

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由全国刑事技术标准化技术委员会毒物分析标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 1)提出并归口。

本标准起草单位:公安部物证鉴定中心、上海市公安局物证鉴定中心。

本标准主要起草人:高利生、张玉荣、张春水、郑琿、王跨陡、张润生、钱振华、徐鹏、黄星、王一、汪蓉、王蔚昕、常颖、刘克林。

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

1 范围

本标准规定了甲基苯丙胺的气相色谱-质谱(GC-MS)定性分析和气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)定量分析。

本标准适用于毒品案件固体样品中甲基苯丙胺的定性定量检验鉴定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。

GA/T 122 毒物分析名词术语

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

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

本方法采用内标法或外标法进行质量控制,对疑似毒品固体样品中的甲基苯丙胺进行有机溶剂提取,用气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行定性分析,用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)或高效液相色谱(HPLC)对甲基苯丙胺进行定量分析。

5 试剂及标准物质、仪器及量器具

5.1 试剂及标准物质

5.1.1 GC、GC-MS 分析用试剂及标准物质

所用试剂均为分析纯,分析用试剂及标准物质包括:

- a) 甲醇;
- b) 可溯源标准物质:甲基苯丙胺;
- c) 外标定量用 1.0 mg/mL 甲基苯丙胺标准储备液:称取甲基苯丙胺标准物质(根据标准物质纯度和盐型换算后等于 50.0 mg 的甲基苯丙胺),放入 50 mL 容量瓶中,加入 20 mL 甲醇振荡溶解后,用甲醇稀释至刻度,配制成 1.0 mg/mL 甲基苯丙胺标准储备液,置冰箱冷冻保存,保存时间为 6 个月;
- d) 外标定量用 0.1 mg/mL 甲基苯丙胺标准工作液:移取 1.0 mg/mL 甲基苯丙胺标准储备液 5 mL 加入到 50 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配制成 0.1 mg/mL 甲基苯丙胺标准工作液。

液,置冰箱中冷藏保存,保存时间为3个月;

- e) 外标定量用0.01 mg/mL甲基苯丙胺标准工作液:移取0.1 mg/mL甲基苯丙胺标准工作液1 mL加入到10 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配制成0.01 mg/mL甲基苯丙胺标准工作液,置冰箱中冷藏保存,保存时间为1个月;
- f) 内标物:正十烷;
- g) 内标物溶液:称取正十烷(根据标准物质纯度换算后等于100.0 mg的正十烷),放入100 mL容量瓶中,加入约20 mL甲醇,振摇至样品溶解,超声5 min,用甲醇定容至刻度,配制成1.0 mg/mL正十烷内标储备液(置于冰箱中冷冻保存,保存时间为12个月),使用时用甲醇稀释到0.1 mg/mL,内标物溶液应置于冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用,保存时间为2个月;
- h) 内标法绘制标准工作曲线用标准工作液:称取甲基苯丙胺标准物质(根据标准物质纯度和盐型换算后等于25.0 mg的甲基苯丙胺),放入50 mL容量瓶中,加入0.1 mg/mL正十烷溶液20 mL,振荡溶解后用0.1 mg/mL正十烷溶液稀释至刻度,配制成0.5 mg/mL甲基苯丙胺标准溶液,并依次用0.1 mg/mL正十烷溶液稀释到0.2 mg/mL、0.1 mg/mL、0.05 mg/mL、0.01 mg/mL浓度。

5.1.2 HPLC分析用试剂及标准物质

所用试剂均为色谱纯,实验用水为高纯水,分析用试剂及标准物质包括:

- a) 甲醇。
- b) 乙腈。
- c) 水合磷酸二氢钠。
- d) 浓磷酸。
- e) 磷酸缓冲溶液(0.3 mol/L, pH=3):称取水合磷酸二氢钠固体93.6 g,加入200 mL高纯水溶解;取浓磷酸2 mL,稀释至10 mL,配置成稀磷酸溶液;逐滴加入上述稀磷酸溶液调节 NaH_2PO_4 溶液的pH至3.0(± 0.2)(约加入8 mL~9 mL),倒入2 000 mL的容量瓶中,加入高纯水稀释至刻度,摇匀。过滤、超声,即可使用。
- f) 内标物:色胺。
- g) 内标溶液配制:称取色胺粉末51.03 mg,放入500 mL的容量瓶中,加入甲醇(色谱纯)稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声5 min,配制成0.1 mg/mL的色胺溶液。内标溶液应存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用,保存时间为2个月。
- h) 可溯源标准物质:甲基苯丙胺。
- i) 2.7 mg/mL甲基苯丙胺标准溶液:称取盐酸甲基苯丙胺标准品粉末约3.6 mg,放入10 mL的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声5 min。按照实际称量质量。反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为2个月。
- j) 2.2 mg/mL甲基苯丙胺标准溶液:取甲基苯丙胺浓度为2.7 mg/mL的标准溶液4 mL,放入5 mL的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声5 min。按照实际数值,反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱冷藏中保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为2个月。
- k) 1.24 mg/mL甲基苯丙胺标准溶液:取甲基苯丙胺浓度为2.7 mg/mL的标准溶液2.3 mL,放入5 mL的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声5 min。按照实际数值,反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为2个月。

- l) 0.46 mg/mL 甲基苯丙胺标准溶液:取甲基苯丙胺浓度为 2.7 mg/mL 的标准溶液 0.85 mL,放入 5 mL 的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声 5 min。按照实际数值,反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为 2 个月。
- m) 0.06 mg/mL 甲基苯丙胺标准溶液:取甲基苯丙胺浓度为 0.46 mg/mL 的标准溶液 0.65 mL,放入 5 mL 的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声 5 min。按照实际数值,反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为 2 个月。
- n) 0.006 mg/mL 甲基苯丙胺标准溶液:取甲基苯丙胺浓度为 0.06 mg/mL 的标准溶液 1 mL,放入 10 mL 的容量瓶中,加入内标溶液稀释到刻度,振摇至样本溶解,超声 5 min。按照实际数值,反算出溶液的浓度,贴上标签,存放在冰箱中冷藏保存,使用前取出放至室温后方可使用。保存时间为 2 个月。

5.2 仪器及量器具

5.2.1 GC、GC-MS 分析用仪器及量器具

GC、GC-MS 分析用仪器及量器具包括:

- 气相色谱仪,配有火焰离子化检测器(FID);
- 气相色谱-质谱联用仪,配有电子轰击源(EI);
- 高速离心机,最大转速 8 000 r/min;
- 电子天平,实际分度值 $d=0.01$ mg;
- 电动振荡器;
- 10 mL 和 1 mL 移液器或移液管;
- 10 mL 瓶口移液器。

5.2.2 HPLC 分析用仪器及量器具

HPLC 分析用仪器及量器具包括:

- 液相色谱仪,配有二极管阵列检测器;
- 电子天平,实际分度值 $d=0.01$ mg;
- 2 000 mL 容量瓶;
- 1 mL 移液器或移液管。

6 定性分析

6.1 样品制备

样品充分研磨混匀,称取约 10 mg,加入 10 mL 甲醇,密封并振荡 10 min,离心后取上清液,用 GC-MS 分析。如果样品溶液中目标物浓度过低,可适当增加样品称量量 2 倍~10 倍。同时用 GC-MS 分析 0.002 mg/mL 的甲基苯丙胺标准溶液进行质量控制。

6.2 气相色谱-质谱联用仪参考条件

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:

- 离子源:EI;
- 质量范围:40 amu~500 amu;

- c) 采集方式:全扫描(Scan);
- d) 色谱柱类型:DB-5 MS 石英玻璃毛细柱(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或其他等效柱;
- e) 色谱柱参数:30 m×0.25 mm×0.25 μm;
- f) 色谱柱温程:初始温度 60 °C,以 15 °C/min 升温至 280 °C,保持 15 min;
- g) 进样口温度:280 °C;
- h) 传输线温度:250 °C;
- i) 离子源温度:230 °C;
- j) 分流比:20 : 1;
- k) 载气:高纯氦气(He);
- l) 柱流量(恒流):1.0 mL/min;
- m) 倍增器电压:参考调谐状况;
- n) 溶剂切割:3 min。

7 定量分析

7.1 气相色谱外标法

7.1.1 含量范围预分析

预分析的目的在于要对样品中的甲基苯丙胺含量进行初测,以计算准确定量分析时所用样品的称量质量,从而保证准确定量时样品溶液中目标物的最终浓度尽可能接近所使用标准工作液的浓度。

称量约 10 mg 样品置于带盖试管中,加入 10 mL 甲醇振荡使其溶解,离心后取上清液,用 GC-FID 分析,采用 0.1 mg/mL 的甲基苯丙胺标准工作液作为定量参照。

如果样品溶液中目标化合物的浓度过高,可适当减少样品称量质量,或将样品提取液用甲醇稀释后进行分析。

如果样品溶液中目标化合物的浓度过低,可适当增加样品称量质量,或将样品提取液挥干、定容后进行分析。

按式(1)计算样品中目标组分的含量。

$$w = \frac{C_0 \times A \times V_1 \times (V_2 + V_3)}{A_0 \times V_2 \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w ——样品中甲基苯丙胺的含量,%;
- C_0 ——标准工作液中甲基苯丙胺的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- A ——样品溶液中甲基苯丙胺的色谱峰面积值;
- V_1 ——样品溶液初次定容体积,单位为毫升(mL);
- V_3 ——将 V_2 稀释时加入甲醇的体积,单位为毫升(mL);
- A_0 ——标准工作液中甲基苯丙胺的色谱峰面积值;
- V_2 ——从 V_1 中移取样品溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m ——用于测定的样品的称量质量,单位为毫克(mg)。

7.1.2 准确定量

7.1.2.1 称量质量的计算

根据预分析中甲基苯丙胺含量测定结果,选择合适的定容体积、稀释倍数(样品提取操作参数选择参见表 A.1),并按式(2)计算出样品称量质量(m)。

$$m = \frac{C_0 \times V \times D}{w} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- m ——称量质量,单位为毫克(mg);
- C_0 ——标准工作液中甲基苯丙胺的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V ——初次定容体积,单位为毫升(mL);
- D ——稀释倍数;
- w ——样品中甲基苯丙胺的预分析含量,%。

7.1.2.2 样品提取

根据7.1.2.1计算结果,平行称取样品6份,根据预分析含量范围,加入相应初次定容体积的甲醇。密封并振荡10 min;如果样品溶液需要稀释,移取1 mL样品提取液至另一试管中,按照稀释倍数进行稀释定容,离心后取上清液用GC-FID分析。样品提取操作参数选择参见附录A中表A.1。

7.1.2.3 气相色谱仪参考条件

以下为参考条件,按照本法所获得的气相色谱图参见附录B中图B.1,可根据不同品牌仪器和不同样品等实际情况进行调整:

- a) 检测器:FID;
- b) 色谱柱型号:DB-5 石英玻璃毛细柱(5%苯基+95%聚二甲基硅氧烷)或其他等效柱;
- c) 色谱柱参数:30 m×0.25 mm×0.25 μm;
- d) 色谱柱温程:初始温度80℃,以10℃/min升温至200℃,以40℃/min升温至280℃,保持3 min;
- e) 进样口温度:280℃;
- f) 检测器温度:300℃;
- g) 载气:高纯氮气(N₂);
- h) 分流比:20:1;
- i) 柱流速(恒流):1 mL/min;
- j) 燃烧气:H₂;
- k) 燃烧气流速:按仪器默认值;
- l) 助燃气:空气;
- m) 助燃气流速:按仪器默认值。

7.1.2.4 含量计算

按式(1)计算样品中甲基苯丙胺的含量。

7.2 气相色谱内标法

7.2.1 标准工作曲线绘制及监测

7.2.1.1 标准工作曲线绘制

采用0.5 mg/mL、0.2 mg/mL、0.1 mg/mL、0.05 mg/mL、0.01 mg/mL等5个浓度绘制成线性范围为0.01 mg/mL~0.5 mg/mL的甲基苯丙胺标准工作曲线。标准工作曲线应随内标储备液的更换而重新绘制。

7.2.1.2 标准工作曲线监测

采用 5.1.1h) 中浓度为 0.05 mg/mL 和 0.5 mg/mL 的标准物质溶液作为监测样品, 建立标准工作曲线时, 每个监测样品各分析 10 次, 计算甲基苯丙胺与正十烷峰面积比值的平均值及标准偏差(SD)。每次检验前先分析监测样品, 若监测样品的结果在平均值 $\pm 3SD$ 之间, 则标准工作曲线有效, 否则, 应重新绘制标准工作曲线。

7.2.2 内标定量

7.2.2.1 提取操作

平行称取样品 2 份各约 30 mg, 加入 0.1 mg/mL 内标溶液 60 mL, 充分振荡, 离心后用 GC-FID 分析, 采用 7.2.1.1 的标准工作曲线进行定量计算。

如样品溶液中目标物浓度低于 0.01 mg/mL 时, 可适当增加样品称量质量 2 倍~10 倍。

7.2.2.2 气相色谱仪参考条件

同 7.1.2.3。

7.2.2.3 含量计算

根据 7.2.1.1 的标准工作曲线计算样品含量。

7.3 液相色谱内标法

7.3.1 标准工作曲线绘制及监测

7.3.1.1 标准工作曲线绘制

采用 0.06 mg/mL、0.46 mg/mL、1.24 mg/mL、2.2 mg/mL、2.7 mg/mL 等 5 个浓度绘制成建立线性范围在 0.06 mg/mL~2.7 mg/mL 的标准工作曲线。标准工作曲线应随内标储备液的更换而重新绘制。

7.3.1.2 标准工作曲线监测

采用 5.1.2i) 中 2.7 mg/mL 的标准物质溶液和 5.1.2m) 中 0.06 mg/mL 的标准物质溶液作为监测样本, 每次检验前先分析监测溶液。若监测样本的结果在 $\pm 2SD$ 之间, 则工作曲线有效。

7.3.2 定量分析

7.3.2.1 提取操作

称取样本 2 份, 每份 2.3 mg~2.7 mg, 分别放入自动进样器小瓶中, 用移液器加入 1 mL 的内标溶液, 振荡至样本充分溶解, 过膜, 装入自动进样小瓶, 供液相色谱仪分析。

7.3.2.2 液相色谱仪参考条件

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) 检测器: 二极管阵列;
- b) 色谱柱参数: 5 μm ODS, 250 mm \times 4.6 mm;
- c) 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 进样体积: 5.0 μL ;

- e) 流动相:缓冲液:乙腈(87:13);
 f) 流速:1.0 mL/min;
 g) 检测波长:250 nm,带宽为4 nm,参比波长为400 nm,参比带宽为100 nm。

7.3.2.3 含量计算

根据7.3.1.1的标准工作曲线计算样本含量。

8 结果评价

8.1 定性结果评价

8.1.1 GC-MS分析0.002 mg/mL甲基苯丙胺标准溶液,检测出甲基苯丙胺 m/z 58 特征离子峰,样品浓度10 mg/mL,未检测出甲基苯丙胺 m/z 58 特征离子峰,阴性结果可靠。检验结果表述为:样品中未检出甲基苯丙胺成分。

8.1.2 如果样品出峰时间与甲基苯丙胺标准物质保留时间一致,且质谱特征峰及其丰度比与甲基苯丙胺标准物质一致(甲基苯丙胺的特征离子: m/z 58(基峰)、 m/z 91、 m/z 134、 m/z 148,甲基苯丙胺的质谱图见图B.2),阳性结果可靠。检验结果表述为:样品中检出甲基苯丙胺成分。

8.2 定量结果评价

8.2.1 气相色谱外标法

8.2.1.1 异常值检验

根据Grubbs方程,按式(3)对6份(或5份)平行测定数据进行可疑值判别,如果 $G_i < G_{n(95)}$,则数据有效,否则应剔除该数据,但只能剔除1个数据,否则本次测定无效,需要重新检验。

$$G_i = \frac{|x_i - x_0|}{s} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

x_i ——可疑值;

x_0 ——平均值;

s ——6个(或5个)数据的单次测定标准差。

当测定次数 $n=6$ 时, $G_{6(95)}=1.822$; 当测定次数 $n=5$ 时, $G_{5(95)}=1.672$ 。

8.2.1.2 含量结果计算

以6份(或5份)样品含量测定的平均值作为含量结果。

8.2.2 气相色谱内标法

8.2.2.1 含量结果有效性

对两个平行测定数据按式(4)进行相对相差(RD)计算, RD不超过10%,数据有效;否则,应重新检验。

$$RD = \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中:

RD ——相对相差, %;

X_1 、 X_2 ——两个样品平行定量测定的含量数值；

\bar{X} ——两个样品平行定量测定含量的平均值。

8.2.2.2 含量结果计算

以两份样品测定含量的平均值作为含量结果。

8.2.3 液相色谱内标法

8.2.3.1 含量结果有效性

同 8.2.2.1。

8.2.3.2 含量结果计算

同 8.2.2.2。

8.3 含量结果表述

定量检验完成后,检验结果应表述为:从样品中检出甲基苯丙胺成分,其中甲基苯丙胺含量为 $\times\times.\times\%$ 。

8.4 测量不确定度的评定与表述

如需提供测量不确定度,测定结果的不确定度评定与表述应符合 JJF 1059.1—2012 的要求。

附 录 A

(资料性附录)

外标定量法样品提取操作参数选择表

外标定量法样品提取操作参数选择见表 A.1。

表 A.1 外标定量法样品提取操作参数选择表

预分析含量/%	初次定容体积/mL	稀释倍数	标准溶液浓度/(mg/mL)
50~100	20	21	0.1
30~50	20	11	0.1
10~30	10	11	0.1
5~10	30	—	0.1
2~5	20	—	0.1
1~2	10	—	0.1
0.1~1	10	—	0.01

附录 B
(资料性附录)
甲基苯丙胺相关谱图

甲基苯丙胺的色谱图及质谱图见图 B.1 和图 B.2。

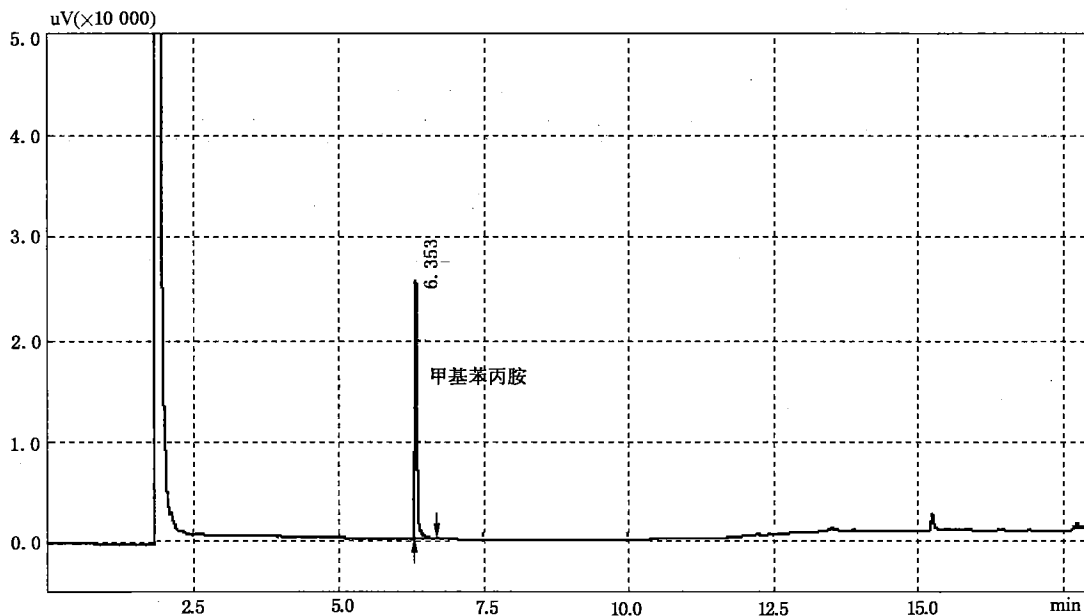


图 B.1 甲基苯丙胺气相色谱图

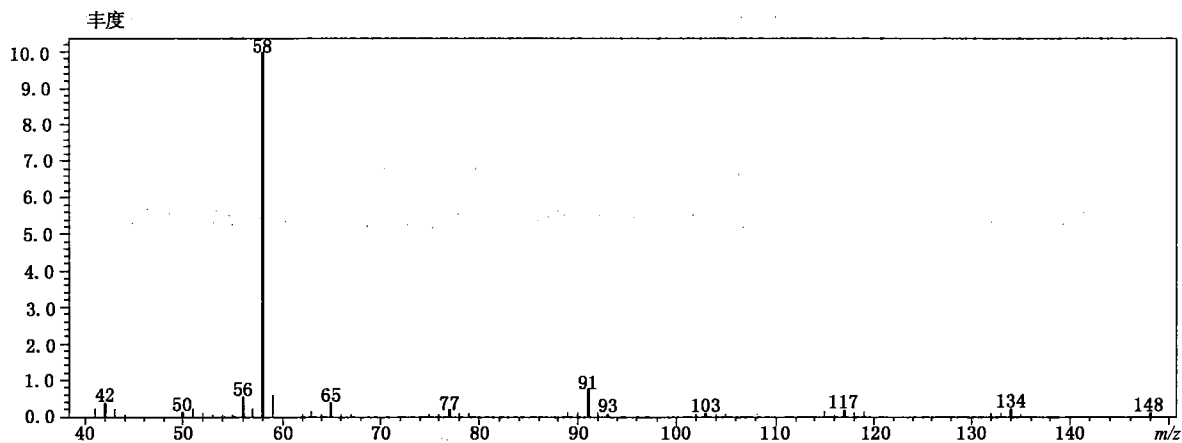


图 B.2 甲基苯丙胺质谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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—2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2013年9月第一版 2013年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47416 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29636-2013