

在线固相萃取-液相色谱串联质谱污水中毒品分析方案

污水验毒作为一项禁毒科技手段，能够推算特定区域内滥用毒品的种类、消费量、吸毒人员规模等数据，并且其作为痕量级检测手段，具有较高的灵敏度和准确度。近年来，我国越来越多的省份和地市选择用污水监测毒情，这种科技手段逐渐成为打防毒品违法犯罪的新利器。

根据 2021-10-15 公安部禁毒情报技术中心发布的《检验鉴定技术规范》-JD/Y JY02.10-2021 有关水样中 21 种毒品及代谢物与可替宁的测定范围：

本标准规定了法庭科学水样中吗啡等 21 种毒品及代谢物和可替宁的高效液相色谱-串联质谱法（LC-MS/MS）定性定量测定方法。

第一法为**离线**固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法，第二法为**在线**固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法，

本标准适用于法庭科学水样中吗啡等 21 种毒品及代谢物和可替宁的定性定量测定。其他检材可参照使用。

2021-10-15 发布

2021-10-15 生效

公安部禁毒情报技术中心 发布

JD/Y JY02.10-2021

水样中 21 种毒品及代谢物与可替宁的测定

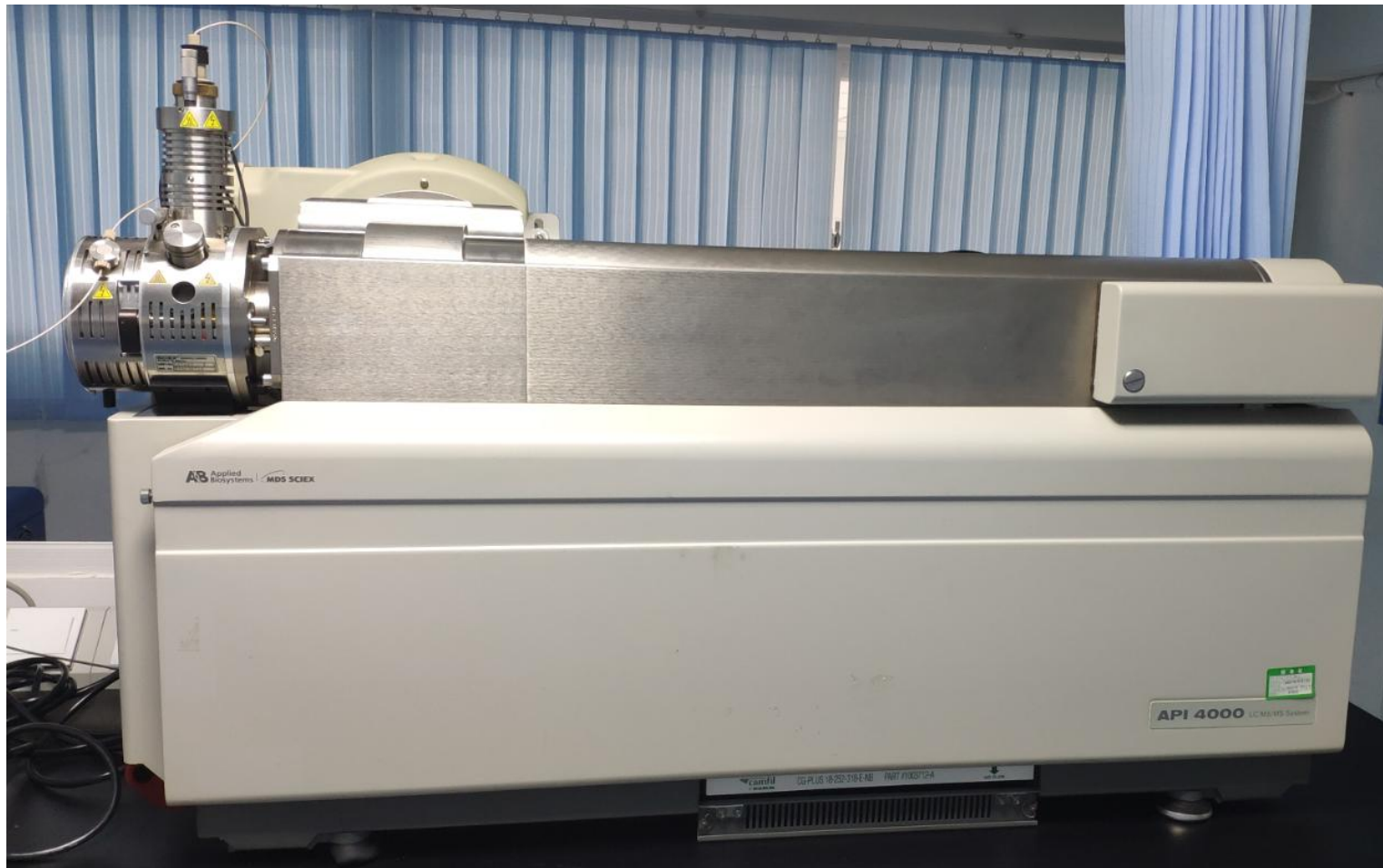
1 范围

本标准规定了法庭科学水样中吗啡等 21 种毒品及代谢物和可替宁（见附录 A）的高效液相色谱-串联质谱法（LC-MS/MS）定性定量测定方法。

第一法为离线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法，第二法为在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法，本标准适用于法庭科学水样中吗啡等 21 种毒品及代谢物和可替宁的定性定量测定。其他检材可参照使用。

仪器设备推荐：免费协助甲方完成比较难的污水项目方法（专业丰富经验工程师需要做7天才能完成，用户自己摸索完成需要1-3个月）

三重四级杆液相色谱串联质谱仪 LCMSMS API 4000 +二维液相



三重四级杆液相色谱串联质谱仪 LCMSMS API 5500 +二维液相



三重四级杆液相色谱串联质谱仪 LCMSMS API 6500 +二维液相



污水方案应用技术说明介绍

应用领域

疾控系统、自来水

饮用水中污染物的检测：阿特拉津、五氯酚、苯并芘、微囊藻毒素、呋喃丹、2,4-滴，马拉硫磷等，PPCPs 的检测

环监站

地表水和地下水中的污染物检测：阿特拉津、甲萘威、2,4 二氯酚、2,4,6 三氯酚，五氯酚，苯并芘，微囊藻毒素、多环芳烃、2,4 滴，马拉硫磷，乐果，PPCPs 的检测

公安及第三方

污水中毒品的检测

- 1 常见毒品及代谢物 15 种：吗啡、可待因、O6-单乙酰吗啡、苯丙胺、甲基苯丙胺、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁、氯胺酮、去甲氯胺酮、美沙酮、甲卡西酮、卡西酮、四氢大麻酸。
- 2 芬太尼类毒品 6 种：芬太尼、去苯乙基芬太尼，呋喃芬太尼，舒芬太尼、卡芬太尼、瑞芬太尼。
- 3 新精活物质 8 种：氟硝西洋、MDPV、对甲氧基甲基苯丙胺、甲氧麻黄酮、1-(3-三氟甲基苯基)哌嗪、1-(3-氯苯基)哌嗪、苜基哌嗪、氟胺酮。
- 4 制毒原料 5 种：麻黄碱、伪麻黄碱(冰毒原料)、邻酮（氯胺酮原料）、NPP 和 4-ANPP（芬太尼原料）

现有检测方法比较：在线方法与离线方法

离线固相萃取法：



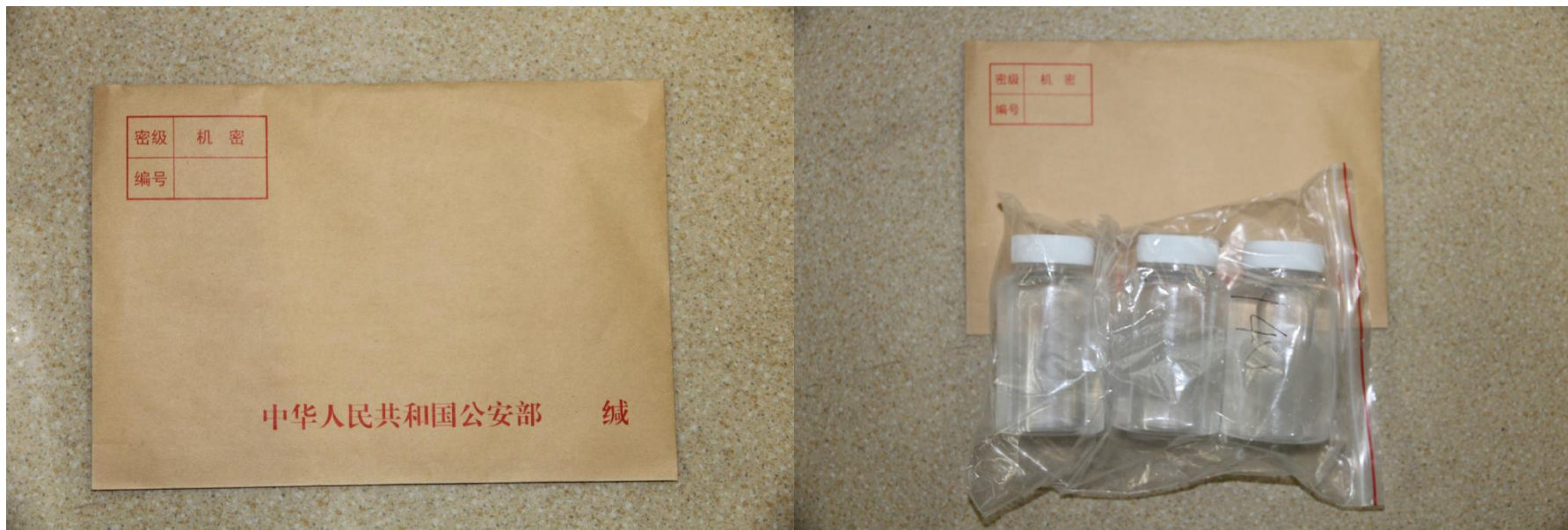
在线固相萃取法：



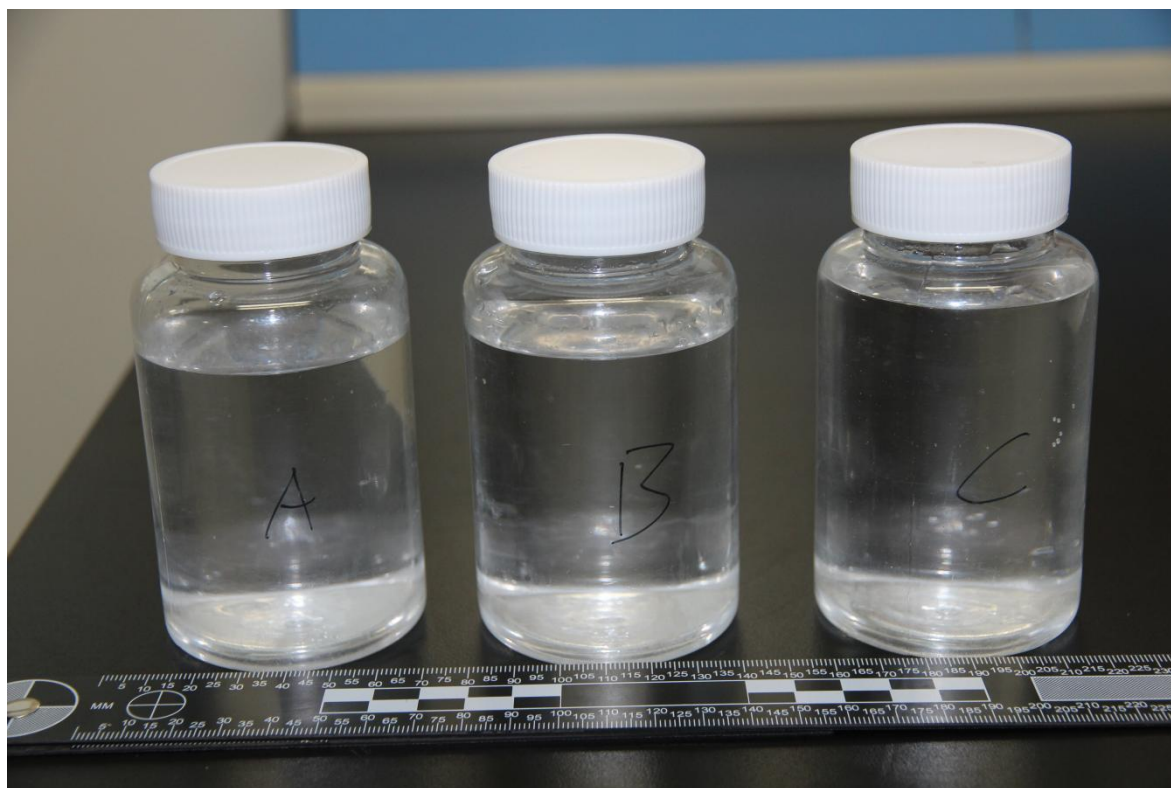
	离线固相萃取法	在线固相萃取法
污水取样量	50ml	10ml
是否需要对水样进行酸化	需要	不需要
单个样本用时	172分钟	20分钟
单个样本运行针数 (按照每个样品做两次平行计算)	1. 可替宁分析 2针 2. 碱性毒品分析 2针 3. 酸性毒品分析 2针	2针
耗材 (按照每个样品做两次平行计算)	过滤头 3-5个 酸性SPE柱 2个 碱性SPE柱 2个 分析色谱柱1套	过滤头1-2个 富集色谱柱 1套 分析色谱柱 1套
需要配置的前处理设备	全自动固相萃取仪 离心浓缩仪	离心机
每天可处理和分析的样品数量	20个	96个
自动化程度	中等	高

在线固相萃取法相较于离线固相萃取法，具有明显的方法学优势，样本检测耗时只有离线法的十分之一，检测成本只有离线法的十分之一，每日检测速度是离线法的十倍。

参与公安部污水中毒品定性定量能力验证（盲测）



2020年10月27日收到公安部寄来的污水样本，编号代码14号，样本为冷冻状，融化后为PH值为中性。



污水样品实验室检测能力比对须知

一、能力比对内容

本次能力比对内容为污水中痕量毒品及代谢物定量分析，检测目标物确定为国内生活污水中常见的 13 种毒品及代谢物：吗啡、O6-单乙酰吗啡、可待因、美沙酮、甲基苯丙胺、苯丙胺、氯胺酮、去甲氯胺酮、MDMA、MDA、可卡因、苯甲酰爱康宁、四氢大麻酸。13 种毒品及代谢物的样品浓度范围为 0-500ng/L。

本次能力比对不提供标准物质，提供参考检测方法，由参与比对实验室使用自有标准物质，选择参考方法或自建方法对样品进行检测。

二、样品检测与报告

参与比对实验室收到 3 份污水样品后，请仔细核对信封与样品自封袋上实验室编号是否一致，并**拍照记录签收日期和样品状态发送至邮箱 (42241536@qq.com)**，并于签收日期后 2 周内完成检测，提交分析报告。**分析报告应包含以下内容：**(1) 分析能力，包括实验室现可对 13 种检测目标物中哪些物质进行检测，以及相应的检出限和定量限。(2) 分析方案，包括详细的前处理和仪器分析方法、采用的主要仪器设备及色谱柱的型号规格、数据计算公式等。(3) 分析记

1/4

三瓶的编号为 A、B、C，每瓶为 200 毫升，检测项目 12 种，浓度范围为 1-500ng/L。包含大比武考核所有项目，多检测了美沙酮、可待因两种成分。如果采用离线方法，每个样本需要污水 50 毫升，双样就要 100 毫升，正负离子不同方法刚好用去 200 毫升，重新测试没有检材可用。

本次在线固相萃取液质联用测试的实验内容和目标

通过标准品建立定量标准曲线，据此测定 A、B、C 三个样品中 12 种毒品的实际含量
考察方法检出限、定量限，污水中基质效应，标曲线性相关系数

考察实际样品中每种毒品保留时间的偏差，样品重现性，双样平行相对相差

操作步骤

- 一、取样本 10 毫升，过 0.22um 水相膜，准确吸取 10.0mL 到进样瓶中。
- 二、进样瓶中加入氘代内标（12 种氘代含量均为 25ng/mL），振匀。
- 三、取进样瓶中 2mL 样本进样。

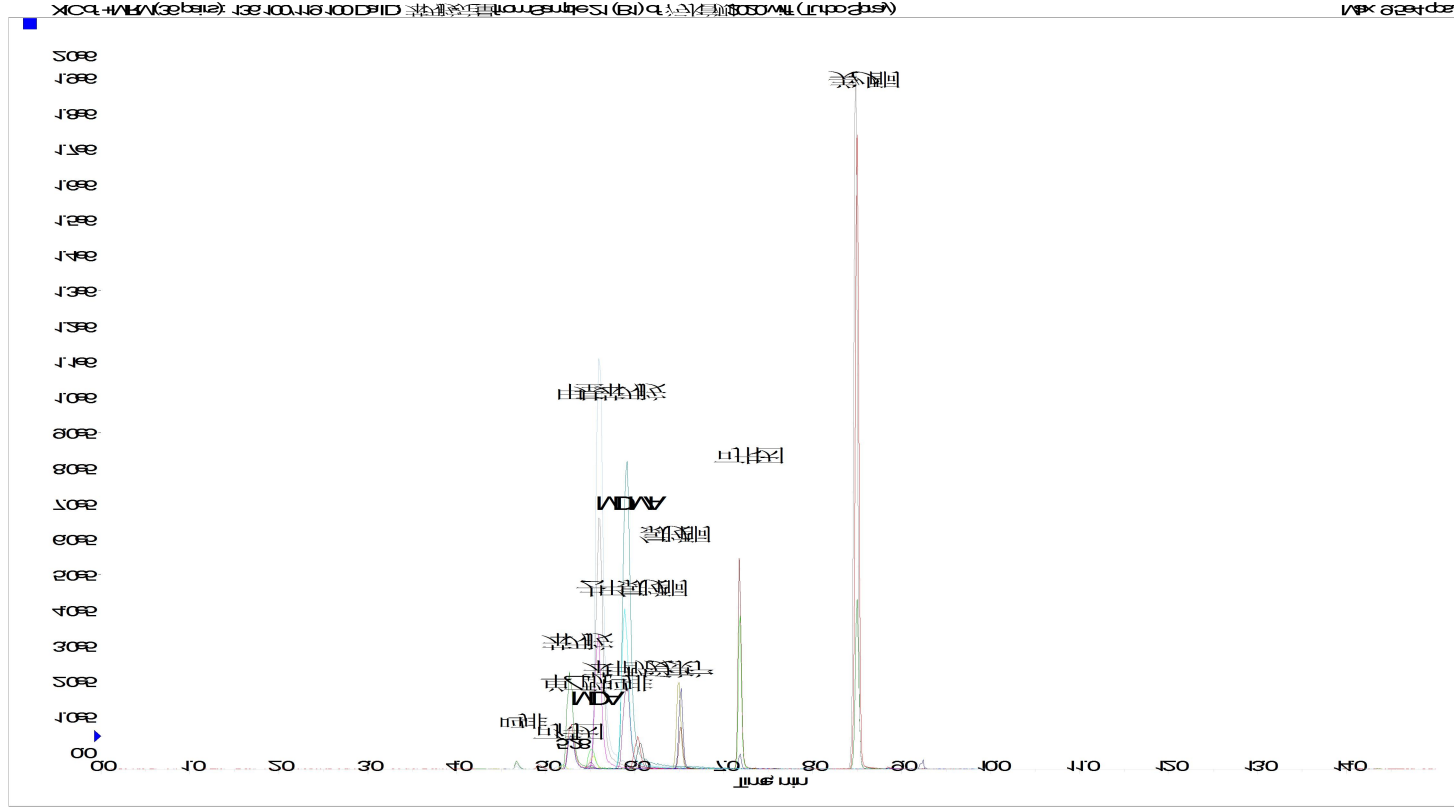


数据处理 (采用 Sciex MultiQuant 软件)

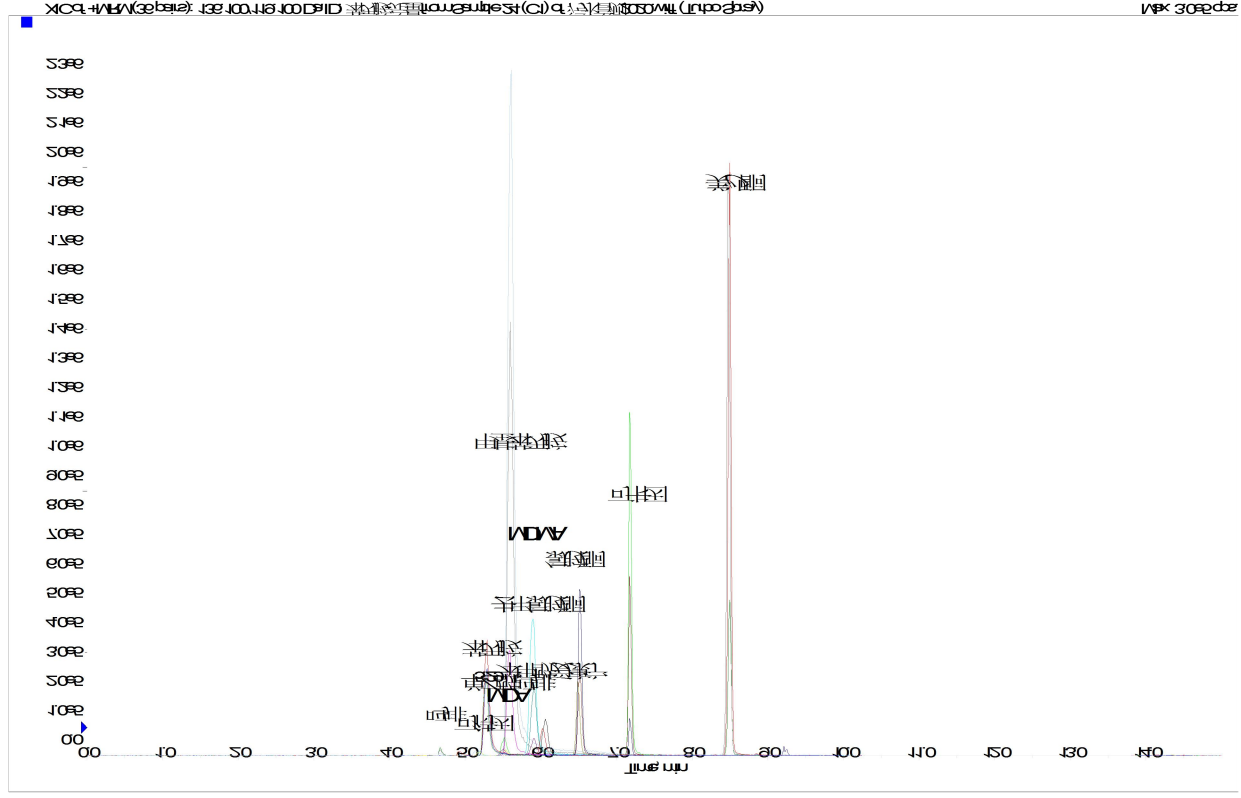
1. 建立污水中毒品方法数据模型
2. 根据标准品曲线建立数据定量参数
3. 导入检测数据即可得到定量结果

Index	Sample Name	Sample ID	Sample Type	IS	Component Name	IS Name	Component Group Name	Actual Concentration	Area	Height	Retention Time	Width at 50%	Used	Calculated Concentration	Accuracy
1	标准曲线 1ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	1.00	4.286e4	6.503e3	5.27	0.09	<input checked="" type="checkbox"/>	0.98	98.27
37	标准曲线 5ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	5.00	2.032e5	3.011e4	5.27	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	5.26	105.13
73	标准曲线 10ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	10.00	4.034e5	6.221e4	5.27	0.09	<input checked="" type="checkbox"/>	10.62	106.25
109	标准曲线 20ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	20.00	7.739e5	1.172e5	5.27	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	20.08	100.38
145	标准曲线 50ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	50.00	1.899e6	2.821e5	5.27	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	52.13	104.26
181	标准曲线 100ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	100.00	3.551e6	5.265e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	102.78	102.78
217	标准曲线 200ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	200.00	6.306e6	9.384e5	5.27	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	189.33	94.67
253	标准曲线 500ppt		Standard	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	500.00	1.322e7	1.899e6	5.27	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	441.37	88.27
289	A1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.679e5	5.265e4	5.29	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	11.85	N/A
325	A2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.190e5	4.647e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	10.00	N/A
361	A1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.488e5	4.886e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	11.01	N/A
397	A2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.281e5	4.458e4	5.28	0.11	<input checked="" type="checkbox"/>	9.84	N/A
433	A1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.492e5	5.076e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	11.48	N/A
469	A2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	3.252e5	4.488e4	5.28	0.11	<input checked="" type="checkbox"/>	10.33	N/A
505	B1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.582e5	7.691e4	5.29	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	17.20	N/A
541	B2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.216e5	7.253e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	15.98	N/A
577	B1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.429e5	7.903e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	17.07	N/A
613	B2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.249e5	7.510e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	15.94	N/A
649	B1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.324e5	7.749e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	17.06	N/A
685	B2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	5.567e5	8.257e4	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	17.25	N/A
721	C1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.530e6	2.189e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	52.16	N/A
757	C2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.583e6	2.295e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	50.73	N/A
793	C1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.528e6	2.200e5	5.29	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	48.14	N/A
829	C2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.541e6	2.172e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	51.90	N/A
865	C1		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.548e6	2.243e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	50.31	N/A
901	C2		Unknown	<input checked="" type="checkbox"/>	苯丙胺-定量	苯丙胺-D5-定量	苯丙胺	N/A	1.580e6	2.282e5	5.28	0.10	<input checked="" type="checkbox"/>	51.56	N/A

B 样品



C 样品

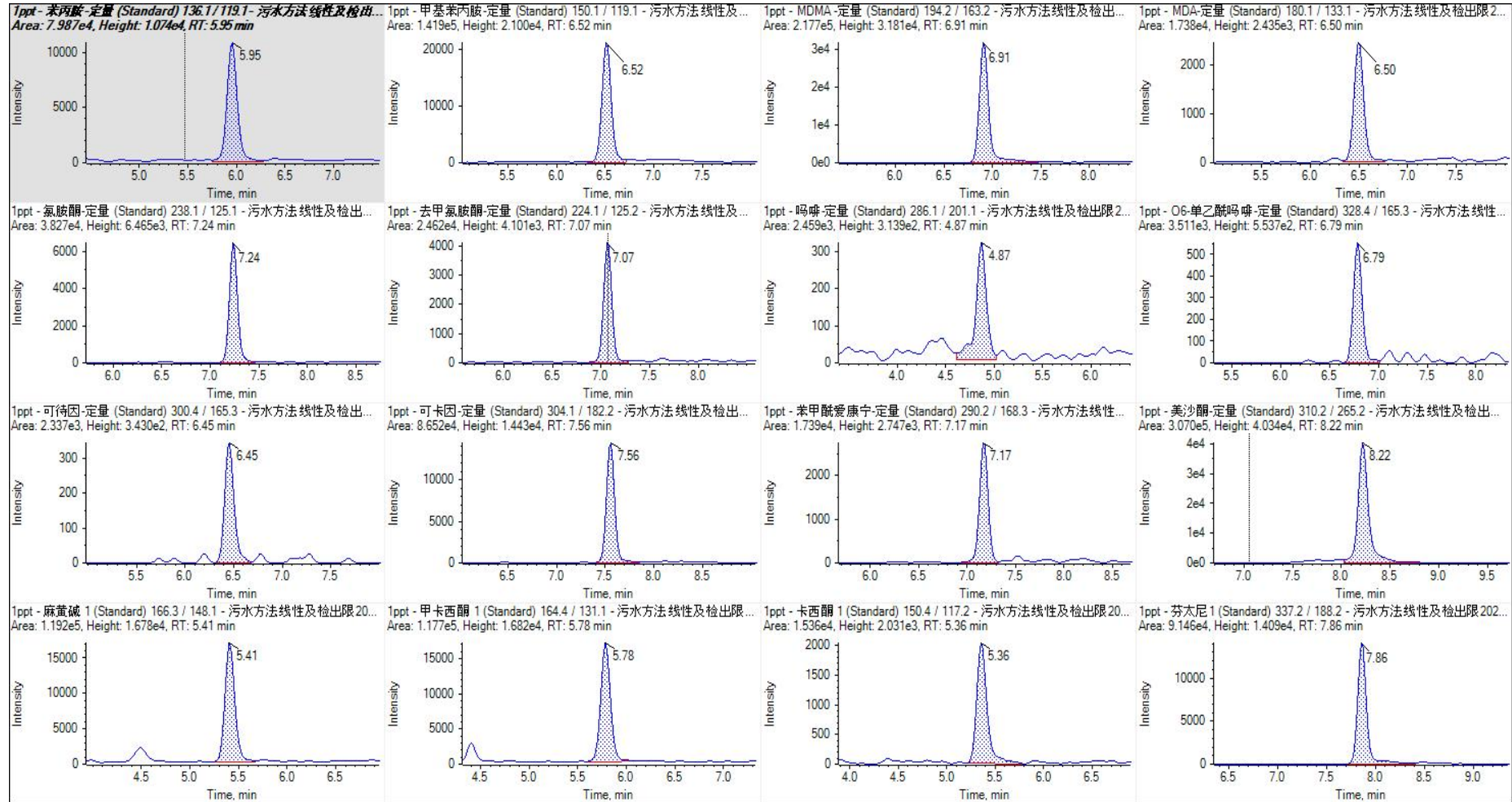


方法检出限、定量限、污水中基质效应、线性关系考察

目标物	检出限 ng/L (S/N≥3)	定量限 ng/L (S/N≥10)	内标在盲测污水样本中 基质效应% (回收率)	线性关系方程	线性相关系数
吗啡	0.3	1	83.2	Y=0.02679X-0.04870	0.99977
06-单乙酰吗啡	0.5	1	109	Y=0.01876X+0.00640	0.99864
可待因	0.5	1	101	Y=0.02034X+0.00356	0.9986
美沙酮	0.2	1	123	Y=0.01639X+0.10536	0.99903
甲基苯丙胺	0.2	1	94	Y=0.01933X+0.11744	0.99929
苯丙胺	0.2	1	87.3	Y=0.0187X+0.10971	0.99924
氯胺酮	0.2	1	90.1	Y=0.01889X+0.09403	0.99967
去甲氯胺酮	0.5	1	79.5	Y=0.02229X+0.06961	0.99981
MDMA	0.2	1	97.5	Y=0.02199+0.01602	0.99762
MDA	0.5	1	99.5	Y=0.01991X+0.05	0.99985
可卡因	0.2	1	106	Y=0.02293X+0.01648	0.99718
苯甲酰爱康宁	0.5	1	68.8	Y=0.02117X+0.02696	0.99847

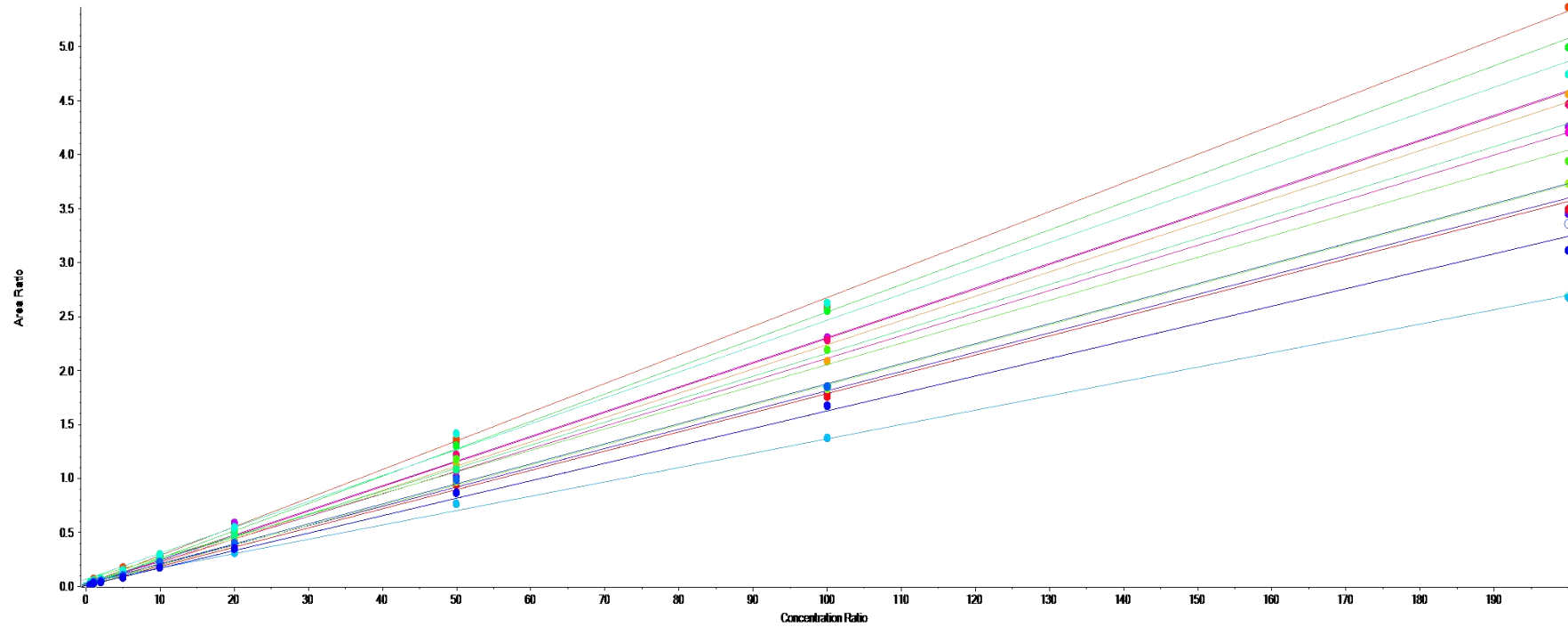
定量限均可达 1ng/L, 回收率均在 68%-125%之间, 线性相关系数均优于 0.998

15 种常见毒品 1ng/L 准确定量色谱图



15 种毒品线性关系图，线性范围从 1ng/L-200ng/L，线性关系均大于 0.998

- Calibration for 苯丙胺 定量: $y = 0.01617x + 0.00867$ ($r = 0.99857$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for 甲基苯丙胺 定量: $y = 0.01785x + 0.02815$ ($r = 0.99764$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for MDMA 定量: $y = 0.02287x + 0.01917$ ($r = 0.99406$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for MDA 定量: $y = 0.02092x + 0.02133$ ($r = 0.99887$) (weighting: None)
- Calibration for 氯胺酮 定量: $y = 0.02285x + 0.01108$ ($r = 0.99909$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for 去甲氯胺酮 定量: $y = 0.01779x + 0.00786$ ($r = 0.99898$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for 吗啡 定量: $y = 0.02654x + 0.02194$ ($r = 0.99882$) (weighting: None)
- Calibration for O6-单乙酰吗啡 定量: $y = 0.02248x + -0.00885$ ($r = 0.99823$) (weighting: None)
- Calibration for 可待因 定量: $y = 0.01855x + 0.01059$ ($r = 0.99932$) (weighting: None)
- Calibration for 可卡因 定量: $y = 0.01988x + 0.06698$ ($r = 0.99809$) (weighting: None)
- Calibration for 苯甲酰胺类 定量: $y = 0.02534x + 0.00823$ ($r = 0.99964$) (weighting: $1/x$)
- Calibration for 美沙酮 定量: $y = 0.02127x + 0.03207$ ($r = 0.99851$) (weighting: None)
- Calibration for 麻黄碱 I 定量: $y = 0.02398x + 0.06760$ ($r = 0.99825$) (weighting: None)
- Calibration for 甲卡西酮 I 定量: $y = 0.01329x + 0.03779$ ($r = 0.99856$) (weighting: None)
- Calibration for 芬太尼 I 定量: $y = 0.01854x + 0.02320$ ($r = 0.99948$) (weighting: None)

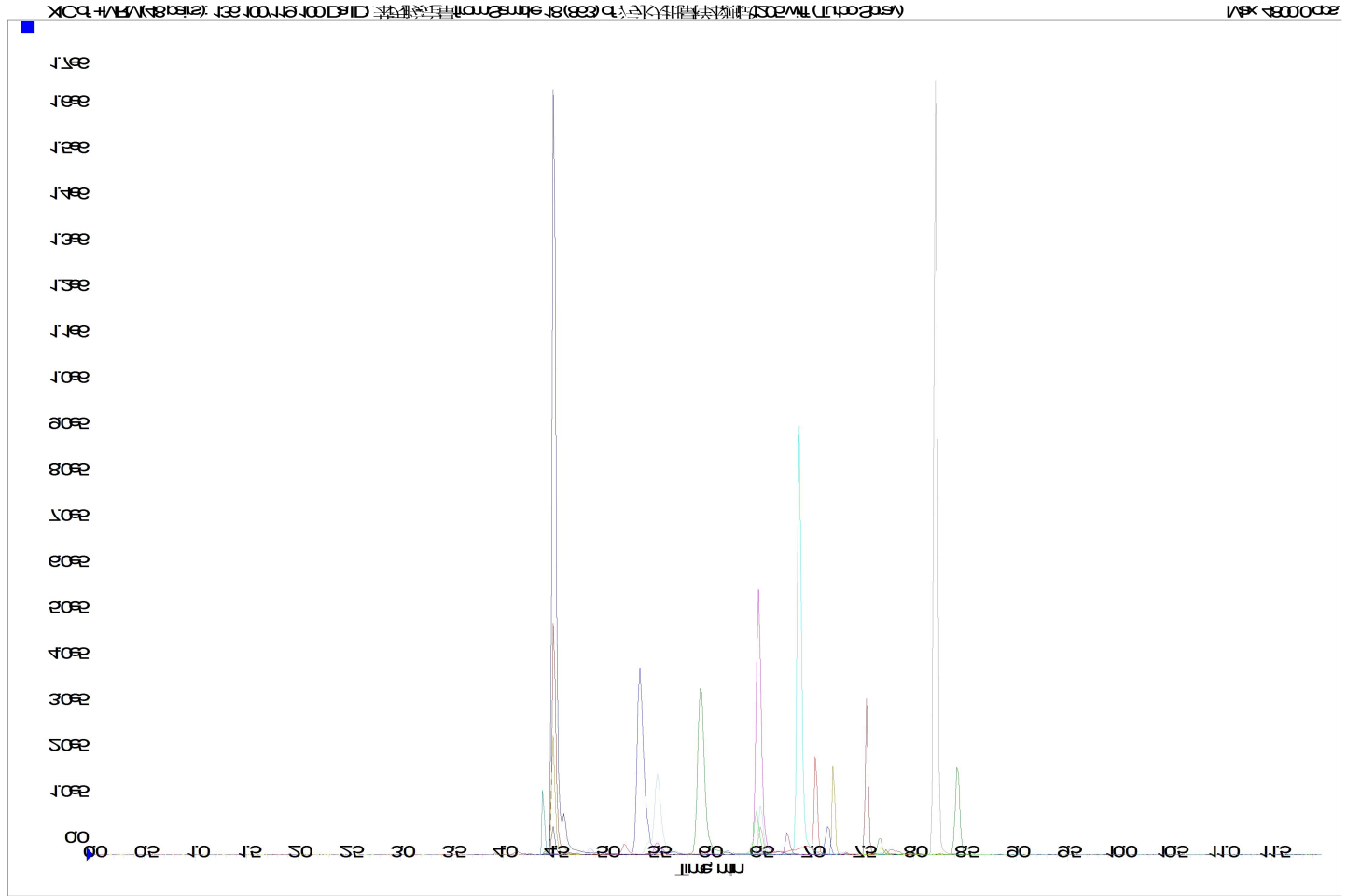


保留时间、重现性、双样平行性相对相差

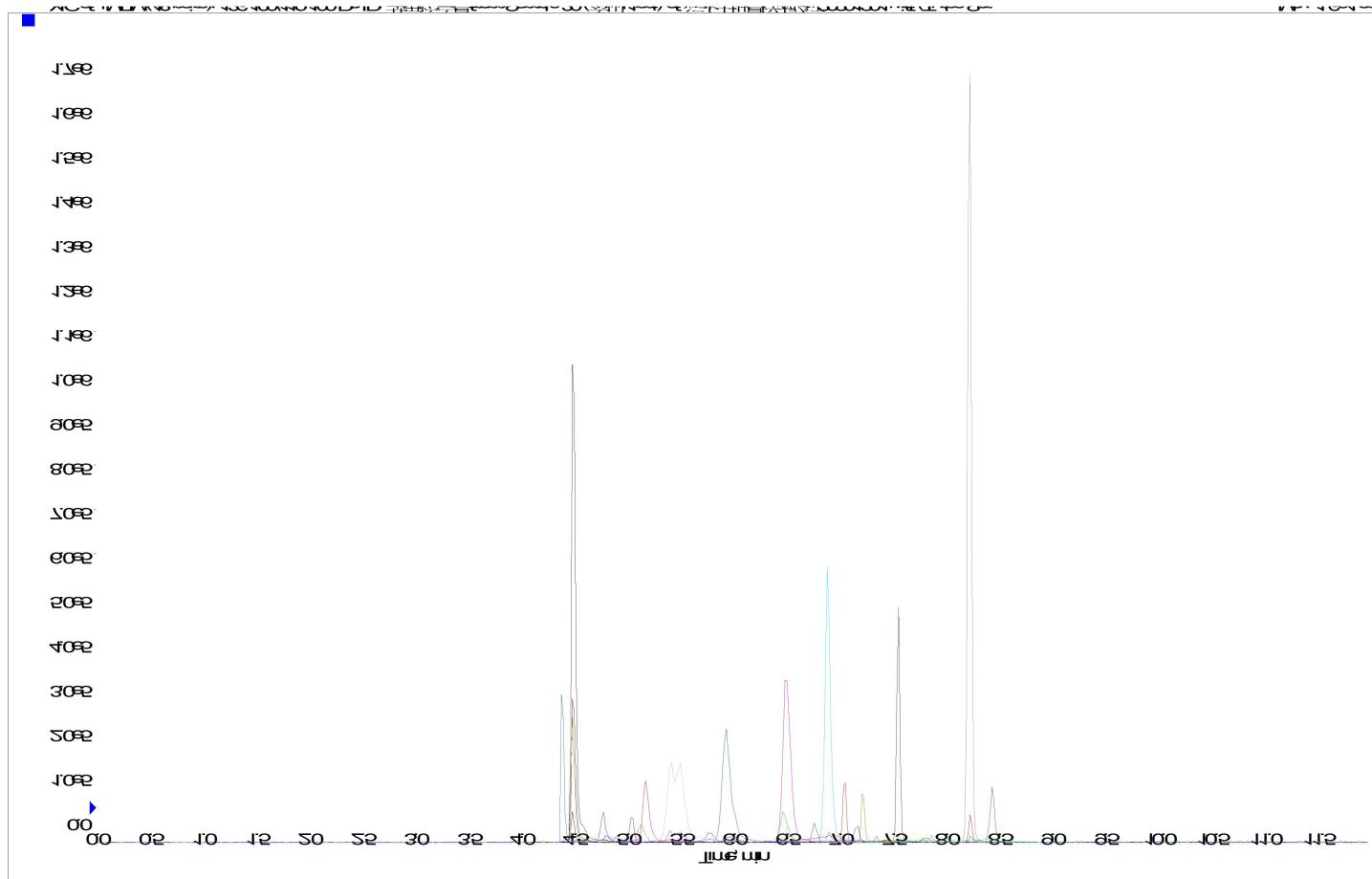
目标物	保留时间偏差 (%)			样品重现性 (RSD, %, n=6)			平行双样相对相差 (%)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
吗啡	0.129	0.121	0.193	2.517	1.989	3.592	0.68	0.98	2.04
06-单乙酰吗啡	0.128	0.037	0.037	2.052	1.626	0.968	2.98	3.38	0.47
美沙酮	0.156	0.215	0.195	2.264	1.131	1.531	4.55	1.03	0.74
甲基苯丙胺	0.156	0.067	0.037	3.39	1.764	3.005	4.71	1.03	5.79
苯丙胺	0.197	0.197	0.197	0.821	0.616	1.48	4.92	3.28	2.78
氯胺酮	0.124	0.124	0.147	1.412	0.651	2.328	2.43	1.98	2.75
去甲氯胺酮	0.11	0.11	0.11	1.223	0.961	1.375	2.36	3.66	1.11
MDMA	0.064	0.035	0.035	1.183	1.344	0.564	3.48	1.49	3.13
MDA	0.181	0.06	0.06	0.529	0.955	0.717	2.22	2.16	4.82
可卡因	0.104	0.104	0.104	0.503	0.734	2.270	0.11	1.61	3.09
苯甲酰爱康宁	0.179	0.179	0.109	2.976	4.125	2.57	4.12	1.68	5.22

保留时间与标准品的偏差均小于 0.2%，样品的重现性 RSD 均小于 3%，双样平行相对相差小于 6%

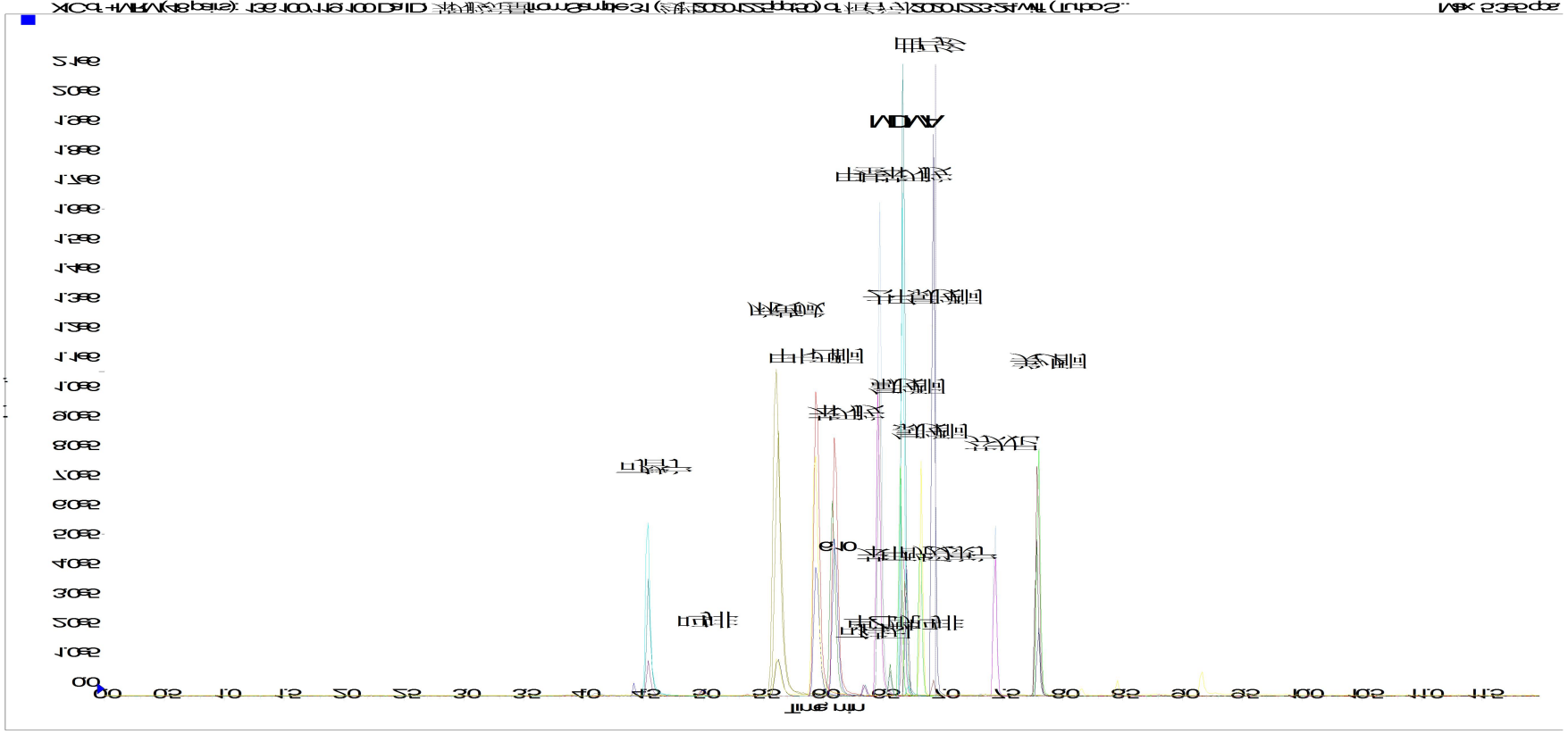
西部某地污水检测总离子流图



东部某地污水检测总离子流图



一针进样，同时监测多种毒品和可替宁的 MRM 总离子流图



污水检测中的真实问题

可替宁检测：可替宁浓度一般为毒品浓度的 1000 倍，离线条件下是分别检测，需要分别处理样本，进样两次，数据两次整理，相对浪费时间。在线方案可替宁和毒品同时检测，初始流动相的有机相选择性处理了高浓度的可替宁，从而实现相对一致的相应值。

基质干扰问题：污水基质复杂，污水必须采用过 0.22 微米水相膜，但是可溶性基质仍然很高，污水在本方案中只经过 SPE 柱，仅有被富集的基质能够进入分析柱，盐类等基质对检测影响不大。结合有效的切阀时间，减少了检测受基质干扰的影响。

色谱柱寿命问题：SPE 柱一般寿命为 1000-2000 次，分析柱检测寿命 3000 次。

实验室污染问题：实验室内甲酸最易被冰毒污染，建议采用新开甲酸，水用外购纯净水即可。

残留问题：通过监测，本方法污水中毒品残留量均小于 0.2%，即第一针样本含量为 500ng/L，下一个空白样中含量小于 1ng/L，相对影响小，完全满足实际应用需要。

在线固相萃取 液相色谱串联质谱污水中毒品分析方案特点

1. 整套方案性能验证充分：盲样结果满意，已测试污水样品上万次，结果完全可靠
2. Sciex 公司 Analyst 软件控制插件：Analyst 一套软件下可完全控制整套 online SPE LC/MSMS 系统
3. 操作简单：样本仅需过滤，即可上机，无需其他前处理，自动化程度极高
4. 速度快，通量高：整个过程仅需 15 分钟，每天可分析近百个样品
5. 无需多针进样，即可同时分析多种化合物：一针进样，可同时分析可替宁、碱性毒品类、酸性毒品类
6. 色谱柱寿命长：富集柱和分析柱使用寿命均可达数千次
7. 可检测化合物种类多：已可检测多达 **34** 种毒品，且化合物库持续更新中

部分客户图片



山东济宁市公安局



济南公安局



广东华大司法



烟台万孚



四川新基因格



广东正航司法

目前已经多家客户开展污水中毒品分析的应用，包括公安局和第三方司法鉴定机构，用户反馈良好。污水中毒品分析的在线固相萃取液质联用方案，能够更好地助力到关系国计民生的检测项目中，轻松实现实验室“污水验毒”的自动化精准分析。