

附件 1

新污染物筛查准确度评定技术指南

气相色谱-质谱法

(试行)

目 录

前 言.....	ii
1. 适用范围.....	1
2. 规范性引用文件.....	1
3. 术语和定义.....	1
4. 常用定性方法.....	2
4.1 标准品确认.....	2
4.2 离子数量与离子丰度比.....	2
4.3 同位素峰识别.....	2
4.4 质量准确度限定（仅用于 HRMS）.....	2
4.5 保留指数定性.....	2
4.6 质谱数据库匹配.....	3
5. 准确度评定分级.....	3
5.1 等级 3 未知化合物（Unknown feature）.....	3
5.2 等级 2 疑似化合物（Probable compounds）.....	3
5.3 等级 1 确认化合物（Confirmed compounds）.....	4
6. 筛查技术路线.....	5
6.1 GC-LRMS 筛查技术路线.....	5
6.2 GC-HRMS 筛查技术路线.....	7
7. 质量保证和质量控制.....	9
7.1 质量轴校正.....	9
7.2 空白样品要求.....	9
7.3 质量控制.....	9
7.4 能力验证.....	10

前 言

新污染物的筛查和风险评估是新污染物管控工作的重要一环。《新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15号）中提出要构建有毒有害化学物质环境风险管理“筛、评、控”技术体系。新污染物的准确定性是筛查的关键环节，基于质谱的筛查技术已广泛用于识别复杂环境介质中的新污染物。由于数据库范围、化合物丰度以及复杂基质干扰等原因，利用质谱数据筛查定性化合物的准确性差异显著。为进一步健全新污染物筛查技术质量控制体系，提高筛查结果的准确度，统一筛查准确度评定等级，指导相关实验室科学评定新污染物定性的准确度级别，制定本文件。

本文件为首次发布，将根据新污染物筛查技术的发展和进展适时修订。

本文件适用于评价基于气相色谱串联质谱技术筛查定性化合物的准确度，提出了筛查新污染物的技术要点与技术路线，包括常用定性方法、准确度评定分级、筛查技术路线及质量保证和质量控制措施等。

本文件由中国环境监测总站组织编制。

本文件主要起草单位及人员：

中国环境监测总站：徐驰、师耀龙、吕怡兵

浙江省生态环境监测中心：王静

陕西省环境监测中心站：和莹

重庆市生态环境监测中心：李文俊

浙江大学：王昆

本文件由中国环境监测总站解释。

新污染物筛查准确度评定技术指南 气相色谱-质谱法

(试行)

1. 适用范围

本文件适用于指导生态环境领域新污染物筛查技术,适用于基于气相色谱串联质谱技术筛查新污染物准确度评定的质量控制工作。本文件不涉及样品采集方法、前处理技术、分析方法(如色谱柱选择、升温程序等)等其他环节,仅用于评价基于质谱数据开展化合物定性的准确度并明确相关质量控制方法。

本文件中,低分辨质谱(LRMS)指单四极杆质谱(MS)、串联四极杆质谱(MS/MS)等;高分辨质谱(HRMS)指飞行时间高分辨质谱(TOF MS)、静电场轨道阱高分辨质谱(Orbitrap MS)等。

2. 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

欧盟 导则 2002/657/EC 执行理事会指令 96/23/EC 关于分析方法的性能和结果的补充说明 Commission Decision of implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results

SANTE 11312/2021 欧盟卫生和食品安全总局 导则 食品和饲料中农残分析质量控制和方法验证 Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed

3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本技术要求。

3.1

非靶向筛查技术 non-targeted screening

在没有目标物参考信息的条件下对化合物进行分析筛查的技术。

3.2

疑似筛查技术 suspect screening

针对可能存在的疑似物进行分析，利用疑似物的化学式、质谱信息以及保留时间来对某些特定的化合物进行筛查。

4. 常用定性方法

4.1 标准品确认

在相同色谱条件下，通过比较未知物与标准品的保留时间及离子丰度比，确定未知物结构。标准品推荐使用国家有证标准物质、具有计量溯源性或不确定度的标准物质或其他高纯物质。若标准品难以获取，也可使用纯度满足要求的化学品用于定性确认。

4.2 离子数量与离子丰度比

通过规定匹配的碎片离子数量及其与标准品的相对离子丰度比偏差，辅助确定化合物结构信息。

4.3 同位素峰识别

利用同位素峰判断化合物中是否含有某种元素，通过测定同位素峰和分子离子峰的丰度比辅助判断化合物的分子式。

4.4 质量准确度限定（仅用于 HRMS）

通过限定离子的测量值和理论值的偏差（ppm），增加化合物定性依据。

4.5 保留指数定性

保留指数可用于不同色谱条件下化合物的准确定性识别（公式（1））。在使用保留指数定性时，宜利用已知组分验证商业谱库或相关文献提供的保留指数的准确度。利用保留指数结合谱库检索匹配相似度，初步确定化合物结构。若化合物无保留指数，可利用相关软件预测保留指数用于化合物定性。

$$RI_x = 100 \times z + 100 \times \frac{RT_x - RT_z}{RT_{z+1} - RT_z} \quad (1)$$

z ，化合物中碳原子的个数；

RI_x ，化合物 x 的保留指数（ x 在正构烷烃 z 和 $z+1$ 之间馏出）；

RT_z ，碳数为 z 的正构烷烃的保留时间；

RT_{z+1} ，碳数为 $z+1$ 的正构烷烃的保留时间；

RT_x , 化合物 x 的保留时间。

4.6 质谱数据库匹配

通过离子质谱峰信息检索相似的质谱图, 根据匹配分数高低筛选化合物, 匹配分数因计算软件不同而有所差异, 各相关实验室可根据定性需求设定符合要求的匹配度阈值。

除检索谱库外, 可通过质谱预测算法, 推断化合物可能的质谱图信息。不同数据库间化合物种类存在差异, 可检索多个数据库获得较为准确全面的定性信息。

5. 准确度评定分级

根据化合物色谱质谱定性信息确定准确度分级 (图 1)。化合物具有可重复检测的质谱图及丰度、碎片离子信息和保留时间为等级 3; 根据谱库检索确定可能的结构为等级 2; 利用标准品的色谱和质谱特征最终确定化合物结构 (除保留时间相同的同分异构体外), 此类是化合物筛查定性的最高级别, 即等级 1。等级 3 到等级 1 准确度依次递增。



图 1 GC-LRMS/HRMS 筛查定性化合物准确度分级评价

5.1 等级 3 未知化合物 (Unknown feature)

具有可重复测量的质谱图、离子丰度、碎片离子信息和保留时间;

5.2 等级 2 疑似化合物 (Probable compounds)

5.2.1 GC-LRMS 疑似化合物判定标准

5.2.1.1 信噪比 $S/N \geq 3$ 。

5.2.1.2 因不同厂商谱库检索相似度算法不同, 各实验室可根据筛查目标确定合适的匹配阈值。

推荐待定性化合物谱库匹配分数大于谱库相似度最大值的 80%。对于信噪比较低的化合物谱库匹配分数可放宽至大于谱库匹配相似度最大值的 60%，并参考保留指数定性。例如，若软件计算匹配相似度最大值为 1000，则匹配分数大于 800 的化合物可判定为疑似化合物。

5.2.2 GC-HRMS 疑似化合物判定标准

5.2.2.1 选择疑似筛查技术路线时判定标准

5.2.2.1.1 信噪比 $S/N \geq 3$ 。

5.2.2.1.2 碎片离子质量偏差 ≤ 10 ppm；当 $m/z < 200$ 时，其绝对偏差应 < 1 mDa。

5.2.2.1.3 至少两个离子满足 5.2.2.1.1 和 5.2.2.1.2 条件。

5.2.2.1.4 参照自建库或商业库的保留时间或保留指数定性。

5.2.2.2 选择非靶向筛查技术路线时判定标准

5.2.2.2.1 信噪比 $S/N \geq 3$ 。

5.2.2.2.2 碎片离子质量偏差 ≤ 10 ppm；当 $m/z < 200$ 时，其绝对偏差应 < 1 mDa。

5.2.2.2.3 因不同厂商谱库检索相似度算法不同，各实验室可根据筛查目标确定合适的匹配阈值。推荐待定性化合物谱库匹配分数大于谱库相似度最大值的 80%。对于信噪比较低的化合物谱库匹配分数可放宽至大于谱库匹配相似度最大值的 60%，并参考保留指数定性。

5.3 等级 1 确认化合物 (Confirmed compounds)

5.3.1 质量准确度限定 (仅限 HRMS)

质量偏差 ≤ 5 ppm；当 $m/z < 200$ 时，其绝对偏差应 < 1 mDa；若样本基质干扰复杂，可根据筛查目标限定质量偏差 ≤ 10 ppm。

5.3.2 谱库或疑似列表匹配条件

5.3.2.1 谱库匹配条件

化合物谱库匹配分数大于谱库相似度最大值的 80%。对于信噪比较低的化合物谱库匹配分数可放宽至大于谱库匹配相似度最大值的 60%。对谱库匹配分数小于谱库相似度最大值 60% 的化合物，有条件的单位可进一步解析该类化合物的质谱图，根据解谱结果可直接购买标准品确认化合物结构。

5.3.2.2 疑似列表匹配条件

GC-LRMS 至少匹配 4 个碎片离子或一个母离子和两个子离子；

GC-HRMS 至少匹配两个碎片离子。

5.3.3 同位素识别

结合同位素及其丰度比信息提高定性准确度（如含卤素化合物）。

5.3.4 标准品确认

利用 LRMS 确认化合物结构，待定性化合物的保留时间与标准品的保留时间偏差推荐在 ± 0.1 min 以内。全扫描或选择离子扫描（Scan/SIM）数据采集方法须选择基峰离子和其他 3 个强度高于 10% 的碎片离子计算标品与化合物的相对离子丰度比偏差。若采用多反应离子扫描（MRM）数据采集方法须选择 1 个母离子和至少 2 个子离子计算离子丰度比偏差。相对离子丰度比偏差还需满足表 1 要求。

利用 HRMS 确认化合物结构，待定性化合物的保留时间与标准品的保留时间偏差推荐在 ± 0.1 min 以内，建议参考全扫描偏差要求进行化合物筛选。

表1 相对离子丰度比的允许最大相对偏差

离子丰度比	Scan/SIM 最大允许相对偏差	MRM 最大允许相对偏差
$\geq 50\%$	$\pm 10\%$	$\pm 20\%$
20%~50%	$\pm 15\%$	$\pm 25\%$
10%~20%	$\pm 20\%$	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$	$\pm 50\%$

6. 筛查技术路线

6.1 GC-LRMS 筛查技术路线

基于 GC-LRMS 开展新污染物筛查适用于污染场地未知化合物的初步筛查及应急监测场景下未知化合物的初步筛选，样品中待定性化合物浓度较高，技术路线如图 2 。

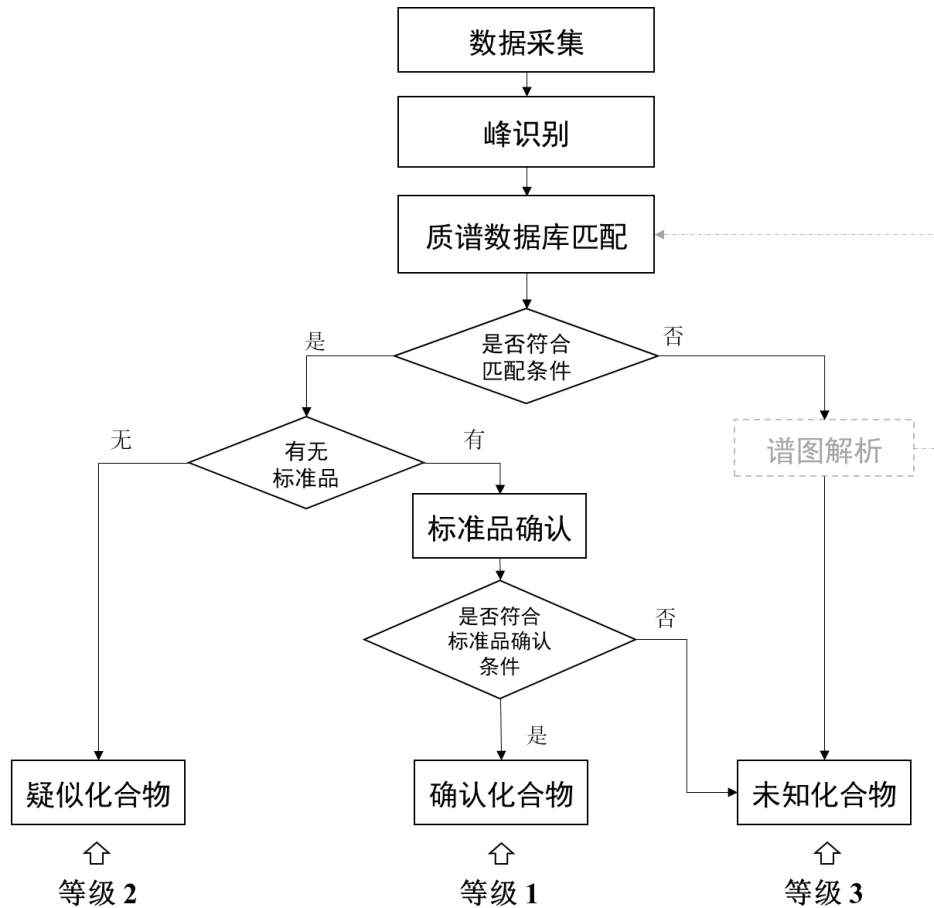


图 2 GC-LRMS 筛查技术路线

6.1.1 数据采集

通过合适的数据采集模式（如全扫描模式）进行数据采集。

6.1.2 峰识别

扣除背景干扰。对信噪比大于等于 3 ($S/N \geq 3$) 的色谱峰进行谱库检索。各实验室亦可根据研究目标确定信噪比阈值。

6.1.3 谱库检索

开展化合物匹配分数筛选,有条件的单位建议采用化学电离源识别分子离子峰或根据匹配化合物理论碎裂信息进一步验证匹配结果。满足 5.3.1 和 5.3.2 条件,对匹配分数排序前 3 的化合物,按顺序购买标准品进行结构确认。亦可根据匹配结果结合其可能具有的环境风险或健康毒性优先购买标准品确认结构。

未检索到的色谱峰,通过软件进行谱图解析(解卷积)后,再按照上述步骤进行谱库检索。

6.1.4 标准品确认

标准品与待定性化合物的筛查分析方法保持一致，保留时间须保持不同分析批次间的稳定性，推荐标准品与待定性化合物同批次进样分析，或加入内标校正保留时间。建议标准品浓度与样品中目标物浓度相近。推荐将标准品添加至与样品相似的基质中进行实验。标准品确认条件参照 5.3.4。

6.2 GC-HRMS 筛查技术路线

基于 GC-HRMS 筛查技术主要分为疑似筛查与非靶向筛查两类（图 3）。疑似筛查受到疑似化合物列表限制，适用于各地已有新污染物管控清单，根据清单自建数据库或商业数据库开展快速筛查，确认后再建立准确定量方法进行监测；非靶向筛查无筛查范围限制，但受限于前处理方法、色谱条件、数据筛选方法等，适用于未知化合物的广谱筛选。

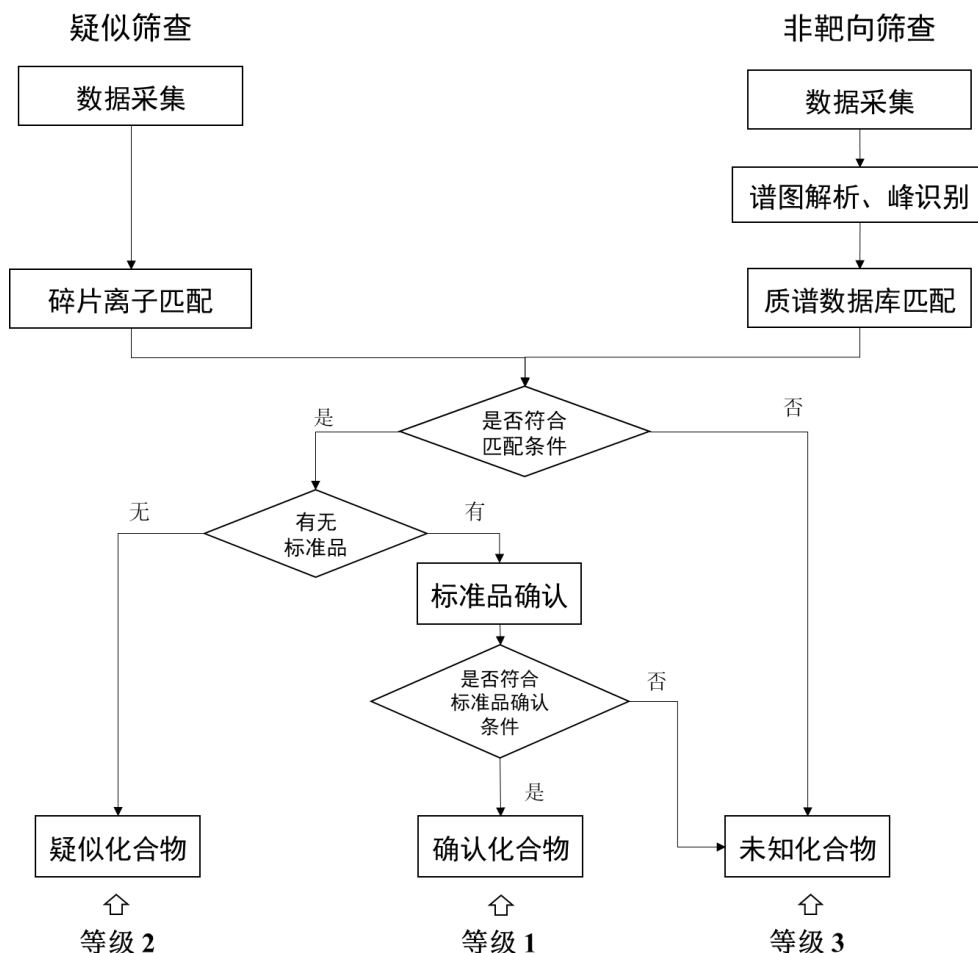


图 3 GC-HRMS 筛查技术路线

6.2.1 疑似筛查

6.2.1.1 自建质谱数据库

根据筛查范围及目的，自行建立质谱数据库。自建质谱数据库应包括化合物名称、化学式、CAS 号、主要碎片离子的精确质量数及其丰度比信息、保留时间等。

6.2.1.2 数据采集

参照 6.1.1 采集数据。

6.2.1.3 碎片离子匹配

扣除背景干扰。筛选 $S/N \geq 3$ 的色谱峰，限定碎片离子的质量准确度，结合同位素及其丰度比信息，将其碎片离子与疑似化合物列表中碎片离子信息匹配，满足 5.3.1 和 5.3.2 条件的化合物可购买标准品进行结构确认。

6.2.1.4 标准品确认

标准品与待定性化合物的筛查分析方法保持一致，保留时间须保持不同分析批次间的稳定性，推荐标准品与待定性化合物同批次进样分析，或加入内标校正保留时间。建议标准品浓度与样品中目标物浓度相近。推荐将标准品添加至与样品相似的基质中进行实验。标准品确认条件参照 5.3.4。

6.2.2 非靶向筛查

6.2.2.1 数据采集

参照 6.1.1 采集数据。

6.2.2.2 谱图解析、峰识别

扣除背景干扰，解析全谱图，对信噪比大于等于 3 ($S/N \geq 3$) 的色谱峰进行谱库检索。各实验室亦可根据研究目标确定信噪比阈值。

6.2.2.3 质谱数据库匹配

根据质量准确度和谱库匹配分数筛选化合物，满足 5.3.1 和 5.3.2 条件的化合物可购买标准品确认。

6.2.2.4 标准品确认

标准品与待定性化合物的筛查分析方法保持一致，保留时间须保持不同分析批次间的稳定性，推荐标准品与待定性化合物同批次进样分析，或加入内标校正保留时间。建议标准品浓度与样品中目标物浓度相近。推荐将标准品添加至与样品相似的基质中进行实验。标准品确认条件参照 5.3.4。

7. 质量保证和质量控制

7.1 质量轴校正

基于质谱技术（特别是高分辨质谱）开展筛查前建议参考标准方法进行质量轴校正，以确保化合物质量数测定准确。在分析前或分析过程中进行调谐，优化质谱参数使分辨率、质量准确度和灵敏度满足要求。建议在分析过程中根据筛查需求定期进行重新校准。

7.2 空白样品要求

在样品采集、运输、储存、制备、提取和分析过程中可能会引入杂质干扰，宜在样品筛查全过程加入空白对照实验，提高定性准确度。若样品中化合物丰度高于空白样品中化合物丰度的 3 倍，则保留该化合物，反之则剔除。对于背景信号色谱峰峰形异常（如：基线背景、柱流失等）的色谱峰可直接扣除。

7.3 质量控制

7.3.1 混合样本质控

均匀混合所有样品制成混合样本，推荐每 10 个样品或每批次（ ≤ 10 个）样品应至少测定一个混合样本。混合样本中化合物峰面积相对偏差与保留时间偏差应根据筛查需求提出质控要求，推荐峰面积的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内，保留时间偏差应不超过 0.2 min。

7.3.2 混合标准品质控

混合多种标准品配制混合标准品。建议综合考虑精确质量数、极性、离子化效率等选择多类标准品，以覆盖样品中待定性化合物的理化性质范围。每 10 个样品或每批次（ ≤ 10 个）样品应至少测定一个混合标品。混合标品中标准品的峰面积相对偏差与保留时间偏差应根据筛查需求提出质控要求，推荐峰面积的相对偏差应在 $\pm 20\%$ 以内，保留时间偏差应不超过 0.1 min。

7.3.3 内标质控

样品中采用氘代物或 ^{13}C 标记的有机物作为内标。内标的峰面积相对偏差与保留时间应根据筛查需求提出质控要求，推荐内标的保留时间偏差不超过 0.1 min，质谱峰面积的相对偏差在 $\pm 20\%$ 以内。

7.4 能力验证

为保证筛查定性化合物的准确度,开展筛查工作的相关机构宜视情况定期开展能力验证。