:99, v/v), pH=6.5

操作條件：

電壓：-20 kV. 電流 - 40  $\mu$ A. , 毛細管長：87 cm/ 92 cm.

#### 4.2-2 非水相電泳條件的確立

早期在水相中加入非水相的電泳，主要作為有機修飾劑。加入非水相介質對酸鹼的解離常數、毛細管壁的 $\zeta$ 電位、溶質的溶解度、緩衝液的導電度、黏度、甚致於 EOF 等的都有不同程度的影響及效果。

由於非水相的介質不同於水的酸鹼性質，因此不同的分析物也會受到這不同的酸鹼性質而影響。換言之，非水相提供了更大的分離空間給離子物質，可藉由改變組成達到不同的酸鹼性質。此外，非水相也提供了非離子性分析物及界面活性劑更大的攜帶能力及增加溶解度。由於非水相溶液本身具低離子強度，較低的導電性，因此可使用較高的電壓而不會有過大的焦耳熱造成的擴散效應而降低分離效果。在非水相的緩衝溶液之下，鏡像物有更好的溶解度及穩定性。再者，使用非水相的技術不但可減少螢光的 quench，還可增加效率及改善偵測極限。本研究擬開發非水相毛細管電泳/螢光偵測分析方法，利用非水相的特性，以及陰陽離子界面活性劑（如 SDS，CTAB 等）與分析物的結合性不同，並加入  $\beta$ -CD 針對 MDMA 類化合物及其異構物進行分析。

#### 4.2-2-1 非水相- CZE 與非水相- MEKC 分離條件的確立

圖 4-7 為非水相條件下跑 CZE 與 MEKC 條件圖。當溶液組成為 100% 甲醇，加入 50 mM  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (濃度要高，否則純非水相黏滯度大，導致流速緩慢)，操作條件在電壓+25 kV，電流+8  $\mu\text{A}$  下，可在 20~30 分鐘之間跑出並完全將待測混合物分離開來。若是採用 MEKC 模式，加入 150mM CTAB，降低  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  濃度至 20mM (否則電流會過大，產生焦耳熱，使非水相容易沸騰，影響溶液性質)，組成為 methanol : formamide ( 7 : 3, v/v )，此時必須將毛細管長截短至 52cm，否則電泳時間會過長而降低實驗效率。在操作條件為電壓+15 kV，電流 +30  $\mu\text{A}$  時，約 15~25 分鐘之間可偵測出來。而 SDS 陰離子型界面活性劑難溶於非水相中，因此在這裡不多做討論。另一種陰離子型界面活性劑 SC 可溶於非水相中影響分離效果，在數年前已由本實驗室畢業生鐘裕霖學長做相關 CE 實驗而開發出 SC 在非水相中影響 MDMA 類濫用藥物分離的條件。由圖可知，分離順序為  $\text{MDA} > \text{MDMA} > \text{MBDB} > \text{DMMDA}$ 。

(圖 A)

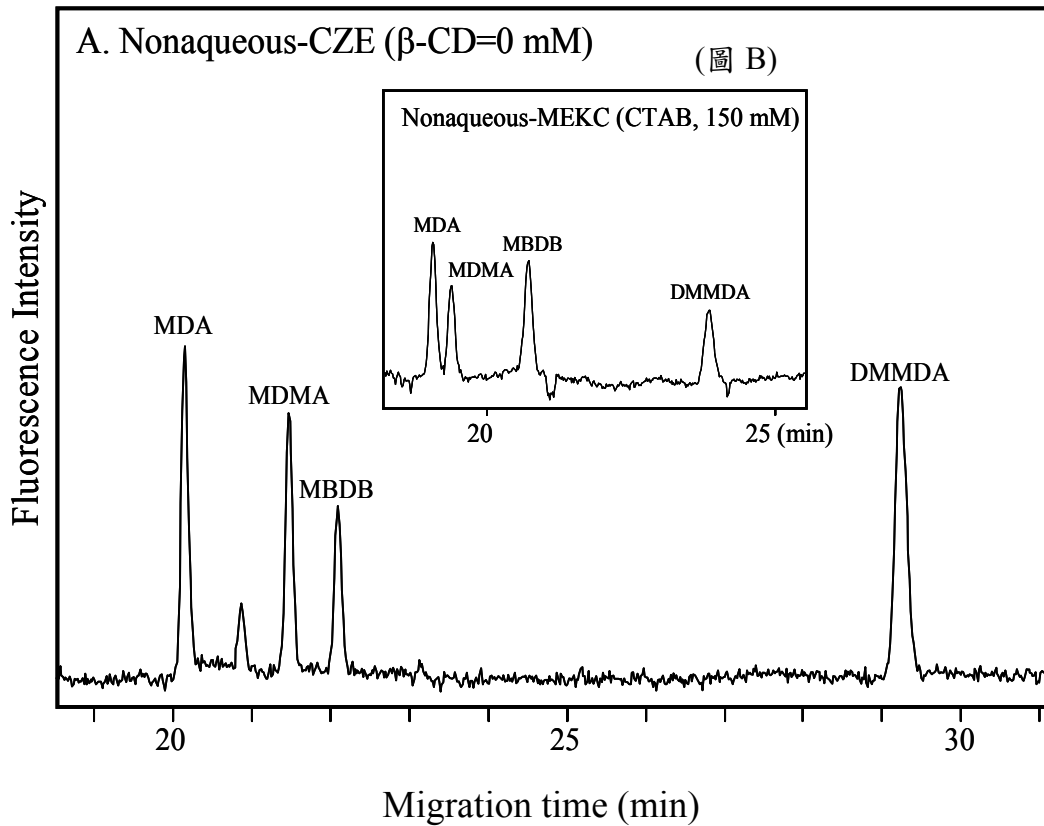


圖 4-7：非水相-CZE 與非水相-MEKC 分離待測物條件的 CE 層析圖

圖 A

緩衝溶液：100%MeOH + CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 50mM

操作條件：電壓: +25 kV. 電流 +8  $\mu$ A., 毛細管長：92 cm/ 96 cm.

圖 B

緩衝溶液：150 mM CTAB + CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 20mM, M : F ( 7:3, v/v )

操作條件：電壓: +15 kV. 電流 +30  $\mu$ A., 毛細管長：47 cm/ 52 cm.



#### 4.2-2-2 非水相-β-CD-CZE 分離條件的確立

之後在非水相中加入β-CD，嘗試分離光學異構物的(R)-form 和(S)-form，發現β-CD易溶於100% formamide 中，隨著非水相的組成及比例改變，如加入甲醇，使 MeOH：Formamide=3:7，或加入正己烷等，皆會減少β-CD的溶解量，而欲將每個待測物的光學異構物完全分離開來，似乎只能靠β-CD與分析物之間的作用力，而改變溶劑組成並無使分離效果更好，因此決定使用100% formamide 溶解大量的β-CD作為最佳溶液的分離條件。

由圖可知，其通過偵測窗的時間為 MDA < MDMA < MBDB < DMMDA，經由 spike (R)-MDMA 後，發現(R)-MDMA 比(S)-MDMA 先出來，可假設其他濫用藥物的情形也是一樣，因此推論待測物的偵測順序為 (R)-MDA<sup>+</sup> > (S)-MDA<sup>+</sup> > (R)-MDMA<sup>+</sup> > (S)-MDMA<sup>+</sup> > (R)-MBDB<sup>+</sup> > (S)-MBDB<sup>+</sup> > (R)-DMMDA<sup>+</sup> > (S)-DMMDA<sup>+</sup>。

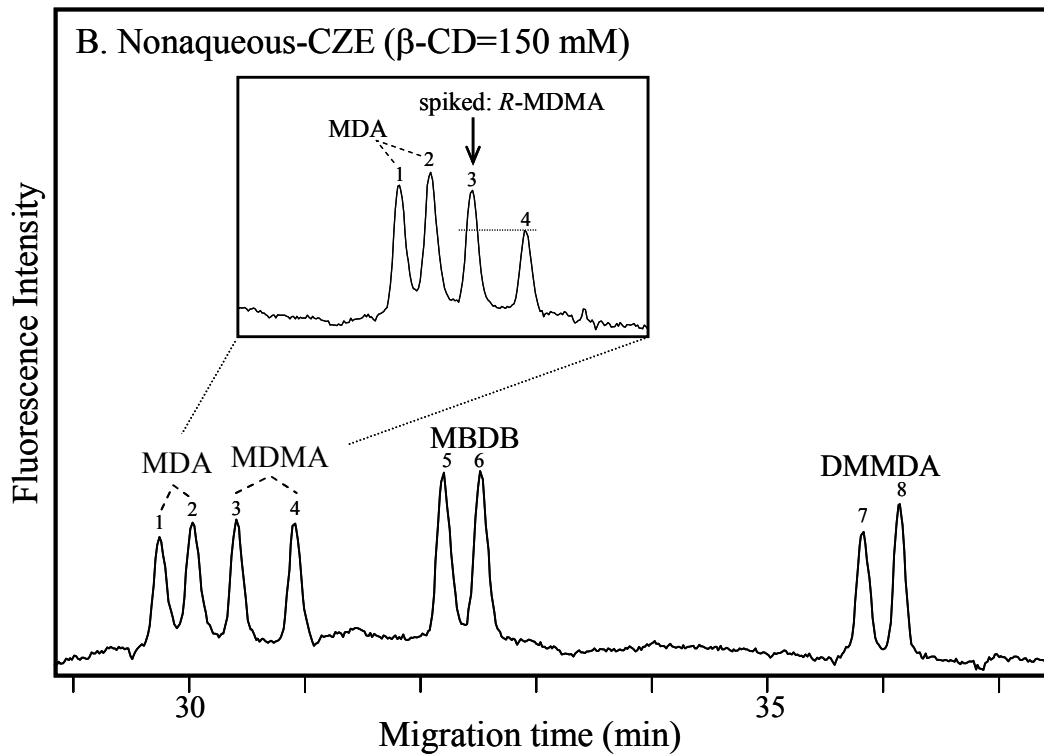


圖 4-8：非水相- $\beta$ -CD-CZE 分離待測物條件的 CE 層析圖

緩衝溶液： $\beta$ -CD 150mM +  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  30mM, 100% Formamide

操作條件：電壓: +15 kV, 電流: +5  $\mu\text{A}$ ., 毛細管長 : 47 cm/ 52 cm.

### 4.2-3 不同電泳模式對分析物分離順序的綜合探討

表 4-1 Effective mobility and migration orders (numbers, 1–10) for MDA (1°), MDMA (2°), BDB (1°), MBDB (2°), and DMMDA (3°) separated, using different aqueous and nonaqueous CE modes

Compound	MDA		MDMA		BDB	MBDB	DMMDA	Applied voltage
	(R)-	(S)-	(R)-	(S)-				
Molecular weight	179.22		193.24		193.24	207.27	207.27	
I. Aqueous								
Effective mobility	1		3		4	5	2	
CZE [6]	1		3		4	5	2	+
CZE + $\beta$ -CD [6]	1	2	4	6	7, 8	9, 10	3, 5	+
MEKC (SDS)	1		3		-	4	2	-
MEKC (SDS) + $\beta$ -CD	4		2		-	1	3	-
MEKC (CTAB)	3		2		-	1	2	-
MEKC (CTAB) + $\beta$ -CD	2	1	6	4	-	7, 8	3, 5	-
II. Nonaqueous								
Effective mobility	1		2		-	3	4	
CZE	1		2		-	3	4	+
CZE + $\beta$ -CD	1	2	3	4	-	5, 6	7, 8	+
MEKC (CTAB)	1		2		-	3	4	+
MEKC (SC) [13]	1		2		3	4	-	+

Abbreviations: 1°, primary amine; 2°, secondary amine; 3°, tertiary amine; SC, sodium cholate (C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>Na)

#### 1. 沒加 $\beta$ -CD :

荷質比 (MDA < MDMA < MBDB)、操作電壓正負值

加入  $\beta$ -CD :

與分子的錯合能力 (MBDB > MDMA > MDA)

\* DMMDA (三級胺) :

{ 水相

{ 非水相: 較不易帶電荷

#### 2. SDS 對分子的作用力強

CTAB 對分子的作用力弱

#### 3. $\beta$ -CD-CZE, R-form 先出來

$\beta$ -CD-MEKC, S-form 先出來

### 4.3 線上濃縮技術的應用

接下來想探討的是毛細管電泳/螢光光譜偵測法對 MDMA 類濫用藥物的偵測極限到多少，是否可以經由濃縮堆積技術提高偵測極限，以應用在真實樣品中。

#### 4.3-1 毛細管電泳掃集法 (sweeping) 最佳樣品堆積條件

##### (一) 緩衝溶液 (running buffer) :

由水相-MEKC 可知最佳化分析條件使用的緩衝溶液為 50mM SDS，50 mM  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  磷酸鹽類緩衝溶液，M:A:W (30:7:63，v/v/v)，pH = 2.2，測其導電度為 4.4 ms/cm

##### (二) 樣品基質 (sample matrix)

配製與緩衝溶液組成相似，但不含界面活性劑 SDS 的溶液，緩慢添加 100 mM 磷酸水溶液，調整其導電度與緩衝溶液之導電度相同為 4.4 ms/cm，以此作為待測分析物之樣品基質。

##### (三) 分析物

將待測分析物溶於已配製好的樣品基質中，再配製成所須的不同濃度。

##### (四) 虹吸時間的測量

由於本實驗使用的是自組式電泳分析儀，所以無法使用壓力注入的方式進樣，因此採用靜力注入的方法，將注入端提高，相對於接地端 20 cm 的高度，利用虹吸現象使樣品注入。

實驗初，為確知注入樣品至偵測窗所須時間，因此先取一具螢光性化合物 pyrene 的乙醇溶液為樣品，以靜力注入的方式進樣，其得到的結果，如圖 4-9 所示，代表由注入端至偵測窗距離 60 cm，約需花費 1980 秒才會到達偵測窗。依此我們便可以推論出樣品在以靜力注入的方式進樣時，其流速約為 0.0303 cm/sec，之後我們可以作為改變進樣時間量測的重要依據。

#### (五) 樣品注入流程

分離開始之初，先將毛細管注滿分離用緩衝溶液，再以靜力進樣方法選擇所要時間，注入一段樣品溶液隨後加上負電壓進行毛細管電泳分離。

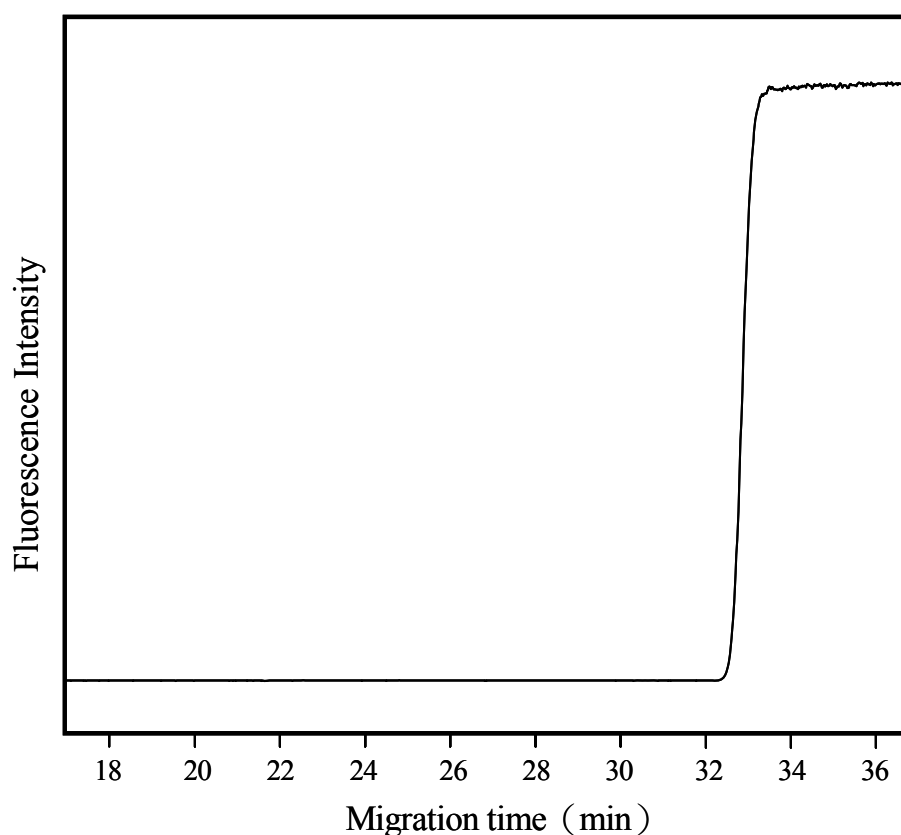


圖 4-9 虹吸時間的測量

#### 4.3-2 最佳進樣長度的測量

本實驗嘗試不同進樣長度，分別為 10、20、30、40、50 公分，進行毛細管電泳，以便確認最佳的進樣時間。如圖 4-10 所示，使用 SDS 為緩衝溶液添加劑，在最佳分離條件下，改變進樣長度的電泳圖。從圖中可看出，當進樣長度增加時，分析物的遷移時間會有些後移的現象，當進樣長度增加至 40 公分，分析物之間的解析度已開始變差，到 50 公分時，此現象更是明顯。因此本實驗在考量須有良好解析度和大量進樣條件下，決定採用進樣長度為 40 公分的最佳樣品進樣長度。

圖 4-11 為進樣長度與分析物螢光強度的關係圖。從圖可知，在進樣長度 40 公分之前，當進樣長度增加時，螢光強度與進樣長度有成正比的关系。但隨著進樣長度愈長，譜峰則愈來愈胖，使得螢光強度降低，理論板數下降，插圖所示為進樣長度與理論板數的關係圖。從圖中我們可以發現當最佳進樣長度為 40 公分時，可得到較大的進樣量，和較高的螢光強度，而此時的分離效率是最好的。若我們繼續增加進樣區帶，則可見樣品的分離度逐漸降低，譜峰半高寬也增加了。

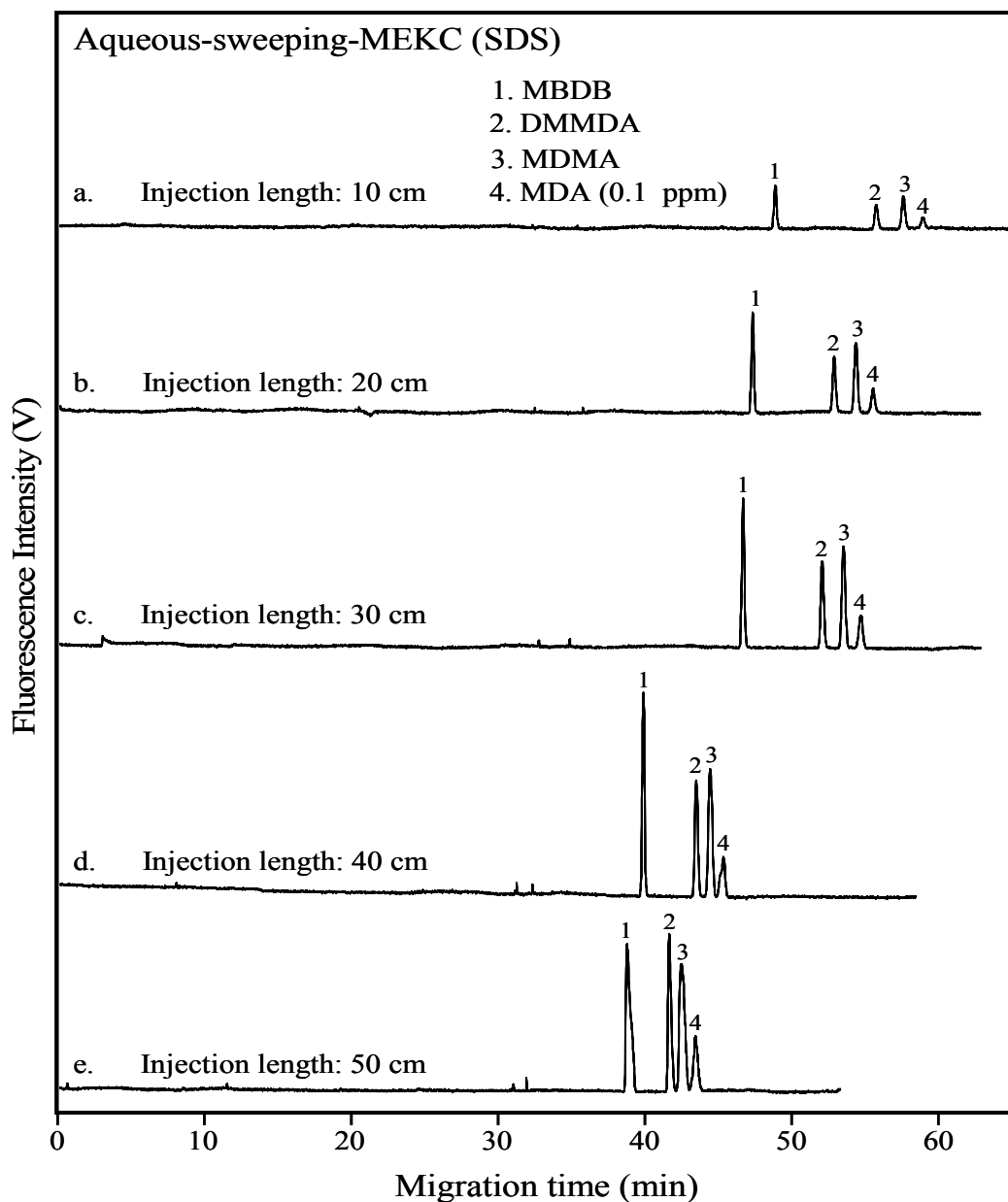


圖 4-10 不同進樣長度做分離的電泳層析圖

最佳線上濃縮條件下分別以 (a) 10 公分 (b) 20 公分  
(c) 30 公分 (d) 40 公分 (e) 50 公分的進樣長度做分離。

樣品基質組成：磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

分離條件：SDS 50 mM，磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

操作條件：電壓：-15 kV，電流：-20  $\mu$ A. 毛細管長：87 cm/ 92 cm

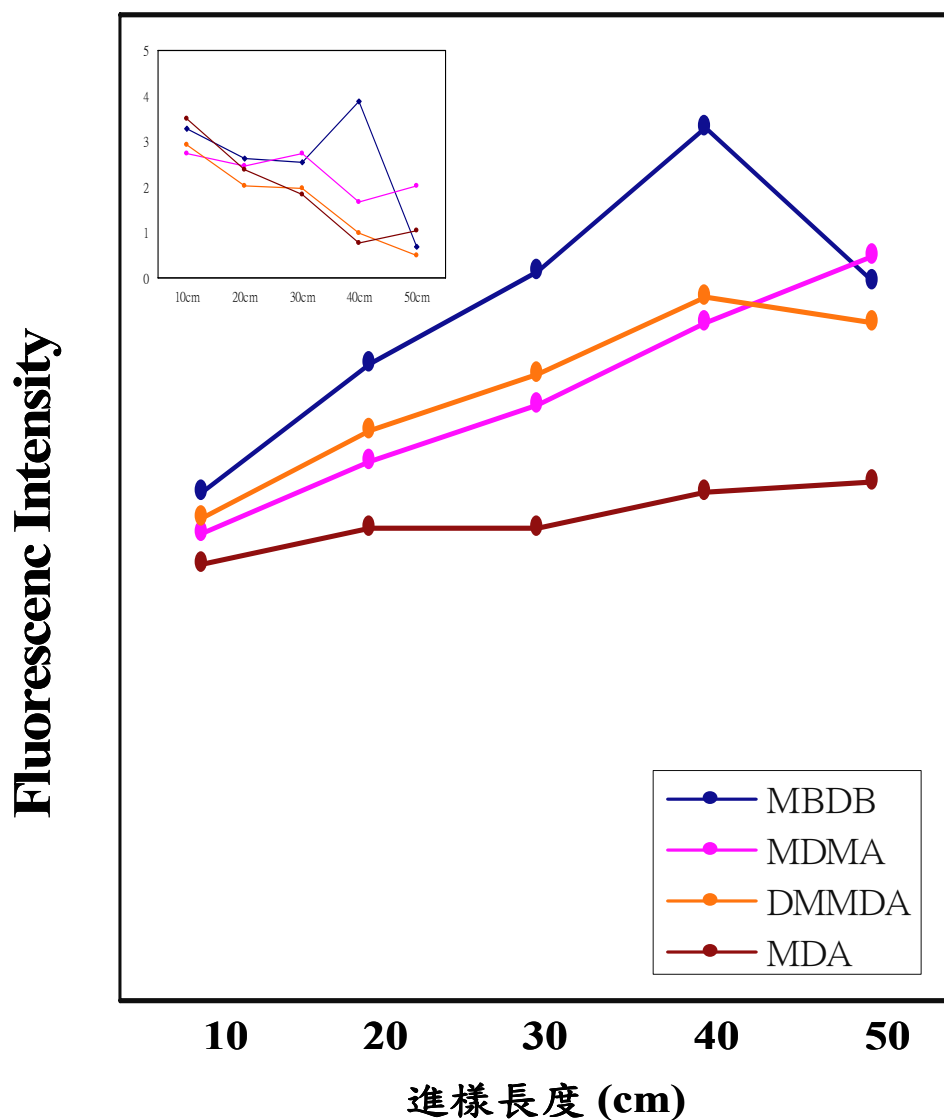


圖 4-11 不同進樣長度與樣品的螢光光譜強度的關係圖

最佳線上濃縮條件下分別以 (a) 10 公分 (b) 20 公分 (c) 30 公分 (d) 40 公分 (e) 50 公分的進樣長度做分離。

樣品基質組成：磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

分離條件：SDS 50 mM，磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

操作條件：電壓：-15 kV，電流：-20  $\mu$ A. 毛細管長：87 cm/ 92 cm



### 4.3-3 偵測極限

我們經由之前不斷測試的結果，找出最佳線上掃集條件，隨後進行待測分析物的濃度稀釋偵測，並進一步求出偵測極限。

圖 4-12 是在最佳樣品堆積條件下，以  $S/N=3$  的條件進行毛細管電泳的圖譜所求出的偵測極限值，MDA 類濫用藥物偵測極限大約為 1ppb，與 MEKC 的偵測極限 1ppm 來比較，靈敏度約提高 1000 倍，偵測極限也由堆積前的 ppm 等級提昇至 ppb 等級。法定 MDMA 構成犯罪的濃度為 0.5ppm，我們的偵測極限可至 1ppb，足夠作為標準偵測依據。

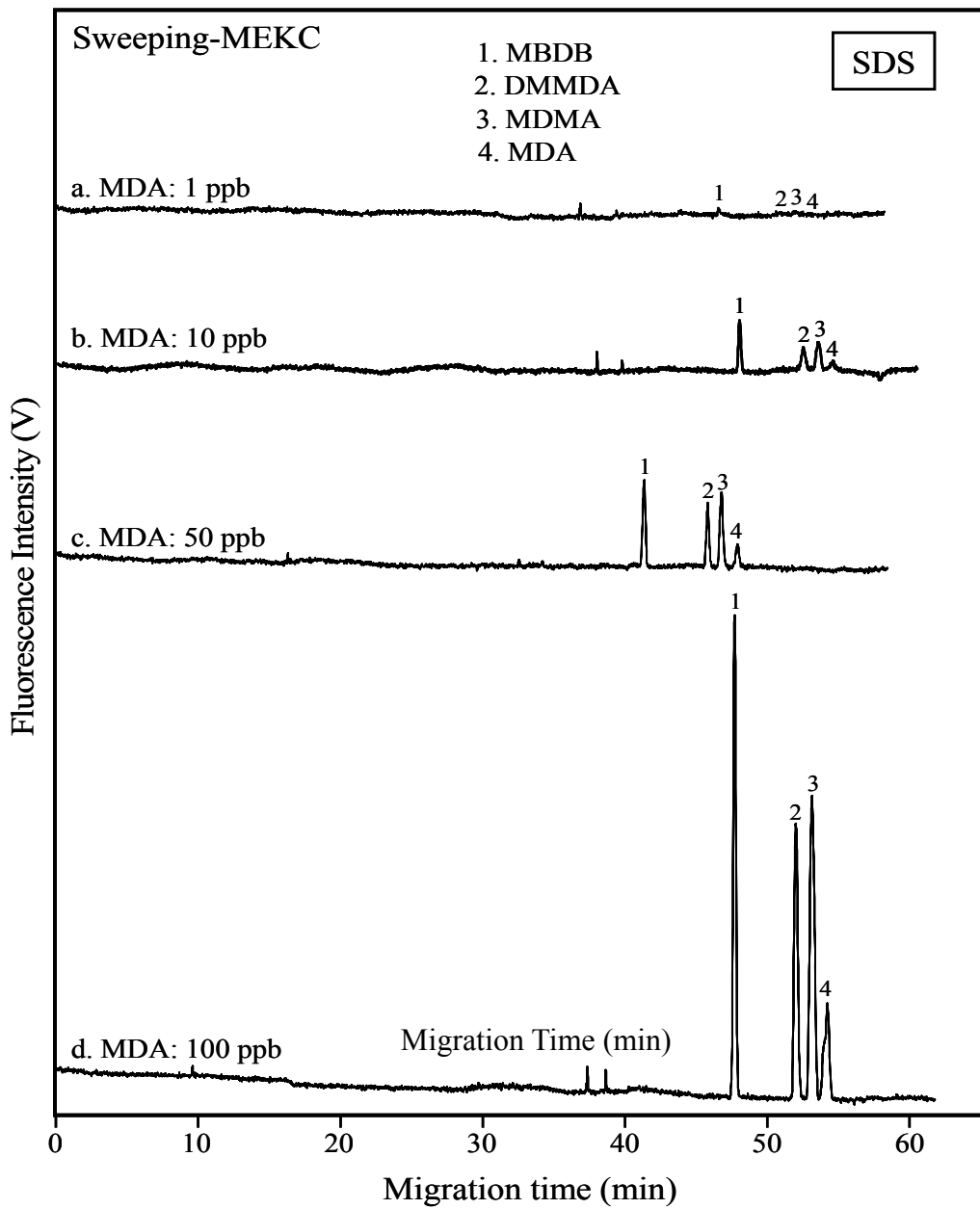


圖 4-12 偵測極限量測之電泳層析圖

最佳線上濃縮條件下分別以 MDA (a) 1ppb (b) 10ppb (c) 50ppb (d) 100ppb 在進樣長度 40 公分下做分離。

樣品基質組成：磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

分離條件：SDS 50 mM，磷酸緩衝溶液 50 mM

Methanol -Acetonitrile- Water (30:7:63, v/v/v), pH=2.2

操作條件：電壓：-15 kV，電流：-20  $\mu$ A. 毛細管長：87 cm/ 92 cm

