

水质 精神活性物质的测定

固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法

编制说明

一、项目简介

(一) 标准名称：水质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法

(二) 任务来源（项目计划号）：2022-Z054

(三) 起草单位：中国环境科学研究院

(四) 单位地址：北京市朝阳区大羊坊 8 号中国环境科学研究院

(五) 参与起草单位：海南省环境科学研究院。

(六) 标准起草人：

表 1 标准起草人

序号	姓名	单位	职务	职称	任务分工
1	徐建	中国环境科学研究院	中心主任	研究员	项目负责人
2	郭昌胜	中国环境科学研究院	研究室主任	研究员	技术负责人
3	陈力可	海南省环境科学研究院	主任助理	副研究员	质量负责人
4	张恒	中国环境科学研究院		工程师	主要技术负责人
5	吴晓晨	海南省环境科学研究院	副院长	正高级工程师	主要质量负责人
6	王立成	海南省环境科学研究院	副院长	研究员	主要质量负责人
7	殷行行	中国环境科学研究院		助理研究员	编制人员
8	张艳	中国环境科学研究院		助理研究员	编制人员
9	邓洋慧	中国环境科学研究院			编制人员

二、编制情况

(一) 编制标准的必要性和意义及背景

精神活性物质是一类被法律明令禁止用于非医疗用途的成瘾性药物^[1]，常见的精神活性物质有苯丙胺、甲基苯丙胺、甲卡西酮、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺、吗啡、美沙酮、麻黄碱、氯胺酮及其代谢物去甲氯胺酮、可卡因及其代谢物苯甲酰芽子碱等。一方面，精神活性物质如阿片类、苯丙胺类等作为处方药在医院用于镇痛和治疗精神类疾病，另一方面，不法分子制造的大量精神活性物质通过贩卖流入市场，吸毒人员通过吸食和注射等方式摄入。但是人体无法将精神活性物质完全代谢，很大一部分以母体化合物或代谢物形式经由尿液和粪便排出体外，进入污水处理厂。这些物质具有显著生物活性、环境持久性及代谢累积效应，对水生生态系统构成多重威胁，可能造成地表水和饮用水的污染，危害人类健康^[2]。

现行《生活饮用水卫生标准》（GB 5749）和《地表水环境质量标准》（GB 3838）中未纳入精神活性物质指标，《新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15号）明确要求建立毒品类物质的环境监测与风险评估体系。生态环境部《重点管控新污染物清单（2023年版）》已将氯胺酮、美沙酮等列入管控对象，但配套检测标准尚不完善。现有标准如《污水监测技术规范》（HJ 91.1）主要针对常规污染物，而2024年发布的团体标准 T/NAIA 0353《生活污水中11种新精神活性类毒品及代谢物含量的测定》仅覆盖部分物质（如曲马多、芬太尼等），未包含苯丙胺类兴奋剂及代谢物。

在线固相萃取技术（Online SPE）虽在饮用水分析中应用，但复杂基质（如高浊度地表水、含油脂污水）适用性不足。固相萃取/液

相色谱-串联质谱法（SPE-LC-MS/MS）通过离线富集和梯度洗脱，可适应不同水体类型，满足地方多样化监测需求。因此为规范水质中精神活性物质的监测方法，制定了本标准，为水环境中精神活性类物质的监控提供技术支持。

（二）编制过程简介

1、成立标准编制工作小组

2022年9月28日，中国环境科学研究院和海南省环境科学研究院收到《海南省市场监督管理局关于下达海南省2022年第二批地方标准制定项目计划的通知》后（项目编号：2022-Z045），迅速召开启动会，成立标准编制组，由中国环境科学研究院和海南省环境科学研究院相关人员组成联合编制组，开展地方标准《水质 精神活性物质的测定 高效液相色谱-串联质谱法》的编制工作。

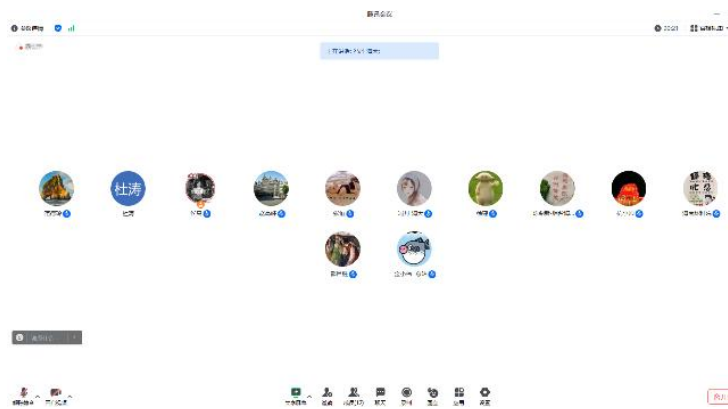


图1 召开项目启动会

2、查询相关标准和文献

2022年10月~2022年11月，项目承担单位接到标准制定任务后，标准编制工作小组根据有关标准制修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。调研结果显示，国内外

精神活性物质的检测方法有液相色谱、紫外、荧光、液相色谱与质谱联用技术等，由于紫外、荧光等检测技术灵敏度低，检出限较高，一定程度上影响了结果的准确性和重现性；而近来越来越多的文献研究结果显示，液相色谱串联质谱法是检测精神活性物质的一种高效、准确、灵敏的方法，但目前国内标准中采用液相色谱串联质谱法测定环境水体中的精神活性物质仍是空白。



图 2 相关标准和文献调研

3、确定标准制订技术路线

2022 年 11 月~2022 年 12 月，编写开题报告，确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容。根据我国精神活性物质的主要来源和水体中常见精神活性物质的检出情况，确定了我国常见的精神活性物质有苯丙胺、甲基苯丙胺、甲卡西酮、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺、吗啡、美沙酮、麻黄碱、氯胺酮及其代谢物去甲氯胺酮、可卡因及其代谢物苯甲酰芽子碱等 12 种。采用固相萃取前处理-液相色谱串联质谱法分析的技术方案，实现对不同类型的环境水体中痕量精神活性物质的高效、准确测定。

4、实验室内部方法开发

2022年12月-2023年7月,标准编制工作小组依据课题组前期开展的大量基础工作,采用固相萃取前处理-液相色谱串联质谱仪分析技术方法,在中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室内开展了检出限、精密度、正确度、方法适用性等系列的方法开发工作。实验结果表明,当富集水样体积为1000 mL,浓缩以后定容体积为1.0 mL,进样体积为5.0 μ L时,12种精神活性物质在1.0 ng/L、5.0 ng/L和10 ng/L三个不同浓度下的重复性限范围分别为0.12 ng/L~0.27 ng/L、0.060 ng/L~0.14 ng/L和0.060 ng/L~0.22 ng/L,再现性限范围分别为0.16 ng/L~0.27 ng/L、0.42 ng/L~0.95 ng/L和0.70 ng/L~6.1 ng/L。当取样体积为1 L时,方法检出限为0.003~0.011 ng/L,测定下限为0.01~0.045 ng/L。实现水体中痕量精神活性物质定量分析。

5、编写标准讨论稿和编制说明草稿

2023年7月~2023年9月,标准编制工作小组汇整前期研究成果,编写《水质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法》的标准草案以编制说明,并对草案和编制说明进行修改。

6、方法验证工作

2023年9月~2024年5月,标准编制工作小组组织了外部6家具备条件的实验室进行方法验证,与2024年4月收回了全部的验证报告,在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作,并编写完成了验证汇总报告。

7、编写标准文本征求意见稿和编制说明

2024年5月~2024年11月,根据前期方法验证结果,开展《水

质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法》的标准文本（讨论稿）及编制说明的修订，并组织专家对标准文本（讨论稿）及编制说明进行论证。根据专家意见进一步修改，于 2024 年 11 月形成标准文本（征求意见稿）及编制说明。

（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系

1、标准制定的原则

1.1 科学性。

本标准参考借鉴国内外常用的前处理和仪器测定方法，对水样的保存，固相萃取柱提取、净化和淋洗，以及仪器测定条件逐一进行验证和调整，建立了一套适用于液相色谱串联质谱法检测水中精神活性物质的分析方法。通过实验验证，得到样品采集、保存和分析条件，确定精密度、正确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。

1.2 统一性。本标准做到标准结构、文体、术语、形式的统一。

1.3 协调性。本标准内容符合国家法律、法规，与现行相关标准相协调。

1.4 适用性。在于建立一套既适应当前环境保护工作需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法，具有科学合理、易于操作、可操作性强，便于实施的特点。

1.5 一致性。本标准中技术指标均来自实验室验证，并结合现行有关标准的要求确定，技术指标提出后经实践验证。

1.6 规范性。本标准严格按照 GB/T1.1《标准化工作导则 第 1 部

分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则和 DB46/T74 《地方标准制 修订工作规范》进行起草，文本格式规范。

2、现行标准法规、标准关系

我国尚没有环境领域方面的精神活性物质标准，主要是一些适用于毒品案件固体样品中药物的定性定量检验鉴定标准，包括《疑似毒品中海洛因的气相色谱、气相色谱-质谱检验方法》（GB/T 29635）、《疑似毒品中甲基苯丙胺的气相色谱、高效液相色谱和气相色谱-质谱检验方法》（GB/T 29636）、《疑似毒品中氯胺酮的气相色谱、气相色谱-质谱检验方法》（GB/T 29637）和《常见毒品的气相色谱、气相色谱-质谱检验方法》（GA/T 1008）等。

3、12 种精神活性物质选择的依据：

（1）危害性与公共卫生需求

12 种精神活性物质均为我国法律法规（《麻醉药品和精神药品管理条例》、《禁毒法》等）明确管制的毒品或易制毒化学品，具有高度的滥用潜力和严重的健康、社会危害。

（2）法律法规与政策依据

12 种精神活性物质均列入国家《麻醉药品品种目录》、《精神药品品种目录》或《易制毒化学品管理条例》管制目录。

（四）主要条款的说明

1、 范围

本标准规定了测定水中精神活性物质的固相萃取/液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于饮用水、地表水和污水中苯丙胺、甲基苯丙胺、甲卡西酮、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺、去甲氯胺酮、氯胺酮、苯甲酰芽子碱、吗啡、可卡因、美沙酮和麻黄碱 12 种精神活性物质的测定。

实验结果表明，当富集水样体积为 1000 mL，浓缩以后定容体积为 1.0 mL，进样体积为 5.0 μ L 时，12 种精神活性物质在 1.0 ng/L、5.0 ng/L 和 10 ng/L 三个不同浓度下的重复性限范围分别为 0.12 ng/L~0.27 ng/L、0.060 ng/L~0.14 ng/L 和 0.060 ng/L~0.22 ng/L，再现性限范围分别为 0.16 ng/L~0.27 ng/L、0.42 ng/L~0.95 ng/L 和 0.70 ng/L~6.1 ng/L。可实现水体中痕量精神活性物质的定量分析。

2、标准结构框架

标准共设 12 章，以及 2 个附录。主要内容如下：

第一章为范围：概述本标准规定的主要内容和范围。

第二章为规范性引用文件：列出本标准引用的相关标准文件。

第三章为术语和定义：精神活性物质的术语及定义。

第四章为方法原理：解释了本标准的基本原理。

第五章为试剂和材料：规定了本标准使用的试剂及材料。

第六章为仪器和设备：规定了本标准使用的仪器及相关装置类型。

第七章为样品制备：采集与保存、试样的制备、空白试样的制备。

第八章为分析步骤：仪器参考条件、标准曲线的绘制。

第九章为结果计算和表征：定性分析、结果分析、结果表征。

第十章为准确度：精密度、正确度。

第十一章为质量保证和质量控制。

第十二章为其他。

附件 A 为方法检出限和测定下限汇总表（规范性附录）。

附录 B 为附录 A 方法的精密度和正确度汇总表（资料性附录）。

3、 规范性引用文件

规定了在标准制订中被引用的文件，与本标准具有同等效力，凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。即当被引用文件修订或替换时，该标准也相应引用其最新版本。

本标准引用《地表水环境质量监测技术规范》(HJ/T 91.2)《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.2)和《污水监测技术规范》(HJ 91.1)。

4、 术语和定义

本标准对一个关键术语进行了定义。

精神活性物质引自《Convention on Psychotropic Substances, 1971》;《Regulation (EU) 2017/2101》。

5、 试剂和材料

本标准使用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂，实验用水为 GB/T 6682 规定新制备的不含目标物的纯水。

1) 固相萃取柱的选择

对于地表水、废水样品中的精神活性物质提取，由于悬浮物及固体杂质较多，一般先使用玻璃纤维滤膜进行过滤，再采用固相萃取方式进行富集，比较常用的固相萃取柱有，填料为苯磺酸化的聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物的固相萃取柱（MCX 柱），规格为 60 mg，3 mL；

填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物的固相萃取柱 (HLB 柱), 规格为 200 mg, 6 mL; 填料为键合哌嗪的 N-乙基吡咯烷酮-二乙烯苯共聚物的固相萃取柱 (WAX 柱), 规格为 200 mg, 6 mL; 和填料为特殊修饰的二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物的固相萃取柱 (PRiME HLB 柱), 规格为 200 mg, 6 mL。比较这四者在相同实验条件下对于精神活性物质的富集效果 (表 2), MCX 柱的富集效果最佳, 因此选择 MCX 柱作为精神活性物质的固相萃取柱。

表 2 不同萃取柱对目标药物的回收率 (%)

化合物	HLB	MCX	PRiME HLB	WAX
苯丙胺	32.60±2.50	91.10±2.64	37.92±4.73	51.71±2.27
甲基苯丙胺	17.50±6.80	81.81±1.81	49.51±1.87	76.94±2.03
甲卡西酮	35.0±5.10	61.05±2.02	20.41±6.24	42.11±2.12
3,4-亚甲基二氧基苯丙胺	34.12±1.10	87.77±1.77	45.76±1.47	39.58±1.36
3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	30.12±1.82	80.97±1.56	45.46±1.33	29.85±1.04
去甲氯胺酮	49.71±1.21	88.79±1.27	49.58±1.16	43.17±7.66
氯胺酮	53.10±12.60	85.21±0.92	27.04±2.82	76.91±1.62
苯甲酰芽子碱	35.02±1.86	87.83±1.15	43.16±1.54	35.45±1.78
吗啡	36.70±1.03	87.43±1.41	43.41±1.66	37.67±1.24
可卡因	37.55±1.50	80.84±1.58	37.38±1.12	38.62±1.25
美沙酮	46.31±1.93	82.58±1.27	38.56±1.99	36.67±1.95
麻黄碱	<LOD	88.2±3.2	26.5±3.0	<LOD

6、 仪器和设备

规定了本标准使用的仪器及相关装置类型。

7、 样品制备

7.1 章节采集与保存依照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ/T 91.2), 《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.2)和《污水监测技术规范》(HJ 91.1)。

7.2 和 7.3 章节为试样的制备和空白试样的制备。

1) 样品的采集和保存

按照《地表水环境质量监测技术规范》(HJ/T 91.2),《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.2)和《污水监测技术规范》(HJ 91.1)的相关规定进行样品的采集。采集样品时应同时采集全程序空白样品。用采样瓶装满水带至采样现场,采样时将水转移至另一个采样瓶中,作为全程序空白样品,随实际样品一起保存并运输至实验室。

用棕色玻璃磨口瓶采集样品,水样应充满样品瓶,采样时用盐酸调节 pH 值为 2~3(抑制微生物活动,防止微生物对目标化合物进一步降解),密封之后放入冷藏保温箱保存。采样后尽快分析,否则水样应在 4℃ 条件下保存,1d 内过滤,2d 内富集,1 周内分析完毕。

2) pH 值的选择

酸碱度对于固相萃取有着较大的影响,研究人员使用固相萃取柱对于不同 pH 值下样品进行提取研究(表 3),结果表明:水样 pH=3 和 pH=7 的情况下,MCX 固相萃取柱对精神活性物质的提取效果相当。在采样阶段为抑制微生物活动,防止微生物对目标化合物进一步降解将水样 pH 调整为 2~3,因此选用 pH=3 进行固相萃取。

表 3 固相萃取条件优化—不同 pH 值下对目标药物的回收率(%)

化合物	pH	
	3	7
苯丙胺	90.8±5.2	91.1±2.6
甲基苯丙胺	81.5±3.1	81.8±1.8
甲卡西酮	61.0±2.6	61.0±2.0
3,4-亚甲基二氧基苯丙胺	86.38±1.51	87.77±1.77
3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	81.81±1.25	80.97±1.56
去甲氯胺酮	85.96±1.46	88.79±1.27
氯胺酮	86.8±1.0	85.2±0.9
苯甲酰芽子碱	83.2±1.08	87.83±1.15

表 3 固相萃取条件优化—不同 pH 值下对目标药物的回收率(%) (续)

吗啡	85.6±1.13	87.43±1.41
可卡因	81.66±1.97	80.84±1.58
美沙酮	88.38±1.76	82.58±1.27
麻黄碱	85.8±1.9	88.2±3.2

3) 洗脱液类型的选择

洗脱液类型的选择是影响固相萃取实验准确性的关键之一。研究人员使用 MCX 固相萃取柱在 pH=3 的条件下, 比较了 5 种不同类型洗脱液(见表 4)(甲醇、乙腈、含 5%氨水的甲醇、含 5%氨水的乙腈和含 5%氨水的丙酮)对富集在 MCX 固相萃取柱内的目标物质的洗脱效果。结果如表 4 所示, 对比发现含 5%氨水的甲醇洗脱效果最好, 因此选用含 5%氨水的甲醇溶液为洗脱液。

表 4 固相萃取条件优化—不同洗脱液对目标药物的回收率(%)

化合物	洗脱液种类				
	甲醇	含 5%氨水的 甲醇	乙腈	5%氨水的乙 腈	含 5%氨水的 丙酮
苯丙胺	63.00±2.60	81.80±1.80	60.37±1.96	73.97±3.71	25.03±4.70
甲基苯丙胺	71.23±5.11	91.12±2.64	70.1±3.37	77.67±1.88	26.73±5.14
甲卡西酮	62.53±2.16	88.47±1.28	65.76±2.38	76.52±3.37	20.33±4.99
3,4-亚甲基二氧 基苯丙胺	63.55±1.10	60.31±1.61	60.31±1.61	70.69±1.26	21.96±1.18
3,4-亚甲基二氧 基甲基苯丙胺	68.54±1.93	82.50±1.99	64.36±1.21	74.45±1.52	24.21±1.10
去甲氯胺酮	65.67±1.91	84.33±1.75	64.01±1.89	73.01±1.48	25.59±1.04
氯胺酮	63.22±1.19	88.23±3.16	60.9±1.72	71.63±2.64	43.17±7.66
苯甲酰芽子碱	63.40±1.43	83.05±1.70	60.49±1.23	76.03±1.26	24.37±1.87
吗啡	67.55±1.40	80.97±1.71	62.16±1.03	74.78±1.82	23.46±1.69
可卡因	68.69±1.10	82.91±1.39	61.68±1.16	71.4±2.00	28.74±1.01
美沙酮	63.15±1.53	80.38±1.33	63.16±1.69	74.74±1.10	24.25±1.68
麻黄碱	67.31±2.25	60.98±1.99	65.03±2.10	63.63±3.01	21.32±5.66

4) 洗脱液体积的选择

研究人员使用 MCX 固相萃取柱在 pH=3 的条件下, 使用含 5%

氨水的甲醇为洗脱液，比较了不同体积的洗脱液（2、4、6、8 mL）对富集在固相萃取柱内的目标物质的洗脱效果。结果如表 5 所示，当洗脱液的体积为 6mL 时，洗脱效果最佳，因此洗脱液体积选用 6mL。

表 5 固相萃取条件优化—不同体积的洗脱液对目标药物的回收率(%)

化合物	洗脱液体积 (mL)			
	2	4	6	8
苯丙胺	84.37±3.42	85.25±3.06	86.80±4.53	81.80±1.80
甲基苯丙胺	84.73±4.58	85.65±3.28	85.27±7.23	91.12±2.64
甲卡西酮	83.77±4.09	85.08±3.61	83.68±6.90	88.47±1.28
3,4-亚甲基二氧基苯丙胺	81.95±1.16	88.49±1.87	88.49±1.87	87.78±1.80
3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	83.26±2.00	86.29±1.67	89.19±1.08	89.84±1.37
去甲氯胺酮	82.12±1.90	86.71±1.74	86.42±1.13	81.83±1.70
氯胺酮	82.89±4.50	85.39±3.14	85.11±5.22	88.23±3.16
苯甲酰芽子碱	81.49±1.64	87.50±1.88	89.11±1.24	85.68±1.27
吗啡	80.16±1.70	85.79±1.18	84.26±1.73	88.14±1.26
可卡因	83.86±1.79	84.65±1.93	85.54±1.60	81.38±1.92
美沙酮	81.39±1.49	86.80±1.42	89.33±1.9	84.85±1.04
麻黄碱	67.12±5.00	78.30±3.79	70.01±7.39	60.98±1.99

综上，选取 pH 为 3，6mL 含 5%氨水的甲醇溶液洗脱和 MCX 固相萃取柱富集作为水样中富集净化精神活性物质的最优条件。

8、 分析步骤

8.1 章节规定了液相色谱参考条件和质谱条件。

8.2 章节规定了标准曲线的配制范围和建立方法。

8.3 章节为样品和数据处理方法。

1) 色谱和质谱条件优化

本实验中采用 C₁₈ 色谱柱为分析柱，各组分均获得了良好的分离效果。由于电喷雾质谱的电离是在溶液状态下进行的，因此流动相的组成和配比不但影响目标化合物的色谱行为，而且影响目标化合物的离子化效率，从而影响灵敏度。

仪器条件优化主要是针对 12 种精神活性物质在不同环境基质（地表水，饮用水和污水）中的仪器测试方法。12 种目标化合物包括苯丙胺、甲基苯丙胺、甲卡西酮、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺、可待因、美沙酮、海洛因、氯胺酮及其代谢物去甲氯胺酮、可卡因及其代谢物苯甲酰芽子碱。

最终优化的液相色谱条件为：色谱柱为 C₁₈ 反相色谱柱（2.1 mm × 50 mm，1.7 μm）或等效色谱柱，在色谱柱前段连接在线过滤器，以去除流动相和样品中细小颗粒物。流动相流速为 0.45 mL/min；柱温箱温度设定为 40 °C，进样量：5 μL。流动相 A 相：0.1% 甲酸水，流动相 B 相：乙腈，梯度洗脱条件见表 6。标准品总离子流图见图 1。

表 6 色谱柱梯度洗脱条件

序列	时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
1	Initial	0.45	98	2
2	0.5	0.45	98	2
3	4.5	0.45	50	50
4	4.6	0.45	2	98
5	6.0	0.45	2	98
6	6.2	0.45	98	2
7	7.5	0.45	98	2

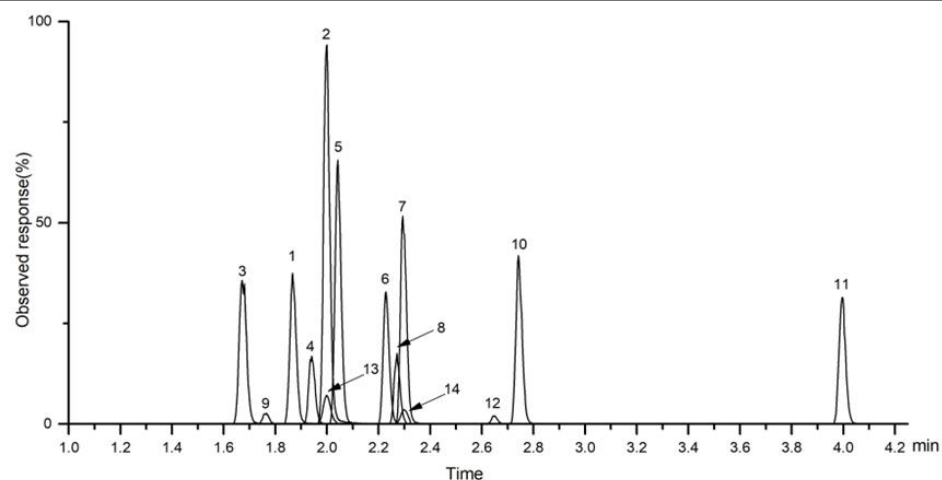


图 1 12 中精神活性物质和 2 种内标的总离子流图

其中: 1. 苯丙胺 2. 甲基苯丙胺 3. 甲卡西酮 4. 3,4-亚甲基二氧基苯丙胺 5. 3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺 6. 去甲氯胺酮 7. 氯胺酮 8. 苯甲酰芽子碱 9. 可待因 10. 可卡因 11. 美沙酮 12. 海洛因 13. 甲基苯丙胺-d8 14. 氯胺酮-d4

对质谱条件优化, 采用 Waters 公司的 MassLynx 对母离子、子离子、碰撞能、锥孔电压等条件进行自动调谐和优化, 结果见表 7 和表 8。质谱参考条件设为: 电喷雾正离子模式 (ESI⁺) 电离, 多反应监测模式 (MRM) 监测, 毛细管电压: 0.5 KV, 去溶剂气温度: 500 °C, 去溶剂气流速: 1000L/h, 碰撞气流速: 50 mL/min, 离子源温度: 150 °C, 雾化气压力: 600 kPa。

表 7 目标精神活性物质的特征选择离子及质谱条件

化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z) a	锥孔电压/V	碰撞能/eV
苯丙胺	136.05	91.00*/119.10	14	17/9
甲基苯丙胺	150.017	91.00*/119.05	22	16/10
甲卡西酮	164.06	130.96*/104.99	20	18/22
3,4-亚甲基二氧基苯丙胺	180.032	104.99*/135.43	22	20/16
3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	194.078	163.02*/104.99	22	12/24
去甲氯胺酮	224.03	124.95*/89.23	28	24/50
氯胺酮	238.03	124.96*/207.00	16	24/14
苯甲酰芽子碱	289.979	168.09*/104.99	20	20/28
吗啡	286.10	201.1*/153.1	60	35/57
可卡因	304.073	182.07*/82.02	6	18/28
美沙酮	310.099	104.98*/77.07	4	24/48
麻黄碱	166.10	148.1*/133.1	40	17/30

注: 对于不同的质谱仪器, 仪器参数可能存在差异, 测定前应将质谱参数优化到最佳。

a*为定量离子。表 8 精神活性物质的内标物质特征选择离子及质谱条件

删除[陈]:

内标	母离子	锥孔电压 V	子离子	碰撞能 eV
甲基苯丙胺-d8	158.057	22	92.951	16
氯胺酮-d4	242.101	16	129.013	24

2) 标准曲线的绘制

取一定量精神活性物质化合物标准使用液、内标使用液于 2 mL 样品瓶中，制备至少 5 个浓度点标准系列，精神活性物质在各点的质量浓度分别为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 、0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ (参考浓度)，内标的质量浓度均为 1.0 $\mu\text{g/L}$ ，进样后绘制标准曲线。

9、 结果计算和表征

9.1 章节规定了待测样品与标准样品的保留时间和相对丰度的偏差范围。9.2 章节规定了待测样品结果的计算公式。9.3 章节规定了结果的表征要求。

10、 准确度

10.1 章节列举了本标准的相对标准偏差。10.2 章节列举了本标准的加标回收率。

11、 质量保证和质量控制

11.1 到 11.4 章节分别规定了通过空白试验、校准、平行样、基体加标等方式的质量控制要求。

12、 其他

本章节规定了实验中产生的废液等废物的处理方式方法。

13、 附录

本标准设 2 个附录，附件 A 为规范性附录，为方法检出限和测定下限汇总表。附录 B 为资料性附录，为方法的精密度和正确度汇总表。

(五) 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

无

(六) 采用国家标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况

详见“（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系”相关内容。

(七) 重大分歧意见的处理依据和结果

无

(八) 贯彻标准的要求和措施建议

为了保证本标准的实施，建议海南省政府和相关部门应制定相应的政策和法规，确保标准的有效贯彻和执行。生态环境、水利、渔业等相关部门应加强协作，共同推进标准的实施。并且加大标准的宣传和培训，扩大标准的影响力，促进标准在科研、司法实践以及其他领域的应用。通过以上建议的落实，确保海南省对水质中精神活性物质的监测工作更加科学、规范和有效，为保护和改善海南省水质安全。

(九) 预期效果

《水质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法》标准为测定水中的 12 种精神活性物质提供了一种快速准确的方法，适用于地表水、饮用水和生活饮用水中苯丙胺、甲基苯丙胺、甲卡西酮、3,4-亚甲基二氧基苯丙胺、3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺、吗啡、美沙酮、麻黄碱、氯胺酮及其代谢物去甲氯胺酮、可卡因及其代谢物苯甲酰芽子碱共 12 种精神活性物质的测定。为水环境中精神活性物质的检测提供技术支撑。

(十) 其他应予以说明的事项

10.1 方法验证方案

10.1.1 参与方法验证的实验室基本情况

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010),组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、正确度及实际样品加标回收率等。

六家实验室分别为:郑州大学公共卫生学院、国家环境分析测试中心、华谱科仪(大连)科技有限公司、海口海关技术中心、郑州谱尼检测技术有限公司和广西壮族自治区环境保护科学研究院环境分析测试中心等6家实验室。参与验证的实验室基本情况见表9。具体见附件“方法验证报告”。

表9 参与验证的实验室基本情况

序号	单位名称	验证人员姓名	年龄	职称或职务	从事分析工作年限	使用仪器品牌及型号
1	郑州大学公共卫生学院	王佳	39	讲师	7	沃特世 Xevo T-Q
2	国家环境分析测试中心	朱超飞	38	高级工程师	10	沃特世 Xevo TQ Absolute XR
3	华谱科仪(大连)科技有限公司	张继民	37	主管	10	华谱科仪 HPMS-TQ PRO
4	海口海关技术中心	王朝政	39	高级工程师	9	沃特世 Xevo T-QS
5	郑州谱尼检测技术有限公司	王梦茹	29	主管	8	安捷伦 6475LC/TQ
6	广西壮族自治区环境保护科学研究院环境分析测试中心	郭璐璐	38	高级工程师	11	沃特世 H-CLASS XEVO TQ-S Micro

10.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室，按照“水质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法”（草案）中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

方法检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2010 附录 A 的规定进行验证，验证结果符合方法特性的要求。考虑到比对实验数据的一致性，以及邮寄成本，实验室用水、实验中所用到的溶剂和样品瓶等耗材由各实验室自行准备；地表水、污水等样本和标准物质由中国环境科学研究院提供。实验用样本和标准品由联系人负责接收，测定数据报告通过联系人寄出。样品发放时间为 2019 年 5 月，包含地表水和污水。标准物质为包含 12 种精神活性物质的混合标准溶液，浓度为 100.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

10.2 方法验证过程

10.2.1 方法验证前期准备

通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

10.2.2 方法检出限、检出下限验证

按照《水质 精神活性物质的测定 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法》中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2010 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

10.2.3 精密度验证

进行水样加标回收实验，添加浓度为低、中、高三个浓度，每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等，详见“方法验证报告”。

六家实验室对 12 种精神活性物质浓度为 1.0 ng/L、5 ng/L 和 10 ng/L 的水样加标样品分别进行了 6 次重复测定。1.0 ng/L、5 ng/L 和 10 ng/L 加标浓度下，实验室内相对标准偏差分别为 1.93%~12.1%、0.952~8.43% 和 0.723%~33.5%，实验室间相对标准偏差分别为 5.77%~9.90%、3.01%~7.16% 和 2.53%~20.5%，重复性限范围分别为 0.12 ng/L~0.27 ng/L、0.060 ng/L~0.14 ng/L 和 0.060 ng/L~0.22 ng/L，再现性限范围分别为 0.16 ng/L~0.27 ng/L、0.42 ng/L~0.95 ng/L 和 0.70 ng/L~6.1 ng/L。每种化合物的具体数据详见表 10。

表 10 方法精密度汇总表

序号	化合物名称	加标水平 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内标 准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
1	苯丙胺	1.0	1.0	2.44~9.50	7.44%	0.18	0.20
		5.0	5.0	1.38~5.86	5.13%	0.10	0.70
		10.0	10.0	1.39~8.47	6.67%	0.12	1.8
2	甲基苯丙胺	1.0	1.0	3.48~9.79	6.96%	0.16	0.20
		5.0	5.0	1.59~4.32	3.01%	0.08	0.42
		10.0	10.0	0.723~33.5	20.50%	0.22	6.1

表 10 方法精密度汇总表 (续)

序号	化合物名称	加标水平 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内标 准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
3	甲卡西酮	1.0	1.0	7.85~12.1	9.90%	0.27	0.27
		5.0	5.0	3.17~4.18	3.71%	0.10	0.51
		10.0	10.0	2.89~4.19	3.62%	0.10	1.0
4	3,4-亚甲基二 氧基苯丙胺	1.0	1.0	2.97~10.6	7.42%	0.18	0.20
		5.0	5.0	1.19~2.77	3.06%	0.060	0.42
		10.0	10.0	1.20~4.28	3.34%	0.081	0.93
5	3,4-亚甲基二 氧基甲基苯 丙胺	1.0	1.0	3.50~11.1	8.14%	0.19	0.23
		5.0	5.0	1.08~5.16	3.60%	0.09	0.50
		10.0	10.0	1.23~3.00	2.53%	0.06	0.70
6	去甲氯胺酮	1.0	1.0	2.67~9.96	8.71%	0.17	0.24
		5.0	5.0	1.23~3.84	4.29%	0.080	0.58
		10.0	10.0	1.03~3.58	2.88%	0.070	0.80
7	氯胺酮	1.0	1.0	1.93~7.60	5.77%	0.12	0.16
		5.0	5.0	1.45~5.25	4.23%	0.10	0.58
		10.0	10.0	0.984~6.86	4.06%	0.10	1.1
8	苯甲酰芽 子碱	1.0	1.0	2.35~8.68	7.43%	0.15	0.21
		5.0	5.0	0.952~8.43	7.16%	0.14	0.95
		10.0	10.0	1.26~6.77	7.10%	0.13	1.9
9	吗啡	1.0	1.0	3.12~11.3	9.32%	0.20	0.25
		5.0	5.0	1.48~6.10	4.25%	0.10	0.58
		10.0	10.0	0.772~5.19	3.28%	0.080	0.91
10	可卡因	1.0	1.0	4.04~10.15	7.94%	0.18	0.23
		5.0	5.0	3.11~5.40	5.48%	0.13	0.77
		10.0	10.0	1.90~3.92	3.01%	0.070	0.84
11	美沙酮	1.0	1.0	2.43~9.42	7.14%	0.15	0.20
		5.0	5.0	1.58~5.81	4.74%	0.11	0.66
		10.0	10.0	1.70~4.34	3.78%	0.08	1.1
12	麻黄碱	1.0	1.0	3.37~10.3	7.78%	0.19	0.21
		5.0	5.0	1.54~7.77	5.84%	0.12	0.80
		10.0	10.0	1.17~20.1	9.45%	0.16	2.6

10.2.4 正确度验证

选择地表水、污水和自来水 (代表饮用水) 样品各一个, 作为实际样品正确度实验代表水质。地表水和污水采样时间为 2019 年 04 月, 采集点为北京市某公园景观水, 该河流水质较清澈透明, 呈微弱黄绿

色，有小鱼生存，河道周围有居民区、医院和高校。生活污水选取北京某再生水厂污水处理出水为污水代表样品。自来水样品为实验当天获取。上述三种样品中，均进行了低、中、高浓度加标，加标量依次为：1.0 ng/L、5.0 ng/L、10.0 ng/L。

六家实验室对 12 种精神活性物质浓度为 1.0 ng/L、5.0 ng/L 和 10 ng/L 的水样加标样品分别进行了 6 次重复测定。1.0 ng/L、5.0 ng/L 和 10 ng/L 加标浓度下，纯净水样品中的回收率分别为 90.7%~103%、93.2%~103% 和 91.4%~120%，自来水样品中的回收率分别为 92.0%~103%、93.6%~100% 和 94.8%~101%，地表水样品中的回收率分别为 92.3%~104%、96.0%~101% 和 95.4%~101%，生活污水中的回收率分别为 92.4%~105%、95.3%~99.3% 和 96.1~101%。每种化合物的具体数据详见表 11。

表 11 方法正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	苯丙胺	超纯水	1	96.3~101	98.7±2.0
			5	98.0~101	99.4±1.2
			10	99.6~105	101.8±2.3
		自来水	1	84.3~102	94±7.9
			5	91.1~100	96.5±4.4
			10	85.2~105	93.9±7.1
		地表水	1	96.6~105	100.9±3.7
			5	92.0~99.3	96.1±3.3
			10	90.2~105	96.7±5.7
生活污水	1	98.1~104	99.2±1.4		
	5	92.6~100	96.5±3.2		
	10	96.1~105	98.8±2.4		
2	甲基苯丙胺	超纯水	1	96.8~102	99.2±2.1
			5	98.7~99.8	99.2±0.5
			10	99.4~102	99.7±0.2

表 11 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
2	甲基苯丙胺	自来水	1	93.1~106	99.2±5.6
			5	98.4~101	99.9±1.1
			10	99.8~102	100.7±1.1
		地表水	1	98.4~109	102.7±4.7
			5	97.6~99.2	98.2±0.6
			10	99.6~101	100.6±0.7
		生活污水	1	99.4~108	101.9±5.1
			5	98.5~100	99.5±0.4
			10	99.9~102	100.9±1.1
3	甲卡西酮	超纯水	1	95.7~101	97.7±2.5
			5	97.9~99.3	98.6±0.6
			10	101~103	102.2±0.5
		自来水	1	84.5~98.4	92±6.2
			5	95.7~101	98.2±2.1
			10	98.8~102	100.8±1.6
		地表水	1	97.5~100	98.9±1.0
			5	97.8~99.1	98.5±0.6
			10	96.7~102	99±2.1
		生活污水	1	96.8~107	101.6±4.6
			5	98.8~99.7	99.2±0.4
			10	97.1~102	99.1±1.9
4	3,4-亚甲基二氧基苯丙胺	超纯水	1	95.8~108	100.7±4.6
			5	93.8~101	97.7±3.2
			10	100~102	100.7±0.6
		自来水	1	86.8~100	93.7±5.9
			5	96.2~100	98.6±1.6
			10	96.9~101	98.7±1.5
		地表水	1	95.8~99.6	98.8±0.9
			5	94.4~99.9	98.9±1.1
			10	96.8~102	98.9±2.0
		生活污水	1	97.7~111	102.2±7.7
			5	94.0~99.8	97.8±1.6
			10	97.7~101	98.4±0.9
5	3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	超纯水	1	93.8~106	99.5±4.8
			5	96.1~101	98.6±2.1
			10	95.9~101	98.6±2.2
		自来水	1	98.6~109	102.9±4.9
			5	97.6~102	100.3±1.0
			10	95.6~100	99.5±0.5

表 11 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
5	3,4-亚甲基二氧基甲基苯丙胺	地表水	1	96.2~108	102.2±4.8
			5	96.7~99.7	98.4±1.1
			10	96.0~101	99±1.1
		生活污水	1	98.5~110	103.8±5.4
			5	95.6~101	97.9±1.9
			10	97.4~101	101±1.6
6	去甲氯胺酮	超纯水	1	85.8~101	94.8±6.9
			5	92.5~100	96.9±3.5
			10	96.7~100	98.6±1.5
		自来水	1	85.8~99.4	98.6±0.6
			5	91.5~101	96.8±4.3
			10	97.5~99.8	98.8±1.1
		地表水	1	87.6~109	102.7±5.0
			5	93.5~99.8	96.8±2.8
			10	95.8~99.5	98.2±1.3
		生活污水	1	87.6~106	105.1±6.2
			5	93.2~99.7	98.2±1.1
			10	98.3~103	100.5±1.8
7	氯胺酮	超纯水	1	94.3~101	97.9±3.0
			5	94.9~100	98.1±2.6
			10	97.8~100	99.1±1.1
		自来水	1	95.2~99.8	98±1.5
			5	95.0~102	100.3±1.1
			10	96.9~99.8	98.6±1.4
		地表水	1	87.1~109	101±8.1
			5	94.6~99.7	98±1.8
			10	97.8~102	100.2±1.7
		生活污水	1	95.0~110	104.2±4.9
			5	95.6~102	98.3±2.5
			10	99.6~102	100.5±0.9
8	苯甲酰牙子碱	超纯水	1	90.5~102	96.5±5.0
			5	88.0~100	95.3±6.0
			10	85.8~100	94.3±7.0
		自来水	1	93.3~106	102±3.3
			5	88.0~99.7	97.4±2.5
			10	87.9~101	99±1.5
		地表水	1	90.7~110	102.8±5.9
			5	87.7~99.8	98.6±2.1
			10	86.9~99.7	97.6±1.7

表 11 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
8	苯甲酰牙子碱	生活污水	1	93.3~109	106.4±9.0
			5	89.2~99.4	97.5±2.7
			10	87.5~99.6	98.6±1.2
9	吗啡	超纯水	1	99.8~104	93.7±7.8
			5	100~106	98.2±2.0
			10	100~101	99.5±0.5
		自来水	1	90.0~109	103.1±4.8
			5	91.5~106	98.7±1.0
			10	95.8~102	99.4±0.4
		地表水	1	94.6~107	94.8±4.4
			5	89.2~106	95.6±3.9
			10	86~101	96.1±5.1
		生活污水	1	98.3~108	95.7±4.6
			5	96.4~105	96.7±3.1
			10	99.8~102	98.4±2.4
10	可卡因	超纯水	1	99.8~104	101.7±1.8
			5	100~106	102.1±2.3
			10	99.7~101	100.5±0.7
		自来水	1	90.0~109	99.4±7.7
			5	91.5~106	96.8±3.1
			10	95.8~102	99.3±2.7
		地表水	1	87.3~107	99.9±7.2
			5	96.0~106	97.8±1.8
			10	97.3~101	99.3±1.1
		生活污水	1	97.3~108	99.3±3.8
			5	96.4~105	98±1.3
			10	97.3~102	100.7±0.9
11	美沙酮	超纯水	1	1001~107	101.8±1.1
			5	99.7~104	101.9±2.1
			10	99.6~103	101±1.5
		自来水	1	94.3~112	96.4±2.7
			5	93.6~105	96.6±2.7
			10	96.1~103	97.8±1.6
		地表水	1	97.3~109	100.4±3.9
			5	98.3~106	100.4±3.0
			10	95.2~103	98.1±2.5
		生活污水	1	96.4~113	98.3±10
			5	96.6~104	97.3±0.7
			10	94.6~103	98.2±3.5

表 11 方法正确度汇总表（续）

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
12	麻黄碱	超纯水	1	98.8~101	99.6±0.8
			5	99.7~101	100.5±0.7
			10	98.8~115	102.7±6.2
		自来水	1	84.2~100	93.2±7.4
			5	83.6~101	93.4±8.0
			10	94.2~99.9	97.4±2.6
		地表水	1	99.5~112	104.5±4.6
			5	96.9~105	99.5±3
			10	96.4~102	98.8±2.2
		生活污水	1	90.5~99.8	95.1±3.8
			5	96.5~101	98.2±1.5
			10	95.9~100	97.3±1.3

10.2.5 质量保证和质量控制

1) 空白试验

每批样品（≤20 个样品/批）应至少做一个实验室空白实验，其测定结果应低于方法检出限。

每批样品（≤20 个样品/批）应至少做一个空白加标实验，当加标量大于 10 倍检出限，加标回收率应在 60%~130%之间。

2) 校准

标准曲线的相关系数应≥0.995。每批样品（≤20 个样品/批）应测定一个标准曲线中间点标准溶液，其测定结果与该浓度的误差应在±20%之内。

3) 平行样

每批样品（少于 20 个样品/批）需分析一个平行样，测定结果的相对偏差应≤25%。

4) 基体加标

每批样品（≤20 个样品/批）需分析一个基体加标样，加标回收率应在 60%~130%之间。