

水中溶解性有机物(DOM)分子组成分析 -ESI FT-ICR MS法

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规的规定。

1 适用范围

本文规定了负离子电喷雾电离源（-ESI）结合傅立叶变换离子回旋共振质谱（FT-ICR MS）测定水中溶解性有机物（DOM）分子组成的分析方法和质量要求。

本文所述方法适用于测定各类天然水体（海水、河水、湖水、地下水、孔隙水）、污水中的溶解性有机物，以及土壤、沉积物中的水溶性有机物。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过文中的引用而构成本文件必不可少的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6041-2002 质谱分析方法通则

SY/T 6563-2003 危险化学品试剂使用与管理规定

GB/T 6379.1-2004 测量方法与结果的准确度

3 方法原理

配制DOM的甲醇溶液，注射到ESI电离源中，离子经过复杂的离子传输到达分析池，激发检测得到镜像电流，傅立叶变换后得到质谱谱图，通过对质谱图的分析处理，可以得到样品的定性和半定量结果。

4 标样

天然有机物标样（SRFA），由国际腐殖质协会提供。

5 仪器和设备

傅立叶变换离子回旋共振质谱，配备9.4 T磁场和电喷雾电离源；微量注射泵；数据采集系统和数据处理系统。

6. 试剂和材料

6.1 试剂

甲醇（色谱纯）。

注意：甲醇为有毒物质，相关操作要在通风厨中进行！

6.2 材料

玻璃注射器：250 μL ；

带盖样品瓶：2.0 mL；

容量瓶：25 mL；

移液管：1.0 mL。

6.3 载气

液氮：纯度不低于99.999%（体积分数）。调节足够的压力确保恒定的流量。

7 样品制备

称取适量 SRFA 固体粉末样品溶于甲醇，超声 3 分钟，用甲醇稀释至 100 mg/L。
DOM 样品溶于甲醇，浓度为 50-100 mg/L。

8 分析步骤

8.1 开机：确定质谱仪工作正常。

8.2 清洗管路：用甲醇对进样管路进行冲洗。

8.3 溶剂空白：以甲醇为溶剂，采集谱图，确定管路内是否存在污染。

8.4 调试：进标样，调试仪器参数，达到分析要求后采集数据。

8.5 标样谱图校准：对上述采集的标样调试数据进行校准。

8.6 样品谱图采集：采集数据，得到质谱结果。

8.7 数据处理：分子式匹配，得到分析结果。

9 标样谱图质量要求

9.1 自由感应衰减信号 (Free Induction Decay, FID)

在傅立叶变换时长内, FID 应处于持续衰减的状态, 见图 1。

9.2 分辨率

在理论 m/z 371.06198 处, 其对应的准分子离子为 $[C_{15}H_{16}O_{11}-H]^-$, 分辨率至少达到 28 万。

9.3 峰形比例

全谱范围内, 信噪比大于 20 的质谱峰峰形对称且不分叉, 单峰峰形示意图见图 2。

9.3.1 m/z 371 处质谱峰形比例

m/z 371 处质谱峰形见图 3, 准分子离子 $[C_{16}H_{20}O_{10}-H]^-$ 对应的质谱峰为最高峰。以最高峰作为基峰, 限定准分子离子 $[C_{18}H_{12}O_9-H]^-$ 、 $[C_{15}H_{16}O_{11}-H]^-$ 和 $[C_{17}H_{24}O_9-H]^-$ 所对应的质谱峰与基峰之间的相对丰度浮动范围的具体要求见表 1。谱图中准分子离子 $[C_{22}H_{28}O_5-H]^-$ 对应的质谱峰清晰可见, 且信噪比不低于 4。

9.3.2 整体峰形比例

质谱图质量范围为 200-700 Da, 质量重心在 m/z 355 左右, 整体峰形近似呈正态分布, 见图 4。在谱图中选定 7 处质谱峰作为约束整体峰形的条件, 其对应准分子离子依次为: $[C_{11}H_8O_7-H]^-$ 、 $[C_{14}H_{16}O_8-H]^-$ 、 $[C_{16}H_{20}O_9-H]^-$ 、 $[C_{18}H_{20}O_{11}-H]^-$ 、 $[C_{20}H_{16}O_{13}-H]^-$ 、 $[C_{22}H_{16}O_{15}-H]^-$ 、 $[C_{25}H_{18}O_{16}-H]^-$, 各质谱峰相对丰度 (%) 的具体要求见表 2。谱图中准分子离子 $[C_9H_6O_7-H]^-$ (理论 m/z 225.00408) 和 $[C_{27}H_{20}O_{18}-H]^-$ (理论 m/z 631.05761) 对应的质谱峰清晰可见, 且信噪比不低于 4。

注: 相对丰度 (%) 是指以全谱范围内的最高峰为基峰, 各质谱峰与基峰之间的相对丰度。

9.4 质量偏差

9.3.2 中选定的 9 处质谱峰的质荷比偏差在 1.0 ppm 以内。

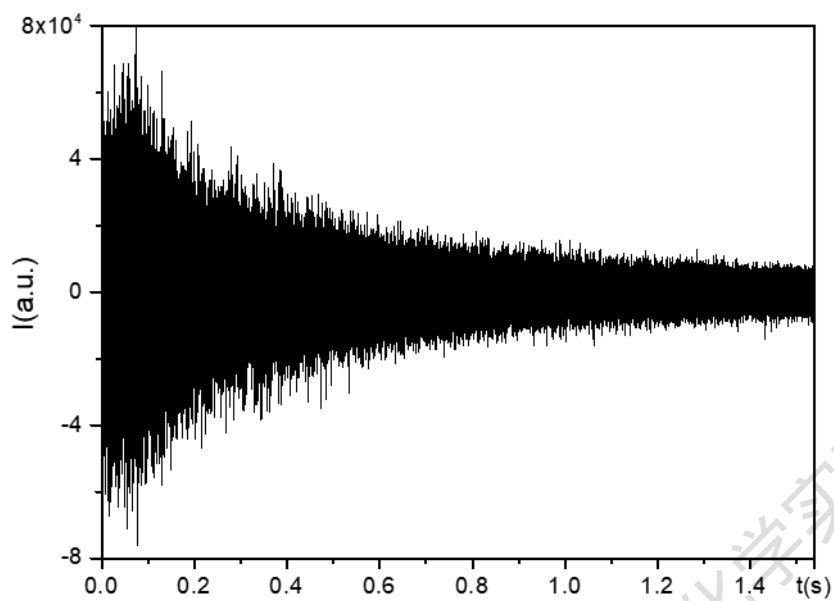


图 1 SRFA 负离子 ESI FT-ICR MS 谱图 FID 图

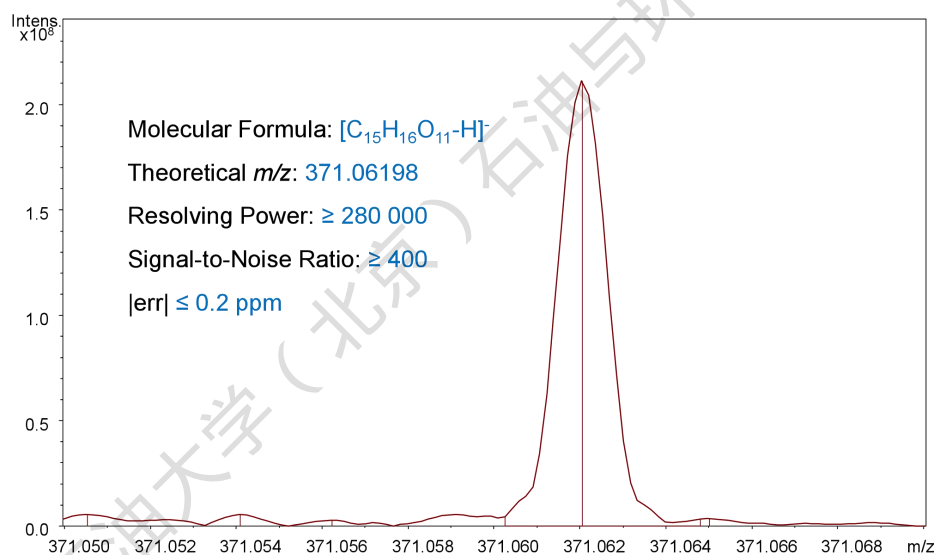


图 2 SRFA 中 $[C_{15}H_{16}O_{11}-H]$ 对应的质谱峰形图

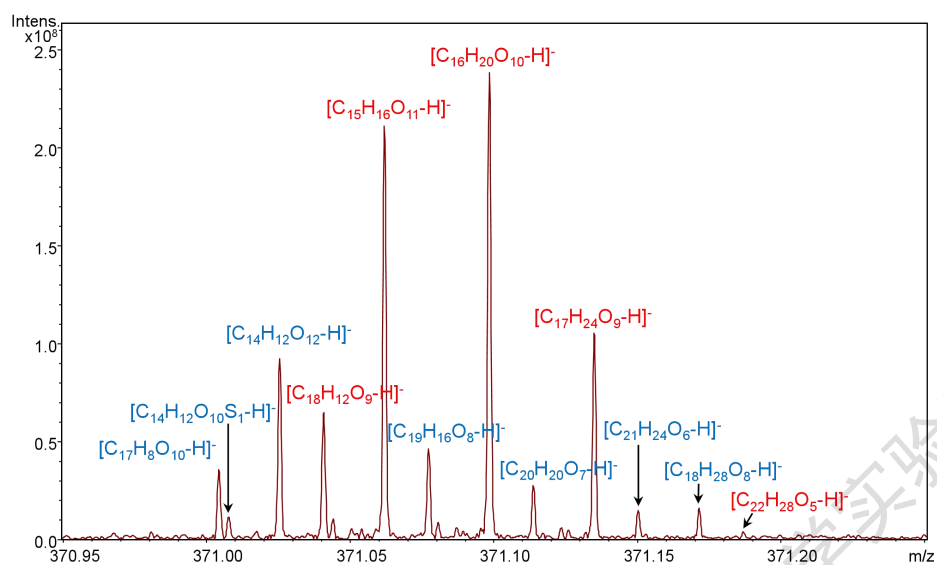


图 3 SRFA 在 m/z 371 处质谱图

表 1 $m/z=371$ 处质谱峰形比例要求

理论质荷比	分子式	相对丰度 (%)
371.04086	$[C_{18}H_{12}O_9-H]^-$	≥ 15
371.06198	$[C_{15}H_{16}O_{11}-H]^-$	83 ± 10
371.09837	$[C_{16}H_{20}O_{10}-H]^-$	100
371.13476	$[C_{17}H_{24}O_9-H]^-$	54 ± 10

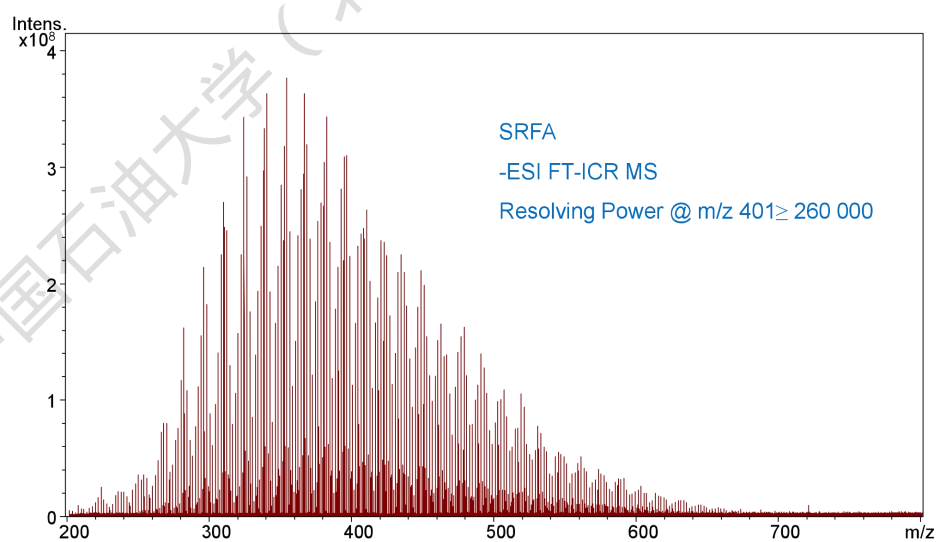


图 4 SRFA 负离子 ESI FT-ICR MS 质谱图

表 2 整体峰形比例要求

理论值	分子式	相对丰度 (%)
251.01973	$[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_7\text{-H}]^-$	≥ 1
311.07724	$[\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{-H}]^-$	55 ± 15
355.10339	$[\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{-H}]^-$	92 ± 8
411.09324	$[\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{11}\text{-H}]^-$	70 ± 15
463.05171	$[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{13}\text{-H}]^-$	50 ± 15
519.0418	$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{15}\text{-H}]^-$	28 ± 15
573.05243	$[\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{-H}]^-$	≥ 5

10 典型仪器参数

符合上述质谱峰形的典型操作条件参考值见表 3。

表3 典型操作条件

名称	参数
采集模式	全谱
采样点数/M	2
质量范围/Da	200-800
谱图平均次数	128
累积时间/s	0.001/0.1
TOF/s	0.0011
电离源	ESI
电离电压/V	3800/3300
气体控制	2.5/5.0/200
源透镜系统/V	-300/-280/-160/-25/-15/-7/-3/-30/50
射频控制	200/350/5.0
Qh透镜系统/V	70/0.6/0/0/0/-4/-45/1.5/-1.5/-15/30
四极杆	300/800
ICR传输透镜	-50/0/0/-4.5/0/4/0/10/0/-20
分析池	-10.5/6/13.5/-0.9/-0.95/2

11 安全防护与环境保护

11.1 甲醇为有毒物质，相关操作要在通风橱中进行。

11.2 所有废弃试剂均应按SY/T 6563-2003中的规定进行处理。

中国石油大学（北京）石油与环境化学实验室