

# 中华人民共和国公共安全行业标准

GA/T XXXX—XXXX

## 法庭科学 生物检材中甲基苯丙胺等 10 种毒品检验 液相色谱-质谱法

Forensic sciences—Examination methods for 10 drugs including  
methamphetamine in biological samples—LC-MS

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国公安部

发布

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国刑事技术标准化技术委员会毒物分析分技术委员会（SAC/TC 179/SC 1）提出并归口。

本文件起草单位：云南省公安厅禁毒局、最高人民检察院检察技术信息研究中心、玉溪市公安局刑事科学技术研究所。

本文件主要起草人：李虹、王朝虹、赵蒙、李绍鹏、杨发震、陈康、李继印、刘洪敏、张文竞。

# 法庭科学 生物检材中甲基苯丙胺等 10 种毒品检验

## 液相色谱-质谱法

### 1 范围

本文件规定了法庭科学生物检材(血液、尿液)中甲基苯丙胺、苯丙胺、MDA(3,4-亚甲二氧基苯丙胺)、MDMA(3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺)、MBDB(N-甲基-1-(3,4-亚甲二氧基苯基)-2-丁胺)、MDEA(3,4-亚甲基二氧基乙基苯丙胺)、卡西酮、甲卡西酮、PMMA(副甲氧基甲基苯丙胺)、氯胺酮等10种毒品的液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)定性定量检验方法。

本文件适用于法庭科学生物检材(血液、尿液)中甲基苯丙胺、苯丙胺、MDA、MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA、氯胺酮等10种毒品的定性分析和定量分析。其他检材可参照使用。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GA/T 122 毒物分析名词术语

### 3 术语和定义

GA/T 122 界定的术语和定义适用于本文件。

### 4 原理

以空白样品和添加样品作对照,按平行操作的要求,对生物检材中10种毒品(化合物信息参见附录A)进行提取、净化后,采用液相色谱-串联质谱法进行定性定量,以保留时间、质谱特征离子对和离子对丰度比作为定性判断依据;以峰面积为依据,用外标法进行定量分析。

### 5 试剂和材料

#### 5.1 试剂

实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。除非另有说明,在分析中使用的试剂均为色谱纯,试剂包括:

- a) 甲醇;
- b) 乙腈;
- c) 0.3%甲酸溶液:量取甲酸 1.5mL,加水稀释并定容至 500mL;
- d) 0.1mol/L 盐酸溶液:量取浓盐酸(分析纯,质量分数约 37%) 0.84mL,加水稀释并定容至 100mL;
- e) 5mol/L 盐酸溶液:量取浓盐酸 42mL,加水稀释并定容至 100mL;
- f) 5%氨水溶液(体积比为 5:95):量取氨水(分析纯,质量分数约 25%) 5mL,加水稀释并定容至 100mL;

- g) 含 5%氨水的甲醇溶液(体积比为 5:95): 量取氨水 5mL, 加甲醇溶解并定容至 100mL;
- h) 标准溶液:
- 1) 1.0mg/mL 标准物质储备液: 根据甲基苯丙胺、苯丙胺、MDA、MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA 和氯胺酮标准物质的纯度和盐型换算后, 各称取适量, 用甲醇分别配制成 1.0mg/mL 标准物质储备液, 密封, 冷冻保存, 有效期 12 个月。或采用市售标准溶液;
  - 2) 0.1mg/mL 单一标准物质工作溶液: 分别移取 1.0mg/mL 的甲基苯丙胺、苯丙胺、MDA、MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA 和氯胺酮标准物质溶液各 1.0mL, 用甲醇配制成浓度为 0.1mg/mL 的单一标准物质工作溶液, 密封, 冷藏保存, 有效期 6 个月。实验中所用其他浓度的单一标准物质工作溶液均由 0.1mg/mL 单一标准物质工作溶液配制得到;
  - 3) 混合标准物质工作溶液: 分别移取 1.0mg/mL 的甲基苯丙胺、苯丙胺、MDA、MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA 和氯胺酮等 10 种标准物质溶液各适量, 用甲醇配制成苯丙胺、MDA 和卡西酮浓度为 5 $\mu$ g/mL, 甲基苯丙胺浓度为 2 $\mu$ g/mL, MDMA、MDEA、甲卡西酮、PMMA 和氯胺酮浓度为 1 $\mu$ g/mL 的混合标准物质工作溶液, 密封, 冷藏保存, 有效期 6 个月。

## 5.2 材料

材料包括:

- a) 混合阳离子交换固相萃取柱或等效固相萃取柱;
- b) 具盖离心管;
- c) 有机系微孔滤膜: 0.22 $\mu$ m;
- d) 一次性注射器。

## 6 仪器和设备

仪器和设备包括:

- a) 液相色谱-串联质谱仪: 配有电喷雾离子源(ESI)和三重四极杆质量分析器;
- b) 电子天平: 分度值 $d\leq 0.01$ mg;
- c) 离心机;
- d) 振荡器。

## 7 操作方法

### 7.1 定性分析

#### 7.1.1 样品前处理

##### 7.1.1.1 固相萃取

移取血液样品 0.1mL 于离心管中, 加入 300 $\mu$ L 0.1mol/L 盐酸溶液, 或移取尿液样品 0.5mL 于离心管中, 加入 50  $\mu$ L 5 mol/L 盐酸溶液酸化, 1000r/min 涡旋混匀 1min, 再以不低于 8500r/min 离心 5 min, 取上清液转移至已活化好(依次用 1mL 甲醇、1mL 水过柱)的固相萃取柱中, 控制上清液过柱流速在 2mL/min~3mL/min 之间, 再依次用 0.1 mol/L 盐酸溶液 1mL、甲醇 1mL 和 5%氨水溶液(体积比为 5:95) 1mL 淋洗, 弃去淋洗液, 用含 5%氨水的甲醇溶液(体积比为 5:95) 1mL 洗脱, 接收洗脱液, 洗脱液经 0.22 $\mu$ m 有机系微孔滤膜过滤, 作为检材样品提取液, 供仪器检测。

注：检材样品的取样量可根据实际情况进行调整。

### 7.1.1.2 质控样品制备

取等量相似基质的空白样品两份于具盖离心管中，一份作为空白样品，一份添加标准物质工作溶液，使目标物浓度为 10ng/mL，作为添加样品，与检材样品平行操作，得到空白样品提取液和添加样品提取液，供仪器检测。

### 7.1.2 仪器检测

#### 7.1.2.1 液相色谱-串联质谱仪条件

以下为参考条件，可根据不同品牌仪器和不同样品等实际情况进行调整：

a) 色谱柱：ACQUITY UPLC BEH Phenyl 柱 (2.1mm×100mm, 1.7μm)或其他等效柱；

注：ACQUITY UPLC BEH Phenyl 柱为 Waters 公司产品的商品名称，给出这一信息是为了方便本标准的使用者，并不是表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果，则可使用这些等效产品。

b) 柱温：35°C；

c) 流动相 A：乙腈；

d) 流动相 B：0.3%甲酸溶液；

e) 流速：0.4mL/min；

f) 进样量：5μL；

g) 洗脱：梯度洗脱，梯度洗脱条件见表 1；

h) 电离源：电喷雾离子源（ESI）；

i) 扫描方式：正离子扫描；

j) 检测方式：多反应监测（MRM）；

k) 毛细管电压：0.5 kV；

l) 去溶剂气温度：550°C；

m) 去溶剂气流量：800 L/h；

n) 锥孔气流量：150 L/h；

o) 碰撞气流量：0.15 mL/min；

p) 各目标物的 MRM 参数参见附录 B。

表1 梯度洗脱条件

时间 min	流动相A	流动相B
0.0	10%	90%
3.0	55%	45%
4.0	90%	10%
4.6	90%	10%
4.7	10%	90%
6.0	10%	90%

#### 7.1.2.2 进样

分别吸取空白溶剂、添加样品提取液、空白样品提取液、检材样品提取液、标准物质工作溶液，按 7.1.2.1 仪器条件进行检测。进样顺序和进样次数应确保结果有效。

## 7.2 定量分析

### 7.2.1 样品前处理

移取血液检材样品0.1mL两份，或移取尿液检材样品0.5mL两份，按7.1.1进行操作，得到检材样品提取液，供仪器检测。

取与检材样品等量的相似基质空白样品，与检材样品平行操作，得到空白样品提取液，供仪器检测。

采用单点校法定量时，取与检材样品等量的相似基质空白样品两份，添加目标物标准物质工作溶液，作为添加样品，与检材样品平行操作，得到添加样品提取液，供仪器检测。检材样品中目标物含量应在添加样品中目标物含量的（100±50）%范围内。

采用校准曲线法定量时，取与检材样品等量的相似基质空白样品，添加目标物标准物质工作溶液，配制成添加样品（样品浓度参见附录B），与检材样品平行操作，得到添加样品提取液，供仪器检测。

校准曲线应不少于6个浓度点（包括空白样品）。检材样品中目标物的含量应在校准曲线的线性范围内。

注：检材样品的取样量可根据实际情况进行调整。

### 7.2.2 仪器检测

#### 7.2.2.1 仪器条件

同7.1.2.1。

#### 7.2.2.2 进样

分别吸取检材样品提取液、空白样品提取液、添加样品提取液，按7.1.2.1仪器条件进样分析。每份检材样品提取液和添加样品提取液各进样分析2~3次。

### 7.2.3 计算

#### 7.2.3.1 计算含量

##### 7.2.3.1.1 外标-单点校正法

记录检材样品提取液和添加样品提取液中目标物的保留时间和峰面积值，按公式（1）计算检材样品中目标物的含量。

$$\omega = \frac{A \times \omega'}{A'} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\omega$ —检材样品中目标物的含量；

$A$ —检材样品提取液中目标物的峰面积的平均值；

$A'$ —添加样品提取液中目标物的峰面积的平均值；

$\omega'$ —添加样品中目标物的含量。

##### 7.2.3.1.2 外标-校准曲线法

记录检材样品提取液和添加样品提取液中目标物的保留时间和峰面积值，以添加样品提取液中目标物的峰面积的平均值为纵坐标、添加样品中目标物的含量为横坐标进行线性回归，得到线性方程。根据检材样品提取液中目标物的峰面积值，按公式(2)计算出检材样品中目标物的含量。

$$\omega = \frac{y-b}{a} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\omega$ —检材样品中目标物的含量；
- $y$ —检材样品提取液中目标物的峰面积的平均值；
- $a$ —线性方程的斜率；
- $b$ —线性方程的截距。

### 7.2.3.2 计算相对相差

记录 7.2.3.1 中计算得到的检材样品中目标物的含量，按公式（3）计算相对相差：

$$RD = \frac{|\omega_1 - \omega_2|}{\bar{\omega}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $RD$ —相对相差，用百分比（%）表示；
- $\omega_1$ 、 $\omega_2$ —两份检材样品中目标物的含量；
- $\bar{\omega}$ —两份检材样品中目标物含量的平均值。

## 8 结果评价

### 8.1 定性结果评价

#### 8.1.1 阳性结果评价

在相同条件下进行样品测定时，检材样品中目标物的色谱峰保留时间与标准物质工作溶液一致（相对误差在±2.5%之内）、目标物的定性离子对与标准物质工作溶液一致，且离子对丰度比与浓度接近的标准物质工作溶液相比，相对偏差不超过表 3 规定的范围，空白样品无干扰，则可判断检材样品中检出目标物。相关谱图参见附录 C。

表 2 离子对丰度比的最大允许相对偏差范围

离子对丰度比	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
最大允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

#### 8.1.2 阴性结果评价

检材样品中未出现与目标物标准物质工作溶液一致的色谱峰，且添加样品中出现与目标物标准物质工作溶液一致的色谱峰，空白样品无干扰，则可判断检材样品中未检出目标物。

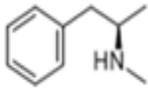
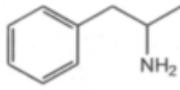
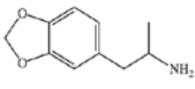
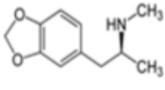
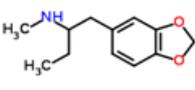
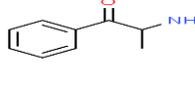
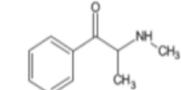
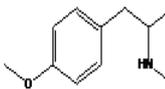
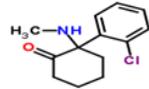
### 8.2 定量结果评价

检材样品中目标物含量的 $RD \leq 20\%$ ，定量数据可靠，其含量按两份检材的平均值计算。检材样品中目标物含量的 $RD > 20\%$ ，定量数据不可靠，应按7.2重新提取检验。

附录 A  
(资料性)  
10 种毒品的相关信息

10 种毒品的相关信息见表 A.1。

表 A.1 10 种毒品的相关信息

编号	中文名称	CAS 编号	结构式
1	甲基苯丙胺	33817-09-3	
2	苯丙胺	300-62-9	
3	3,4-亚甲二氧基苯丙胺 (MDA)	4764-17-4	
4	3,4-亚甲二氧基甲基苯丙胺 (MDMA)	42542-10-9	
5	N-甲基-1-(3,4-亚甲二氧基苯基)-2-丁胺 (MBDB)	103818-46-8	
6	3,4-亚甲二氧基乙基苯丙胺 (MDEA)	82801-81-8	
7	卡西酮	5265-18-9	
8	甲卡西酮	5650-44-2	
9	副甲氧基甲基苯丙胺 (PMMA)	22331-70-0	
10	氯胺酮	100477-72-3	

## 附录 B

(资料性)

## 10 种毒品检验的相关数据

## B.1 10 种毒品的 MRM 参数和检出限

10种毒品的MRM参数和检出限(方法检出限)见表B.1(检出限以信噪比大于等于3( $S/N \geq 3$ )计算,苯丙胺、MDA在血液及尿液中检出限( $S/N \geq 3$ )为0.5 ng/mL,甲基苯丙胺在血液及尿液中检出限( $S/N \geq 3$ )为0.2 ng/mL;MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA和氯胺酮在血液及尿液中检出限( $S/N \geq 3$ )为0.1ng/mL)。

表 B.1 10 种毒品的 MRM 参数和检出限

目标物	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 eV	检出限 ng/mL
苯丙胺	1.69	136.2	91.1	20	10	0.5
			119.0*		20	
甲基苯丙胺	1.86	149.9	118.9	18	14	0.2
			90.9*		10	
MDA	1.77	180.2	105.2	10	25	0.5
			133.1*		20	
MDMA	1.93	194.3	77.1	10	40	0.1
			105.1*		25	
MBDB	2.24	208.3	135.1	20	15	0.1
			177.1*		10	
MDEA	2.15	208.3	105.1	30	25	0.1
			135.1*		25	
卡西酮	1.43	150.1	117.1	2	20	0.1
			132.1*		12	
甲卡西酮	1.55	163.9	130.8	2	18	0.1
			145.9*		12	
PMMA	1.97	180.0	121.0	20	20	0.1
			149.0*		10	
氯胺酮	2.16	237.9	219.8	20	24	0.1
			124.8*		14	

注：\*代表定量离子。

## B.2 校准曲线法定量用添加样品的浓度

移取等量相似基质的空白样品,分别加入适量10种毒品标准物质工作溶液,配制成苯丙胺、MDA浓度为0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、20ng/mL、50ng/mL;甲基苯丙胺浓度为0.2ng/mL、2ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、20ng/mL;MDMA、MBDB、MDEA、卡西酮、甲卡西酮、PMMA和氯胺酮浓度为0.1ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL的空白添加样品。

## B.3 方法的加标回收率和相对标准偏差

方法的加标回收率和相对标准偏差见表 B.2。

表 B.2 10 种毒品在血液和尿液中的加标回收率和相对标准偏差

化合物	血液			尿液		
	添加水平 ng/mL	回收率 %	RSD %	添加水平 ng/mL	回收率 %	RSD %
苯丙胺	0.5	107.2	7.9	0.125	81.3	4.6
	5	97.0	6.7	1.25	80.8	5.7
	50	107.9	6.0	12.5	84.2	3.5
甲基苯丙胺	0.2	79.8	5.8	0.05	81.6	4.3
	2	83.0	4.8	0.05	84.1	5.3
	20	82.1	2.7	0.5	85.1	4.0
MDA	0.5	104.4	7.3	0.125	99.4	7.2
	5	103.2	7.2	1.25	85.0	9.1
	50	102.5	8.4	12.5	83.7	5.9
MDMA	0.1	81.6	7.2	0.025	99.1	5.7
	1	78.2	6.0	0.25	87.9	6.7
	10	77.9	3.7	2.5	78.8	5.7
MBDB	0.1	84.3	9.1	0.025	91.1	6.1
	1	71.9	7.4	0.25	84.2	5.6
	10	78.2	7.8	2.5	84.9	4.2
MDEA	0.1	85.7	7.7	0.025	94.4	5.5
	1	70.3	8.4	0.25	81.3	5.4
	10	73.5	8.3	2.5	81.5	5.4
卡西酮	0.5	97.7	2.1	0.125	95.9	9.3
	5	99.1	5.4	1.25	84.5	8.5
	50	95.0	2.4	12.5	78.2	3.6
甲卡西酮	0.1	92.0	9.2	0.025	97.7	9.3
	1	89.1	3.8	0.25	93.5	3.4
	10	90.7	4.4	2.5	83.6	3.6
PMMA	0.1	80.3	9.5	0.025	97.7	8.4
	1	82.2	5.9	0.25	82.1	5.4
	10	84.3	8.5	2.5	83.4	6.5
氯胺酮	0.1	77.2	6.0	0.025	71.6	5.8
	1	70.8	5.8	0.25	74.1	5.0
	10	76.7	8.2	2.5	87.5	4.5

附录 C  
(资料性)  
10 种毒品的相关谱图

10 种毒品的相关谱图见图 C.1~C.10。

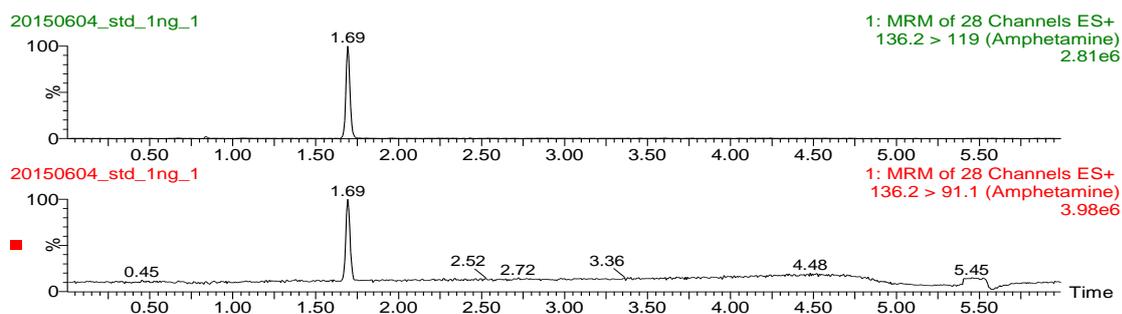


图 C.1 苯丙胺的 LC-MS/MS 谱图

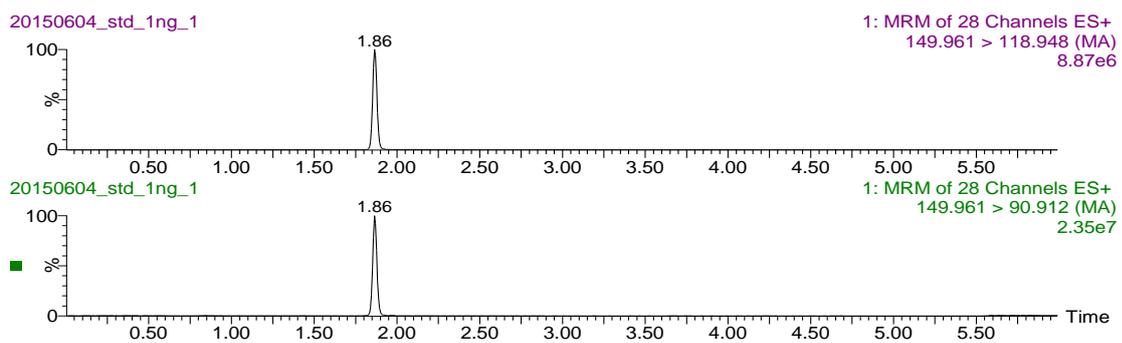


图 C.2 甲基苯丙胺的 LC-MS/MS 谱图

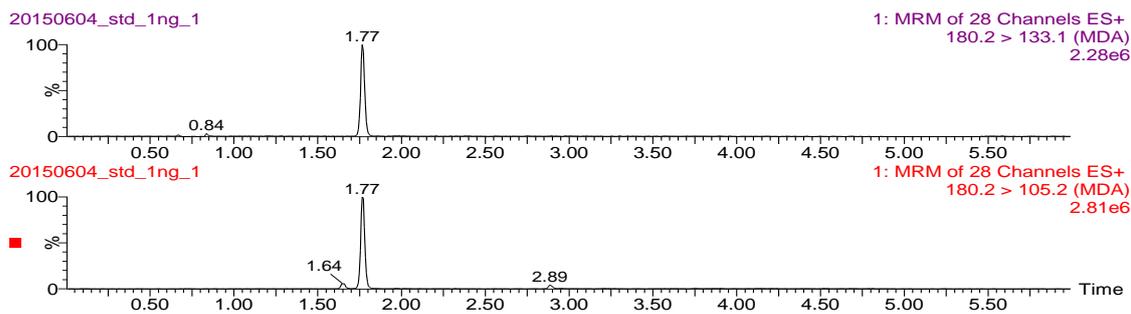


图 C.3 MDA 的 LC-MS/MS 谱图

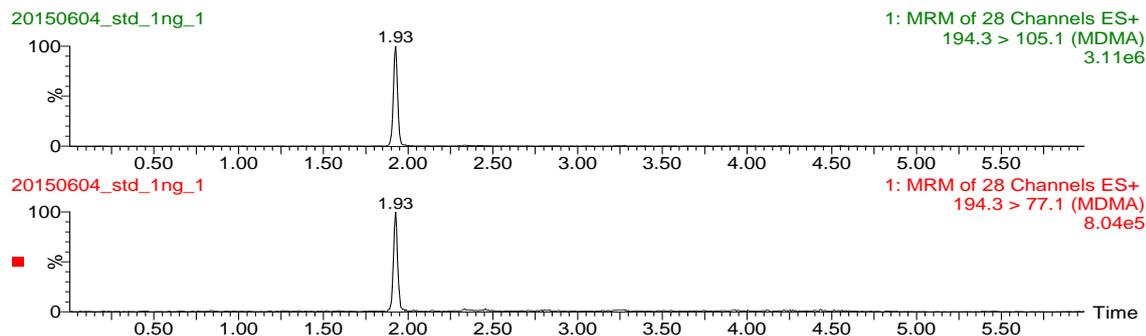


图 C.4 MDMA 的 LC-MS/MS 谱图

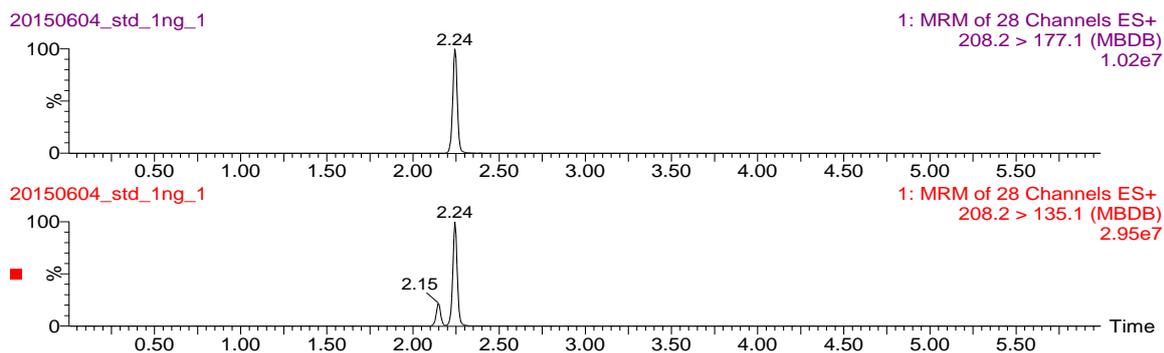


图 C.5 MBDB 的 LC-MS/MS 谱图

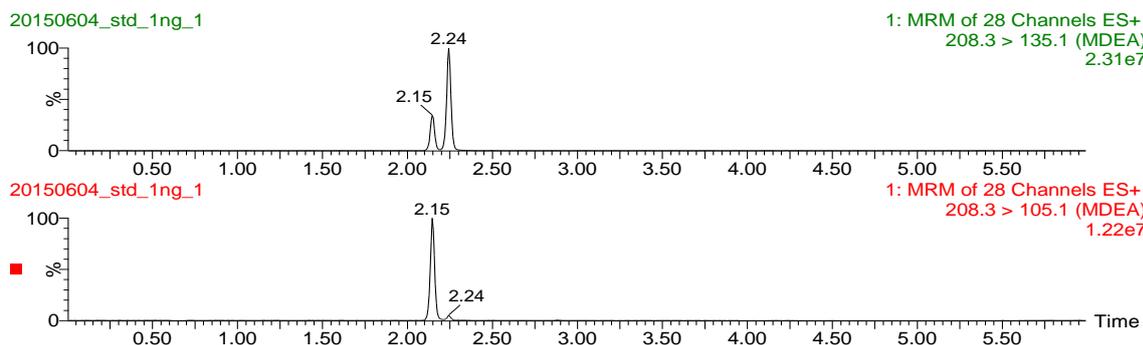


图 C.6 MDEA 的 LC-MS/MS 谱图

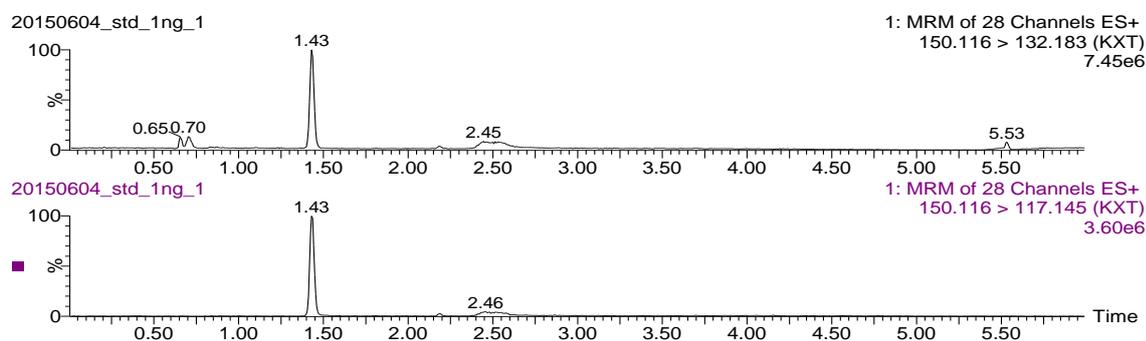


图 C.7 卡西酮的 LC-MS/MS 谱图

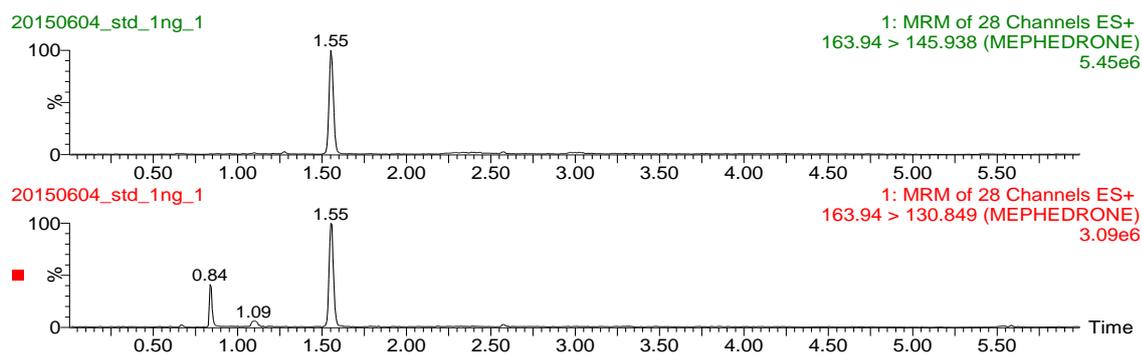


图 C.8 甲卡西酮的 LC-MS/MS 谱图

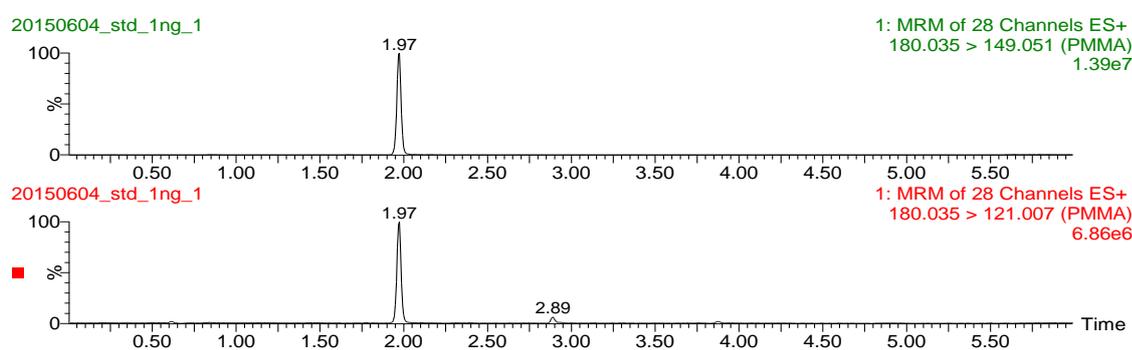


图 C.9 PMMA 的 LC-MS/MS 谱图

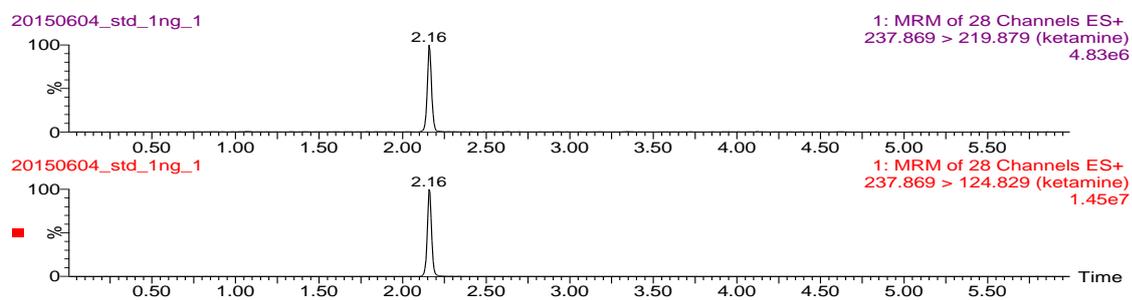


图 C.10 氯胺酮的 LC-MS/MS 谱图