《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱-串联质谱法》系列标准---编制说明

# 一、工作简况，包括任务来源、主要工作过程、主要参加单位和工作组成员及其所做的工作等；

## 1任务来源

本标准是根据湘质监函[2020]118号《湖南省市场监督管理局关于申报2021 年地方标准制修订项目计划的通知》，由湖南省产商品质量监督检验研究院和湖南省毒品检验分析室（长沙市公安局毒品检验鉴定中心）负责制定。项目名称为《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱串联质谱法》系列标准，本标准为首次制定。

## 2本标准制定的主要工作过程

标准制定任务下达后，由湖南省产商品质量监督检验研究院成立标准起草工作组，制定了工作方案，查阅了大量文献资料、并进行了样品收集和实验验证工作，在此基础上编写了本标准的征求意见稿和编制说明。主要工作过程如下：

2020年11月～12月：资料调研与收集，包括国家及行业有关政策法规、水环境中毒品及其代谢物测定的相关文献和行业标准等，形成《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱串联质谱法》（系列标准）草案。

2021年1月～2020年4月：收集相关实验样品，依据实验结果优化了实验条件，及时编写了《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱串联质谱法》（系列标准）工作组讨论稿。

2021年5月～7月：根据工作组讨论稿中的意见或建议，进一步完善了实验过程及实验条件，并编写了《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱串联质谱法》（系列标准）征求意见稿。

2021年7月：根据征求意见稿中反馈的意见或建议，编写《水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的测定 液相色谱串联质谱法》（系列标准）送审稿和标准编制说明。

## 3标准研究背景

毒品滥用已成为全球性的问题，毒品的泛滥不仅会危害人类的健康，还会严重危害社会公共安全，引发严重社会犯罪事件。掌握毒品滥用的程度可为公安禁毒工作提供必要的指导，推动全社会禁毒工作的发展有着重要的意义。同时，毒品通过吸食等方式进入人体，可通过人体代谢途径以原药和代谢物的形式排入生活污水中，或经直接倾倒排放至河流湖泊中，且污水处理厂的净化作用并不能完全将其去除，这些物质便会随着污水处理厂的出水口进入水环境中，特别是地表水体，对环境造成了一定的污染，并进而影响人类健康。因此毒品类的违禁物质也被认为是一种新型污染物，污水处理厂在控制违禁药物进入环境方面也起到了较为关键的作用。

2001年，美国国家环境保护局环境科学家Christian G. Daughton 首次提出基于市政污水分析的估计药物消费方法，2005年由意大利的研究者首次进行实践。该方法通过监测生活污水中毒品及其代谢物的浓度，并通过调查获取污水处理厂服务人口数、污水处理厂流量、药物代谢校正因子、人口标记物浓度等信息，采用反演推算的方法估计毒品的消耗量，评估不同地区的毒品滥用情况。污水分析法具有客观、普适性高、快速和简便等优点，自2012年引入国内后，受到了越来越广泛的关注和应用。

在污水分析法应用的过程中，为准确估算毒品消耗量，关键的环节是快速地获取污水中毒品的准确含量，因此，制定合理的污水采样方案、开发污水中毒品检测新方法具有重要意义，同时，为了控制毒品类违禁物质对水环境的污染程度，监测水环境中毒品的浓度也非常重要。然而，目前国内仍未公布相关检验标准，关于水环境中毒品检测方法研究大多为实验室科学研究。然而，水环境基质十分复杂，不同水样基质成分千差万别，目标分析物的检测为痕量分析，其浓度多为“ng/L”级别，通常需要复杂的前处理过程，对检测方法的灵敏度和选择性要求很高，相关文献一般是污水中的一种或者几种毒品及其代谢物检测方法的研究，并未形成完整的检验方法体系，制定系统、完善的水环境中常见毒品的采样和检验方法，可规范水环境中毒品检测方法的使用，为禁毒工作提供指导具有重要的意义，并可为水环境中违禁药物的监测和治理提供参考。

## 4参考的相关资料

标准起草工作组查阅大量的国内外文献资料，主要参考文献如下：

1. 胡鹏, 张艳, 郭昌胜, 等. 水环境中滥用药物的环境学研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1711-1723.
2. 原帅,向平,于治国,骆如欣. 污水中毒品分析方法研究进展 [J]. 中国司法鉴定, 2020,No.111 04 27-34.
3. 王波,杜然,王传凯,王元凤. 环境污水毒品检测技术在禁毒情报中的应用 [J]. 中国法医学杂志, 2018,33(177), 06 61-65.
4. 陈培培, 杜鹏, 周子雷, 等. 污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3736-3743.
5. 孙会会, 王晶, 胡琨, 等. 固相萃取-LC-MS/MS 法同时测定污水中苯丙胺和甲基苯丙胺[J]. 中国药物依赖性杂志, 2019, 28(3): 195-200.
6. 周志刚, 郑蓝君, 王嘉玲. 固相萃取 UPLC-MS/MS 法同时检测水体中 3 种毒品代谢物[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(10): 1876-1881.
7. 郝红霞, 白凤波. 甲基苯丙胺检测方法研究进展[J]. 分析试验室, 2020, v.39(03):122-130.
8. 彭山珊, 辛国斌, 王继芬,等. 尿液中甲基苯丙胺,MDMA和氯胺酮的GC-MS检测方法[J]. 刑事技术, 2020, 045(001):24-29.
9. 孙荣基, 吴天辉, 孟怡然,等. 通过污水分析估计昆明市的甲基苯丙胺滥用情况[J]. 中国药物滥用防治杂志, 2019, 025(006):317-321.
10. 刘冬娴, 张旭东, 赵明明,等. 高效液相色谱-串联质谱法检测血液中甲卡西酮及其代谢物卡西酮[J]. 质谱学报, 2019, 040(006):584-590.
11. 常颖, 高利生. 卡西酮、甲卡西酮和4-甲基甲卡西酮的LC-MS/MS分析方法的研究[J]. 刑事技术, 2014(01):29-30.
12. 张艳. 水环境中精神活性物质的分析方法及其应用研究[D]. 中国环境科学研究院, 2017.
13. 周志刚. 环境中毒品污染研究进展[J]. 河北环境工程学院学报, 2020, v.30;No.124(06):38-42.
14. 郑晓雨、袁明俊、王德高、赵彦彪、胡琨、钱振华、高利生、郑珲. 基于污水流行病学的毒情研判技术研究进展[J]. 生态毒理学报, 2020, v.15(04):82-90.
15. 于建彬. 应用生物标志物评估污水厂服务区人口研究[D]. 大连海事大学.
16. 何怡. 气相色谱—质谱法测定生物样品中尼古丁和可替宁的方法学研究[D]. 中国疾病预防控制中心, 2011.
17. 张华方,杨军,杜鹏,王琮淙,李喜青. 北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 [J]. 环境科学, 2016,37 07 117-124.
18. 李彦学. 污水流行病学方法调查大连市氯胺酮滥用研究 [D]. 大连海事大学, 2017.
19. 张小婷,孙立敏,刘娟,徐淑云. SPE/UPLC法检测血中吗啡、苯丙胺类及氯胺酮 [J]. 中国法医学杂志, 2011,26(124), 01 22-24.
20. Asimakopoulos A G, Kannan P, Higgins S, et al. Determination of 89 drugs and other micropollutants in unfiltered wastewater and freshwater by LC-MS/MS: an alternative sample preparation approach[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2017, 409(26): 6205-6225.
21. Tscharke B J, Chen C, Gerber J P, et al. Temporal trends in drug use in Adelaide, South Australia by wastewater analysis[J]. Science of the total environment, 2016, 565: 384-391.
22. Terzic S, Senta I, Ahel M. Illicit drugs in wastewater of the city of Zagreb (Croatia)–estimation of drug abuse in a transition country[J]. Environmental pollution, 2010, 158(8): 2686-2693.
23. Krizman-Matasic I, Kostanjevecki P, Ahel M, et al. Simultaneous analysis of opioid analgesics and their metabolites in municipal wastewaters and river water by liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1533: 102-111.
24. Lai F Y, Been F, Covaci A, et al. Novel wastewater-based epidemiology approach based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry for assessing population exposure to tobacco-specific toxicants and carcinogens[J]. Analytical chemistry, 2017, 89(17): 9268-9278.
25. Foppe K S, Subedi B. Analysis of Illicit Drugs in Wastewater Using High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry (HPLC-ESI-MS/MS)[M]//Analysis of Drugs of Abuse. Humana Press, New York, NY, 2018: 183-191.
26. Hong Y, Sharma V K, Chiang P C, et al. Fast-target analysis and hourly variation of 60 pharmaceuticals in wastewater using UPLC-high resolution mass spectrometry[J]. Archives of environmental contamination and toxicology, 2015, 69(4): 525-534.
27. Wang Z, Shao X T, Tan D Q, et al. Reduction in methamphetamine consumption trends from 2015 to 2018 detected by wastewater-based epidemiology in Dalian, China[J]. Drug and alcohol dependence, 2019, 194: 302-309.
28. González-Mariño I, Quintana J B, Rodríguez I, et al. Determination of drugs of abuse in water by solid-phase extraction, derivatisation and gas chromatography–ion trap-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(11): 1748-1760.
29. Hernández F, Ibáñez M, Bade R, et al. Investigation of pharmaceuticals and illicit drugs in waters by liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 63: 140-157.
30. Yao B, Lian L, Pang W, et al. Determination of illicit drugs in aqueous environmental samples by online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2016, 160: 208-215.

# .二、标准编制原则和主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据，解决的主要问题。修订标准时应列出与原标准的主要差异和水平对比；

## 1标准编制的原则

标准编制遵循“统一性、规范性、适用性、协调性、一致性”的原则，尽可能与现行国内外同行标准接轨，注重标准的适用性和可操作性，本标准的编制根据GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则第1部分：标准的结构与编写规则》的规定执行。本次标准制定，参考了大量文献资料和相关行业标准，利用液相色谱串联质谱对水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物进行了测定，以满足湖南省市场上水环境中毒品的检测需求，在一定程度上为禁毒工作提供指导，并为水环境中违禁药物的监测和治理提供参考。

## 2检验方法的论据

向样品中添加同位素内标，样品中的毒品及其代谢物经直接进样或固相萃取柱富集，采用液相色谱-串联质谱法进行检测，以保留时间（tR）和质谱特征碎片离子进行定性分析，同位素内标法进行定量分析。本标准参考相关文献，确定实验前处理过程及仪器参数，按规定条件测定样品和标准溶液，根据样品中毒品及其代谢物和人口标记物的含量情况，选定响应值最适宜的标准工作液进行分析，标准工作液应至少有五个水平，同位素内标法定量。待测样液中目标分析物的响应值均应在仪器检测的工作曲线范围内，测量目标分析物的响应峰面积，确定目标分析物的浓度。

## 3技术参数

采用液相色谱串联质谱测定水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物需要的技术参数如下：

（1）对样品进行初测，了解样品中12种毒品及其代谢物和人口标记物大概含量范围，以此确定取样体积和内标浓度等；

（2）进行方法的标准曲线线性范围、重复性、精密度、回收率、检出限等实验。确立平行测定结果允许差。

## 4解决的主要问题

为满足湖南省市场上水环境中毒品的检测需求，填补市场上水环境中毒品检测相关标准的空缺，本项目拟采用液相色谱串联质谱对水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物进行测定，并进行方法条件的优化，在此基础上确定此分析方法最优的测定条件。建立一个通用性高、准确度高、精密度好、易于操作的检测方法，为水环境中毒品及其代谢物和人口标记物的检测提供技术支撑，并为禁毒工作提供一定指导和水环境中违禁药物的监测和治理提供参考。

# 三、主要试验（或验证）的分析、预期的经济效果；

1. 试验条件
   1. 设备和试剂
      1. 真空抽滤装置
      2. 固相萃取装置
      3. 氮吹浓缩或者真空离心浓缩装置
      4. 液相色谱/串联质谱仪
      5. 色谱柱：C18反相高效液相色谱柱
      6. 固相萃取柱
      7. 甲醇：质谱级
      8. 乙腈：质谱级
      9. 异丙醇：质谱级
      10. 浓盐酸：优级纯
      11. 甲酸：质谱级
      12. 氨水：优级纯
      13. 磷酸二氢钾：优级纯
      14. 磷酸氢二钾：优级纯
      15. 毒品标准溶液及其氘代内标物标准溶液：甲基苯丙胺、苯丙胺、吗啡、O6-单乙酰吗啡、可卡因、苯甲酰安康宁、氯胺酮、去甲氯胺酮、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺（MDMA）、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺（MDA）、甲卡西酮和可替宁的毒品及其氘代内标物标准溶液
   2. 样品前处理
      1. 离线方法前处理

将待测样品恢复至室温，充分混匀，加入浓盐酸调节pH至小于2。使用水系滤膜过滤，移取滤液50 ml，加入40 μg/L混合氘代内标溶液100 μL，混匀后进行固相萃取，固相萃取参数见下表1，萃取完成后将洗脱液置于浓缩装置中40℃浓缩至尽干，用10%甲醇溶液200 uL复溶，过0.22 μm有机滤膜，待测。以实验用水为空白样品，空白样品与样品同时、同步骤处理。

表1 固相萃取条件参数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 步骤 | 溶剂 | 体积(ml) | 流速(ml/min) |
| 1 | 活化 | 甲醇 | 4 | 3 |
| 2 | 活化 | 水 | 4 | 3 |
| 3 | 上样 | / | 50 | 1 |
| 4 | 淋洗 | 甲醇 | 4 | 2 |
| 5 | 洗脱 | 5%氨水甲醇 | 4 | 2 |

* + 1. 在线方法前处理

将待测样品恢复至室温，充分混匀，加入浓盐酸调节pH至小于2。过水系滤膜，移取10 ml过滤后水样，加入0.5 ml磷酸缓冲盐，混匀，准确移取0.9 ml混匀水样，加入400 ng/L的混合氘代内标溶液100 μL，混匀后经0.22 μm有机滤膜过滤，置于样品瓶中，待测。以实验用水为空白样品，空白样品与样品同时、同步骤处理。

* 1. 检测参数
     1. 离线方法

a)色谱柱：C18柱，参考规格为2.1mm×100mm, 1.7µm或其他等效柱；

b)柱温：40℃；

c)流动相 A 相：0.1%甲酸水溶液；

d)流动相 B 相：乙腈；

e)流速：0.4 ml/min；

f)进样量：5 µL；

g)洗脱：梯度洗脱，梯度洗脱条件见表 2；

h)扫描方式：正离子扫描；

i)检测方式：多重反应监测；

j)十二种检测目标物的定性、定量离子对和碰撞能量条件见表 3。

表2 离线方法梯度洗脱条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间（min） | 流动相A（%） | 流动相B（%） |
| 0.0 | 95.0 | 5.0 |
| 2.0 | 95.0 | 5.0 |
| 3.0 | 85.0 | 15.0 |
| 6.0 | 45.0 | 55.0 |
| 7.0 | 15.0 | 85.0 |
| 10.0 | 15.0 | 85.0 |
| 10.1 | 0.0 | 100.0 |
| 13.0 | 0.0 | 100.0 |

表3 十二种检测目标物的定性、定量离子对和碰撞能量条件

| 序号 | 目标物 | 母离子（m/z） | 子离子（m/z） | 碰撞能(V) |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 甲基苯丙胺 | 150.1 | 119.1 | 10 |
| 91.1 | 26 |
| 2 | 甲基苯丙胺-D5 | 155.1 | 119.1 | 10 |
| 92.1 | 26 |
| 3 | 苯丙胺 | 136.1 | 119.1 | 6 |
| 91.1 | 22 |
| 4 | 苯丙胺- D5 | 141.1 | 124.1 | 6 |
| 93.1 | 22 |
| 5 | 吗啡 | 286.1 | 201.1 | 30 |
| 165.1 | 40 |
| 6 | 吗啡-D3 | 289.2 | 201.1 | 30 |
| 165.1 | 40 |
| 7 | O6-单乙酰吗啡 | 328.1 | 211.1 | 30 |
| 165.1 | 40 |
| 8 | O6-单乙酰吗啡- D3 | 331.1 | 211.1 | 30 |
| 165.1 | 40 |
| 9 | 可卡因 | 304.2 | 182.1 | 22 |
| 150.1 | 30 |
| 10 | 可卡因-D3 | 307.2 | 185.1 | 22 |
| 153.1 | 30 |
| 11 | 苯甲酰安康宁 | 290.1 | 168.1 | 22 |
| 105.0 | 34 |
| 12 | 苯甲酰安康宁- D3 | 293.1 | 171.1 | 22 |
| 105.0 | 34 |
| 13 | 氯胺酮 | 238.1 | 207.1 | 15 |
| 125.0 | 34 |
| 14 | 氯胺酮-D4 | 242.1 | 211.1 | 15 |
| 129.0 | 34 |
| 15 | 去甲氯胺酮 | 224.1 | 207.1 | 15 |
| 125.0 | 20 |
| 16 | 去甲氯胺酮-D4 | 228.1 | 211.1 | 15 |
| 129.0 | 20 |
| 17 | 3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺 | 194.0 | 163.1 | 14 |
| 105.1 | 30 |
| 18 | 3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺-D5 | 199.0 | 165.1 | 14 |
| 107.1 | 30 |
| 19 | 3,4-亚甲基二氧基苯丙胺 | 180.0 | 163.0 | 10 |
| 135.0 | 22 |
| 20 | 3,4-亚甲基二氧基苯丙胺-D5 | 185.0 | 138.0 | 22 |
| 110.0 | 30 |
| 21 | 甲卡西酮 | 164.0 | 131.1 | 21 |
| 105.1 | 23 |
| 22 | 甲卡西酮-D3 | 167.0 | 131.1 | 21 |
| 105.1 | 23 |
| 23 | 可替宁 | 177.1 | 80.1 | 28 |
| 98.1 | 24 |
| 24 | 可替宁-D3 | 180.1 | 80.1 | 40 |
| 101.1 | 20 |

注：对于不同的质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化至最佳。

* + 1. 在线方法

a)色谱柱：C18柱，参考规格为3.0 mm×150mm, 2.7µm或其他等效柱；

b)柱温：40℃；

c)流动相 A 相：0.1%甲酸水溶液；

d)流动相 B 相：乙腈；

e)流速：0.4 ml/min；

f)洗脱：梯度洗脱，梯度洗脱条件见表 4；

g)进样量：400 µL；

h)在线固相萃取条件，萃取液A：水；萃取液B：5%甲醇溶液；萃取液C：50%甲醇溶液（含0.1%甲酸）；萃取液D：异丙醇+乙腈（1+1）；在线固相萃取程序见表5；

i)固相萃取柱：Oasis HLB Direct Connect HP（2.1 mm I.D. × 30 mm L., 20 μm）或其他等效柱；

j)扫描方式：正离子扫描；

k)检测方式：多重反应监测；

l)十二种检测目标物的定性、定量离子对和碰撞能量条件见表 3。

表4 在线方法梯度洗脱条件

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间（min） | A（%） | B（%） |
| 0.0 | 95.0 | 5.0 |
| 5.0 | 95.0 | 5.0 |
| 6.0 | 85.0 | 15.0 |
| 9.0 | 45.0 | 55.0 |
| 10.0 | 15.0 | 85.0 |
| 15.0 | 15.0 | 85.0 |
| 15.1 | 0.0 | 100.0 |
| 20.0 | 0.0 | 100.0 |

表5 在线固相萃取程序

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间（min） | 萃取液A（%） | 萃取液B（%） | 萃取液C（%） | 萃取液D（%） | 流速（ml/min） |
| 0.01 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 3.0 |
| 2.80 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 3.0 |
| 2.84 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 3.0 |
| 2.85 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 2.0 |
| 5.00 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 0.0 | 2.0 |
| 5.01 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 2.0 |
| 10.00 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.0 | 2.0 |
| 10.01 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.0 |
| 15.00 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.0 |
| 15.01 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 |
| 20.00 | 100.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 |

* 1. 计算方式

记录标准曲线和样品中目标物与相应氘代内标的保留时间和定量离子对峰面积值，以标准曲线中目标物与相应氘代内标的定量离子对峰面积比为纵坐标、标准曲线中目标物的含量为横坐标进行线性回归，得到线性方程。根据样品中目标物及相应内标的定量离子对峰面积值，按公式（1）计算出样品中目标物的含量。

=(Y-a)/b (1)

式中：

—样品中目标组分*i*的质量浓度，ng/L；

Y—样品中目标物与相应内标的定量离子对峰面积比；

a—线性方程的截距；

b—线性方程的斜率。

1. 方法验证

2.1离线方法

2.1.1方法检出限和定量限

分别制备含各目标分析物的浓度为0.3 ng/L和1 ng/L的加标样品，依1.2.1和1.3.1所述离线方法进行前处理和测试，分析后可得到各目标分析物的信噪比，用于测试12种目标分析物的检出限和定量限。结果表明，浓度为0.3 ng/L的加标样品各分析物的信噪比均大于3，浓度为1 ng/L的加标样品各分析物的信噪比均大于10，则12种目标分析物的检出限为0.3 ng/L，定量限为1 ng/L。

2.1.2方法线性范围

表6 离线方法的校正方程和相关系数

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分析物 | 校正方程 | 相关系数(R2) |
| 可替宁 | *y* = 1.576712 *x* + 0.001341 | 0.99993698 |
| 吗啡 | *y* = 1.177582 *x* - 0.002201 | 0.99838588 |
| O6-单乙酰吗啡 | *y* = 1.151912 *x* - 0.003769 | 0.99908790 |
| 甲基苯丙胺 | *y* = 1.426112 *x* - 0.001152 | 0.99979677 |
| 苯丙胺 | *y* = 1.597458 *x* - 7.577633E-004 | 0.99991919 |
| 氯胺酮 | *y* = 1.211007 *x* - 0.002072 | 0.99971715 |
| 去甲氯胺酮 | *y* = 1.057136 *x* - 0.001519 | 0.99986071 |
| 可卡因 | *y* = 1.134385 *x* - 0.004182 | 0.99949680 |
| 苯甲酰爱康宁 | *y* = 1.071646 *x* - 1.105412E-004 | 0.99954557 |
| 3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺 | *y* = 1.093470 *x* - 8.770391E-004 | 0.99975967 |
| 3,4-亚甲基二氧基苯丙胺 | *y* = 2.755428 *x* - 0.003558 | 0.99983288 |
| 甲卡西酮 | *y* = 3.311056 *x* - 0.001808 | 0.99961651 |

取与样品等量的实验用水，加入一定量的混合标准溶液，使得各目标物的浓度为1 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、250 ng/L、500 ng/L（其中可替宁的浓度为1 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、500 ng/L、1000 ng/L、2500 ng/L、5000 ng/L），依1.2.1和1.3.1所述离线方法进行前处理和测试，以标准曲线中目标物与相应内标的定量离子对峰面积比为纵坐标、标准曲线中目标物的含量为横坐标进行线性回归，拟合校正方程。结果表明，标准曲线的线性良好，相关系数(R2)≥0.995（表6）。

2.1.3方法精密度

分别制备低、中、高浓度水平加标样品各6份，依1.2.1和1.3.1所述离线方法进行前处理和测试。6次测定的结果见表7，由表可知，12种目标分析物的相对标准偏差在0.8-7.5%之间。

2.1.4方法准确度

分别对样品进行低、中、高水平加标回收实验，每个加标水平制备平行样，依1.2.1和1.3.1所述离线方法进行前处理和测试，测定结果见表8，由表可知，加标回收率在88.1-109.6%之间。

2.2 在线方法

2.2.1 方法检出限和定量限

分别制备含各目标分析物的浓度为0.3 ng/L和1 ng/L的加标样品，依1.2.2和1.3.2所述在线方法进行前处理和测试，分析后可得到各目标分析物的信噪比，用于测试12种目标分析物的检出限和定量限。结果表明，浓度为0.3 ng/L的加标样品各分析物的信噪比均大于3，浓度为1 ng/L的加标样品各分析物的信噪比均大于10，则12种目标分析物的检出限为0.3 ng/L，定量限为1 ng/L。

2.2.2 方法线性范围

表9 在线方法的校正方程和相关系数

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分析物 | 校正方程 | 相关系数(R2) |
| 可替宁 | *y* = 2.446894 *x* + 0.022180 | 0.99933389 |
| 吗啡 | *y* = 0.837309 *x* - 0.004439 | 0.99618935 |
| O6-单乙酰吗啡 | *y* = 1.008380 *x* - 0.006142 | 0.99969105 |
| 甲基苯丙胺 | *y* = 1.295833 *x* + 0.038688 | 0.99907775 |
| 苯丙胺 | *y* = 1.300787 *x* + 0.033977 | 0.99836634 |
| 氯胺酮 | *y* = 0.815480 *x* - 0.004902 | 0.99914075 |
| 去甲氯胺酮 | *y* = 0.647777 *x* - 0.004360 | 0.99925829 |
| 可卡因 | *y* = 6.469751 *x* - 0.064095 | 0.99810626 |
| 苯甲酰爱康宁 | *y* = 0.493128 *x* - 9.698271E-004 | 0.99933178 |
| 3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺 | *y* = 0.787645 *x* - 0.004367 | 0.99966533 |
| 3,4-亚甲基二氧基苯丙胺 | *y* = 1.702147 *x* - 0.018633 | 0.99886770 |
| 甲卡西酮 | *y* = 3.016277 *x* - 0.008987 | 0.99953350 |

取与样品等量的实验用水，加入一定量的混合标准溶液，使得各目标物的浓度为1 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、250 ng/L、500 ng/L（其中可替宁的浓度为1 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、500 ng/L、1000 ng/L、2500 ng/L、5000 ng/L），依1.2.2和1.3.2所述在线方法进行前处理和测试，以标准曲线中目标物与相应内标的定量离子对峰面积比为纵坐标、标准曲线中目标物的含量为横坐标进行线性回归，拟合校正方程。结果表明，标准曲线的线性良好，相关系数(R2)≥0.995（表9）

2.2.3 方法精密度

分别制备低、中、高浓度水平加标样品各6份，依1.2.2和1.3.2所述在线方法进行前处理和测试。6次测定的结果见表10，由表可知，12种目标分析物的相对标准偏差在0.9-9.5%之间。

2.2.4 方法准确度

分别对样品进行低、中、高水平加标回收实验，每个加标水平制备平行样，依1.2.2和1.3.2所述在线方法进行前处理和测试，测定结果见表11，由表可知，加标回收率在83.8-108.5%之间。

3方法比对

3.1 离线和在线方法比对

分别采用1.2.1、1.3.1和1.2.2、1.3.2的离线和在线方法对三个不同浓度水平的样品进行分析，每个样品均制备平行样，两种方法的测试结果见表12。离线和在线两种方法的相对偏差在0.3-8.9%之间。

3.2 实验室间比对

向长沙市公安局毒品检验鉴定中心（实验室1）送样品进行了方法验证。并对方法验证数据进行综合汇总和分析。我院（实验室2）与长沙市公安局毒品检验鉴定中心测定的结果见下表13，两家实验室的测定结果的相对偏差在0-7.8%之间。

表7 离线方法精密度结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度（ng/L） | | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 低浓度 | 1 | 531.755 | 11.120 | 3.967 | 20.373 | 5.571 | 6.287 | 4.006 | 3.351 | 3.469 | 3.846 | 4.297 | 4.372 |
| 2 | 536.387 | 10.801 | 3.553 | 20.342 | 5.453 | 5.885 | 3.805 | 3.374 | 3.906 | 3.955 | 4.390 | 4.584 |
| 3 | 540.232 | 11.580 | 4.294 | 20.126 | 5.408 | 5.919 | 4.224 | 3.407 | 3.714 | 3.672 | 4.357 | 4.454 |
| 4 | 518.248 | 10.604 | 4.049 | 20.136 | 5.361 | 6.119 | 4.440 | 3.407 | 3.643 | 3.652 | 4.234 | 4.567 |
| 5 | 535.312 | 11.017 | 3.858 | 20.789 | 5.318 | 6.230 | 4.708 | 3.543 | 3.923 | 3.788 | 4.454 | 4.506 |
| 6 | 537.406 | 11.142 | 3.953 | 20.268 | 5.738 | 6.206 | 4.297 | 3.546 | 4.068 | 3.175 | 4.345 | 4.560 |
| 相对标准偏差(%) | 1.5 | 3.0 | 6.1 | 1.2 | 2.8 | 2.8 | 7.5 | 2.5 | 5.8 | 7.4 | 1.7 | 1.8 |
| 中浓度 | 1 | 1222.409 | 33.461 | 16.389 | 52.710 | 22.059 | 24.895 | 21.061 | 18.086 | 19.977 | 19.924 | 20.342 | 19.910 |
| 2 | 1200.730 | 32.822 | 16.897 | 53.367 | 22.063 | 25.415 | 21.389 | 18.826 | 18.266 | 18.741 | 20.641 | 20.951 |
| 3 | 1189.855 | 34.015 | 16.732 | 52.060 | 21.632 | 24.961 | 21.052 | 17.773 | 19.983 | 18.042 | 19.850 | 21.226 |
| 4 | 1190.321 | 35.547 | 17.808 | 53.730 | 22.354 | 24.816 | 21.917 | 17.562 | 19.532 | 18.542 | 20.727 | 20.276 |
| 5 | 1199.585 | 35.175 | 19.096 | 53.141 | 23.150 | 24.273 | 21.163 | 17.756 | 19.186 | 18.964 | 20.190 | 21.028 |
| 6 | 1220.720 | 31.237 | 16.589 | 54.127 | 23.409 | 25.329 | 20.568 | 18.164 | 18.598 | 17.568 | 20.588 | 20.510 |
| 相对标准偏差(%) | 1.2 | 4.7 | 6.0 | 1.4 | 3.1 | 1.6 | 2.1 | 2.5 | 3.7 | 4.3 | 1.6 | 2.4 |
| 高浓度 | 1 | 2752.441 | 105.477 | 83.803 | 147.598 | 86.485 | 97.826 | 87.280 | 82.157 | 82.098 | 76.798 | 84.871 | 83.375 |
| 2 | 2745.408 | 99.146 | 81.663 | 149.802 | 86.663 | 95.715 | 83.059 | 83.395 | 82.907 | 79.253 | 87.404 | 82.026 |
| 3 | 2795.862 | 110.818 | 85.064 | 151.212 | 87.011 | 92.735 | 87.446 | 86.055 | 77.983 | 78.689 | 86.126 | 82.521 |
| 4 | 2828.046 | 100.142 | 79.377 | 153.854 | 86.153 | 94.863 | 86.044 | 81.593 | 79.974 | 78.784 | 88.332 | 85.808 |
| 5 | 2805.784 | 97.679 | 91.980 | 152.695 | 86.552 | 96.514 | 85.461 | 84.546 | 80.617 | 80.479 | 87.779 | 83.452 |
| 6 | 2852.965 | 91.345 | 82.622 | 151.001 | 85.078 | 96.088 | 92.201 | 83.280 | 84.570 | 81.628 | 89.154 | 85.516 |
| 相对标准偏差(%) | 1.5 | 6.7 | 5.1 | 1.5 | 0.8 | 1.8 | 3.5 | 1.9 | 2.9 | 2.1 | 1.8 | 1.9 |

表8 离线方法准确度结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析物 | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 样品浓度（ng/L） | 935 | 12.7 | ND | 32.2 | 3.48 | 4.42 | ND | ND | ND | 1.23 | ND | 1.34 |
| 低浓度加标  平均回收率(%) | 103.1 | 108.6 | 102.5 | 90.9 | 88.5 | 97.8 | 103.6 | 88.4 | 96.9 | 93.9 | 92.4 | 101.4 |
| 中浓度加标  平均回收率(%) | 99.1 | 102.9 | 93.4 | 88.1 | 89.4 | 103.6 | 103.7 | 91.0 | 95.6 | 97.3 | 93.8 | 98.4 |
| 高浓度加标  平均回收率(%) | 93.4 | 95.7 | 102.6 | 102.2 | 97.2 | 109.6 | 108.6 | 104.0 | 105.4 | 104.3 | 99.7 | 102.0 |

注：ND表示低于定量限1 ng/L。

表10 在线方法精密度结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度（ng/L） | | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 低浓度 | 1 | 268.276 | 25.891 | 9.012 | 59.397 | 10.442 | 6.944 | 8.387 | 16.655 | 5.752 | 6.545 | 6.509 | 7.215 |
| 2 | 243.660 | 27.848 | 8.796 | 62.113 | 10.386 | 7.548 | 7.219 | 15.844 | 6.065 | 6.509 | 6.493 | 6.912 |
| 3 | 255.848 | 29.512 | 7.781 | 61.231 | 10.382 | 7.523 | 6.633 | 15.174 | 5.886 | 6.495 | 6.218 | 6.668 |
| 4 | 235.919 | 28.104 | 7.896 | 60.744 | 10.305 | 7.329 | 7.034 | 16.671 | 5.828 | 6.562 | 6.449 | 6.522 |
| 5 | 257.205 | 29.170 | 7.704 | 60.025 | 9.914 | 7.181 | 8.152 | 16.528 | 6.092 | 6.392 | 6.225 | 6.631 |
| 6 | 236.827 | 28.340 | 7.801 | 61.492 | 10.435 | 7.556 | 8.146 | 16.064 | 6.056 | 6.508 | 6.396 | 6.374 |
| 相对标准偏差(%) | 5.2 | 4.5 | 7.1 | 1.6 | 1.9 | 3.4 | 9.5 | 3.6 | 2.4 | 0.9 | 2.0 | 4.5 |
| 中浓度 | 1 | 575.006 | 57.556 | 49.631 | 90.209 | 43.327 | 40.213 | 44.005 | 89.383 | 32.070 | 36.160 | 39.178 | 41.826 |
| 2 | 516.000 | 56.658 | 42.197 | 92.092 | 43.732 | 39.779 | 45.635 | 94.038 | 30.458 | 37.479 | 39.897 | 40.565 |
| 3 | 490.890 | 60.016 | 45.418 | 90.908 | 42.266 | 38.490 | 41.483 | 91.384 | 32.374 | 38.136 | 36.811 | 38.767 |
| 4 | 500.207 | 60.122 | 47.066 | 91.638 | 43.176 | 37.971 | 45.105 | 93.493 | 33.166 | 37.947 | 37.748 | 40.787 |
| 5 | 568.607 | 56.507 | 45.667 | 92.262 | 42.857 | 39.352 | 43.485 | 91.088 | 33.197 | 37.509 | 37.935 | 37.047 |
| 6 | 550.062 | 56.763 | 44.790 | 91.153 | 42.251 | 40.202 | 43.209 | 93.829 | 32.166 | 36.918 | 38.275 | 44.815 |
| 相对标准偏差(%) | 6.7 | 2.9 | 5.4 | 0.8 | 1.4 | 2.4 | 3.4 | 2.0 | 3.1 | 1.9 | 2.9 | 6.5 |
| 高浓度 | 1 | 1012.495 | 102.958 | 107.025 | 135.991 | 94.122 | 90.484 | 98.643 | 210.648 | 74.154 | 82.968 | 86.975 | 101.400 |
| 2 | 938.228 | 103.043 | 110.300 | 137.366 | 94.454 | 89.448 | 97.675 | 203.703 | 74.620 | 85.307 | 86.726 | 88.837 |
| 3 | 1034.006 | 84.916 | 105.059 | 135.984 | 92.030 | 92.171 | 95.860 | 204.610 | 76.998 | 84.450 | 85.343 | 98.443 |
| 4 | 1006.164 | 100.894 | 105.860 | 136.247 | 90.937 | 94.683 | 101.299 | 204.263 | 74.174 | 83.934 | 86.513 | 92.341 |
| 5 | 1054.276 | 103.621 | 106.164 | 139.762 | 94.137 | 97.445 | 102.466 | 205.060 | 76.024 | 84.275 | 86.945 | 100.427 |
| 6 | 912.032 | 103.671 | 100.256 | 136.223 | 94.486 | 92.556 | 99.034 | 203.093 | 74.768 | 84.391 | 87.936 | 93.616 |
| 相对标准偏差(%) | 5.6 | 7.4 | 3.1 | 1.1 | 1.6 | 3.1 | 2.4 | 1.3 | 1.5 | 0.9 | 1.0 | 5.2 |

表11 在线方法准确度结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析物 | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 样品浓度（ng/L） | 173 | 16.3 | ND | 47.7 | 2.40 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 低浓度加标  平均回收率(%) | 99.9 | 91.6 | 93.1 | 88.4 | 93.8 | 85.8 | 92.0 | 94.6 | 93.4 | 83.8 | 84.8 | 88.8 |
| 中浓度加标  平均回收率(%) | 94.8 | 88.3 | 102.8 | 99.1 | 92.0 | 88.2 | 97.2 | 102.9 | 91.0 | 89.0 | 90.1 | 94.2 |
| 高浓度加标  平均回收率(%) | 99.2 | 90.3 | 108.5 | 95.5 | 96.0 | 95.6 | 100.6 | 107.6 | 93.7 | 89.2 | 94.4 | 100.3 |

注：ND表示低于定量限1 ng/L。

表12 离线和在线方法比对结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析物 | | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 样品1 | 离线方法  （ng/L） | 499 | 20.6 | 19.1 | 47.8 | 23.4 | 31.8 | 23.6 | 21.9 | 21.5 | 22.0 | 20.7 | 24.9 |
| 在线方法  （ng/L） | 502 | 19.8 | 19.8 | 47.6 | 24.2 | 33.7 | 22.8 | 21.6 | 22.4 | 22.1 | 24.2 | 25.9 |
| 相对偏差(%) | 0.3 | 2.0 | 1.8 | 0.2 | 1.7 | 2.8 | 1.8 | 0.6 | 2.1 | 0.1 | 7.8 | 1.9 |
| 样品2 | 离线方法  （ng/L） | 748 | 38.0 | 45.0 | 55.9 | 45.3 | 52.9 | 59.5 | 36.0 | 51.3 | 53.5 | 53.0 | 54.0 |
| 在线方法  （ng/L） | 802 | 45.4 | 48.3 | 58.2 | 54.0 | 57.0 | 53.7 | 40.3 | 57.2 | 52.9 | 62.1 | 63.1 |
| 相对偏差(%) | 3.5 | 8.9 | 3.6 | 2.0 | 8.8 | 3.7 | 5.1 | 5.6 | 5.4 | 0.6 | 7.9 | 7.8 |
| 样品3 | 离线方法  （ng/L） | 1485 | 104.2 | 107.3 | 132.3 | 107.4 | 111.7 | 116.3 | 106.2 | 111.2 | 108.2 | 103.4 | 114.1 |
| 在线方法  （ng/L） | 1364 | 93.7 | 98.8 | 133.3 | 114.6 | 115.9 | 115.4 | 106.8 | 113.7 | 112.6 | 123.7 | 126.4 |
| 相对偏差(%) | 4.2 | 5.3 | 4.1 | 0.4 | 3.3 | 1.8 | 0.4 | 0.3 | 1.1 | 2.0 | 8.9 | 5.1 |

表13 实验室间比对结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析物 | | 可替宁 | 吗啡 | O6-单乙酰吗啡 | 甲基苯丙胺 | 苯丙胺 | 氯胺酮 | 去甲氯胺酮 | 可卡因 | 苯甲酰爱康宁 | MDMA | MDA | 甲卡西酮 |
| 样品4 | 实验室1（ng/L） | 2298 | 23.9 | ND | 44.2 | 2.81 | 8.12 | 2.46 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 实验室2（ng/L） | 2304 | 22.4 | ND | 50.7 | 2.87 | 9.27 | 2.41 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 相对偏差(%) | 0.1 | 3.1 | / | 6.9 | 1.0 | 6.6 | 1.1 | / | / | / | / | / |
| 样品5 | 实验室1（ng/L） | 2228 | 30.5 | ND | 60.3 | 2.88 | 8.71 | 2.78 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 实验室2（ng/L） | 2233 | 28.4 | ND | 60.3 | 2.54 | 9.78 | 3.02 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 相对偏差(%) | 0.1 | 3.6 | / | 0.0 | 6.4 | 5.8 | 4.1 | / | / | / | / | / |
| 样品6 | 实验室1（ng/L） | 2206 | 32.7 | ND | 46.3 | 3.04 | 8.56 | 3.11 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 实验室2（ng/L） | 2263 | 31.5 | ND | 43.2 | 2.87 | 10.0 | 3.22 | ND | ND | ND | ND | ND |
| 相对偏差(%) | 1.3 | 1.8 | / | 3.5 | 2.9 | 7.8 | 1.6 | / | / | / | / | / |

注：ND表示低于定量限1 ng/L。

**3 预期达到的经济效果及社会效益**

### 3.1经济收益

新型检测技术培训收益，承担公安系统的检测任务的收益，对社会上企业和个人的委托检测产生的收益。

### 3.2 社会效益

本标准建立的水环境中12种毒品及其代谢物和人口标记物的定量检测技术方法，填补市场上水环境中毒品检测相关标准的空缺，可以完善方法标准体系。为水环境中毒品及其代谢物和人口标记物的检测提供技术支撑，为毒情评估提供参考，在一定程度上推动全社会禁毒工作的发展和维护公众安全，并为水环境中违禁药物的监测和治理提供参考。

# 四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况；

编制本标准前详细查阅了国内外标准发布部门的相关信息，至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相类同或相似标准。

# 五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系；

本标准符合现行法律、法规和规章的要求，与其它相关标准之间不存在矛盾之处。本标准的制定会完善水环境中毒品及其代谢物和人口标记物检测的标准体系。

# 六、重大分歧意见的处理经过和依据；

无。

# 七、标准性质的建议说明；

本标准为方法标准，标准属性建议为推荐性标准。

# 八、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过度办法、实施日期等）；

为了贯彻好本标准，使其有效发挥作用，建议在标准发布后，在湖南省环境类检测机构和司法鉴定机构等进行宣传，建议政府管理部门将该标准作为湖南省水环境中毒品及其代谢物和人口标记物检测的推荐标准，为毒情评估提供参考依据，并推进全社会禁毒工作的发展。

组织措施及技术措施：多形式开展培训活动，通过举办培训知识讲座，现场技术指导，邀请专家课堂讲授，资料函授和互联网等开展技术培训。

# 九、废止现行相关标准的建议；

该标准为首次制定，与现行国家标准和行业标准协调一致，不涉及标准废止的建议。

# 十、其它应予说明的事项。

无。