

水中有机物质谱筛查技术规范

Technical specifications for mass spectrometry screening of organic matter in water

2025 – 10 – 15 发布

2025 – 11 – 15 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 水中有机物质谱筛查 2

 4.1 筛查程序 2

 4.2 筛查方向 2

 4.3 筛查方案的编制 3

 4.4 筛查方案的执行 3

 4.5 结果表达与报出 4

5 追溯方法 4

 5.1 样品标记 4

 5.2 过程记录 4

6 质量控制 5

附录 A（资料性） 基于固相萃取的样品制备参考方法 6

 A.1 活化 6

 A.2 样品富集 6

 A.3 淋洗 6

 A.4 洗脱 6

附录 B（资料性） 色谱-质谱参考条件 7

 B.1 高效液相色谱-轨道阱质谱参考条件 7

 B.2 气相色谱-轨道阱质谱参考条件 7

参考文献 9

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。

本文件由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本文件由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

水中有机物质谱筛查技术规范

1 范围

本文件规定了利用液相色谱-质谱方法或气相色谱-质谱方法进行的水中有机物质谱筛查和质量控制要求，描述了追溯方法。

本文件适用于城镇供水排水水质检测中有机物的筛查。

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 5750（所有部分） 生活饮用水卫生标准检验方法
- GB/T 6041 质谱分析方法通则
- GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求
- GB/T 35656 化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 报告定性结果的方法
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

质谱仪 mass spectrometer

使待测物质电离形成不同质荷比的离子，利用电磁学原理使离子按照质荷比分离并测定离子流强度的仪器。

注：质谱仪通常由进样系统、离子源、质量分析器、离子检测器、真空系统、电子测控系统和数据处理系统等主要部分组成。

[来源：GB/T 33864—2017，3.1，有修改]

3.2

分辨率 resolution

在给定的样品条件下，仪器对相邻的两个质谱峰的区分能力。

注：相邻等高的两个质谱峰，其峰谷不大于峰高的10%时，就定义为能区分。两个峰的分辨能力（R）的表示法是当峰谷为峰高的10%时，两峰所表示的质量的平均值与质量差的比值。

[来源：GB/T 6041—2020，2.6，有修改]

3.3

质谱筛查 mass screening

通过质谱仪器及分析手段对样本中存在的有机物进行质谱采集、谱图解析、有机物检索、鉴别与确证的技术。

注：质谱筛查通常包括目标物筛查、可疑物筛查、非目标物筛查等。

3.4

质谱数据库 mass spectrum database

在既定的质谱仪器条件和模式下采集某一有机物的质谱信息、获取质谱谱图，各种有机物的信息整合后形成的数据库。

注：质谱数据库中包含有机物的中英文名称、CAS号、分子式等基本信息，以及有机物的碎片离子、离子丰度等质谱特征信息。

4 水中有机物质谱筛查

4.1 筛查程序

水中有机物质谱筛查程序包括4个阶段：筛查方向的确立、筛查方案的编制、筛查方案的执行、结果表达与报出。其中筛查方案的执行包括：样品采集与保存、样品制备、质谱采集、谱图解析、有机物检索与鉴别、有机物确证。筛查程序流程图详见图1。

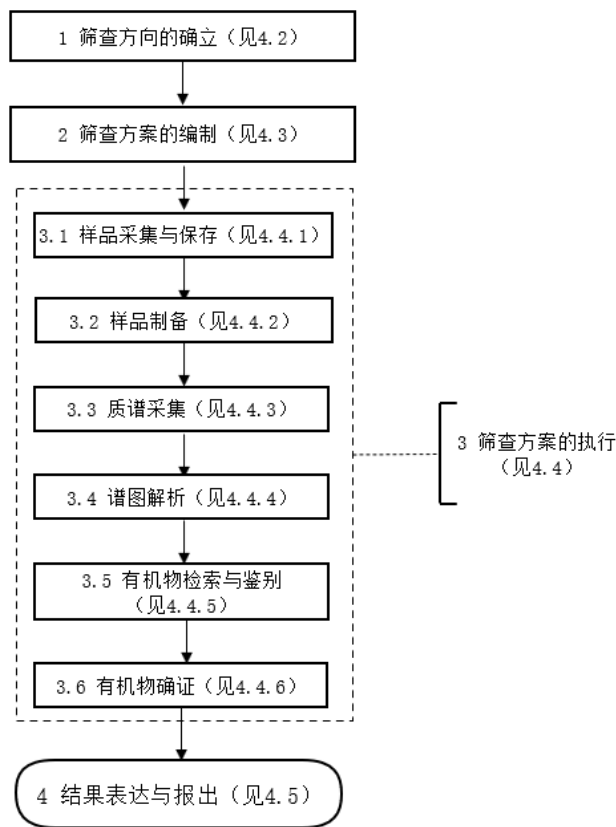


图1 水中有机物质谱筛查流程

4.2 筛查方向

质谱筛查方向可分为目标物筛查、可疑物筛查和非目标物筛查：

- a) 目标物筛查是指对已初步明确目标物范围的样品，利用文献、数据库来匹配识别样品中的目标化合物，识别化合物的多少取决于筛查的目标物范围；
- b) 可疑物筛查是指利用文献、数据库来匹配识别样品中的有机物，识别化合物的多少取决于构建数据库的物质种类范围及数目；
- c) 非目标物筛查是针对未建立相关数据库的有机物，需要根据采集后的谱图信息，选择适宜的数据分析技术或方法推断化合物组成和结构。

4.3 筛查方案的编制

根据筛查方向编制筛查方案，其内容包括但不限于：样品位点、筛查范围、样品制备方法、色谱-质谱筛查方法、筛查频次、仪器设备、质谱数据库等。

4.4 筛查方案的执行

4.4.1 样品采集与保存

按照GB/T 5750（所有部分）、HJ 164、HJ 91.1和HJ 91.2的相关规定采集、贮存样品。

4.4.2 样品制备

样品制备的技术要求如下：

- a) 实验室应配备样品制备装置及辅助设备，如固相萃取装置、顶空装置、液液萃取装置、吹扫捕集装置等；
- b) 根据筛查方案中制定的样品制备方法进行样品制备；
- c) 样品制备方法包括过滤法、固相萃取法、液液萃取法、顶空法、吹扫捕集法等；
- d) 样品制备方法的选择，应根据筛查目标，以最大范围内富集有机物为原则，根据所筛查有机物的结构、物理化学性质等，选择并建立合适的样品制备方法；
- e) 适用于液相色谱-质谱法的样品制备方法包括固相萃取法（见附录 A）、液液萃取法、过滤法（样品经 0.2 μm 滤膜过滤后进行测定）等；适用于气相色谱-质谱法的样品制备方法包括固相萃取法（见附录 A）、顶空法、吹扫捕集法、液液萃取法等；
- f) 在不明确所筛查有机物种类、性质的情况下，可采用快速分类法将水中有机物分为不同组分，而后再进行样品制备。常用的快速分析法有极性分类、电性分类、分子量分类等；
- g) 用高纯水代替样品，按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

4.4.3 质谱采集

质谱采集应符合以下技术要求。

- a) 质谱采集需配备色谱-质谱仪，其中质谱分辨率不小于 10 000 或采用三重四极杆质谱。
- b) 根据筛查方案中制定的色谱-质谱方法，将 4.4.2 制备的样品进行色谱-质谱上机采集。
- c) 液相色谱-质谱适用于难挥发性、半挥发性有机物及热不稳定性化合物的筛查。根据筛查方向，选择液相色谱柱并优化液相色谱条件，质谱采用全扫描模式，同时结合碎片离子扫描，根据仪器性能及筛查需求确定质谱扫描范围。液相色谱-高分辨质谱法的采集条件见附录 B。
- d) 气相色谱-质谱适用于挥发性、半挥发性有机物的筛查。根据筛查方向，选择气相色谱柱并优化气相色谱条件，质谱采用全扫描模式，同时结合碎片离子扫描，扫描范围根据仪器性能及筛查需求确定。气相色谱-高分辨质谱法的采集方法条件可参考附录 B。
- e) 按照与样品测定相同的步骤进行空白试样的质谱采集。

4.4.4 谱图解析

样品经4.4.3质谱采集后，应对获取的谱图进行解析。应对质谱谱图中的峰进行背景信号扣除、识别、过滤、对齐、提取，得到精确质量数、碎片离子信息、裂解规律、同位素比例等信息。

4.4.5 有机物检索与鉴别

有机物检索与鉴别的操作如下：

- a) 应用相关质谱数据库将 4.4.4 解析的结果进行检索、比对和识别。对比样品与同一筛查方法数据库中化合物的信息，包括精确质量数、同位素分布、碎片离子信息等内容。当保留时间与数据库中标准化化合物的保留时间偏差在 $\pm 5\%$ 之内、母离子与子离子质量数与数据库中标准化化合物精确质量数的相对偏差大不于 5×10^{-6} 、同位素分布一致时，可鉴别试样中含有该种化合物；
- b) 当质谱数据库中无该化合物时，采用非目标鉴别，通过同位素峰进一步推导、或者与核磁共振、傅里叶红外技术联用进一步鉴别未知化合物的信息。

4.4.6 有机物确证

通过分析比对目标化合物标准品的保留时间及质谱信息，对推断出的化合物进行确证。

在相同的仪器条件下采集目标化合物标准品信息，与样品筛查结果进行比对、确定有机物信息。如需定量，可根据目标化合物标准样品及目标物的定量离子峰面积进行外标法定量或内标法定量。校准曲线的绘制方法及要求满足GB/T 32465的要求。

4.5 结果表达与报出

4.5.1 结果表达

筛查结果报告内容包括但不限于：样品制备方法、质谱筛查方法、鉴别与确证方式、筛查化合物清单、化合物信息（精确质量数、保留时间、碎片离子等）、质谱谱图等。

4.5.2 结果报出

按照GB/T 35656的要求报出筛查结果。对于采用多种筛查方法的结果，需对筛查结果进行整合并按化合物类型进行分类，以筛查报告的形式报出。报告中还应说明筛查方法、鉴别与确证方式等信息。

5 追溯方法

5.1 样品标记

在对水样进行有机物筛查过程中，应对样品进行标记，标记的内容包括：

- a) 样品采集地点与时间；
- b) 样品类别；
- c) 样品状态；
- d) 采样人员；
- e) 其他。

5.2 过程记录

在对水样进行有机物筛查过程中，应对筛查过程如实记录，记录包括以下内容：

- a) 执行各个阶段程序的人员、时间与地点；
- b) 执行的具体操作内容及所用仪器设备；

- c) 执行各操作得到的结果或原始数据;
- d) 执行检索的质谱数据库;
- e) 筛查结果与结论;
- f) 其他。

6 质量控制

- 6.1 质量控制要求按照 GB/T 32465、GB/T 35656 执行。
- 6.2 使用质谱仪前，仪器应经过有效的校准，具体要求按照 GB/T 6041 执行。

附录 A

(资料性)

基于固相萃取的样品制备参考方法

A.1 活化

依次用10 mL甲醇和10 mL高纯水活化HLB固相萃取柱。

A.2 样品富集

量取一定体积水样（富集所用水样体积根据水样实际情况可适当增减），以2 mL/min~5 mL/min流速通过活化的固相萃取柱，完成固相萃取富集。

注：不同型号的自动固相萃取仪或手动固相萃取仪，按照各自型号仪器或手动进样操作规程进行萃取。

A.3 淋洗

用5 mL高纯水以10 mL/min流速淋洗萃取柱，淋洗完成后用氮气吹干。

A.4 洗脱

根据筛查方法的不同，可采用以下洗脱方式：

- a) 当采用液相色谱-质谱筛查时：用 4 mL 甲醇以 1 mL/min 流速洗脱吸附在固相萃取柱上的被测组分，收集洗脱液至浓缩管中，氮气吹至近干，用甲醇定容至 1 mL，保存在棕色样品瓶中；
- b) 当采用气相色谱-质谱筛查时：用 2 mL 二氯甲烷以 1 mL/min 流速洗脱吸附在固相萃取柱上的被测组分，收集洗脱液至浓缩管中，保存在棕色样品瓶中。

附 录 B
(资料性)
色谱-质谱参考条件

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应避免与这些化学品的直接接触。样品制备过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。合理处置相关废弃物。

B.1 高效液相色谱-轨道阱质谱参考条件

B.1.1 色谱条件

B.1.1.1 流动相：A 相——10 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸-甲醇溶液，B 相——10 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸-水溶液。

B.1.1.2 洗脱模式及洗脱流速：采用梯度洗脱（表 B.1），洗脱速率为 0.4 mL/min。

B.1.1.3 色谱柱：极性色谱柱，如 Accucore aQ（1.9 μm，2.1 mm×100 mm）。

表B.1 流动相梯度条件

时间 min	A 相 %	B 相 %
0	98	2
4	80	20
5.5	60	40
10.5	0	100
15	0	100

B.1.1.4 柱箱温度：30 ℃。

B.1.1.5 进样体积：5 μL。

B.1.2 质谱条件

B.1.2.1 离子源：电喷雾离子源，正、负离子模式。

B.1.2.2 毛细管温度：325 ℃。

B.1.2.3 喷针温度：350 ℃。

B.1.2.4 喷雾电压：3 000 V。

B.2 气相色谱-轨道阱质谱参考条件

B.2.1 色谱条件

B.2.1.1 色谱柱：5MS 色谱柱，如 TG-5SIL MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）

B.2.1.2 进样口温度：250 ℃。

B.2.1.3 载气流速：1.0 mL/min。

B.2.1.4 升温程序：40 ℃保持 2 min，然后以 10 ℃/min 升到 280 ℃，保持 5 min。

B.2.2 质谱条件

- B.2.2.1 离子源温度：250 ℃。
- B.2.2.2 传输线温度：250 ℃。
- B.2.2.3 电子能量：70 eV。
- B.2.2.4 扫描方式：全扫描，采集范围 50 m/z~500 m/z。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6041—2020 质谱分析方法通则
 - [2] GB/T 33864—2017 质谱仪通用规范
-