广东省分析测试协会团体标准

《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》

编制说明

《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》

标准编制组

二零一九年十月

目录

1 项目背景.....1
1.1 必要性、目的及意义.....1
1.2 国内外相关分析方法研究.....2
2 工作简况.....2
2.1 任务来源.....2
2.2 工作过程.....2
2.2.1 标准提案和项目立项.....2
2.2.2 成立标准编制小组.....3
2.2.3 查询国内外相关标准和资料调研.....3
2.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证.....3
2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明.....3
3 标准编制原则和技术路线.....4
3.1 标准编制原则.....4
3.2 标准的适用范围和主要技术内容.....4
3.2.1 标准的适用范围.....4
3.2.2 主要技术内容.....4
3.3 标准制修订的技术路线.....5
4 方法研究报告.....6
4.1 方法研究的目标.....6
4.2 方法原理.....6
4.3 试剂和材料.....6
4.4 仪器和设备.....7
4.5 样品.....8
4.5.1 样品采集.....8
4.5.2 样品保存.....8
4.6 分析步骤.....9
4.6.1 固相微萃取条件的选择.....9
4.6.2 气相色谱-质谱条件的选择.....16
4.6.3 方法性能指标.....20
4.7 结果计算.....32
4.7.1 定性分析.....32
4.7.2 定量分析.....32
4.7.3 结果表示.....32
4.8 质量保证和质量控制.....32
4.8.1 空白试验.....32
4.8.2 校准有效性检查.....33
4.8.3 内标.....33
4.8.4 精密度控制.....33

4.8.5 准确度控制 33
5 方法验证 33
5.1 方法验证方案 33
5.1.1 参与方法验证的实验室和人员的基本情况 33
5.1.2 方法验证方案 34
5.2 方法验证过程 35
5.3 方法验证数据的取舍 35
5.4 方法验证结论 36
6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系 39
7 重大意见分歧的处理依据和结果 39
8 预期的社会经济效益及贯彻实施标准的要求和措施建议 39
8.1 预期的社会经济效益 39
8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议 39
9 其他应当说明的事项 39
10 附件材料（方法验证报告） 39
11 参考文献 40

《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》编制说明

1 项目背景

1.1 必要性、目的及意义

随着经济的发展和社会的进步，水质安全已经成为了重点关注的社会民生问题。生活饮用水作为日常生产生活的必需品，水的嗅和味是人们对水的质量感知最直接的要素，然而由于环境污染，波及水源水质受到污染，由此引发的饮用水异味事件频繁发生，水体异味问题已成为人们关注的热点[1-3]。而目前国内缺乏水中典型异味物质的定性定量分析方法，致使筛查水中异味物质成为难题，因此建立简单、准确和高效的标准分析方法，助力水质安全风险预警作用，完善和拓展我国异味物质标准分析方法库。

水中异味物质种类繁多，而土霉味是典型异味问题之一，其中，2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪和 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪是引起水中土霉味的主要化学物质[4,5]，因此选择了这 4 种化合物作为研究对象。此外，一些半挥发性的酚类和醚类异味物质由于其较低的嗅阈值，已经成为了水质风险热点研究对象[6,7]，特别在 2013 年杭州的饮用水异味事件中，基本确定了异味物质为 2,4-二叔丁基苯酚。因此本研究另外选择 4 种酚类化合物（2,4-二叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚）和 3 种醚类化合物（4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚）作为本次标准方法分析的对象。

以上 11 种异味物质均属于半挥发性物质，采用气相色谱-质谱法可以实现高灵敏度的分析。由于其在水体中含量低，且部分物质嗅阈值极低[8]，因此需要通过样品前处理技术对其进行富集[9]。目前，相关的样品前处理技术有：固相萃取[10]、液液萃取[11]、吹扫捕集[12]和固相微萃取[13-15]，由于分析对象均为半挥发性物质，采用固相萃取和液液萃取技术，方法的回收率较低，并且萃取耗时、操作繁琐，且需要

大量的有机溶剂；吹扫捕集灵敏度较低，检出限很难达到异味物质的嗅阈值。而固相微萃取技术集萃取、富集、进样于一体，且具有灵敏、方便，并能与多种检测方法联用等优点[16]。因此，本研究结合固相微萃取与气相色谱-质谱法的优点，建立全自动顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定 11 种异味物质的标准分析方法，可实现地表水、地下水和生活饮用水中 11 种痕量/超痕量异味物质的准确高效分析检测。

1.2 国内外相关分析方法研究

国内外水体异味物质的检测方法主要采用气相色谱质谱法。国标GB/T 32470-2016[17]标准方法采用固相微萃取-气相色谱质谱法测定饮用水和水源水中的2-甲基异莰醇和土臭素，然而其检测目标物少，且为手动顶空固相微萃取，人为影响因素较多，影响测定结果精确性。

由于固相微萃取技术集萃取、富集、进样于一体，具有灵敏、方便，并能与多种检测方法联用等优点，且已有商业化的全自动固相微萃取仪，可以提高测定结果的精确性，因此，全自动顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用广泛应用于检测水中挥发性和半挥发性有机物，国内缺乏利用全自动顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法同时测定水中 2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪、2,4-二叔丁基苯酚、2-叔丁基苯酚， 4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚和 2,4,6-三溴苯甲醚的标准分析方法。

2 工作简况

2.1 任务来源

根据《广东省分析测试协会关于下达2019年团体标准制修订计划项目（第一批）的通知》（粤测协字〔2019〕1号），广东省分析测试协会下达了编制“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中11种异味物质”的项目计划，项目计划编号为GAIA/JH20190103，广东粤海水务股份有限公司承担了该标准的编制工作。

2.2 工作过程

2.2.1 标准提案和项目立项

2018年4月，广东省分析测试协会发布了《关于征集2018年度广东省分析测试协

会 团体标准项目的通知》（粤测协字〔2018〕4号）。2018年5月，广东粤海水务股份有限公司对水体中异味物质检测的相关技术成果进行汇总整理，编写团体标准“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中11种异味物质”项目任务书和标准草案，开展标准提案工作。2018年12月，广东省分析测试协会召开团体标准化技术委员会第一届一次会议，专家一致同意“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中11种异味物质”项目立项。

2.2.2 成立标准编制小组

2019年1月，广东粤海水务股份有限公司承担了广东省分析测试协会团体标准《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中11种异味物质》的编制工作，成立了标准编制小组，确定了标准制定计划，并根据项目研究需要，增加了协作单位广东粤港供水有限公司。

2.2.3 查询国内外相关标准和资料调研

2019年2月，本标准编制组成员查询和搜集国内外相关标准和文献资料，确立建立团体标准的指导思想，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，并详细制定了前处理条件的实验优化方案。该部分工作主要由练海贤和王樊承担。

2.2.4 开展实验研究工作、组织方法验证

2019年3~6月标准编制组按照项目拟定的实验方案，对方法的前处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法线性范围、准确度、精密度及检出限。该部分工作主要由王樊、练海贤和邓雷承担。

2019年7~9月组织了5家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，确定检出限、实验室内和实验室间的精密度等方法特性指标。标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，并编写了方法验证报告。该部分工作主要由王樊、练海贤、杨创涛、邓雷和崔浩承担。

2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2019年10月，标准编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明，并提交给广东

省分析测试协会。该部分工作主要由练海贤和王樊承担。

3 标准编制原则和技术路线

3.1 标准编制原则

本标准依据《广东省分析测试协会团体标准制修订工作程序》、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）[18]、《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》（GB/T1.1-2009）[19]及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）[20]的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献，同时考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。

本标准制订的基本原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

3.2 标准的适用范围和主要技术内容

3.2.1 标准的适用范围

本标准适用于地表水、地下水和生活饮用水中2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚等11种异味物质的测定。

3.2.2 主要技术内容

本标准是新制订标准，根据水体中异味物质的特点，结合我国仪器设备现状和标准要求，研究采用自动顶空固相微萃取对水样中的异味物质进行前处理，结合气相色谱-质谱仪进行检测，推广省时省力、切实有效的分析方法，为水中异味物质的分析提供技术支撑。

本标准的主要技术内容包括对样品采集和保存条件的研究、样品的前处理条件优化和气相色谱-质谱仪器条件优化，以及对方法的检出限、精密度和准确度的验证。

3.3 标准制修订的技术路线

本标准的制订工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集与保存方法、样品分析条件，完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。技术路线如图3-1所示。

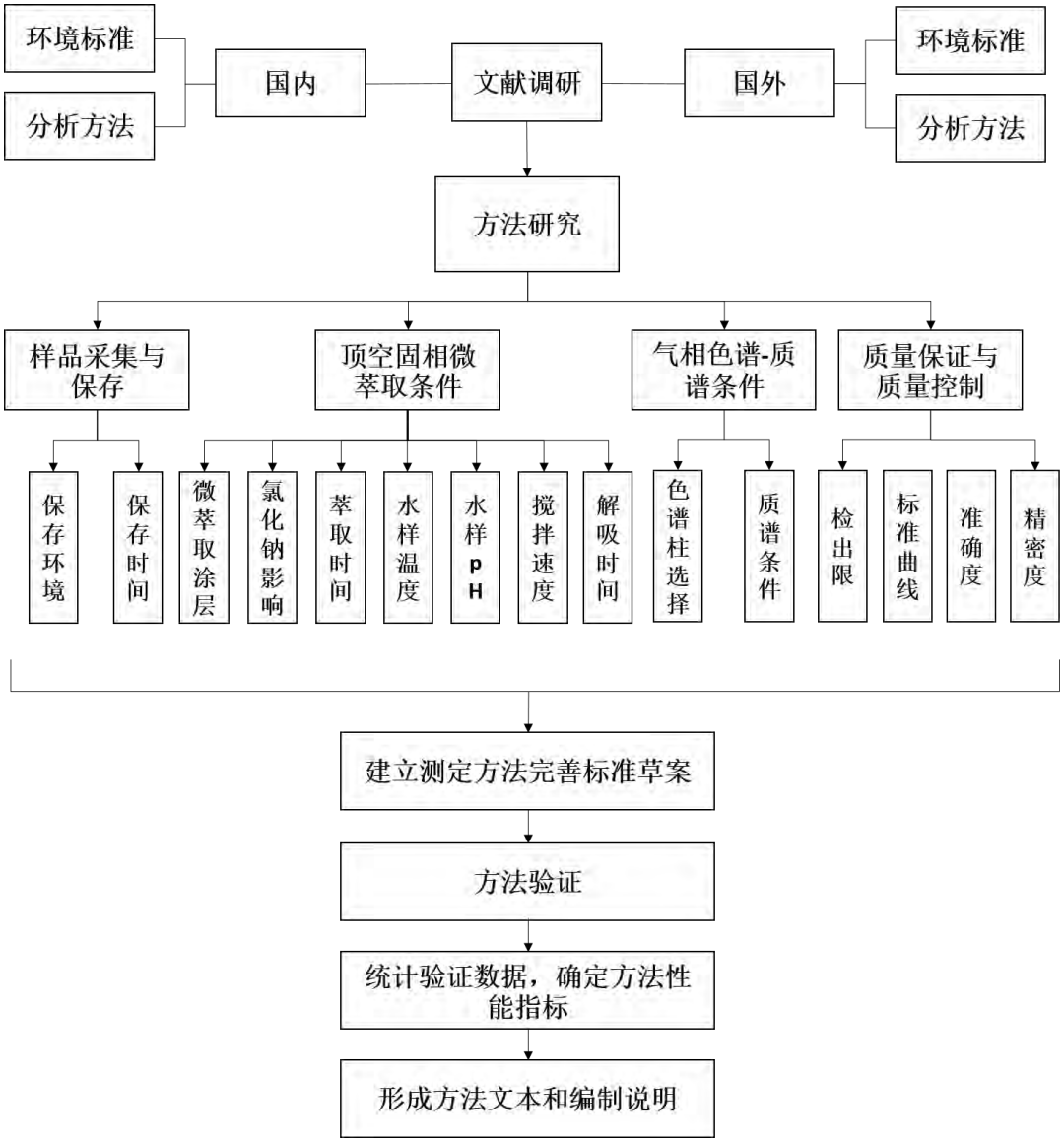

图3-1 标准制订技术路线图

4 方法研究报告

4.1 方法研究的目标

建立适用于地表水、地下水和生活饮用水中2-甲基异莰醇、土臭素、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2,4,6-三氯苯甲醚、2,4,6-三溴苯甲醚、2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、4-丁基酚、2,4-二叔丁基酚等11种异味物质的顶空固相微萃取-气相色谱质谱法，可实现痕量定量分析。

4.2 方法原理

水样中目标化合物挥发到空气中，被固相微萃取的涂层吸附，经气相进样口高温脱附，用气相色谱-质谱法分离检测，以色谱保留时间和质谱特征离子定性，内标法定量。

4.3 试剂和材料

4.3.1 试剂

（1）甲醇：色谱纯；

（2）氯化钠：分析纯，在450℃的马弗炉中烘烤4 h，冷却至室温后装入干净的试剂瓶中密封保存；

（3）五水硫代硫酸钠：分析纯；

4.3.2 标准物质

（1）本标准中所用的目标物标准物质均为AccuStandard的有证标准溶液，浓度均为100 mg/L，甲醇介质。

（2）内标物的选择：本标准选用氘代-1,2-二氯苯-D4作为2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标物；以氘代苊-D10作为2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标物。参照EPA 8270E[21]方法要求，检测序列每个样品中内标物的响应值与标准系列中内标物响应值的均值之间偏差不得大于50%。经多次测试，本实验中两者相对偏差基本可稳定保持在20.0%以内，说明以氘代-1,2-二氯苯-D4和氘代苊-D10作为本实验的内标物是稳定可靠的。下面列举部分测试结果，详见表4-1和

表4-2。

表4-1 样品中氘代-1,2-二氯苯-D4内标物的稳定性

检测日期	峰面积						相对偏差范围%
	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	标准系列内标物平均响应值（n=7)	
6月13日	426084	453134	480352	457302	439141	465135	0.8~4.4
6月17日	394803	391997	346702	380766	413452	384262	0.5~5.1
6月20日	385116	387587	360103	367509	381030	384262	0.1~3.2

表4-2 样品中氘代苊-D10内标物的稳定性

检测日期	峰面积						相对偏差范围%
	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	标准系列内标物平均响应值（n=7)	
6月13日	248815	247276	257870	228386	239991	245084	0.4~3.5
6月17日	229926	216775	219070	255657	242906	200505	3.9~12.1
6月20日	197536	195482	179000	179680	184344	200505	0.7~5.7

4.3.3 实验用水：参照GB/T 6682-2008，采用一级水作为实验用水。

4.3.4 实验用气：本实验用的氦气和氮气纯度均为：≥99.999%。

4.4 仪器和设备

4.4.1 气相色谱-质谱仪：气相色谱部分具分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具70eV电子轰击电离（EI）源，四极杆检测器。

4.4.2 全自动固相微萃取装置：具有自动振荡和加热控温模块。

4.4.3 毛细管色谱柱：弱极性色谱柱：30 m长，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm（5%苯基-95%甲基聚硅氧烷固定液），以及中等极性色谱柱：30 m长，内径0.25 mm，膜厚

0.25 μm（14%氰丙基苯基-86%甲基聚硅氧烷固定液），对异味物质均有良好的分离效果。其他等效毛细管柱如满足分析要求也可使用。

4.4.4 固相微萃取针：固相微萃取针上的涂层材质为50/30 μm DVB/CAR/PDMS（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane），或其他等效涂层。

4.5 样品

4.5.1 样品采集

参考《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91-2002）、《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2002）和《水质 采样技术指导》（HJ 494-2009），样品采集使用具有聚四氟乙烯瓶垫的棕色玻璃瓶。采样时，取水至满瓶，瓶中不可有气泡。样品分析后，如出现需要复测的情况，为减少异味物质的挥发损失，确保数据的准确，建议从未开封的备份样品中取样。

4.5.2 样品保存

4.5.2.1 保存环境和保存时间

参考《生活饮用水臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇检验方法》（GB/T 32470-2016），地表水及地下水等不含余氯样品采集后，在4℃下避光保存，1 d内完成分析。

生活饮用水样品采集后添加无水硫酸钠除氯（每100 mL水样添加100 mg），在4℃下避光保存，1 d内完成分析。

4.5.2.2 生活饮用水中加入除氯剂的影响

在生活饮用水样品中，游离氯具有强氧化性，会破坏内标物氘代苊-D10的环状结构，从而影响检测结果（如图4-1所示）。因此，在生活饮用水样品采集时需要加入除氯剂去除水中游离氯。为避免对11种异味物质产生竞争吸附，选择无机盐型的除氯剂五水合硫代硫酸钠。国标GB5749-2006规定了出厂水中游离氯的限值为4 mg/L，加入适当过量的五水合硫代硫酸钠，可以完全去除游离氯的影响，建议加入量为每100 mL水样加入100 mg五水合硫代硫酸钠。

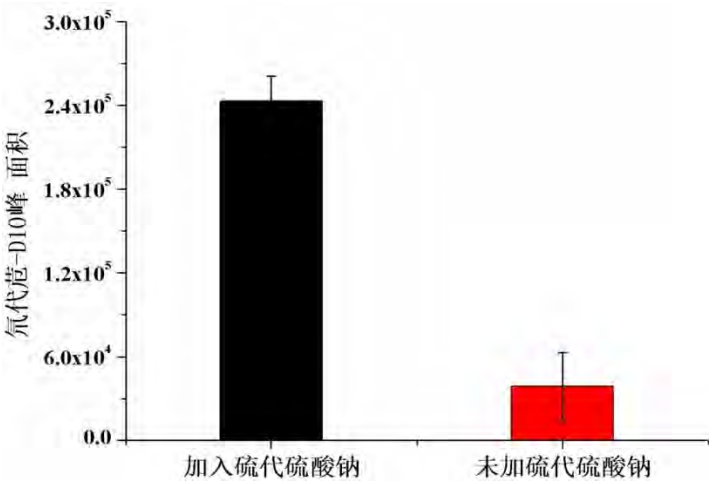

图4-1 硫代硫酸钠加入至生活饮用水时对内标物氘代苊-D10测定的影响

4.6 分析步骤

4.6.1 固相微萃取条件的选择

4.6.1.1 固相微萃取涂层的选择

选择Carboxen/PDMS、PDMS、Polyacrylate和DVB/CAR/PDMS 4种常见的固相微萃取涂层，在其他前处理条件相同的情况下，考察不同涂层的富集效果，结果如图4-2所示。当采用DVB/CAR/PDMS涂层时，11种异味物质的富集效果最好。因此，选择DVB/CAR/PDMS为最优固相微萃取涂层。

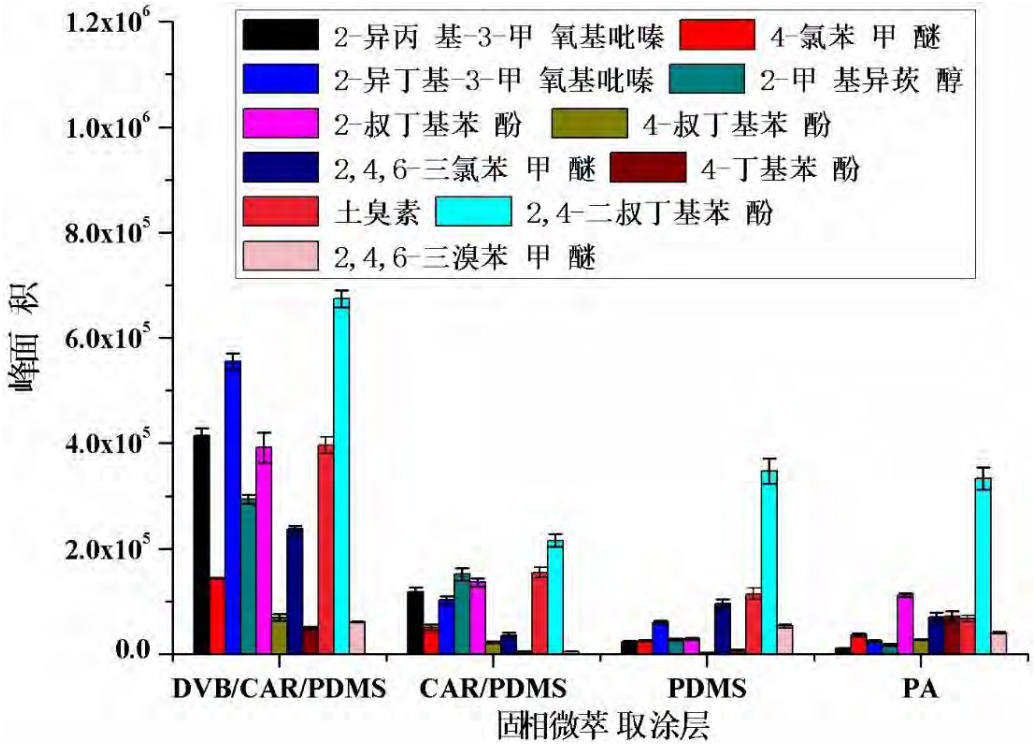

图4-2 不同固相微萃取涂层的富集效果

4.6.1.2 氯化钠加入量的影响

水中加入一定量的盐，改变溶液中的离子强度，可以降低有机物在水中的溶解度，有利于有机物挥发至气相，提高分配系数。在10 mL水样中，分别加入0.0 g、1.0 g、2.0 g、3.0 g、3.5 g和4.0 g氯化钠，在其他前处理条件相同的情况下，考察不同氯化钠加入量对涂层富集效果的影响，结果如图4-3所示。结果表明，随着氯化钠加入量的增加，11种异味物质的响应峰面积也逐渐增大，当加入量为3.5 g时，峰面积最大，涂层的富集效果最好。因此，氯化钠加入量为3.5 g/10 mL。

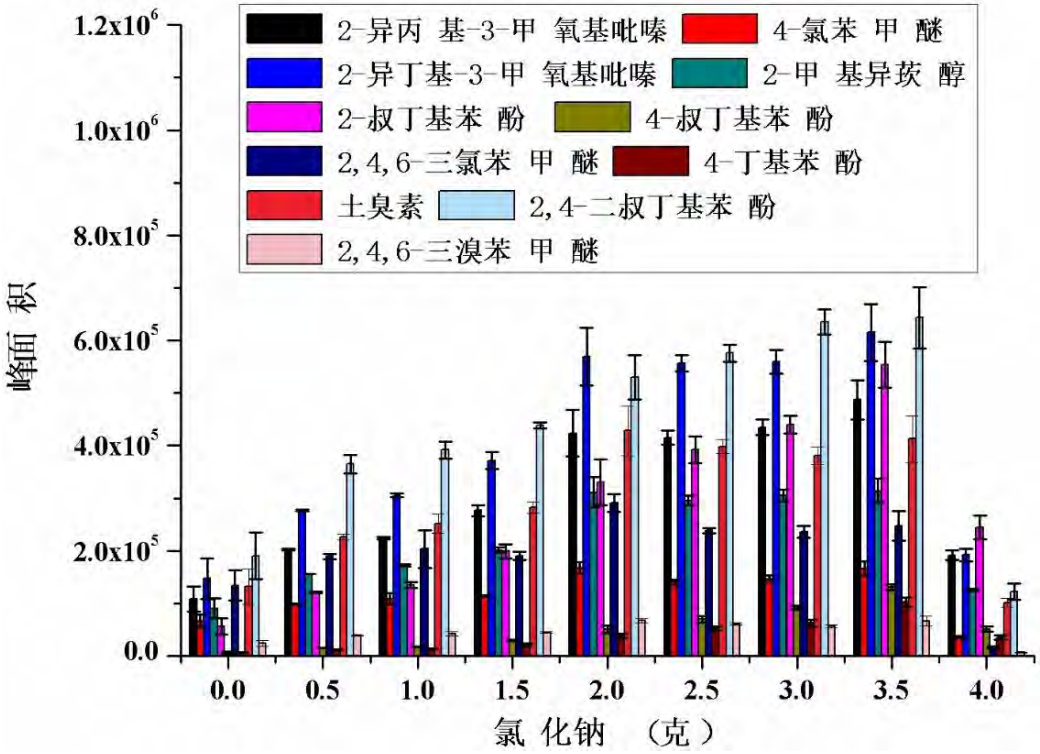

图4-3 不同氯化钠加入量对富集效果的影响

4.6.1.3 pH的优化

采用pH值分别为2.0、4.0、6.0、7.0、8.0时，在其他前处理条件相同的情况下，考察涂层对11种异味物质的富集效果，结果如图4-4所示。随着pH的增加，绝大部分异味物质的峰面积也相应增加，当pH值为6.0、7.0和8.0时，各目标化合物的峰面积变化不大。因此，本方法适用于pH值在6.0~8.0范围的水样分析。

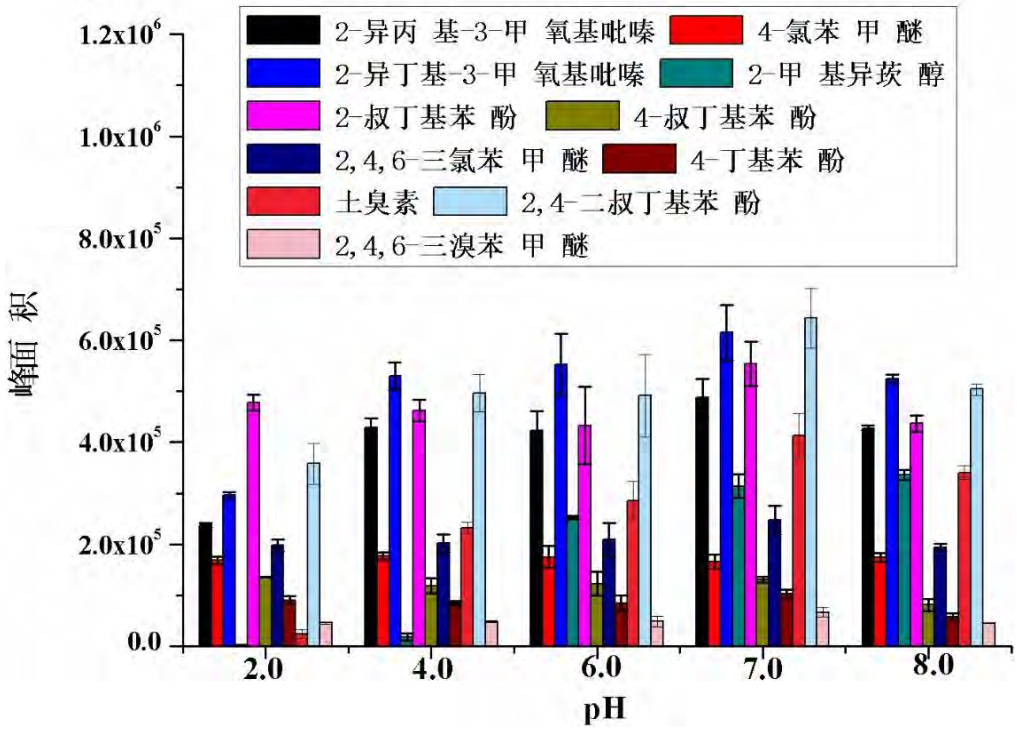

图 4-4 不同 pH 值对富集效果的影响

4.6.1.4 萃取时间的优化

随着萃取时间的增加，涂层会因自身吸附位点的饱和而达到吸附平衡。因此，选择合适的萃取时间，既能提高灵敏度，也能提高分析方法的分析速度。选择萃取时间分别为 10、20、30、40、50、60 min，在其他前处理条件相同的情况下，考察固相微萃取涂层的吸附动力学曲线，如图 4-5 所示。在 10~30 min 之间，随着萃取时间的增加，涂层对 11 种异味物质的吸附量迅速提高；在 30 min 之后接近吸附平衡，增加萃取时间对涂层的富集效果没有明显提高。因此选择 30 min 为最佳萃取时间。

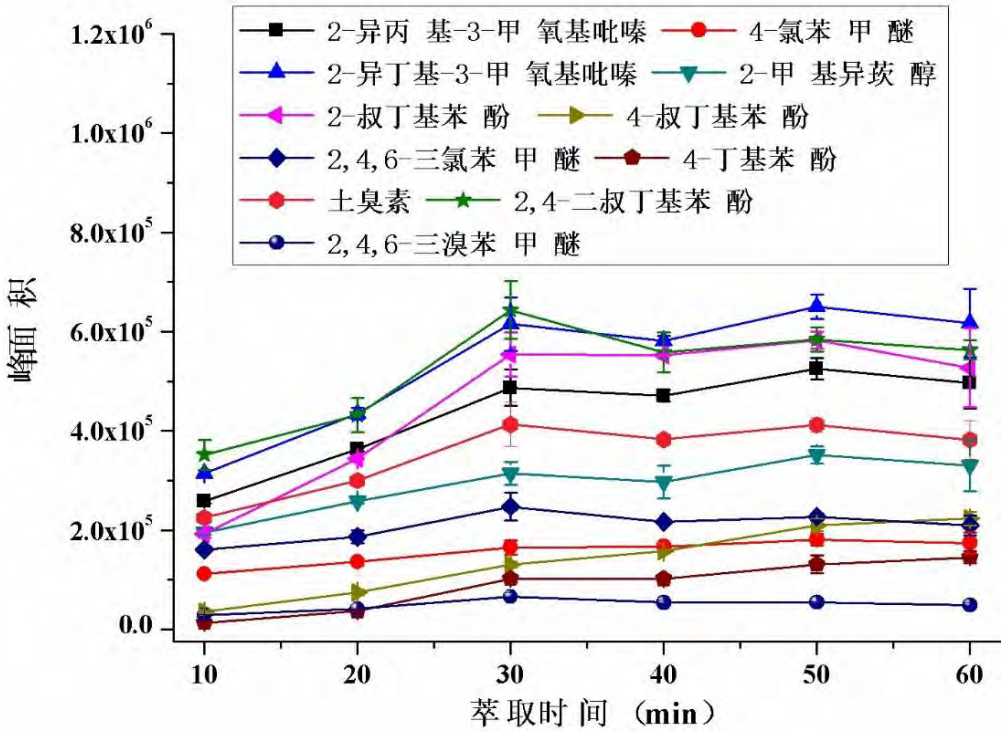

图 4-5 不同萃取时间对富集效果的影响

4.6.1.5 萃取温度的优化

选择萃取温度分别为 40、50、60、70 和 80℃，在其他前处理条件相同的情况下，考察不同萃取温度对涂层富集效果的影响，如图 4-6 所示。结果表明，在 40~70℃范围内，11 种异味物质的富集效果随温度的增加而增加，在 70℃处达到最高值，这是因为气相和液相之间的分配系数会随着温度的升高而升高，有利于目标化合物从水相扩散至顶空，因此当萃取温度升高时萃取效率也随之升高。当温度再升高到 80℃时，部分目标化合物的萃取效率会出现下降，这可能是由于热解吸的存在，温度不断增加将促使物质从涂层上解吸下来。因此选择 70℃为最佳萃取温度。

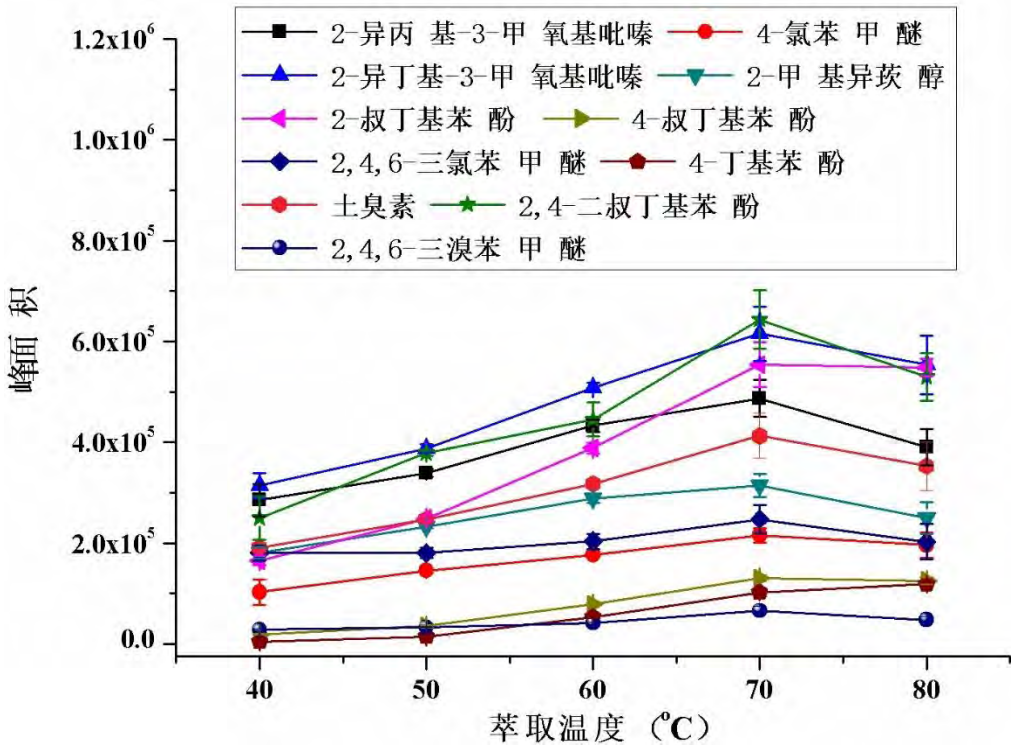

图 4-6 不同萃取温度对富集效果的影响

4.6.1.6 振荡速度的优化

增加水样的振荡速度，可以提高目标化合物从水相到顶空的扩散速度，所以选择合适的振荡速度，有利于提升涂层的富集效率。选取振荡速度分别为 300、400、500、600、700 rpm，在其他前处理条件相同的情况下，考察不同振荡速度对固相微萃取涂层富集效率的影响，如图 4-7 所示。结果表明，随着振荡速度的增加，涂层对 11 种异味物质的吸附量也相应提高，当达到 400 rpm 时，吸附达到平衡。因此选择 400 rpm 为最佳振荡速度。

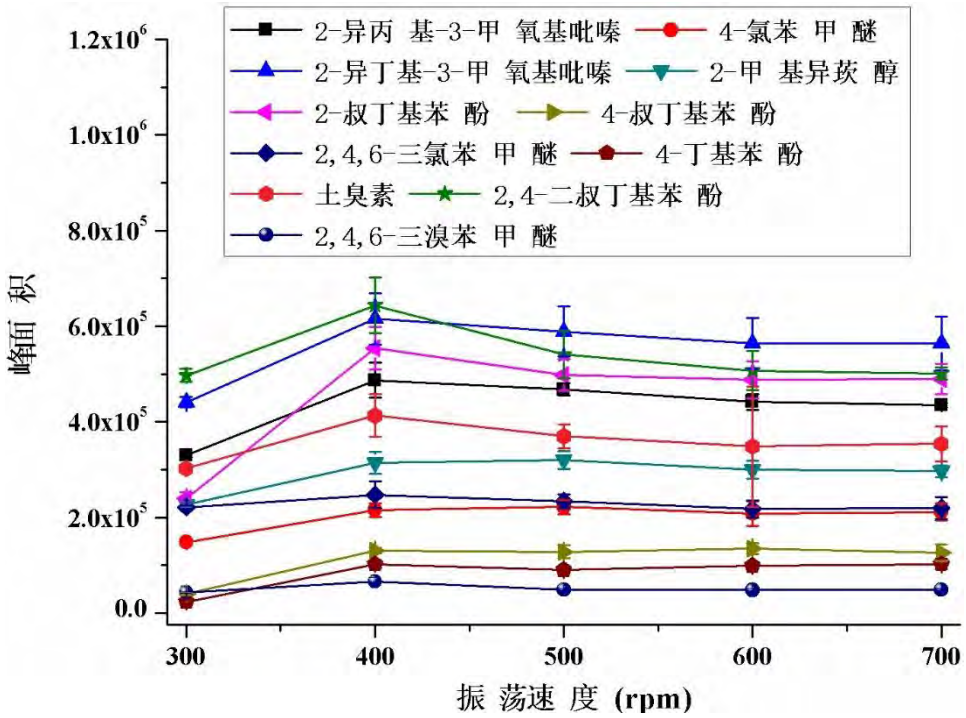

图 4-7 不同振荡速度对富集效果的影响

4.6.1.7 脱附时间的优化

在其他前处理条件相同的情况下，脱附解吸时间分别选择 1、2、3、4、5 和 6 min 进行优化，结果如图 4-8 所示。结果表明，随着脱附时间的增加，11 种异味物质的脱附量也相应增加，当脱附时间为 3 min 时，脱附达到平衡。因此选择 3 min 为最佳脱附时间。

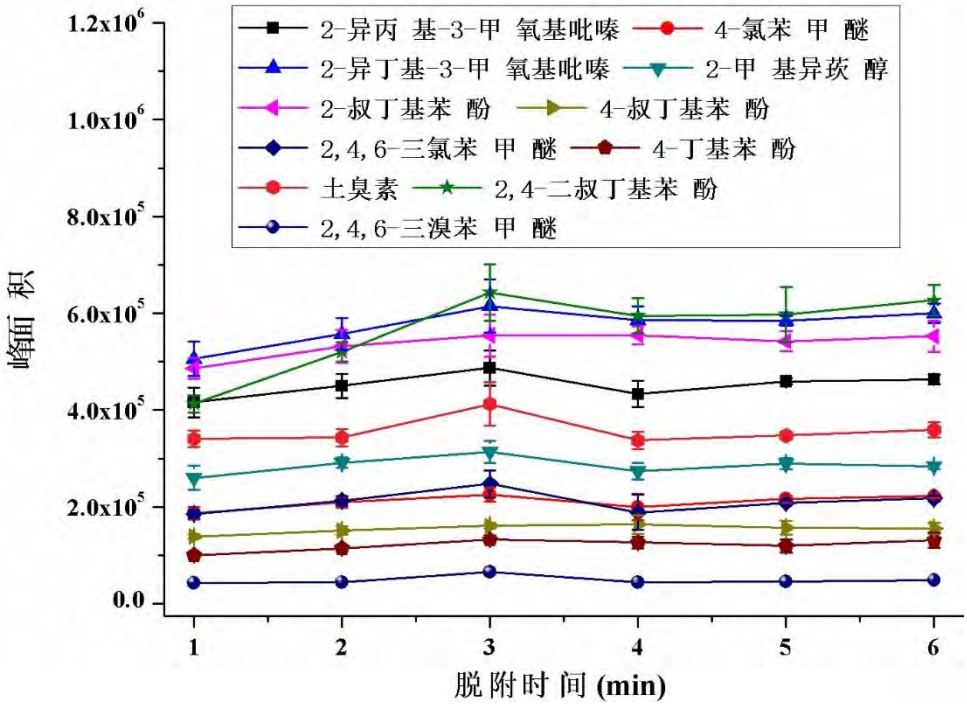

图 4-8 脱附时间曲线

4.6.2 气相色谱-质谱条件的选择

4.6.2.1 色谱柱的选择

目前文献中对使用弱极性色谱柱（如DB-5）及中等极性色谱柱（如DB-1701）分析水体异味物质均有报道，分别采用两种色谱柱进行测试，两种色谱柱对11种异味物质均有很好的响应及分离度（如图4-9和图4-10所示）。为了提高方法的适用性，本方法选择使用更普遍更通用的弱极性色谱柱（5%苯基-95%甲基聚硅氧烷固定液）开展研究。

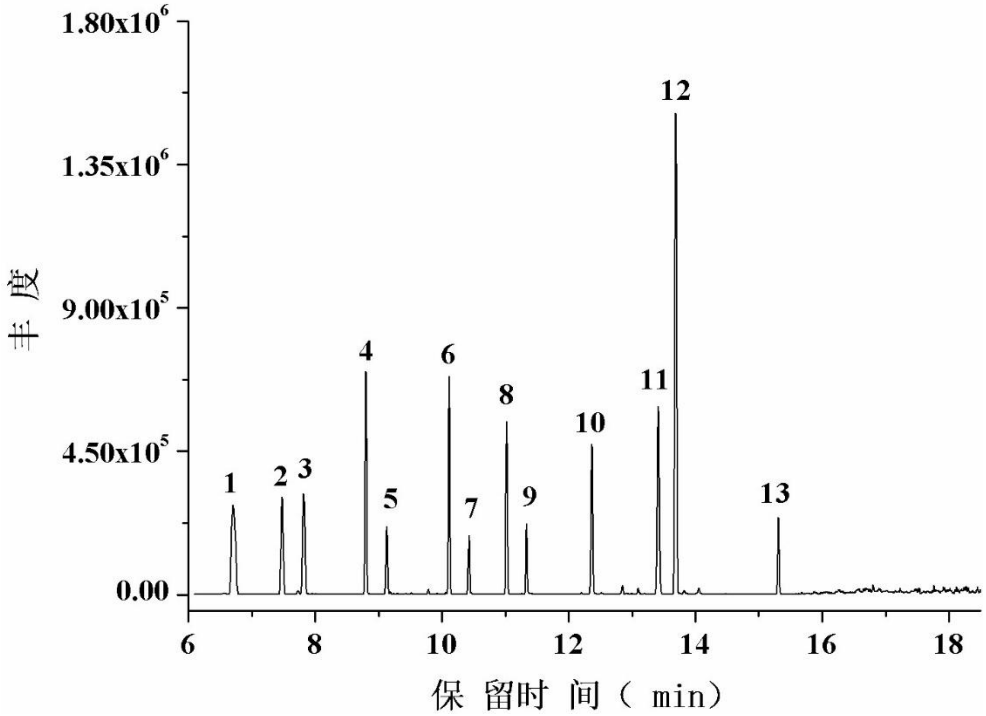

图 4-9 DB-5 色谱柱上的总离子流图

1-氘代-1,2-二氯苯-D4（内标 1），2-2-异丙基-3-甲氧基吡嗪，3-4-氯苯甲醚，4-2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，5-2-甲基异莰醇，6-2-叔丁基酚，7-4-叔丁基酚，8-2,4,6-三氯苯甲醚，9-4-丁基酚，10-土臭素，11-氘代苊- D10（内标 2），12-2,4-二叔丁基酚，13-2,4,6-三溴苯甲醚

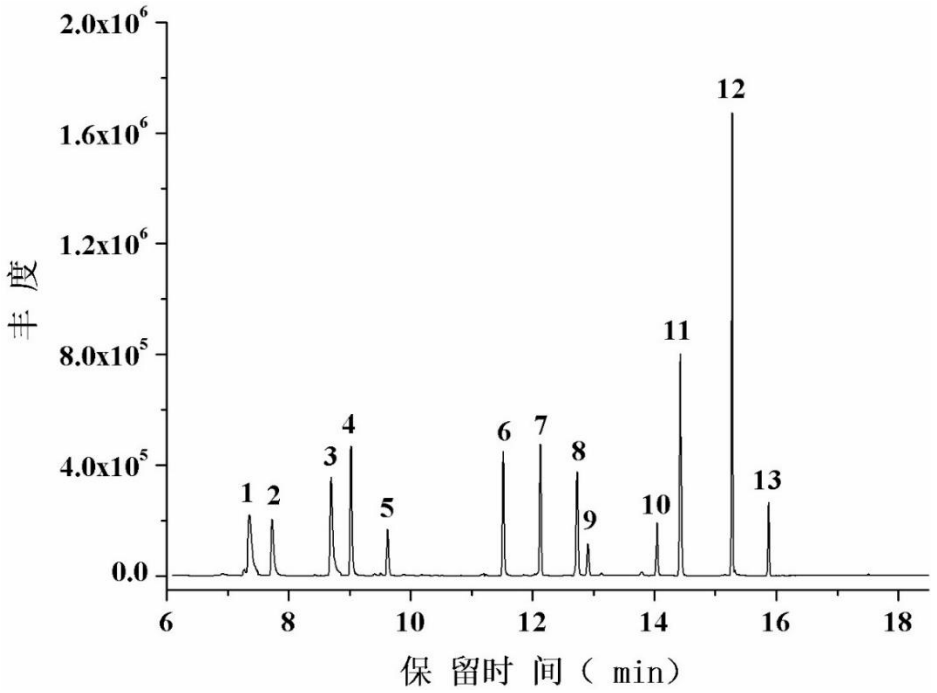

图 4-10 DB-1701 色谱柱上的总离子流图

1-氘代-1,2-二氯苯-D4（内标 1），2-2-异丙基-3-甲氧基吡嗪，3-4-氯苯甲醚，4-2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，5-2-甲基异莰醇，6-2,4,6-三氯苯甲醚，7-2-叔丁基酚，8-土臭素，9-4-叔丁基酚，10-4-丁基酚，11-氘代苊- D10（内标 2），12-2,4-二叔丁基酚，13-2,4,6-三溴苯甲醚。

4.6.2.2 分流与不分流的选择

考虑到本标准中的目标化合物在水体中均为痕量/超痕量浓度水平，为提高方法的灵敏度，本标准编制小组建议采用不分流的进样模式。

4.6.2.3 GC-MS条件

气相色谱条件：进样口温度 270℃，不分流进样，程序升温初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

质谱条件：四极杆温度 150℃，离子源温度 230℃，传输线温度 280℃，电离能量 70 eV，扫描模式 SIM，溶剂延迟时间 6 min。

11 种异味物质和内标物的定量特征离子如下表 4-3 所示，总离子流色谱图见图 4-9。

表 4-3 检测目标物信息列表

序号	化合物名称		保留时间（min）	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
	中文名	英文名			
1	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-Dichlorobenzene-d4	6.69	150	78, 152
2	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	7.47	137	124, 152
3	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	7.81	142	99, 127
4	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	8.79	124	94, 151
5	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	9.13	95	107, 135
6	2-叔丁基酚	2-tert-butylphenol	10.11	135	107, 1150
7	4-叔丁基酚	4-tert-butylphenol	10.42	135	107, 150
8	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	11.02	195	167, 210
9	4-丁基酚	4-butylphenol	11.33	107	77, 150
10	土臭素	geosmin	12.36	112	55, 149
11	*氘代苊- D10	acenaphthene-d10	13.41	164	160,162
12	2,4-二叔丁基酚	2,4-di-tert-butylphenol	13.69	191	163, 206
13	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribroMoanisole	15.31	329	301, 344

备注：（1）氘代-1,2-二氯苯-D4为2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标；

（2）氘代苊- D10为2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标。

4.6.3 方法性能指标

4.6.3.1 仪器性能检查

样品分析前，应按仪器说明书规定的校准化合物及程序进行调谐和检查，如不符合要求，则需对质谱仪的参数进行调整或清洗离子源校准。

4.6.3.2 标准曲线绘制

2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇、2-叔丁基苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素的标准系列为 5.00 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L，内标氘代-1,2-二氯苯-D4 浓度为 1.00×10^3 ng/L。

4-氯苯甲醚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,4-二叔丁基酚和 2,4,6-三溴苯甲醚的标准系列为 100 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、1.00×10^3 ng/L、2.00×10^3 ng/L 和 4.00×10^3 ng/L，内标氘代苊- D10 浓度为 1.00×10^3 ng/L。

以标准系列溶液中目标化合物浓度与对应内标物浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子峰面积与对应内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标，建立校准曲线（如图 4-11 和表 4-4）。曲线相关系数 R>0.995，线性良好。

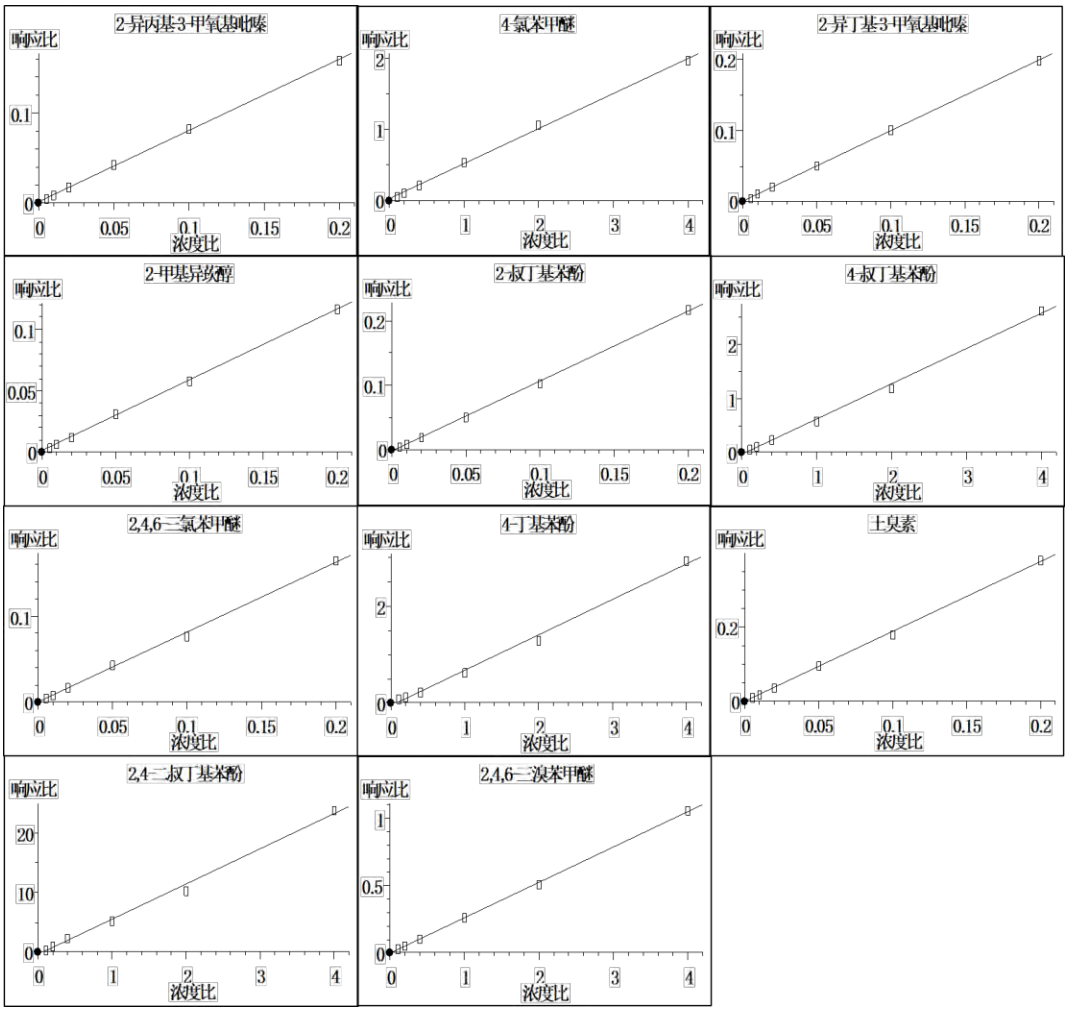

图 4-11 校准曲线图

表 4-4 校准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 R
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=3.96\times10^{-2}x+1.41\times10^{-3}$	0.999
2	4-氯苯甲醚	$y=4.92\times10^{-1}x+2.62\times10^{-2}$	0.999
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=4.95\times10^{-2}x+3.98\times10^{-4}$	0.999
4	2-甲基异莰醇	$y=2.88\times10^{-2}x+7.06\times10^{-4}$	0.999
5	2-叔丁基苯酚	$y=5.41\times10^{-2}x-2.33\times10^{-3}$	0.999
6	4-叔丁基苯酚	$y=6.49\times10^{-1}x-3.93\times10^{-2}$	0.998
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=4.05\times10^{-2}x+4.81\times10^{-5}$	0.999

8	4-丁基苯酚	$y=7.31\times10^{-1}x-6.31\times10^{-2}$	0.998
9	土臭素	$y=9.41\times10^{-2}x-7.86\times10^{-4}$	0.999
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=5.91x-4.62\times10^{-1}$	0.997
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=2.63\times10^{-1}x-5.81\times10^{-3}$	0.999

4.6.3.3 实验室内检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，重复分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式：$MDL=S\times t_{(n-1,\ 0.99)}$（重复分析 7 个样品，在 99%的置信区间，$t_{(6,0.99)}=3.143$） 进行计算。其中：$t_{(n-1,0.99)}$为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

对实验室实验用水不定期进行多次测定，11 种异味物质均未检出。配制 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇、2-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素浓度为 5.00 ng/L；4-氯苯甲醚、4-叔丁基酚、4-丁基酚、2,4-二叔丁基酚和 2,4,6-三溴苯甲醚浓度为 100 ng/L 的空白加标样品，平行检测 7 次，方法的检出限和定量限结果见表 4-5。检出限的确定方法及结果满足 HJ 168-2010 要求。

4.6.3.4 方法精密度

配制 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇、2-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素低、中、高浓度分别为 5.00 ng/L、100 ng/L、180 ng/L，4-氯苯甲醚、4-叔丁基酚、4-丁基酚、2,4-二叔丁基酚和 2,4,6-三溴苯甲醚低、中、高浓度分别为 100 ng/L、2.00×10^{3} ng/L、3.60×10^{3} ng/L 的空白加标样品，平行测定 6 次进行精密度实验，按上述优化后的实验条件进行测定，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，见表 4-6 至表 4-8。从表中可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 3.3%-9.7%，说明方法的精密度良好。

表 4-5 方法的检出限和定量下限

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	4.87	89.2	4.65	4.70	4.52	93.3	4.45	88.2	4.76	85.5	86.8
2	4.85	84.0	4.34	4.95	3.94	88.1	4.50	84.5	4.61	82.6	91.7
3	5.09	84.8	4.24	5.25	4.36	89.1	4.34	90.1	4.54	99.5	98.5
4	5.04	87.5	4.84	5.22	4.85	94.2	5.05	93.0	4.40	80.3	95.0
5	5.22	98.5	4.41	4.92	4.78	95.7	4.02	86.0	4.42	78.1	88.5
6	4.57	104	4.84	5.31	4.66	86.1	4.70	103	5.05	88.5	106
7	5.25	88.6	4.34	5.24	4.70	102	4.87	92.4	4.66	84.9	104
标准偏差（ng/L）	0.24	7.39	0.25	0.23	0.31	5.44	0.34	6.06	0.22	7.03	7.25
检出限（ng/L）	0.75	23.2	0.79	0.72	0.98	17.1	1.08	19.1	0.70	22.1	22.8
测定下限（ng/L）	3.01	92.9	3.15	2.87	3.93	68.4	4.33	76.2	2.81	88.4	91.1

表 4-6 方法的精密度实验（低浓度）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.87	4.85	5.09	5.04	5.22	4.57	4.94	0.23	4.6
2	4-氯苯甲醚	100	89.2	84.0	84.8	87.5	98.5	104	91.3	8.02	8.8
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.65	4.34	4.24	4.84	4.41	4.84	4.55	0.26	5.7
4	2-甲基异莰醇	5.00	4.70	4.95	5.25	5.22	4.92	5.31	5.06	0.24	4.7
5	2-叔丁基苯酚	5.00	4.52	3.94	4.36	4.85	4.78	4.66	4.52	0.33	7.4
6	4-叔丁基苯酚	100	93.3	88.1	89.1	94.2	95.7	86.1	91.1	3.82	4.2
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	4.45	4.50	4.34	5.05	4.02	4.70	4.51	0.35	7.7
8	4-丁基苯酚	100	88.2	84.5	90.1	93.0	86.0	103	90.8	6.61	7.3
9	土臭素	5.00	4.76	4.61	4.54	4.40	4.42	5.05	4.63	0.24	5.3
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	85.5	82.6	99.5	80.3	78.1	88.5	85.8	7.70	9.0
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	86.8	91.7	98.5	95.0	88.5	106	94.4	6.99	7.4

表 4-7 方法的精密度实验（中浓度）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	86.6	83.3	93.3	95.7	91.6	99.6	91.7	5.97	6.5
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	1.70×10^3	1.70×10^3	1.79×10^3	2.03×10^3	1.92×10^3	2.08×10^3	1.87×10^3	165	8.8
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	81.1	88.4	97.2	90.8	84.6	92.1	89.0	5.71	6.4
4	2-甲基异莰醇	100	86.5	91.5	92.9	92.5	91.0	97.5	92.0	3.55	3.9
5	2-叔丁基苯酚	100	86.9	92.9	96.6	89.8	97.5	86.8	91.7	4.69	5.1
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.80×10^3	1.96×10^3	1.87×10^3	1.77×10^3	1.97×10^3	1.91×10^3	1.88×10^3	83.6	4.4
7	2,4,6-三氯苯甲醚	100	81.2	85.6	89.0	88.7	91.4	86.1	87.0	3.52	4.1
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	1.67×10^3	1.85×10^3	1.89×10^3	1.67×10^3	1.87×10^3	1.82×10^3	1.79×10^3	97.4	5.4
9	土臭素	100	80.5	84.8	90.1	82.9	84.7	85.0	84.7	3.15	3.7
10	2,4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.74×10^3	1.84×10^3	1.93×10^3	2.09×10^3	1.89×10^3	1.89×10^3	1.89×10^3	117	6.2
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	1.62×10^3	1.82×10^3	1.85×10^3	1.89×10^3	1.94×10^3	1.95×10^3	1.85×10^3	123	6.7

表 4-8 方法的精密度实验（高浓度）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	159	176	191	198	181	197	184	15.0	8.2
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	3.28×10^3	3.01×10^3	3.73×10^3	3.74×10^3	3.69×10^3	3.79×10^3	3.54×10^3	320	9.0
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	148	185	182	187	172	188	177	15.2	8.6
4	2-甲基异莰醇	180	165	196	192	190	180	192	186	11.7	6.3
5	2-叔丁基苯酚	180	150	180	171	176	174	175	171	10.5	6.1
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.63×10^3	3.58×10^3	3.84×10^3	3.86×10^3	3.59×10^3	3.72×10^3	3.70×10^3	124	3.3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	180	147	191	185	188	187	195	182	17.6	9.7
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.59×10^3	3.16×10^3	3.66×10^3	3.39×10^3	3.49×10^3	3.81×10^3	3.52×10^3	226	6.4
9	土臭素	180	150	174	180	185	176	179	174	12.2	7.0
10	2,4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.28×10^3	3.76×10^3	3.84×10^3	3.35×10^3	3.76×10^3	3.85×10^3	3.64×10^3	255	7.0
11	2,4,6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.04×10^3	3.44×10^3	3.76×10^3	3.58×10^3	3.80×10^3	3.75×10^3	3.56×10^3	288	8.1

4.6.3.5 方法准确度

配制两个浓度水平的空白加标水样重复测定 6 次进行准确度实验，分别计算每个浓度级别的加标回收率，如表 4-9 所示。结果表明，回收率范围为 85.0%～108%，准确度良好，满足检测要求。

采集 3 种不同类型实际水样：地表水、地下水和生活饮用水进行测定，11 种异味物质均未检出，分别进行两个不同浓度的加标测定，数据结果见表 4-10 至表 4-12。结果表明，加标回收率范围为 83.7%～107%之间，准确度良好，满足检测要求。

表 4-9 方法准确度（空白水加标）

序号	化合物名称	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
			1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	9.94	9.02	9.33	11.3	11.3	9.82	10.1	101
		100	102	110	111	109	108	109	108	108
2	4-氯苯甲醚	200	176	203	203	187	192	190	192	95.8
		2.00×10^3	1.70×10^3	1.85×10^3	1.84×10^3	1.85×10^3	1.87×10^3	2.07×10^3	1.86×10^3	93.3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	8.47	9.02	9.16	8.11	8.31	8.08	8.53	85.3
		100	87.1	95.6	95.3	94.2	97.3	92.6	93.7	93.7
4	2-甲基异莰醇	10.0	9.60	9.51	10.7	11.2	11.3	10.5	10.5	104
		100	105	106	112	110	101	99.2	105	105
5	2-叔丁基苯酚	10.0	8.26	8.05	8.72	9.12	8.60	8.90	8.61	86.1
		100	84.7	84.1	86.1	82.1	109	94.5	90.2	90.2
6	4-叔丁基苯酚	200	169	186	189	196	172	202	186	92.8
		2.00×10^3	1.85×10^3	1.82×10^3	1.95×10^3	1.68×10^3	2.11×10^3	1.66×10^3	1.84×10^3	92.4
7	2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	9.09	9.27	8.87	10.6	8.03	8.69	9.09	90.9
		100	81.2	83.6	86.3	81.0	102.6	95.6	88.4	88.4
8	4-丁基苯酚	200	161	170	184	166	168	171	170	85.0
		2.00×10^3	1.92×10^3	1.72×10^3	1.75×10^3	1.87×10^3	1.85×10^3	1.77×10^3	1.82×10^3	90.8
9	土臭素	10.0	9.59	10.1	9.65	8.57	8.83	9.02	9.29	92.9
		100	85.9	90.0	93.1	82.9	110	94.9	92.7	92.7
10	2,4-二叔丁基苯酚	200	181	195	182	168	187	189	184	91.8
		2.00×10^3	1.86×10^3	1.78×10^3	2.08×10^3	1.88×10^3	1.66×10^3	1.60×10^3	1.81×10^3	90.6
11	2,4,6-三溴苯甲醚	200	171	192	185	183	196	190	186	93.0
		2.00×10^3	1.79×10^3	1.70×10^3	1.75×10^3	1.78×10^3	1.99×10^3	1.96×10^3	1.83×10^3	91.5

表 4-10 方法准确度（地表水加标）

序号	化合物名称	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
			1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	11.5	10.8	8.98	10.5	10.6	9.00	10.2	102
		100	98.3	92.2	93.1	98.1	95.6	98.3	95.9	95.9
2	4-氯苯甲醚	200	170	170	190	200	208	180	186	93.2
		2.00×10^3	1.74×10^3	2.00×10^3	1.86×10^3	1.75×10^3	1.97×10^3	1.94×10^3	1.87×10^3	93.9
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	9.66	9.51	8.59	11.0	9.57	8.58	9.49	94.9
		100	107	97.4	96.6	87.5	95.9	99.4	97.3	97.3
4	2-甲基异莰醇	10.0	9.43	9.93	10.6	9.42	8.49	9.23	9.51	95.1
		100	94.0	97.6	91.9	97.3	93.1	95.8	94.9	94.9
5	2-叔丁基苯酚	10.0	8.67	9.64	10.56	8.12	8.83	9.10	9.15	91.5
		100	89.0	84.3	90.7	93.6	94.9	95.3	91.3	91.3
6	4-叔丁基苯酚	200	176	161	185	186	195	182	181	90.4
		2.00×10^3	1.78×10^3	1.64×10^3	1.74×10^3	1.71×10^3	1.81×10^3	1.70×10^3	1.73×10^3	86.6
7	2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	8.94	8.25	9.54	9.12	9.31	9.05	9.04	90.4
		100	91.4	99.8	87.0	84.1	103.0	98.9	94.0	94.0
8	4-丁基苯酚	200	165	177	188	190	204	197	187	93.3
		2.00×10^3	2.00×10^3	1.71×10^3	1.79×10^3	1.68×10^3	1.78×10^3	1.66×10^3	1.77×10^3	88.7
9	土臭素	10.0	10.7	9.76	11.0	11.3	11.0	9.92	10.6	106
		100	99.9	90.7	97.3	98.4	99.3	98.3	97.3	97.3
10	2,4-二叔丁基苯酚	200	167	170	202	203	189	196	188	93.9
		2.00×10^3	1.79×10^3	1.88×10^3	1.74×10^3	1.93×10^3	1.88×10^3	1.98×10^3	1.87×10^3	93.5
11	2,4,6-三溴苯甲醚	200	188	183	190	202	185	186	189	94.5
		2.00×10^3	1.94×10^3	1.71×10^3	1.77×10^3	1.80×10^3	1.73×10^3	1.82×10^3	1.79×10^3	89.9

表 4-11 方法准确度（地下水加标）

序号	化合物名称	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
			1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	10.2	9.23	8.56	9.58	9.73	9.55	9.47	94.7
		100	99.0	93.3	93.2	93.4	96.9	96.9	95.5	95.5
2	4-氯苯甲醚	200	192	195	198	189	194	177	191	95.4
		2.00×10^3	1.76×10^3	1.84×10^3	1.86×10^3	1.92×10^3	1.88×10^3	1.91×10^3	1.86×10^3	93.2
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	8.02	8.37	8.51	8.36	8.18	8.78	8.37	83.7
		100	88.2	92.2	96.5	98.8	97.3	95.0	94.7	94.7
4	2-甲基异莰醇	10.0	9.41	9.30	9.25	9.96	9.35	9.59	9.48	94.8
		100	92.8	104	95.1	93.6	94.8	97.5	96.2	96.2
5	2-叔丁基苯酚	10.0	9.41	8.41	9.04	8.75	8.97	8.77	8.89	88.9
		100	93.4	101	87.2	96.3	91.3	93.3	93.7	93.7
6	4-叔丁基苯酚	200	178	182	191	166	175	163	176	87.9
		2.00×10^3	1.92×10^3	1.72×10^3	1.92×10^3	1.83×10^3	1.91×10^3	1.80×10^3	1.85×10^3	92.5
7	2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	9.34	9.11	9.41	9.67	8.94	9.75	9.4	93.7
		100	91.6	93.2	92.9	98.0	98.6	93.5	94.6	94.6
8	4-丁基苯酚	200	161	172	176	172	179	165	171	85.4
		2.00×10^3	1.78×10^3	1.69×10^3	1.83×10^3	1.85×10^3	1.85×10^3	1.73×10^3	1.79×10^3	89.5
9	土臭素	10.0	9.6	9.9	9.24	9.31	9.29	8.86	9.37	93.7
		100	94.5	104	94.7	98.9	97.9	96.9	97.7	97.7
10	2,4-二叔丁基苯酚	200	167	160	179	171	181	172	172	86.0
		2.00×10^3	1.81×10^3	1.79×10^3	1.90×10^3	1.91×10^3	1.85×10^3	2.02×10^3	1.88×10^3	94.1
11	2,4,6-三溴苯甲醚	200	182	178	174	185	184	169	179	89.3
		2.00×10^3	1.78×10^3	1.85×10^3	1.89×10^3	1.74×10^3	1.99×10^3	1.78×10^3	1.84×10^3	92.4

表 4-12 方法准确度（生活饮用水加标）

序号	化合物名称	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
			1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	10.9	9.24	10.3	11.6	10.5	11.4	10.7	107
		100	96.0	104	115	107	103	109	106	106
2	4-氯苯甲醚	200	177	201	175	194	185	191	187	93.6
		2.00×10^3	1.61×10^3	1.89×10^3	2.01×10^3	1.81×10^3	1.72×10^3	1.89×10^3	1.82×10^3	91.2
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	10.2	10.5	9.63	10.8	9.84	10.5	10.2	102
		100	89.3	104	112	99.9	96.3	104	101	101
4	2-甲基异莰醇	10.0	9.38	9.94	11.6	10.3	9.36	9.65	10.0	100
		100	103	107	96	100	107	93.0	101	101
5	2-叔丁基苯酚	10.0	8.59	9.41	9.62	9.49	10.6	9.25	9.50	95.0
		100	81.2	88.3	93.5	84.5	82.7	85.5	86.0	86.0
6	4-叔丁基苯酚	200	181	165	180	175	192	170	177	88.6
		2.00×10^3	1.74×10^3	1.80×10^3	1.89×10^3	1.63×10^3	1.62×10^3	1.61×10^3	1.72×10^3	85.9
7	2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	9.80	8.77	9.99	9.2	9.21	10.2	9.5	95.4
		100	84.0	89.9	83.1	86.1	82.9	82.7	84.8	84.8
8	4-丁基苯酚	200	198	172	192	171	174	164	179	89.3
		2.00×10^3	1.87×10^3	1.68×10^3	1.83×10^3	1.60×10^3	1.72×10^3	1.71×10^3	1.74×10^3	86.8
9	土臭素	10.0	9.77	8.74	8.4	8.28	8.10	8.06	8.57	85.7
		100	83.5	90.7	85.6	86.4	83.7	85.1	85.8	85.8
10	2,4-二叔丁基苯酚	200	208	180	187	201	166	173	186	93.0
		2.00×10^3	2.16×10^3	1.93×10^3	1.87×10^3	1.84×10^3	2.02×10^3	1.88×10^3	1.95×10^3	97.7
11	2,4,6-三溴苯甲醚	200	167	176	197	185	187	193	184	92.1
		2.00×10^3	1.69×10^3	1.88×10^3	1.86×10^3	1.82×10^3	1.80×10^3	1.88×10^3	1.82×10^3	91.3

4.7 结果计算

4.7.1 定性分析

根据样品中目标化合物的保留时间（RT）、碎片离子质荷比以及不同离子丰度比（Q）定性。样品中目标化合物的保留时间与期望保留时间（即标准溶液中的平均相对保留时间）的相对偏差应控制在±3%以内；样品中目标化合物的不同碎片离子丰度比与期望Q值（即标准溶液中碎片离子的平均离子丰度比）的相对偏差应控制在±30%以内。

4.7.2 定量分析

以选择离子扫描方式采集数据，内标法定量。样品中目标组分的质量浓度 ρ_i 按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i \times \rho_{is}}{A_{is}} - b\right)}{a} \times f \qquad (1)$$

式中：ρ_i—样品中目标化合物的质量浓度，ng/L；

A_i—样品中目标化合物定量离子的峰面积；

A_{is}—样品中目标化合物 i 对应内标物定量离子的峰面积；

ρ_{is}—样品中目标化合物 i 对应内标物的质量浓度，ng/L；

a—校准曲线斜率；

b—校准曲线截距；

f—样品稀释倍数。

4.7.3 结果表示

当测定结果＜10.0 ng/L 时，保留至小数点后2位；当测定结果≥10.0 ng/L时，保留3位有效数字。

4.8 质量保证和质量控制

4.8.1 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白，空白值应低于方法检出限，否则应查明原因。

4.8.2 校准有效性检查

每批样品应绘制标准曲线，相关系数应大于 0.99，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应小于 30%，否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

4.8.3 内标

参考 EPA 8270E 的要求，样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 30s，定量离子峰面积变化应在 50%~150%之间。

4.8.4 精密度控制

6 家实验室的实验室内相对标准偏差范围为 1.4%~9.7%，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）的要求，因此本标准建议：每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。当测定结果为 10 倍检出限以内（包括 10 倍检出限），平行样的相对偏差应≤50%，当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应≤20%。

4.8.5 准确度控制

6 家实验室的水样加标回收率范围为 74.2%~120%。因此本标准规定：每批样品应进行至少 10%的基体加标样（不少于 1 个）测定，加标量为样品含量的 0.5～2 倍，实际样品加标回收率应在 70%～130%以内。

5 方法验证

5.1 方法验证方案

5.1.1 参与方法验证的实验室和人员的基本情况

选择有丰富实践经验的单位进行验证工作，参与方法验证的实验室分别是肇庆市肇海水质检测有限公司、深圳市水文水质中心、东莞理工学院生态环境与建筑工程学院、深圳市水务（集团）有限公司水质监测站、中山公用事业集团股份有限公

司水质监测中心。验证人员和使用仪器的基本情况见表 5-1 和表 5-2。

表 5-1 参加验证人员情况表

单位	姓名	性别	年龄	职称	所学专业	工作年限
肇庆市肇海水质检测有限公司	邓雪燕	女	30	中级工程师	分析化学	5 年
东莞理工学院生态环境与建筑工程学院	柳鹏	男	37	讲师	分析化学	5 年
深圳市水文水质中心	王路	男	36	中级工程师	环境科学	13 年
深圳市水文水质中心	黄少波	男	29	助理工程师	环境科学	6
深圳市水务（集团）有限公司	张德明	男	48	高级工程师	环境监测	25 年
中山公用水务有限公司	吴颖娟	女	34	中级工程师	化工	12 年
中山公用水务有限公司	关怀宇	男	29	无	材料化学	3 年

表 5-2 使用仪器情况表

单位名称	仪器名称	仪器型号	性能状况
肇庆市肇海水质检测有限公司	气相色谱-质谱仪	安捷伦7890A-5975C	良好
	全自动固相微萃取仪	PAL RTC3	良好
深圳市水文水质中心	气相色谱-质谱仪	安捷伦7890B-5977A	良好
	全自动固相微萃取仪	PAL RTC3	良好
东莞理工学院生态环境与建筑工程学院	气相色谱-质谱仪	安捷伦7890B-5977B	良好
	全自动固相微萃取仪	PAL RTC3	良好
深圳市水务（集团）有限公司	气相色谱-质谱仪	安捷伦7890A-5975C	良好
	全自动固相微萃取仪	安捷伦 GC Sampler 80	良好
中山公用水务有限公司	气相色谱-质谱仪	安捷伦7890A-5975C	良好
	全自动固相微萃取仪	安捷伦 GC Sampler 80	良好

5.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》 (HJ 168-2010)的规定，验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。具体如下：

5.1.2.1 方法检出限的测定

按照样品分析的全部步骤，配制 7 份低浓度空白加标水样进行测定，计算 7 次测定的标准偏差 S，检出限 MDL＝S×3.143。以 6 家实验室各自的方法检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限，以 4 倍方法检出限作为方法的测定下限。

5.1.2.2 精密度的验证

各验证实验室对 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇、2-叔丁基苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素三个浓度水平分别为 5.00 ng/L、100 ng/L、180 ng/L，4-氯苯甲醚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,4-二叔丁基酚和 2,4,6-三溴苯甲醚三个浓度水平分别为 100 ng/L、2.00×10^3 ng/L、3.60×10^3 ng/L 的空白加标水样进行了精密度测试，每个浓度水平配制 6 份平行样品，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

5.1.2.3 准确度的验证

各验证实验室对空白水、地表水、地下水和生活饮用水进行加标测定，2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇、2-叔丁基苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚和土臭素加标浓度分别为 10.0 ng/L、100 ng/L，4-氯苯甲醚、4-叔丁基苯酚、4-丁基苯酚、2,4-二叔丁基酚和 2,4,6-三溴苯甲醚加标浓度分别为 200 ng/L、2.00×10^3 ng/L。每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

由于目标化合物保存时间短，发放统一样品不现实，故 5 家验证单位实际样品加标回收率均采用当地实际样品进行测试。

5.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附件一至附件五。

5.3 方法验证数据的取舍

（1）检出限：将 6 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限；

（2）标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍；

（3）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求

5.4 方法验证结论

（1）检出限及测定下限

6家实验室的11种异味物质检出限结果表明，当样品体积为10 mL时，方法的检出限为0.83 ng/L~24.8 ng/L，测定下限为3.32 ng/L~99.2 ng/L，方法检出限基本满足绝大部分异味物质对应的嗅阈值。

（2）精密度

6家实验室对11种目标化合物低、中、高三个浓度水平的空白加标样品进行测定，结果如表5-3所示。实验室内相对标准偏差分别为2.9%-9.7%、1.4%-8.8%、1.4%-9.7%；实验室间相对标准偏差分别为10.5%~22.4%、2.6%~11.0%、3.8%~11.2%；重复性限分别为：0.63 ng/L~17.0 ng/L、9.99 ng/L~319 ng/L、19.5 ng/L~546 ng/L；再现性限分别为：1.55 ng/L~49.1 ng/L、16.9 ng/L~495 ng/L、36.5 ng/L~766 ng/L。方法具有良好的重现性及再现性。

（3）准确度

6家实验室对空白水、地表水、地下水和生活饮用水等水样进行低、中两个水平浓度的加标回收测定，结果如表5-4所示。空白水平均加标回收率范围分别为89.1%~97.5%、92.4%~99.1%，加标回收率终值范围分别为89.1%±14.8%~97.5%±22.8%、92.4%±9.0%~99.1%±19.8%。地表水平均加标回收率范围分别为89.0%~103%、91.4%~98.6%，加标回收率终值范围分别为89.0%±14.8%~103%±20.8%、91.4%±17.6%~98.6%±13.6%。地下水平均加标回收率范围分别为88.1%~99.6%、89.8%~97.1%，加标回收率终值范围分别为88.1%±17.2%~99.6%±13.0%、89.8%±9.4%~97.1%±19.0%。生活饮用水平均加标回收率范围分别为92.8%~99.3%、90.8%~98.7%，加标回收率终值范围分别为92.8%±20.4%~99.3%±25.4%、90.8%±12.6%~98.7%±13.8%。方法具有良好的准确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

表 5-3 6 家实验室的精密度结果

目标化合物	加标浓度（ng/L）	总平均值（ng/L）	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r（ng/L）	再现性限 R（ng/L）
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.79	4.6-9.2	20.3	0.78	2.82
	100	98.2	3.2-6.5	8.6	13.7	26.8
	180	173	1.9-8.2	10.1	22.8	53.2
4-氯苯甲醚	100	98.4	4.2-8.8	16.9	16.8	49.1
	2.00×10^3	1.91×10^3	1.7-8.8	7.5	319	495
	3.60×10^3	3.44×10^3	4.1-9.0	5.7	546	738
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.58	4.1-6.9	22.4	0.69	2.95
	100	93.4	3.5-6.4	8.5	13.1	25.3
	180	168	3.2-8.6	7.6	25.1	42.2
2-甲基异莰醇	5.00	4.80	4.7-8.7	19.9	0.91	2.80
	100	93.0	3.7-8.2	9.2	14.1	27.3
	180	171	2.6-6.3	11.2	20.6	56.7
2-叔丁基苯酚	5.00	4.40	4.5-9.7	10.6	0.90	1.55
	100	94.1	1.8-6.7	6.4	13.1	20.6
	180	175	1.9-6.1	4.8	19.6	29.7
4-叔丁基苯酚	100	94.3	4.2-7.9	15.1	16.1	42.5
	2.00×10^3	1.91×10^3	2.0-8.0	2.6	241	262
	3.60×10^3	3.55×10^3	2.2-5.6	3.8	419	540
2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	4.59	5.7-7.7	10.5	0.87	1.56
	100	94.2	2.7-6.8	5.1	11.2	16.9
	180	175	2.1-9.7	6.0	28.0	38.7
4-丁基苯酚	100	92.5	3.2-8.5	17.6	16.3	47.9
	2.00×10^3	1.89×10^3	2.2-8.7	6.2	281	418
	3.60×10^3	3.60×10^3	2.0-6.4	5.4	485	700
土臭素	5.00	4.74	3.8-5.5	21.5	0.63	2.91
	100	96.0	1.4-4.7	11.0	9.99	31.0
	180	176	2.0-7.0	6.5	19.5	36.5
2,4-二叔丁基苯酚	100	92.6	4.8-9.0	17.9	17.1	48.9
	2.00×10^3	1.95×10^3	1.6-7.0	6.6	273	440
	3.60×10^3	3.57×10^3	2.5-7.0	6.4	469	767
2,4,6-三溴苯甲醚	100	88.6	2.9-7.4	12.4	14.4	33.4
	2.00×10^3	1.88×10^3	1.9-6.7	5.8	225	370
	3.60×10^3	3.56×10^3	1.4-8.1	5.6	418	674

表 5-4 6 家实验室的准确度结果

目标化合物	加标浓度(ng/L)	空白水			地表水			地下水			生活饮用水		
		回收率范围(%)	平均回收率(%)	加标回收率终值(%)	回收率范围(%)	平均回收率(%)	加标回收率终值(%)	回收率范围(%)	平均回收率(%)	加标回收率终值(%)	回收率范围(%)	平均回收率(%)	加标回收率终值(%)
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.0	85.5-105	95.1	95.1±20.6	78.7-118	98.8	98.8±28.6	78.5-116	94.9	94.9±25.6	77.4-112	99.3	99.3±25.4
	100	86.2-110	99.1	99.1±19.8	88.8-111	98.0	98.0±14.6	88.8-111	97.1	97.1±19.0	92.5-109	98.7	98.7±13.8
4-氯苯甲醚	200	88.1-105	97.5	97.5±15.8	75.2-104	94.3	94.3±20.8	77.8-105	95.1	95.1±19.8	77.8-110	97.4	97.4±24.2
	2.00×10^3	84.9-106	95.4	95.4±15.0	94.0-108	98.6	98.6±13.6	87.5-100	94.1	94.1±10.0	87.2-102	92.8	92.8±12.6
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.0	83.0-102	89.1	89.1±14.8	82.3-102	92.6	92.6±14.2	78.3-102	88.1	88.1±17.2	77.1-102	92.8	92.8±20.4
	100	82.7-106	92.9	92.9±17.8	88.7-115	96.7	96.7±20.0	84.3-102	92.2	92.2±12.4	86.1-101	91.9	91.9±10.6
2-甲基异莰醇	10.0	81.8-104	94.0	94.0±16.0	95.1-112	102	102±11.0	75.7-96.4	90.9	90.9±15.4	76.4-111	96.6	96.6±22.6
	100	85.5-109	94.5	94.5±20.6	85.0-115	94.9	94.9±21.6	85.9-96.2	89.8	89.8±9.4	83.5-101	91.8	91.8±14.2
2-叔丁基苯酚	10.0	78.3-107	90.1	90.1±21.0	76.9-103	93.7	93.7±23.6	75.0-104	91.2	91.2±19.2	77.2-105	94.3	94.3±20.0
	100	85.8-101	93.5	93.5±13.4	80.7-110	93.3	93.3±20.2	83.5-108	94.1	94.1±19.6	83.3-99.0	90.8	90.8±12.6
4-叔丁基苯酚	200	81.7-97.0	90.1	90.1±10.2	74.5-95.8	89.0	89.0±14.8	87.9-94.9	90.8	90.8±5.4	86.6-105	93.7	93.7±15.7
	2.00×10^3	86.4-98.0	92.4	92.4±9.0	88.4-103	91.4	91.4±17.6	80.4-105	93.9	93.9±18.2	85.9-99.0	92.6	92.6±9.6
2,4,6-三氯苯甲醚	10.0	88.0-104	95.7	95.7±11.8	89.3-114	96.6	96.6±18.8	93.7-112	99.6	99.6±13.0	87.6-108	96.1	96.1±14.8
	100	88.4-105	96.2	96.2±12.6	88.2-102	93.8	93.8±10.8	91.3-105	97.0	97.0±9.20	82.8-100	93.0	93.0±14.8
4-丁基苯酚	200	77.4-106	93.5	93.5±22.0	74.3-104	91.4	91.4±19.2	76.5-108	92.7	92.7±21.8	75.4-108	93.7	93.7±24.6
	2.00×10^3	85.2-102	94.2	94.2±13.2	85.7-104	96.2	96.2±15.4	87.3-101	94.6	94.6±11.4	83.2-102	93.4	93.4±16.4
土臭素	10.0	79.6-113	97.5	97.5±22.8	77.8-120	103	103±20.8	83.3-114	97.5	97.5±21.2	78.7-113	97.3	97.3±27.0
	100	83.4-110	97.3	97.3±19.0	82.4-118	97.4	97.4±24.4	83.9-110	96.6	96.6±19.4	82.8-111	93.6	93.6±21.8
2,4-二叔丁基苯酚	200	89.5-105	93.9	93.9±11.4	84.3-104	92.8	92.8±16.0	84.5-102	89.5	89.5±12.6	88.3-103	94.7	94.7±11.8
	2.00×10^3	88.2-108	96.2	96.2±16.6	84.3-109	95.4	95.4±19.8	87.3-112	96.2	96.2±17.8	87.9-111	97.5	97.5±17.9
2,4,6-三溴苯甲醚	200	79.4-100	92.6	92.6±14.0	74.3-108	90.9	90.9±23.0	77.9-106	92.4	92.4±18.2	74.2-108	93.3	93.3±22.4
	2.00×10^3	88.0-103	95.2	95.2±12.0	89.9-104	95.6	95.6±9.8	92.4-103	96.4	96.4±10.0	85.6-100	94.2	94.2±10.8

6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

符合现行法律、法规和强制性标准的规定。

7 重大意见分歧的处理依据和结果

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

8 预期的社会经济效益及贯彻实施标准的要求和措施建议

8.1 预期的社会经济效益

该标准的制定和发布，将完善和拓展我国异味物质标准分析方法库，提升水质安全风险预警能力，保障供水安全。

8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议

建议该标准发布后，起草单位和广东省分析测试协会联合向环境监测和水务领域的企事业单位进行标准宣贯。基于固相微萃取与气相色谱-质谱法的准确高效等优势，建议在检测地表水、地下水和生活饮用水中的 11 种异味物质时，使用本标准作为依据和指导。

9 其他应当说明的事项

根据立项专家评审组的要求，项目名称改为“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”；研究方法改为内标法。

10 附件材料（方法验证报告）

附件一：肇庆市肇海水质检测有限公司方法验证报告

附件二：深圳市水文水质中心方法验证报告

附件三：东莞理工学院生态环境与建筑工程学院方法验证报告

附件四：深圳市水务（集团）有限公司方法验证报告

附件五：中山公用水务有限公司方法验证报告

11 参考文献

[1] 史鹏程，朱广伟，杨文斌，等. 江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素[J]. 环境科学, 2019, 9:4000-4008.

[2] Callejón RM, Ubeda C, Ríos-Reina R, Morales ML, Troncoso AM. Recent developments in the analysis of musty odour compounds in water and wine: A review[J]. J. Chromatogr. A, 2016, 1428:72-85.

[3] Kehoe MJ, Chun KP, Baulch HM. Who Smells? Forecasting Taste and Odor in a Drinking Water Reservoir[J]. Environ. Sci. Technol., 2015, 49:10984-10992.

[4] 沈丽娟. 水体异味来源及致嗅物质检测技术概述[J]. 环境研究与监测, 2019, 32:23-27.

[5] Guo QY, Yang K, Yu JW, Wang CM, Wen XD, Zhang LP, Yang M, Xia P, Zhang D. Simultaneous removal of multiple odorants from source water suffering from septic and musty odors: Verification in a full-scale water treatment plant with ozonation[J]. Water Res., 2016, 100:1-6.

[6] Montes R, Rodríguez I, Rubí E, Ramil M, Cela R. Suitability of polypropylene microporous membranes for liquid- and solid-phase extraction of halogenated anisoles from water samples[J]. J. Chromatogr. A, 2008, 1198-1199:21-26.

[7] Zhang N, Xu BB, Qi F, Kumirska J. The occurrence of haloanisoles as an emerging odorant in municipal tap water of typical cities in China[J]. Water Res., 2016, 98:242-249.

[8] Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, Konstantinou I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media[J]. Water Res., 2014, 53:215-234.

[9] 徐振秋，秦宏兵，徐恒省. 水中异味物质分析方法研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(6):12-16.

[10] Chi XY, Liu J Y, Yu M, Xie ZQ, Jiang GB. Analysis of bromophenols in various aqueous samples using solid phase extraction followed by HPLC-MS/MS[J]. Talanta**,** 2017, 164:57-63.

[11] Cortada C, Vidal L, Canals A. Determination of geosmin and 2-methylisoborneol in water and wine samples by ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr. A**,** 2011, 1218:17-22.

[12] Lian HX, Lin Q, Sun GS. Automated ultratrace determination of mustyodiferous compounds from environmental waters by online purge and trap (P&T) gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS)[J]. Instrumentation Science & Technology, 2019, 47(3):278-291.

[13] Saito K, Okamura K, Kataoka H. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–massspectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186:434–437.

[14] Chen XC, Luo Q, Yuan SG. Simultaneous determination of ten taste and odor compounds in drinking water by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-

massspectrometry[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(11):2313–2323.

[15] Zamyadi A, Henderson R, Stuetz R, Hofmann R, Ho L, Newcombe G. Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants[J]. Water Res., 2015, 83:171-183.

[16] Soria AC, García-Sarrió MJ, Sanz ML. Volatile sampling by headspace techniques[J]. Trac-Trend. Anal. Chem., 2015, 71:85-99.

[17] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 32470-2016.生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2016.

[18] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20001.4-2015.标准编写规则第 4 部分：试验方法标准[S]. 北京：中国标准出版社，2015.

[19] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1.1-2009.标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写[S].北京：中国标准出版社，2009.

[20] 环境保护部.HJ 168-2010.环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京：中国环境科学出版社，2010.

[21] EPA METHOD 8270E Semi-volatile organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry[S].

附件一

广东省分析测试协会团体标准
“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”
验证报告

项目名称　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质

委托单位　广东粤海水务股份有限公司

验证单位　肇庆市肇海水质检测有限公司

验证日期　2019 年 7 月 8 日-2019 年 7 月 14 日

一、验证测试内容

1 方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

2 验证内容：验证《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》方法的检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1 试剂和材料

甲醇：色谱纯；氯化钠：分析纯；硫代硫酸钠：分析纯。

2 仪器和设备

气相色谱-质谱仪，安捷伦 7890A-5975C 的气质联用仪，EI 源；

毛细管色谱柱，30 m 长，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm（5%-苯基甲基聚硅氧烷固定液）；

全自动固相微萃取装置，瑞士 PAL RTC3 前处理仪器；

固相微萃取针，固相微萃取针上的涂层材质为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane）。

3 样品前处理

对于含余氯的水样，采样前，需用硫代硫酸钠（100mg/100mL），除氯。

在顶空样品瓶中加入 3.5 g 氯化钠，再依次加入 10 mL 待测水样、200μL 甲醇和内标使用液，将上述水样进行萃取富集。

4 固相微萃取参考条件

萃取温度：70℃；搅拌速度：400 rpm；萃取时间：30 min；解析时间：180s。

5 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；流速：恒流，1.0 mL/min。

程序升温：初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

6 质谱参考条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；电离能量：70 eV；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟时间：5.4 min。选择离子模式（SIM）定量（见表 2）。

表 1　11 种异味物质的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS	保留时间（min）	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	25773-40-4	7.39	137	124, 152
2	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	623-12-1	7.61	142	99, 127
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	24683-00-9	8.66	124	94, 151
4	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	8.78	95	107, 135
5	2-叔丁基苯酚	2-tert-butylphenol	88-18-6	9.91	135	107, 1150
6	4-叔丁基苯酚	4-tert-butylphenol	98-54-4	10.22	135	107, 150
7	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	87-40-1	10.83	195	167, 210
8	4-丁基苯酚	4-butylphenol	1638-22-8	11.09	107	77, 150
9	土臭素	geosmin	19700-21-1	11.91	112	55, 149
10	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	13.41	191	163, 206
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromoanisole	607-99-8	15.09	329	301, 344
12	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-dichlorobenzene-d4	2199-69-1	6.54	150	78, 152
13	*氘代苊- D10	acenaphthene-d10	15067-26-2	13.03	164	160,162

注：带*的物质为内标。

三、测定结果

1 标准曲线、相关系数

表 2 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 (ng/L)					
		std1	std2	std3	std4	std5	std6
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	4-氯苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
4	2-甲基异莰醇	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
5	2-叔丁基苯酚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
6	4-叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
8	4-丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
9	土臭素	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3

注：氘代-1,2-二氯苯-D4 为 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L；氘代苊- D10 为 2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L。

表 3 标准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=7.19\times10^{-1}x+2.638\times10^{-3}$	0.999
2	4-氯苯甲醚	$y=6.45\times10^{-1}x+4.903\times10^{-2}$	0.999
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.01x+7.476\times10^{-4}$	0.998
4	2-甲基异莰醇	$y=4.46\times10^{-1}x+1.998\times10^{-3}$	0.999
5	2-叔丁基苯酚	$y=7.53\times10^{-1}x+2.587\times10^{-3}$	0.999
6	4-叔丁基苯酚	$y=5.90\times10^{-1}x+8.468\times10^{-3}$	0.999
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=5.66\times10^{-1}x+9.896\times10^{-3}$	0.999
8	4-丁基苯酚	$y=5.94\times10^{-1}x+3.159\times10^{-2}$	0.997
9	土臭素	$y=1.23x+6.801\times10^{-1}$	0.999
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=3.29x+3.754\times10^{-1}$	0.999
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=1.89\times10^{-1}x+4.486\times10^{-2}$	0.999

2 方法的检出限和定量下限

表 4 方法的检出限和定量下限（n=7）

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	4.52	117	4.40	3.94	4.70	90.3	5.61	92.5	4.90	95.3	113
2	4.14	107	4.13	4.36	4.32	88.8	4.99	96.8	5.07	80.1	106
3	4.56	105	4.55	4.65	4.63	88.1	5.54	95.4	4.48	82.0	93.7
4	4.83	105	4.31	4.45	4.07	96.1	4.66	88.9	4.97	77.2	108
5	4.38	109	4.04	3.74	3.81	88.4	5.26	89.0	4.89	81.1	100
6	4.75	106	4.52	4.20	4.22	75.1	5.23	110	5.31	80.7	107
7	4.57	91.1	4.28	4.09	4.79	91.6	5.11	89.3	4.70	75.3	97.0
标准偏差（ng/L）	0.23	7.89	0.19	0.31	0.36	6.46	0.32	7.76	0.26	6.45	7.02
检出限（ng/L）	0.72	24.8	0.60	0.98	1.13	20.3	1.02	24.4	0.83	20.3	22.1
测定下限（ng/L）	2.88	99.2	2.38	3.91	4.54	81.2	4.08	97.6	3.32	81.1	88.3

3 方法的精密度实验

表 5 低浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.52	4.14	4.56	4.83	4.38	4.75	4.53	0.25	5.53
2	4-氯苯甲醚	100	117	107	105	105	109	106	108	4.63	4.26
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.40	4.13	4.55	4.31	4.04	4.52	4.33	0.21	4.78
4	2-甲基异莰醇	5.00	3.94	4.36	4.65	4.45	3.74	4.2	4.22	0.34	7.97
5	2-叔丁基苯酚	5.00	4.70	4.32	4.63	4.07	3.81	4.22	4.29	0.34	7.86
6	4-叔丁基苯酚	100	90.3	88.8	88.1	96.1	88.4	75.1	87.8	6.91	7.87
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	5.00	5.61	4.99	5.54	4.66	5.26	5.23	5.22	0.35	6.77
8	4-丁基苯酚	100	92.5	96.8	95.4	88.9	89.0	110	95.5	8.10	8.47
9	土臭素	5.00	4.90	5.07	4.48	4.97	4.89	5.31	4.94	0.27	5.51
10	2, 4-二叔丁基苯酚	100	95.3	80.1	82.0	77.2	81.1	80.7	82.7	6.35	7.67
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	100	113	106	93.7	108	100	107	105	6.94	6.61

表 6 中浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	99.4	93.3	96.2	100	102	98.1	98.3	3.18	3.23
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	2.02×10^3	1.99×10^3	2.06×10^3	2.04×10^3	2.01×10^3	1.96×10^3	2.01×10^3	33.3	1.65
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	95.8	88.9	92.0	96.1	97.9	94.1	94.1	3.26	3.47
4	2-甲基异莰醇	100	99.5	91.5	93.3	96.0	99.7	90.5	95.1	3.96	4.16
5	2-叔丁基苯酚	100	100	90.1	92.7	93.9	91.5	90.9	93.3	3.89	4.17
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	2.06×10^3	1.92×10^3	1.89×10^3	1.92×10^3	1.94×10^3	1.90×10^3	1.94×10^3	61.2	3.15
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	100	103	101	104	103	101	92.8	101	4.27	4.22
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	2.06×10^3	2.00×10^3	2.02×10^3	2.09×10^3	1.99×10^3	2.09×10^3	2.04×10^3	45.8	2.24
9	土臭素	100	104.	92.9	95.4	95.3	91.4	94.2	95.6	4.52	4.73
10	2, 4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	2.18×10^3	1.97×10^3	1.91×10^3	1.92×10^3	1.93×10^3	1.76×10^3	1.94×10^3	135	6.97
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	2.11×10^3	2.00×10^3	2.07×10^3	2.04×10^3	2.06×10^3	2.02×10^3	2.05×10^3	39.5	1.92

表 7 高浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	169	160	160	162	162	178	165	7.12	4.30
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	3.43×10^3	3.38×10^3	3.44×10^3	3.38×10^3	3.48×10^3	3.83×10^3	3.49×10^3	171	4.90
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	165	157	155	161	167	172	163	6.23	3.82
4	2-甲基异莰醇	180	172	163	161	172	164	173	167	5.49	3.27
5	2-叔丁基苯酚	180	178	169	167	165	169	171	170	4.26	2.50
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.59×10^3	3.30×10^3	3.24×10^3	3.40×10^3	3.43×10^3	3.58×10^3	3.42×10^3	142	4.16
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	180	184	194	190	184	187	177	186	5.71	3.06
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.88×10^3	3.73×10^3	3.71×10^3	3.91×10^3	3.97×10^3	3.95×10^3	3.86×10^3	111	2.88
9	土臭素	180	185	178	173	172	178	169	176	5.81	3.30
10	2, 4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.86×10^3	3.76×10^3	3.31×10^3	3.74×10^3	3.77×10^3	3.42×10^3	3.64×10^3	222	6.10
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.85×10^3	3.69×10^3	3.91×10^3	3.96×10^3	3.97×10^3	3.89×10^3	3.88×10^3	102	2.63

4 方法的准确度实验

表 8 空白水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.88	10.0	8.71	9.44	10.4	8.80	10.2	8.74	9.40	94.0
			100	94.3	99.4	93.3	96.2	100	102	98.0	98.0
2	4-氯苯甲醚	<99.2	200	214	197	215	192	188	192	200	100
			2.00×10^3	1.71×10^3	2.02×10^3	1.99×10^3	2.06×10^3	2.18×10^3	2.25×10^3	2.03×10^3	101
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.38	10.0	8.64	8.78	9.25	8.91	10.37	8.81	9.25	92.5
			100	89.0	95.8	88.9	92.0	96.1	97.9	94.3	94.3
4	2-甲基异莰醇	<3.91	10.0	9.21	9.46	9.77	9.49	10.9	9.28	9.74	97.4
			100	88.2	94.7	86.3	88.8	91.5	95.3	92.1	92.1
5	2-叔丁基苯酚	<4.54	10.0	9.47	9.45	8.36	10.9	8.93	9.55	9.52	95.2
			100	100	100	90.1	92.7	93.9	91.5	95.6	95.6
6	4-叔丁基苯酚	<81.2	200	174	175	178	161	176	174	177	88.6
			2.00×10^3	2.20×10^3	2.04×10^3	1.92×10^3	1.89×10^3	1.92×10^3	1.94×10^3	1.72×10^3	86.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<4.08	10.0	10.7	9.56	10.2	9.12	9.31	9.58	9.78	97.8
			100	115	111	101	104	103	101	105	105
8	4-丁基苯酚	<97.6	200	213	209	203	207	195	186	202	101
			2.00×10^3	1.99×10^3	2.06×10^3	2.00×10^3	2.02×10^3	2.09×10^3	2.14×10^3	2.04×10^3	102
9	土臭素	<3.32	10.0	9.47	9.42	9.30	8.91	10.0	9.57	9.53	95.3
			100	117	107	92.9	95.4	95.3	91.4	99.9	99.9
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<81.1	200	173	166	162	172	202	189	181	90.5
			2.00×10^3	2.35×10^3	2.18×10^3	1.97×10^3	1.91×10^3	1.92×10^3	1.93×10^3	2.04×10^3	102
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<88.3	200	207	206	192	192	207	197	200	100
			2.00×10^3	1.94×10^3	2.11×10^3	2.00×10^3	2.07×10^3	2.15×10^3	2.14×10^3	2.06×10^3	103

表 9 地表水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.88	10.0	9.93	9.13	9.63	8.58	9.12	9.62	9.34	93.4
			100	94.2	90.2	94.6	96.1	92.1	106	96.3	96.3
2	4-氯苯甲醚	<99.2	200	189	203	196	199	217	212	202	101
			2.00×10^3	2.01×10^3	2.06×10^3	1.84×10^3	2.02×10^3	2.16×10^3	2.06×10^3	2.02×10^3	101
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.38	10.0	9.48	8.69	8.95	9.53	8.51	8.94	9.16	91.6
			100	86.6	83.5	88.0	89.3	85.4	103.8	90.9	90.9
4	2-甲基异莰醇	<3.91	10.0	10.8	9.70	10.8	10.8	10.6	10.0	10.4	103
			100	89.5	86.7	90.6	92.8	88.7	108	93.8	93.8
5	2-叔丁基苯酚	<4.54	10.0	8.98	9.04	8.66	9.12	8.89	9.92	9.23	92.3
			100	85.0	90.5	93.7	82.1	93.3	87.6	90.3	90.3
6	4-叔丁基苯酚	<81.2	200	194	153	170	191	182	187	182	91.4
			2.00×10^3	1.62×10^3	1.64×10^3	1.67×10^3	1.73×10^3	1.71×10^3	1.98×10^3	1.76×10^3	88.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<4.08	10.0	9.78	9.89	9.78	9.45	10.4	10.1	9.93	99.3
			100	86.5	86.6	88.5	89.4	90.1	82.9	89.2	89.2
8	4-丁基苯酚	<97.6	200	206	174	178	181	173	178	184	92.3
			2.00×10^3	1.78×10^3	1.93×10^3	2.03×10^3	2.09×10^3	2.14×10^3	2.17×10^3	2.02×10^3	101
9	土臭素	<3.32	10.0	10.5	9.63	9.64	9.20	9.50	9.63	9.72	97.2
			100	87.8	89.5	91.5	82.2	78.9	85.9	88.0	88.0
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<81.1	200	173	170	167	165	164	171	173	86.6
			2.00×10^3	1.68×10^3	1.62×10^3	1.61×10^3	1.76×10^3	1.71×10^3	1.67×10^3	1.72×10^3	86.2
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<88.3	200	183	185	184	171	178	183	183	91.8
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.88×10^3	2.02×10^3	2.05×10^3	2.02×10^3	1.96×10^3	1.96×10^3	98.0

表 10 地下水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.88	10.0	8.67	8.30	9.28	8.65	8.92	9.57	8.90	89.0
			100	96.7	86.6	99.0	85.1	88.6	83.9	91.4	91.4
2	4-氯苯甲醚	<99.2	200	200	183	196	200	193	202	196	98.4
			2.00×10^3	2.01×10^3	1.94×10^3	2.03×10^3	1.92×10^3	2.06×10^3	1.96×10^3	1.99×10^3	99.6
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.38	10.0	9.29	9.92	8.79	9.62	8.38	8.34	9.19	91.9
			100	90.3	87.2	93.1	88.3	83.9	85.5	89.8	89.8
4	2-甲基异莰醇	<3.91	10.0	9.19	8.62	9.84	8.58	9.08	9.01	9.19	91.9
			100	88.6	82.2	92.1	88.1	83.2	90.1	89.2	89.2
5	2-叔丁基苯酚	<4.54	10.0	9.65	8.88	8.96	8.36	9.37	10.2	9.35	93.5
			100	82.2	88.0	83.3	89.4	90.7	86.9	88.6	88.6
6	4-叔丁基苯酚	<81.2	200	176	182	192	178	196	178	186	93.3
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.73×10^3	1.85×10^3	1.71×10^3	1.70×10^3	1.72×10^3	1.78×10^3	89.3
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<4.08	10.0	9.72	10.3	9.32	10.6	10.2	10.6	10.1	100
			100	89.0	92.0	92.6	103	99.5	96.3	96.1	96.1
8	4-丁基苯酚	<97.6	200	162	178	190	180	205	184	186	93.0
			2.00×10^3	1.92×10^3	1.80×10^3	1.99×10^3	2.02×10^3	2.08×10^3	1.96×10^3	1.97×10^3	98.5
9	土臭素	<3.32	10.0	9.01	9.01	8.58	9.06	8.91	9.19	9.11	91.1
			100	83.3	83.9	84.7	84.4	83.5	89.2	87.0	87.0
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<81.1	200	176	186	161	181	189	176	181	90.9
			2.00×10^3	1.68×10^3	1.67×10^3	1.74×10^3	1.84×10^3	1.79×10^3	1.75×10^3	1.78×10^3	89.3
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<88.3	200	176	180	180	183	188	195	186	93.2
			2.00×10^3	1.86×10^3	1.93×10^3	2.06×10^3	2.07×10^3	2.08×10^3	2.02×10^3	2.00×10^3	100

表 11 生活饮用水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.88	10.0	9.51	8.48	9.63	9.29	8.70	10.1	9.29	92.9
			100	88.4	105	93.1	90.9	96.1	92.0	95.1	95.1
2	4-氯苯甲醚	<99.2	200	214	190	222	181	186	205	200	100
			2.00×10^3	1.80×10^3	2.26×10^3	2.13×10^3	2.12×10^3	1.92×10^3	2.13×10^3	2.05×10^3	102
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.38	10.0	9.58	9.70	9.92	8.81	8.15	9.75	9.42	94.2
			100	82.2	97.7	87.1	84.7	89.3	85.6	89.5	89.5
4	2-甲基异莰醇	<3.91	10.0	10.7	9.79	10.3	10.1	9.38	10.3	10.1	100
			100	88.7	106	89.5	92.9	95.3	92.6	95.1	95.1
5	2-叔丁基苯酚	<4.54	10.0	9.25	8.88	8.03	9.62	8.91	8.50	9.03	90.3
			100	87.5	88.2	93.6	89.1	82.4	92.6	90.5	90.5
6	4-叔丁基苯酚	<81.2	200	192	183	176	161	167	169	178	89.3
			2.00×10^3	1.66×10^3	1.95×10^3	1.65×10^3	1.63×10^3	1.70×10^3	1.77×10^3	1.77×10^3	88.5
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<4.08	10.0	9.01	9.78	9.71	9.22	8.51	8.68	9.27	92.7
			100	92.2	90.1	95.2	97.6	99.6	100	96.5	96.5
8	4-丁基苯酚	<97.6	200	208.	173	179	190	176	201	189	94.9
			2.00×10^3	1.77×10^3	2.12×10^3	1.98×10^3	1.97×10^3	2.05×10^3	2.14×10^3	2.00×10^3	100
9	土臭素	<3.32	10.0	10.2	9.53	9.73	9.91	9.11	9.66	9.73	97.3
			100	82.7	88.5	83.1	82.3	86.9	85.0	86.9	86.9
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<81.1	200	209	179	168	201	175	177	187	93.6
			2.00×10^3	1.74×10^3	1.72×10^3	1.77×10^3	1.76×10^3	1.83×10^3	1.87×10^3	1.81×10^3	90.8
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<88.3	200	190	182	179	171	189	168	183	91.5
			2.00×10^3	1.70×10^{3v}	2.00×10^3	2.03×10^3	2.03×10^3	2.10×10^3	2.05×10^3	1.99×10^3	99.5

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，满足地表水、地下水、生活饮用水中 11 种异味物质检测的工作要求。

验证测试人（签字）：邓雪莲　　职称/职务：化学分析工程师/分析部副部长

测试单位（盖章）：肇庆市端水质检测有限公司　　测试日期：2019 年 7 月 8 日-14 日

附件二

广东省分析测试协会团体标准

“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”

验证报告

项目名称　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质

委托单位　广东粤海水务股份有限公司

验证单位　深圳市水文水质中心

验证日期　2019 年 7 月 22 日-2019 年 7 月 27 日

一、验证测试内容

1 方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

2 验证内容：验证《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》方法的检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1 试剂和材料

甲醇：色谱纯；氯化钠：分析纯；硫代硫酸钠：分析纯。

2 仪器和设备

气相色谱-质谱仪，安捷伦 7890A-5975C 的气质联用仪，EI 源；

毛细管色谱柱，30 m 长，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm（5%-苯基甲基聚硅氧烷固定液）；

全自动固相微萃取装置，瑞士 PAL RTC3 前处理仪器；

固相微萃取针，固相微萃取针上的涂层材质为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane）。

3 样品前处理

对于含余氯的水样，采样前，需用硫代硫酸钠（100mg/100mL），除氯。

在顶空样品瓶中加入 3.5 g 氯化钠，再依次加入 10 mL 待测水样、200μL 甲醇和内标使用液，将上述水样进行萃取富集。

4 固相微萃取参考条件

萃取温度：70℃；搅拌速度：400 rpm；萃取时间：30 min；解析时间：180s。

5 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；流速：恒流，1.0 mL/min。

程序升温：初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

6 质谱参考条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；电离能量：70 eV；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟时间：5.4 min。选择离子模式（SIM）定量（见表 2）。

表1　11种异味物质的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS	保留时间（min）	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	25773-40-4	7.234	137	124, 152
2	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	623-12-1	7.442	142	99, 127
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	24683-00-9	8.514	124	94, 151
4	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	8.618	95	107, 135
5	2-叔丁基苯酚	2-tert-butylphenol	88-18-6	9.769	135	107, 1150
6	4-叔丁基苯酚	4-tert-butylphenol	98-54-4	10.075	135	107, 150
7	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	87-40-1	10.671	195	167, 210
8	4-丁基苯酚	4-butylphenol	1638-22-8	10.945	107	77, 150
9	土臭素	geosmin	19700-21-1	11.741	112	55, 149
10	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	13.201	191	163, 206
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromoanisole	607-99-8	14.924	329	301, 344
12	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-dichlorobenzene-d4	2199-69-1	6.366	150	78, 152
13	*氘代苊-D10	acenaphthene-d10	15067-26-2	12.826	164	160,162

注：带*的物质为内标。

三、测定结果

1 标准曲线、相关系数

表 2 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度（ng/L）					
		std1	std2	std3	std4	std5	std6
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	4-氯苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
4	2-甲基异莰醇	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
5	2-叔丁基苯酚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
6	4-叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
8	4-丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
9	土臭素	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3

注：氘代-1,2-二氯苯-D4 为 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L；氘代苊- D10 为 2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L。

表 3 标准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=2.08x-4.74\times10^{-4}$	0.998
2	4-氯苯甲醚	$y=5.27\times10^{-1}x-3.65\times10^{-3}$	0.999
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.92x+8.77\times10^{-4}$	0.998
4	2-甲基异莰醇	$y=1.95x-1.04\times10^{-3}$	0.999
5	2-叔丁基苯酚	$y=3.05x-2.47\times10^{-3}$	0.998
6	4-叔丁基苯酚	$y=2.10x-1.60\times10^{-1}$	0.999
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=1.07x+1.19\times10^{-2}$	0.996
8	4-丁基苯酚	$y=1.41x-1.30\times10^{-1}$	0.996
9	土臭素	$y=4.42x+1.38\times10^{-2}$	0.997
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=9.53x+8.66\times10^{-2}$	0.996
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=2.60\times10^{-1}x-1.22\times10^{-2}$	0.998

2 方法的检出限和定量下限

表 4 方法的检出限和定量下限（n=7）

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	3.27	95.7	3.75	4.05	3.21	70.3	4.43	80.3	3.74	76.5	85.6
2	3.68	90.5	4.20	4.25	3.19	74.5	4.55	75.6	3.47	71.0	75.9
3	3.29	89.1	3.63	3.60	3.98	72.9	3.97	84.2	3.58	74.3	74.3
4	4.03	106	3.53	3.60	3.56	70.7	4.19	76.6	3.75	80.0	75.6
5	3.20	100	3.51	3.40	3.83	71.0	4.10	82.6	3.31	71.0	79.0
6	3.39	106	3.83	3.61	3.26	72.7	3.85	79.4	3.46	71.1	81.1
7	3.29	97.5	3.66	3.59	3.17	81.2	3.97	79.0	3.46	70.7	79.9
标准偏差（ng/L）	0.30	7.01	0.24	0.30	0.34	3.77	0.26	3.05	0.16	3.60	3.89
检出限（ng/L）	0.94	22.0	0.74	0.95	1.06	11.8	0.81	9.60	0.51	11.3	12.2
测定下限（ng/L）	3.77	88.1	2.97	3.80	4.22	47.4	3.24	38.4	2.03	45.2	48.9

3 方法的精密度实验

表 5 低浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	3.27	3.68	3.29	4.03	3.2	3.39	3.48	0.32	9.18
2	4-氯苯甲醚	100	95.7	90.5	89.1	106	100	106	98.2	7.67	7.81
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	3.75	4.20	3.63	3.53	3.51	3.83	3.74	0.26	6.85
4	2-甲基异莰醇	5.00	4.05	4.25	3.60	3.60	3.40	3.61	3.75	0.32	8.65
5	2-叔丁基苯酚	5.00	3.21	3.19	3.98	3.56	3.83	3.26	3.51	0.34	9.72
6	4-叔丁基苯酚	100	70.3	74.5	72.9	70.7	71.0	72.7	72.0	1.60	2.22
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	5.00	4.43	4.55	3.97	4.19	4.10	3.85	4.18	0.27	6.41
8	4-丁基苯酚	100	80.3	75.6	84.2	76.6	82.6	79.4	79.8	3.33	4.18
9	土臭素	5.00	3.74	3.47	3.58	3.75	3.31	3.46	3.55	0.17	4.86
10	2, 4-二叔丁基苯酚	100	76.5	71.0	74.3	80.0	71.0	71.1	73.9	3.70	5.00
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	100	85.6	75.9	74.3	75.6	79.0	81.1	78.6	4.23	5.38

表 6 中浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	85.8	85.2	85.5	94.9	86.2	79.4	86.2	4.96	5.76
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	1.82×10^3	1.88×10^3	1.85×10^3	2.03×10^3	1.86×10^3	1.70×10^3	1.86×10^3	105	5.68
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	82.5	85.1	79.8	89.7	82.9	76.2	82.7	4.59	5.55
4	2-甲基异莰醇	100	87.2	89.6	87.6	86.0	83.5	79.3	85.5	3.66	4.28
5	2-叔丁基苯酚	100	82.2	95.5	80.1	85.3	87.5	83.9	85.8	5.41	6.31
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.77×10^3	1.91×10^3	1.79×10^3	1.80×10^3	1.84×10^3	1.83×10^3	1.82×10^3	47.8	2.62
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	100	94.0	93.1	96.4	92.2	87.6	94.0	92.9	2.96	3.19
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	1.81×10^3	2.12×10^3	1.84×10^3	1.88×10^3	1.93×10^3	1.91×10^3	1.91×10^3	107	5.61
9	土臭素	100	82.3	84.9	84.4	83.2	83.7	81.9	83.4	1.17	1.40
10	2, 4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.77×10^3	1.76×10^3	1.80×10^3	1.77×10^3	1.72×10^3	1.73×10^3	1.76×10^3	27.5	1.56
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	1.76×10^3	1.86×10^3	1.79×10^3	1.82×10^3	1.82×10^3	1.76×10^3	1.80×10^3	39.1	2.17

表 7 高浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	135	143	137	146	147	143	142	4.76	3.34
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	2.80×10^3	3.09×10^3	3.10×10^3	3.27×10^3	3.29×10^3	3.19×10^3	3.12×10^3	177	5.68
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	135	147	146	155	153	145	147	6.90	4.68
4	2-甲基异莰醇	180	124	136	130	139	138	139	134	6.26	4.65
5	2-叔丁基苯酚	180	172	156	161	164	169	165	164	5.59	3.39
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.47×10^3	3.17×10^3	3.21×10^3	3.25×10^3	3.59×10^3	3.57×10^3	3.38×10^3	188	5.57
7	2,4,6-三氯苯甲醚	180	147	152	157	151	165	161	156	6.85	4.39
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.42×10^3	3.36×10^3	3.54×10^3	3.64×10^3	3.93×10^3	3.45×10^3	3.56×10^3	209	5.88
9	土臭素	180	156	153	153	153	157	161	156	3.14	2.01
10	2,4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.35×10^3	3.10×10^3	3.03×10^3	3.03×10^3	3.11×10^3	3.36×10^3	3.16×10^3	151	4.80
11	2,4,6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.55×10^3	3.28×10^3	3.47×10^3	3.49×10^3	3.43×10^3	3.52×10^3	3.45×10^3	95.7	2.77

4. 方法的准确度实验

表 8 空白水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.77	10.0	7.41	7.89	7.59	8.25	8.08	9.04	8.04	80.4
			100	85.8	85.2	85.5	94.9	86.2	79.4	86.2	86.2
2	4-氯苯甲醚	<88.1	200	221	207	219	198	205	227	213	106
			2.00×10^3	1.82×10^3	1.88×10^3	1.85×10^3	2.03×10^3	1.86×10^3	1.70×10^3	1.86×10^3	93.0
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.97	10.0	8.52	8.59	8.60	9.25	8.62	8.75	8.72	87.2
			100	82.5	85.1	79.8	89.7	82.9	76.2	82.7	82.7
4	2-甲基异莰醇	<3.80	10.0	7.70	8.11	7.78	9.05	8.12	8.33	8.18	81.8
			100	87.2	89.6	87.6	86.0	83.5	79.3	85.5	85.5
5	2-叔丁基苯酚	<4.22	10.0	7.21	7.85	8.40	8.17	7.59	7.77	7.83	78.3
			100	82.2	95.5	80.1	85.3	87.5	83.9	85.8	85.8
6	4-叔丁基苯酚	<47.4	200	167	168	181	177	183	184	177	88.5
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.91×10^3	1.79×10^3	1.80×10^3	1.84×10^3	1.83×10^3	1.82×10^3	91.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.24	10.0	8.05	7.60	9.61	8.66	11.0	7.90	8.80	88.0
			100	94.0	93.1	96.4	92.2	87.6	94.0	92.9	92.9
8	4-丁基苯酚	<38.4	200	203	201	222	210	219	221	213	106
			2.00×10^3	1.81×10^3	2.12×10^3	1.84×10^3	1.88×10^3	1.93×10^3	1.91×10^3	1.92×10^3	96.0
9	土臭素	<2.03	10.0	7.22	7.96	7.78	7.96	8.49	8.32	7.96	79.6
			100	82.3	84.9	84.4	83.2	83.7	81.9	83.4	83.4
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<45.2	200	178	177	207	182	190	181	186	93.1
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.76×10^3	1.80×10^3	1.77×10^3	1.72×10^3	1.73×10^3	1.76×10^3	88.2
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<48.9	200	176	182	201	181	186	179	184	92.4
			2.00×10^3	1.76×10^3	1.86×10^3	1.79×10^3	1.82×10^3	1.82×10^3	1.76×10^3	1.80×10^3	90.3

表 9 地表水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.77	10.0	8.11	7.55	8.62	7.74	7.54	7.66	7.87	78.7
			100	79.5	92.4	82.6	96.7	95.3	86.6	88.8	88.8
2	4-氯苯甲醚	<88.1	200	222	205	185	183	214	193	200	100
			2.00×10^3	1.96×10^3	2.38×10^3	2.08×10^3	2.16×10^3	2.10×10^3	2.25×10^3	2.16×10^3	108
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.97	10.0	9.24	8.55	7.15	8.44	8.35	7.62	8.23	82.3
			100	87.0	105	88.9	108	109	96.1	99.3	99.3
4	2-甲基异莰醇	<3.80	10.0	10.6	10.5	9.73	9.68	10.9	9.94	10.2	102
			100	75.3	88.1	84.8	91.4	87.9	82.7	85.0	85.0
5	2-叔丁基苯酚	<4.22	10.0	7.36	7.81	8.61	7.60	7.52	7.21	7.69	76.9
			100	83.0	75.8	84.2	76.1	84.2	81.0	80.7	80.7
6	4-叔丁基苯酚	<47.4	200	102	90.7	173	175	178	174	149	74.5
			2.00×10^3	1.62×10^3	1.49×10^3	1.57×10^3	1.67×10^3	1.68×10^3	1.58×10^3	1.60×10^3	80.3
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.24	10.0	8.09	7.48	10.5	10.9	7.23	9.48	8.93	89.3
			100	89.7	86.9	92.2	87.4	87.7	85.5	88.2	88.2
8	4-丁基苯酚	<38.4	200	114	143	205	212	214	210	183	91.7
			2.00×10^3	1.98×10^3	1.88×10^3	1.79×10^3	1.89×10^3	2.02×10^3	1.81×10^3	1.90×10^3	95.0
9	上臭素	<2.03	10.0	8.98	7.27	7.67	7.57	7.11	8.1	7.78	77.8
			100	80.4	79.1	82.1	84.3	84.7	83.7	82.4	82.4
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<45.2	200	155	145	187	176	171	174	168	84.3
			2.00×10^3	1.75×10^3	1.68×10^3	1.79×10^3	1.66×10^3	1.57×10^3	1.64×10^3	1.68×10^3	84.3
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<48.9	200	158	154	171	172	167	171	166	83.0
			2.00×10^3	1.80×10^3	1.90×10^3	1.86×10^3	1.86×10^3	1.94×10^3	1.83×10^3	1.86×10^3	93.4

表 10 地下水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.77	10.0	7.32	8.39	7.41	8.04	7.93	8.01	7.85	78.5
			100	94.4	94.3	84.3	86.5	85.4	96.6	90.3	90.3
2	4-氯苯甲醚	<88.1	200	204	210	208	208	196	201	204	102
			2.00×10^3	1.81×10^3	2.07×10^3	1.90×10^3	2.06×10^3	2.22×10^3	1.98×10^3	2.01×10^3	100
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.97	10.0	7.07	8.56	7.64	7.70	8.60	7.4	7.83	78.3
			100	82.5	97.8	88.7	92.9	94.9	110	94.5	94.5
4	2-甲基异莰醇	<3.80	10.0	7.71	7.53	7.74	7.55	7.10	7.8	7.57	75.7
			100	82.6	88.8	87.0	88.7	82.0	86.6	85.9	85.9
5	2-叔丁基苯酚	<4.22	10.0	7.54	7.33	7.79	7.43	7.39	7.5	7.50	75.0
			100	81.1	85.9	81.1	84.1	87.7	81.3	83.5	83.5
6	4-叔丁基苯酚	<47.4	200	164	184	183	179	177	176	177	88.8
			2.00×10^3	1.56×10^3	1.50×10^3	1.56×10^3	1.71×10^3	1.61×10^3	1.69×10^3	1.60×10^3	80.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.24	10.0	8.12	9.27	10.0	9.28	10.8	10.3	9.67	96.7
			100	96.3	97.8	82.1	92.5	89.9	89.5	91.3	91.3
8	4-丁基苯酚	<38.4	200	206	225	217	219	213	214	216	108
			2.00×10^3	1.67×10^3	1.66×10^3	1.75×10^3	2.06×10^3	1.83×10^3	2.07×10^3	1.84×10^3	92.3
9	土臭素	<2.03	10.0	8.72	7.90	7.91	8.89	9.00	7.56	8.33	83.3
			100	84.1	81.5	82.2	83.5	85.5	86.7	83.9	83.9
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<45.2	200	170	176	180	179	173	182	177	88.5
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.89×10^3	1.60×10^3	1.80×10^3	1.67×10^3	1.72×10^3	1.74×10^3	87.3
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<48.9	200	180	182	192	185	181	179	183	91.8
			2.00×10^3	1.69×10^3	1.88×10^3	1.80×10^3	1.70×10^3	1.83×10^3	1.95×10^3	1.81×10^3	90.6

表 11 生活饮用水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.77	10.0	7.19	7.77	7.52	7.99	7.70	8.29	7.74	77.4
			100	81.6	98.1	88.2	93.2	97.6	97.6	92.7	92.7
2	4-氯苯甲醚	<88.1	200	211	208	223	226	224	213	217	108
			2.00×10^3	1.73×10^3	2.10×10^3	1.87×10^3	2.08×10^3	2.04×10^3	2.04×10^3	1.98×10^3	99.1
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.97	10.0	7.70	8.32	7.95	7.48	7.46	7.33	7.71	77.1
			100	85.3	100	88.3	93.4	99.3	99.3	94.4	94.4
4	2-甲基异莰醇	<3.80	10.0	7.92	7.86	7.88	7.31	7.46	7.41	7.64	76.4
			100	75.9	85.7	84.6	85.8	84.6	84.6	83.5	83.5
5	2-叔丁基苯酚	<4.22	10.0	7.85	7.66	8.06	7.10	7.38	8.26	7.72	77.2
			100	82.3	82.5	88.9	80.5	82.7	82.7	83.3	83.3
6	4-叔丁基苯酚	<47.4	200	196	172	181	156	159	174	173	86.6
			2.00×10^3	1.89×10^3	1.78×10^3	2.01×10^3	1.75×10^3	1.80×10^3	1.80×10^3	1.84×10^3	92.1
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.24	10.0	11.7	10.1	10.5	7.66	9.13	11.8	10.1	101
			100	78.8	80.0	86.5	89.3	81.2	81.2	82.8	82.8
8	4-丁基苯酚	<38.4	200	228	221	216	205	204	223	216	108
			2.00×10^3	2.03×10^3	1.94×10^3	2.20×10^3	1.93×10^3	1.98×10^3	1.98×10^3	2.01×10^3	100
9	土臭素	<2.03	10.0	7.84	7.55	8.19	7.28	8.39	7.98	7.87	78.7
			100	81.2	81.4	86.1	82.3	82.9	82.9	82.8	82.8
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<45.2	200	184	189	182	167	174	176	179	89.5
			2.00×10^3	1.63×10^3	1.65×10^3	1.84×10^3	1.78×10^3	1.81×10^3	1.81×10^3	1.75×10^3	87.9
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<48.9	200	218	220	200	185	192	184	200	100
			2.00×10^3	1.64×10^3	1.61×10^3	1.80×10^3	1.72×10^3	1.73×10^3	1.73×10^3	1.71×10^3	85.6

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，满足地表水、地下水、生活饮用水中 11 种异味物质检测的工作要求。

验证测试人（签字）：王路 黄少波　　职称/职务：工程师

测试单位（盖章）：　　测试日期：2019 年 7 月 22 日-27 日

附件三

广东省分析测试协会团体标准

“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”

验证报告

项目名称　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质

委托单位　广东粤海水务股份有限公司

验证单位　东莞理工学院生态环境与建筑工程学院

验证日期　2019 年 8 月 12 日-2019 年 8 月 17 日

一、验证测试内容

1 方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

2 验证内容：验证《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》方法的检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1 试剂和材料

甲醇：色谱纯；氯化钠：分析纯；硫代硫酸钠：分析纯。

2 仪器和设备

气相色谱-质谱仪，安捷伦 7890B-5977B 的气质联用仪，EI 源；

毛细管色谱柱，30 m 长，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm（5%-苯基甲基聚硅氧烷固定液）；

全自动固相微萃取装置（PAL RTC）；

3 样品前处理

对于含余氯的水样，采样前，需用硫代硫酸钠（100mg/100mL），除氯。

在顶空样品瓶中加入 3.5 g 氯化钠，再依次加入 10 mL 待测水样、200μL 甲醇和内标使用液，将上述水样进行萃取富集。

4 固相微萃取参考条件

萃取温度：70℃；搅拌速度：400 rpm；萃取时间：30 min；解析时间：180s。

5 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；流速：恒流，1.0 mL/min。

程序升温：初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

6 质谱参考条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；电离能量：70 eV；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟时间：5.4 min。选择离子模式（SIM）定量（见表 2）。

东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院

表 1　11 种异味物质的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	25773-40-4	7.131	137	124, 152
2	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	623-12-1	7.491	142	99, 127
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	24683-00-9	8.554	124	94, 151
4	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	8.887	95	107, 135
5	2-叔丁基苯酚	2-tert-butylphenol	88-18-6	9.977	135	107, 1150
6	4-叔丁基苯酚	4-tert-butylphenol	98-54-4	10.309	135	107, 150
7	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	87-40-1	10.927	195	167, 210
8	4-丁基苯酚	4-butylphenol	1638-22-8	11.292	107	77, 150
9	土臭素	geosmin	19700-21-1	12.356	112	55, 149
10	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	13.757	191	163, 206
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromoanisole	607-99-8	15.448	329	301, 344
12	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-dichlorobenzene-d4	2199-69-1	6.283	150	78, 152
13	*氘代苊- D10	acenaphthene-d10	15067-26-2	13.468	164	160,162

注：带*的物质为内标。

东莞理工学院
生态环境与建筑工程学院

三、测定结果

1 标准曲线、相关系数

表 2 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度（ng/L）					
		std1	std2	std3	std4	std5	std6
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	4-氯苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
4	2-甲基异莰醇	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
5	2-叔丁基苯酚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
6	4-叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
8	4-丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
9	土臭素	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3

注：氘代-1,2-二氯苯-D4 为 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L；氘代苊- D10 为 2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L。

表 3 标准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.06x-4.22\times10^{-3}$	0.995
2	4-氯苯甲醚	$y=1.16x-1.06\times10^{-1}$	0.998
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.54x-2.34\times10^{-3}$	0.999
4	2-甲基异莰醇	$y=9.38\times10^{-1}x-3.46\times10^{-3}$	0.998
5	2-叔丁基苯酚	$y=6.78\times10^{-1}x-1.10\times10^{-3}$	0.999
6	4-叔丁基苯酚	$y=4.94\times10^{-1}x+1.91\times10^{-2}$	0.999
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=4.05\times10^{-1}x+2.09\times10^{-4}$	0.998
8	4-丁基苯酚	$y=1.07x-5.44\times10^{-2}$	0.998
9	土臭素	$y=1.13x-1.17\times10^{-3}$	0.999
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=2.52x\times1.18\times10^{-1}$	0.997
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=1.48\times10^{-1}x-7.47\times10^{-3}$	0.998

2 方法的检出限和定量下限

表 4 方法的检出限和定量下限（n=7）

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	4.39	87.6	4.07	4.74	4.78	88.9	4.93	103	4.24	99.6	91.1
2	4.43	84.3	4.14	4.23	4.8	96.0	4.41	84.6	4.41	89.8	86.8
3	4.22	90.2	3.81	4.45	4.53	104	4.12	92.5	4.04	109	90.5
4	3.79	82.4	4.08	4.28	4.42	90.4	4.10	99.5	4.56	98.7	92.5
5	3.93	80.3	3.76	4.92	4.08	103	4.64	87.9	4.22	106	85.9
6	4.06	86.3	4.41	3.93	5.01	97.4	4.33	84.7	4.16	97.6	88.7
7	4.12	83.4	3.97	4.62	4.34	100	4.75	87.3	4.41	95.8	84.7
标准偏差（ng/L）	0.23	3.37	0.22	0.34	0.32	6.06	0.32	7.31	0.18	6.55	2.92
检出限（ng/L）	0.73	10.6	0.69	1.06	1.00	19.1	1.00	23.0	0.56	20.6	9.20
测定下限（ng/L）	2.93	42.3	2.74	4.24	4.00	76.2	3.98	91.9	2.23	82.3	36.7

3 方法的精密度实验

表 5 低浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.39	4.43	4.22	3.79	3.93	4.06	4.14	0.26	6.17
2	4-氯苯甲醚	100	87.6	84.3	90.2	82.4	80.3	86.3	85.2	3.62	4.24
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.07	4.14	3.81	4.08	3.76	4.41	4.05	0.24	5.86
4	2-甲基异莰醇	5.00	4.74	4.23	4.45	4.28	4.92	3.93	4.43	0.36	8.14
5	2-叔丁基苯酚	5.00	4.78	4.8	4.53	4.42	4.08	5.01	4.60	0.33	7.19
6	4-叔丁基苯酚	100	88.9	96.0	104	90.4	103	97.4	96.7	6.42	6.64
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	5.00	4.93	4.41	4.12	4.10	4.64	4.33	4.42	0.32	7.20
8	4-丁基苯酚	100	103	84.6	92.5	99.5	87.9	84.7	92.0	7.76	8.44
9	土臭素	5.00	4.24	4.41	4.04	4.56	4.22	4.16	4.27	0.19	4.34
10	2, 4-二叔丁基苯酚	100	99.6	89.8	109	98.7	106	97.6	100	6.93	6.92
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	100	91.1	86.8	90.5	92.5	85.9	88.7	89.2	2.58	2.89

东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院

表 6 中浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	100	99.0	95.5	94.6	103	105	100	4.42	4.42
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	1.63×10^3	1.66×10^3	1.62×10^3	1.67×10^3	1.81×10^3	1.87×10^3	1.71×10^3	103	6.01
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	93.9	89.6	86.7	86.2	92.8	94.5	90.6	3.64	4.01
4	2-甲基异莰醇	100	84.6	87.2	87.9	85.1	91.4	92.5	88.1	3.25	3.69
5	2-叔丁基苯酚	100	91.1	91.8	89.4	92.9	89.9	93.4	91.4	1.60	1.75
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.81×10^3	1.87×10^3	1.82×10^3	1.90×10^3	1.86×10^3	2.02×10^3	1.88×10^3	76.2	4.04
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	100	87.5	96.6	88.5	95.9	93.1	105	94.5	6.41	6.79
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	1.75×10^3	1.74×10^3	1.71×10^3	1.80×10^3	1.78×10^3	1.88×10^3	1.78×10^3	56.6	3.19
9	土臭素	100	94.8	98.7	95.8	98.1	100	100	98.1	2.45	2.49
10	2, 4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.88×10^3	1.98×10^3	1.94×10^3	1.98×10^3	1.92×10^3	1.94×10^3	1.94×10^3	37.8	1.95
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	1.69×10^3	1.82×10^3	1.83×10^3	1.88×10^3	1.96×10^3	1.96×10^3	1.86×10^3	102	5.51

表 7 高浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	182	172	165	162	166	168	169	7.40	4.37
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	3.37×10^3	3.19×10^3	3.08×10^3	3.27×10^3	3.46×10^3	3.30×10^3	3.28×10^3	133	4.07
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	169	171	161	152	162	156	162	7.35	4.53
4	2-甲基异莰醇	180	174	171	162	176	169	164	169	5.56	3.27
5	2-叔丁基苯酚	180	181	170	171	186	167	163	173	8.83	5.09
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.61×10^3	3.47×10^3	3.58×10^3	3.22×10^3	3.55×10^3	3.47×10^3	3.48×10^3	139	4.00
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	180	173	163	172	184	165	183	173	8.96	5.16
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.41×10^3	3.29×10^3	3.38×10^3	3.28×10^3	3.13×10^3	3.22×10^3	3.29×10^3	103	3.15
9	土臭素	180	181	172	183	168	180	180	177	5.80	3.26
10	2, 4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.53×10^3	3.29×10^3	3.40×10^3	3.41×10^3	3.55×10^3	3.53×10^3	3.45×10^3	100	2.91
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.49×10^3	3.44×10^3	3.41×10^3	3.63×10^3	3.74×10^3	3.66×10^3	3.56×10^3	133	3.74

4 方法的准确度实验

表 8 空白水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.93	10.0	8.98	8.06	8.65	9.15	8.6	7.84	8.55	85.5
			100	97.0	91.7	88.3	80.3	94.0	84.4	89.3	89.3
2	4-氯苯甲醚	<42.3	200	172.8	191.8	170.7	186.0	182.9	164.8	178.2	89.1
			2.00×10^3	1.68×10^3	1.71×10^3	1.71×10^3	1.57×10^3	1.82×10^3	1.68×10^3	1.69×10^3	84.9
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.74	10.0	7.55	8.87	8.46	8.79	8.52	7.58	8.30	83.0
			100	82.2	90.1	83.1	81.3	79.5	81.6	83.0	83.0
4	2-甲基异莰醇	<4.24	10.0	7.87	8.58	9.20	9.54	9.17	8.95	8.89	88.9
			100	82.7	90.9	98.0	82.7	78.0	85.2	86.2	86.2
5	2-叔丁基苯酚	<4.00	10.0	9.62	9.41	8.54	8.91	9.12	9.20	9.13	91.3
			100	83.7	95.1	97.3	84.8	82.7	81.4	87.5	87.5
6	4-叔丁基苯酚	<76.2	200	183	196	191	198	195	195	193	96.8
			2.00×10^3	1.68×10^3	1.80×10^3	1.77×10^3	1.79×10^3	1.83×10^3	1.79×10^3	1.77×10^3	88.9
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.98	10.0	8.61	8.84	9.98	9.74	9.82	9.67	9.44	94.4
			100	98.5	90.0	107	93.6	113	103	101	101
8	4-丁基苯酚	<91.9	200	171	180	186	185	185	183	182	91.0
			2.00×10^3	1.68×10^3	1.79×10^3	1.82×10^3	1.65×10^3	1.65×10^3	1.62×10^3	1.70×10^3	85.2
9	土臭素	<2.23	10.0	10.9	11.2	9.73	10.8	10.2	9.66	10.4	104
			100	98.0	94.2	92.9	93.1	90.5	94.3	93.8	93.8
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<82.3	200	180	195	182	188	185	187	186	93.4
			2.00×10^3	1.86×10^3	1.79×10^3	1.79×10^3	1.81×10^3	1.70×10^3	1.61×10^3	1.76×10^3	88.2
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<36.7	200	177	190	183	193	193	200	189	94.9
			2.00×10^3	1.93×10^3	1.97×10^3	2.05×10^3	2.05×10^3	2.02×10^3	1.89×10^3	1.98×10^3	99.4

苏州理工学院 生态环境与建筑工程学院

表 9 地表水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.93	10.0	8.90	9.90	9.16	8.10	8.70	9.37	9.02	90.2
			100	99.2	105	102	95.1	93.0	104	100	100
2	4-氯苯甲醚	<42.3	200	162	192	188	184	184	191	184	92.0
			2.00×10^3	1.84×10^3	2.02×10^3	1.97×10^3	1.82×10^3	1.86×10^3	1.74×10^3	1.88×10^3	94.0
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.74	10.0	8.94	9.94	8.32	8.62	8.26	8.54	8.77	87.7
			100	82.7	90.0	87.0	81.1	82.8	108	88.7	88.7
4	2-甲基异莰醇	<4.24	10.0	10.6	9.58	10.5	8.44	9.7	10.7	9.93	99.3
			100	91.4	96.2	93.6	84.7	94.4	109	94.9	94.9
5	2-叔丁基苯酚	<4.00	10.0	9.01	8.75	8.95	8.47	8.55	9.05	8.80	88.0
			100	90.3	89.1	88.9	81.3	90.9	90.5	88.5	88.5
6	4-叔丁基苯酚	<76.2	200	177	188	168	163	195	211	184	92.1
			2.00×10^3	1.76×10^3	1.79×10^3	1.72×10^3	1.68×10^3	1.88×10^3	1.79×10^3	1.77×10^3	88.8
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.98	10.0	11.5	8.92	9.07	9.48	10.1	8.49	9.59	95.9
			100	91.9	95.1	96.3	89.4	92.5	81.6	91.1	91.1
8	4-丁基苯酚	<91.9	200	181	185	185	177	180	197	184	92.3
			2.00×10^3	1.63×10^3	1.73×10^3	1.73×10^3	1.66×10^3	1.61×10^3	1.89×10^3	1.71×10^3	85.7
9	土臭素	<2.23	10.0	10.9	9.75	9.26	9.34	8.96	10.3	9.75	97.5
			100	104	106	102	97.9	93.6	92.6	99.7	99.7
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<82.3	200	191	175	179	171	167	168	175	87.9
			2.00×10^3	1.97×10^3	1.90×10^3	1.81×10^3	1.79×10^3	1.90×10^3	1.89×10^3	1.88×10^3	94.1
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<36.7	200	196	176	187	191	182	187	187	93.5
			2.00×10^3	1.82×10^3	1.98×10^3	1.81×10^3	1.84×10^3	1.86×10^3	1.87×10^3	1.86×10^3	93.4

表 10 地下水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.93	10.0	8.27	8.89	9.28	8.87	8.46	9.91	8.95	89.5
			100	92.2	98.0	95.9	95.9	98.2	84.0	94.0	94.0
2	4-氯苯甲醚	<42.3	200	181	163	175	194	176	198	181	90.8
			2.00×10^3	1.95×10^3	1.68×10^3	1.84×10^3	1.79×10^3	1.86×10^3	1.66×10^3	1.80×10^3	90.1
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.74	10.0	7.87	8.08	8.64	8.19	8.31	8.01	8.18	81.8
			100	91.4	84.4	82.4	82.4	83.8	81.4	84.3	84.3
4	2-甲基异莰醇	<4.24	10.0	9.85	9.29	10.2	8.79	8.53	10.4	9.50	95.0
			100	85.2	87.8	86.3	95.2	81.6	81.3	86.2	86.2
5	2-叔丁基苯酚	<4.00	10.0	8.94	8.63	11.6	9.61	9.5	8.24	9.43	94.3
			100	93.6	86.5	84.3	86.5	83.7	87.2	87.0	87.0
6	4-叔丁基苯酚	<76.2	200	196	192	190	198	175	187	189	94.9
			2.00×10^3	2.03×10^3	1.89×10^3	1.88×10^3	1.85×10^3	1.81×10^3	1.72×10^3	1.86×10^3	93.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.98	10.0	10.8	9.54	9.47	11.0	9.87	9.35	10.0	100
			100	101	109	113	111	105	90.9	105	105
8	4-丁基苯酚	<91.9	200	185	184	203	183	185	189	188	94.4
			2.00×10^3	1.87×10^3	1.76×10^3	1.81×10^3	1.73×10^3	1.69×10^3	1.59×10^3	1.74×10^3	87.3
9	土臭素	<2.23	10.0	10.9	10.6	10.4	9.47	9.56	10.3	10.2	102
			100	105	99.1	95.5	101	103	87.3	98.9	98.9
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<82.3	200	170	193	170	163	167	166	171	85.9
			2.00×10^3	2.10×10^3	1.90×10^3	1.78×10^3	1.95×10^3	2.00×10^3	1.63×10^3	1.89×10^3	94.8
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<36.7	200	180	198	194	188	193	198	192	96.3
			2.00×10^3	1.99×10^3	2.13×10^3	2.19×10^3	2.08×10^3	2.08×10^3	1.95×10^3	2.07×10^3	103

郑州轻工业学院 生态环境与建筑工程学院

表 11 生活饮用水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<2.93	10.0	9.29	9.44	10.8	9.49	10.1	10.2	9.89	98.9
			100	87.1	88.0	96.8	103	92.8	95.8	94.0	94.0
2	4-氯苯甲醚	<42.3	200	182	173	188	184	198	195	187	93.5
			2.00×10^3	1.67×10^3	1.67×10^3	1.73×10^3	1.89×10^3	1.72×10^3	1.79×10^3	1.74×10^3	87.4
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.74	10.0	8.89	8.53	8.07	8.12	8.33	8.39	8.39	83.9
			100	81.4	91.7	80.8	88.0	93.8	81.1	86.1	86.1
4	2-甲基异莰醇	<4.24	10.0	9.41	9.48	10.6	10.4	9.77	8.88	9.76	97.6
			100	86.2	101	83.8	81.9	91.4	98.7	90.6	90.6
5	2-叔丁基苯酚	<4.00	10.0	9.65	9.22	9.53	9.72	9.64	9.45	9.54	95.4
			100	95.3	84.8	80.2	88.0	97.6	85.7	88.6	88.6
6	4-叔丁基苯酚	<76.2	200	177	181	205	181	162	176	180	90.3
			2.00×10^3	1.86×10^3	1.81×10^3	1.83×10^3	2.04×10^3	1.83×10^3	1.94×10^3	1.89×10^3	94.5
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.98	10.0	8.82	9.68	8.48	10.0	9.46	8.60	9.2	91.8
			100	92.2	85.7	93.2	105	96.7	94.2	94.5	94.5
8	4-丁基苯酚	<91.9	200	174	183	193	180	161	165	176	88.2
			2.00×10^3	1.70×10^3	1.80×10^3	1.70×10^3	1.90×10^3	1.64×10^3	1.82×10^3	1.76×10^3	88.2
9	土臭素	<2.23	10.0	9.77	9.27	10.6	9.62	10.3	9.77	9.89	98.9
			100	96.6	82.4	85.4	97.2	96.1	100	93.1	93.1
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<82.3	200	173	181	191	192	164	156	176	88.3
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.58×10^3	1.92×10^3	1.89×10^3	1.97×10^3	1.96×10^3	1.85×10^3	92.6
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<36.7	200	184	182	211	181	191	177	188	94.0
			2.00×10^3	1.83×10^3	1.77×10^3	1.88×10^3	1.90×10^3	2.07×10^3	1.91×10^3	1.89×10^3	94.8

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，满足地表水、地下水、生活饮用水中 11 种异味物质检测的工作要求。

验证测试人（签字）：　　职称/职务：讲师

测试单位（盖章）：　　测试日期：2019 年 8 月 12 日-17 日

附件四

广东省分析测试协会团体标准

“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”

验证报告

项目名称　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质

委托单位　广东粤海水务股份有限公司

验证单位　深圳市水务集团有限公司

验证日期　2019 年 8 月 12 日-2019 年 8 月 17 日

一、验证测试内容

1 方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

2 验证内容：验证《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》方法的检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1 试剂和材料

甲醇：色谱纯；氯化钠：分析纯；硫代硫酸钠：分析纯。

2 仪器和设备

气相色谱-质谱仪，安捷伦 7890A-5975C 的气质联用仪，EI 源；

毛细管色谱柱，30 m 长，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm（5%-苯基甲基聚硅氧烷固定液）；

全自动固相微萃取装置，瑞士 PAL RTC3 前处理仪器；

固相微萃取针，固相微萃取针上的涂层材质为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane）。

3 样品前处理

对于含余氯的水样，采样前，需用硫代硫酸钠（100mg/100mL），除氯。

在顶空样品瓶中加入 3.5 g 氯化钠，再依次加入 10 mL 待测水样、200μL 甲醇和内标使用液，将上述水样进行萃取富集。

4 固相微萃取参考条件

萃取温度：70℃；搅拌速度：400 rpm；萃取时间：30 min；解析时间：180s。

5 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；流速：恒流，1.0 mL/min。

程序升温：初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

6 质谱参考条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；电离能量：70 eV；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟时间：5.4 min。选择离子模式（SIM）定量（见表 2）。

表 1　11 种异味物质的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	25773-40-4	7.382	137	124, 152
2	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	623-12-1	7.736	142	99, 127
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	24683-00-9	8.715	124	94, 151
4	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	8.996	95	107, 135
5	2-叔丁基苯酚	2-tert-butylphenol	88-18-6	10.040	135	107, 1150
6	4-叔丁基苯酚	4-tert-butylphenol	98-54-4	10.346	135	107, 150
7	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	87-40-1	10.938	195	167, 210
8	4-丁基苯酚	4-butylphenol	1638-22-8	11.323	107	77, 150
9	土臭素	geosmin	19700-21-1	12.216	112	55, 149
10	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	13.526	191	163, 206
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromoanisole	607-99-8	15.207	329	301, 344
12	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-dichlorobenzene-d4	2199-69-1	6.653	150	78, 152
13	*氘代苊- D10	acenaphthene-d10	15067-26-2	13.266	164	160,162

注：带*的物质为内标。

三、测定结果

1 标准曲线、相关系数

表 2 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度 (ng/L)					
		std1	std2	std3	std4	std5	std6
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	4-氯苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
4	2-甲基异莰醇	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
5	2-叔丁基苯酚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
6	4-叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
8	4-丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
9	土臭素	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3

注：氘代-1,2-二氯苯-D4 为 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L；氘代苊- D10 为 2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L。

表 3 标准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.18x-1.947\times10^{-3}$	0.997
2	4-氯苯甲醚	$y=8.98\times10^{-1}x-1.076\times10^{-1}$	0.997
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.30x-3.615\times10^{-3}$	0.997
4	2-甲基异莰醇	$y=8.83\times10^{-1}x-1.426\times10^{-3}$	0.998
5	2-叔丁基苯酚	$y=7.75\times10^{-1}x-6.433\times10^{-3}$	0.995
6	4-叔丁基苯酚	$y=1.42\times10^{-1}x-1.426\times10^{-2}$	0.998
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=4.84\times10^{-1}x-7.624\times10^{-4}$	0.998
8	4-丁基苯酚	$y=2.63\times10^{-1}x-2.580\times10^{-2}$	0.998
9	土臭素	$y=1.27x-3.571\times10^{-3}$	0.998
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=4.15x-3.105\times10^{-1}$	0.999
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=3.93\times10^{-1}x-4.521\times10^{-2}$	0.997

2 方法的检出限和定量限

表 4 方法的检出限和定量下限（n=7）

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	6.20	120	6.65	6.98	4.49	117	4.82	118	6.63	127	88.6
2	5.92	127	6.12	6.40	4.98	114	5.18	126	6.88	129	81.8
3	6.46	120	6.86	6.02	5.05	107	4.96	118	6.58	120	89.4
4	5.82	124	6.75	6.65	4.5	120	5.05	122	6.23	120	96.5
5	6.69	124	6.44	6.73	4.98	103	5.02	126	6.76	128	81.9
6	6.01	134	6.79	6.35	4.88	107	5.55	118	6.42	119	93.6
7	6.40	131	6.14	6.73	4.15	115	5.47	125	6.94	112	87.5
标准偏差（ng/L）	0.32	5.27	0.31	0.32	0.34	6.27	0.27	3.91	0.25	6.21	5.47
检出限（ng/L）	1.00	16.6	0.97	1.00	1.07	19.7	0.85	12.3	0.79	19.5	17.2
测定下限（ng/L）	3.99	66.3	3.87	3.99	4.28	78.8	3.39	49.1	3.17	78.1	68.8

3 方法的精密度实验

表 5 低浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	6.20	6.46	5.82	6.69	6.01	6.40	6.26	0.32	5.07
2	4-氯苯甲醚	100	120	120	124	124	134	131	125	5.75	4.57
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	6.65	6.86	6.75	6.44	6.79	6.14	6.61	0.27	4.09
4	2-甲基异莰醇	5.00	6.98	6.02	6.65	6.73	6.35	6.33	6.51	0.34	5.26
5	2-叔丁基苯酚	5.00	4.49	5.05	4.5	4.98	4.88	4.15	4.68	0.35	7.51
6	4-叔丁基苯酚	100	117	107	120	103	107	115	112	6.79	6.06
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	5.00	4.82	4.96	5.05	5.02	5.55	5.47	5.15	0.29	5.73
8	4-丁基苯酚	100	118	118	122	126	118	126	121	3.87	3.18
9	土臭素	5.00	6.63	6.58	6.23	6.76	6.42	6.94	6.59	0.25	3.79
10	2, 4-二叔丁基苯酚	100	127	120	120	128	119	112	121	5.83	4.81
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	100	88.6	89.4	96.5	81.9	93.6	87.6	89.6	5.05	5.64

表 6 中浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	97.0	93.6	103	106	107	106	102	5.74	5.61
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	1.75×10^3	1.73×10^3	1.81×10^3	2.06×10^3	1.90×10^3	1.90×10^3	1.86×10^3	123	6.60
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	96.3	93.9	94.1	106	98.3	98.9	97.9	4.51	4.61
4	2-甲基异莰醇	100	91.6	84.2	85.6	95.1	84.7	89.2	88.4	4.37	4.95
5	2-叔丁基苯酚	100	98.4	95.8	100	104	107	100	101	4.08	4.04
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.93×10^3	1.98×10^3	1.95×10^3	1.97×10^3	2.00×10^3	1.88×10^3	1.95×10^3	40.1	2.05
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	100	95.4	98.0	98.5	102	95.4	94.2	97.3	2.93	3.02
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	1.89×10^3	1.91×10^3	2.04×10^3	2.03×10^3	2.02×10^3	2.15×10^3	2.01×10^3	96.6	4.80
9	土臭素	100	98.7	97.4	104	109	106	103	103	4.74	4.58
10	2, 4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	2.01×10^3	1.82×10^3	2.15×10^3	2.01×10^3	2.08×10^3	1.90×10^3	2.00×10^3	121	6.07
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	1.95×10^3	1.94×10^3	2.04×10^3	1.82×10^3	2.03×10^3	2.04×10^3	1.97×10^3	87.5	4.44

表 7 高浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	194	192	188	184	179	185	187	5.49	2.93
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	3.93×10^3	3.57×10^3	3.55×10^3	3.53×10^3	3.59×10^3	3.76×10^3	3.66×10^3	154	4.22
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	186	184	177	172	187	183	181	5.80	3.19
4	2-甲基异莰醇	180	177	178	185	180	179	189	181	4.78	2.63
5	2-叔丁基苯酚	180	181	188	185	190	186	190	187	3.64	1.94
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.60×10^3	3.62×10^3	3.64×10^3	3.74×10^3	3.57×10^3	3.77×10^3	3.66×10^3	79.7	2.18
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	180	175	178	179	175	171	170	175	3.60	2.06
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.65×10^3	3.57×10^3	3.66×10^3	3.74×10^3	3.57×10^3	3.73×10^3	3.65×10^3	73.6	2.01
9	土臭素	180	186	190	177	184	181	174	182	5.85	3.21
10	2, 4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.73×10^3	3.68×10^3	3.64×10^3	3.66×10^3	3.82×10^3	3.87×10^3	3.73×10^3	91.6	2.45
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.53×10^3	3.67×10^3	3.55×10^3	3.61×10^3	3.63×10^3	3.57×10^3	3.59×10^3	51.2	1.42

4 方法的准确度实验

表 8 空白水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.99	10.0	10.9	12.0	10.0	10.3	9.1	10.1	10.4	104
			100	97.0	93.6	103	106	107	106	102	102
2	4-氯苯甲醚	<66.3	200	213	197	217	216	213	205	210	105
			2.00×10^3	1.75×10^3	1.73×10^3	1.81×10^3	2.06×10^3	1.90×10^3	1.90×10^3	1.86×10^3	93.2
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<3.87	10.0	11.1	10.2	10.1	10.1	10.4	9.76	10.3	102
			100	96.3	93.9	94.1	106.1	98.3	98.9	97.9	97.9
4	2-甲基异莰醇	<3.99	10.0	9.95	9.02	9.15	8.92	9.86	9.08	9.33	93.3
			100	91.6	84.2	85.6	95.1	84.7	89.2	88.4	88.4
5	2-叔丁基苯酚	<4.28	10.0	11.3	10.2	9.41	11.9	10.8	11.0	10.8	107
			100	98.4	95.8	100	104	107	100	101	101
6	4-叔丁基苯酚	<78.8	200	177	197	188	175	187	176	183	91.9
			2.00×10^3	1.93×10^3	1.98×10^3	1.95×10^3	1.97×10^3	2.00×10^3	1.88×10^3	1.95×10^3	97.8
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.39	10.0	12.0	10.7	10.2	11.1	9.87	8.94	10.5	104
			100	95.4	98.0	98.5	102	95.4	94.2	97.3	97.3
8	4-丁基苯酚	<49.1	200	199	189	193	199	218	200	200	100
			2.00×10^3	1.89×10^3	1.91×10^3	2.04×10^3	2.03×10^3	2.02×10^3	2.15×10^3	2.01×10^3	100
9	土臭素	<3.17	10.0	11.8	11.0	11.1	11.4	11.6	11.1	11.3	113
			100	98.7	97.4	104	109	106	103	103	103
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<78.1	200	205	193	211	211	224	215	210	105
			2.00×10^3	2.01×10^3	1.82×10^3	2.15×10^3	2.01×10^3	2.08×10^3	1.90×10^3	2.00×10^3	100
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<68.8	200	187	186	210	181	194	184	191	95.5
			2.00×10^3	1.95×10^3	1.94×10^3	2.04×10^3	1.82×10^3	2.03×10^3	2.04×10^3	1.97×10^3	98.7

表 9 地表水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.99	10.0	11.2	11.5	11.4	11.4	10.8	9.93	11.0	110
			100	90.8	96.9	101	96.2	95.9	95.5	96.1	96.1
2	4-氯苯甲醚	<66.3	200	203	210	208	208	209	208	207	103
			2.00×10^3	1.71×10^3	1.81×10^3	1.90×10^3	1.83×10^3	1.82×10^3	1.79×10^3	1.81×10^3	90.7
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<3.87	10.0	10.0	10.2	10.4	10.2	10.4	10.3	10.3	102
			100	83.5	89.4	93.0	89.2	89.4	88.5	88.8	88.8
4	2-甲基异莰醇	<3.99	10.0	9.81	9.74	10.2	10.3	9.54	10.2	9.94	99.4
			100	84.7	85.7	89.1	85.0	84.1	87.1	85.9	85.9
5	2-叔丁基苯酚	<4.28	10.0	9.73	11.4	11.3	11.1	11.5	11.4	11.1	110
			100	95.2	99.0	98.8	97.6	100	103	99.1	99.1
6	4-叔丁基苯酚	<78.8	200	170	192	193	193	199	200	191	95.8
			2.00×10^3	1.99×10^3	1.92×10^3	2.10×10^3	2.04×10^3	2.13×10^3	1.98×10^3	2.03×10^3	101
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.39	10.0	11.2	10.7	11.2	11.6	12.0	11.8	11.4	114
			100	92.0	107	106	107	102	101	102	102
8	4-丁基苯酚	<49.1	200	191	209	210	214	217	207	208	104
			2.00×10^3	1.95×10^3	2.17×10^3	2.17×10^3	1.84×10^3	2.19×10^3	2.01×10^3	2.06×10^3	103
9	土臭素	<3.17	10.0	11.8	11.6	11.9	11.4	11.4	11.9	11.7	116
			100	102.7	97.6	99.6	99.6	95.1	97.9	98.8	98.8
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<78.1	200	211	195	207	210	210	218	208	104
			2.00×10^3	2.09×10^3	2.05×10^3	2.18×10^3	2.13×10^3	2.03×10^3	2.14×10^3	2.10×10^3	105
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<68.8	200	219	216	215	212	218	220	217	108
			2.00×10^3	2.15×10^3	2.10×10^3	2.13×10^3	2.07×10^3	2.01×10^3	2.03×10^3	2.08×10^3	104

表 10 地下水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.99	10.0	9.57	10.3	11.1	10.0	9.89	10.4	10.2	102
			100	94.4	91.3	90.2	95.8	113	87.9	95.5	95.5
2	4-氯苯甲醚	<66.3	200	219	214	215	201	208	205	210	105
			2.00×10^3	1.75×10^3	1.72×10^3	1.69×10^3	1.73×10^3	1.91×10^3	1.65×10^3	1.74×10^3	87.5
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<3.87	10.0	10.0	10.2	10.6	9.87	10.2	10.3	10.2	101
			100	86.7	83.8	83.1	88.6	102.5	84.1	88.1	88.1
4	2-甲基异莰醇	<3.99	10.0	9.02	9.36	9.89	9.86	9.63	10.1	9.64	96.4
			100	81.4	87.0	83.6	80.6	95.5	88.1	86.0	86.0
5	2-叔丁基苯酚	<4.28	10.0	11.2	10.5	10.8	10.7	9.79	9.68	10.4	104
			100	92.2	98.6	102	108	115	106	104	104
6	4-叔丁基苯酚	<78.8	200	181	200	195	206	108	188	180	90.1
			2.00×10^3	2.19×10^3	1.94×10^3	2.20×10^3	2.14×10^3	2.02×10^3	1.84×10^3	2.05×10^3	103
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.39	10.0	10.5	11.7	10.8	11.3	10.9	12.0	11.2	111
			100	98.8	97.0	96.6	104	90.9	99.1	97.8	97.8
8	4-丁基苯酚	<49.1	200	187	197	214	189	187	207	197	98.6
			2.00×10^3	1.82×10^3	2.02×10^3	2.09×10^3	1.98×10^3	2.12×10^3	2.10×10^3	2.02×10^3	101
9	土臭素	<3.17	10.0	11.2	11.5	11.5	11.3	11.5	11.3	11.4	113
			100	101	101	101	105	101	104	102	102
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<78.1	200	187	216	199	211	203	201	203	101
			2.00×10^3	2.02×10^3	2.04×10^3	2.08×10^3	1.71×10^3	1.95×10^3	2.13×10^3	1.99×10^3	99.7
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<68.8	200	195	205	218	220	212	216	211	105
			2.00×10^3	1.95×10^3	1.97×10^3	1.94×10^3	2.05×10^3	2.00×10^3	1.99×10^3	1.98×10^3	99.3

表 11 生活饮用水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.99	10.0	11.4	9.57	9.55	11.9	11.6	10.7	10.8	107
			100	90.8	94.0	97.2	95.0	99.0	97.0	95.5	95.5
2	4-氯苯甲醚	<66.3	200	223	222	213	220	216	229	221	110
			2.00×10^3	1.62×10^3	1.75×10^3	1.79×10^3	1.75×10^3	1.78×10^3	1.75×10^3	1.74×10^3	87.2
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<3.87	10.0	9.78	10.2	9.17	11.2	10.0	10.9	10.2	102
			100	81.5	86.7	91.4	88.2	90.7	89.2	87.9	87.9
4	2-甲基异莰醇	<3.99	10.0	8.48	9.22	9.37	10.3	9.48	10.1	9.49	94.9
			100	88.7	82.5	81.6	81.9	85.2	84.8	84.1	84.1
5	2-叔丁基苯酚	<4.28	10.0	10.8	10.4	10.6	10.3	9.69	9.94	10.3	102
			100	80.6	101	96.9	98.7	106	102	97.7	97.7
6	4-叔丁基苯酚	<78.8	200	208	200	190	210	201	213	204	102
			2.00×10^3	1.73×10^3	2.00×10^3	1.92×10^3	2.04×10^3	2.04×10^3	2.11×10^3	1.98×10^3	99.0
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.39	10.0	11.7	11.1	10.7	9.77	10.5	11.1	10.8	108
			100	98.7	99.6	99.7	102	98.8	96.6	99.2	99.2
8	4-丁基苯酚	<49.1	200	229	211	196	215	218	203	212	106
			2.00×10^3	1.61×10^3	2.18×10^3	2.28×10^3	2.02×10^3	2.09×10^3	2.12×10^3	2.05×10^3	102
9	土臭素	<3.17	10.0	11.7	11.8	10.5	11.1	11.1	11.8	11.3	113
			100	98.6	106	101	103	103	102	102	102
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<78.1	200	212	215	172	199	203	206	201	100
			2.00×10^3	1.94×10^3	2.12×10^3	2.08×10^3	2.10×10^3	2.22×10^3	2.12×10^3	2.10×10^3	105
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<68.8	200	217	215	218	216	213	214	215	107
			2.00×10^3	1.91×10^3	1.97×10^3	2.02×10^3	2.09×10^3	2.04×10^3	1.96×10^3	2.00×10^3	100

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，满足地表水、地下水、生活饮用水中 11 种异味物质检测的工作要求。

验证测试人（签字）：张德明　　职称/职务：高级工程师

测试单位（盖章）：深圳市水务(集团)有限公司水质监测站　　测试日期：2019 年 8 月 12 日-17 日

附件五

广东省分析测试协会团体标准
“顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质”
验证报告

项目名称　顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质

委托单位　广东粤海水务股份有限公司

验证单位　中山公用水务有限公司

验证日期　2019 年 9 月 16 日-2019 年 9 月 20 日

一、验证测试内容

1 方法来源：广东粤海水务股份有限公司。

2 验证内容：验证《顶空固相微萃取-气相色谱质谱法测定水体中 11 种异味物质》方法的检出限、定量限、准确度、精密度。

二、验证测试方法和条件

1 试剂和材料

甲醇：色谱纯；氯化钠：分析纯；硫代硫酸钠：分析纯。

2 仪器和设备

气相色谱-质谱仪，安捷伦 7890A-5975C 的气质联用仪，EI 源；

毛细管色谱柱，30 m 长，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm（5%-苯基甲基聚硅氧烷固定液）；

全自动固相微萃取装置，瑞士 PAL RTC3 前处理仪器；

固相微萃取针，固相微萃取针上的涂层材质为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane）。

3 样品前处理

对于含余氯的水样，采样前，需用硫代硫酸钠（100mg/100mL），除氯。

在顶空样品瓶中加入 3.5 g 氯化钠，再依次加入 10 mL 待测水样、200μL 甲醇和内标使用液，将上述水样进行萃取富集。

4 固相微萃取参考条件

萃取温度：70℃；搅拌速度：400 rpm；萃取时间：30 min；解析时间：180s。

5 气相色谱参考条件

进样口温度：270℃；进样方式：不分流进样；流速：恒流，1.0 mL/min。

程序升温：初始温度 50℃，保持 0.5 min，然后以 10℃/min 升温至 160℃，保持 2 min，再以 20℃/min 升温至 260℃。

6 质谱参考条件

四极杆温度：150℃；离子源温度：230℃；传输线温度：280℃；电离能量：70 eV；扫描模式：选择离子扫描 (SIM)；溶剂延迟时间：5.4 min。选择离子模式（SIM）定量（见表 2）。

表 1　11 种异味物质的基本信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量特征离子（m/z）	定性特征离子（m/z）
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	25773-40-4	7.384	137	124, 152
2	4-氯苯甲醚	4-chloroanisole	623-12-1	7.603	142	99, 127
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	24683-00-9	8.665	124	94, 151
4	2-甲基异莰醇	2-methylisoborneol	2371-42-8	8.769	95	107, 135
5	2-叔丁基苯酚	2-tert-butylphenol	88-18-6	9.922	135	107, 1150
6	4-叔丁基苯酚	4-tert-butylphenol	98-54-4	10.234	135	107, 150
7	2,4,6-三氯苯甲醚	2,4,6-trichloroanisole	87-40-1	10.833	195	167, 210
8	4-丁基苯酚	4-butylphenol	1638-22-8	11.104	107	77, 150
9	土臭素	geosmin	19700-21-1	11.914	112	55, 149
10	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	13.421	191	163, 206
11	2,4,6-三溴苯甲醚	2,4,6-tribromoanisole	607-99-8	15.094	329	301, 344
12	*氘代-1,2-二氯苯-D4	1,2-dichlorobenzene-d4	2199-69-1	6.524	150	78, 152
13	*氘代苊- D10	acenaphthene-d10	15067-26-2	13.046	164	160,162

注：带*的物质为内标。

三、测定结果

1 标准曲线、相关系数

表 2 标准曲线系列浓度

序号	物质名称	曲线浓度（ng/L）					
		std1	std2	std3	std4	std5	std6
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
2	4-氯苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
4	2-甲基异莰醇	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
5	2-叔丁基苯酚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
6	4-叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
7	2,4,6-三氯苯甲醚	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
8	4-丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
9	土臭素	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
10	2,4-二叔丁基苯酚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
11	2,4,6-三溴苯甲醚	100	200	400	1.00×10^3	2.00×10^3	4.00×10^3
注：氘代-1,2-二氯苯-D4 为 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、4-氯苯甲醚、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异莰醇的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L；氘代苊- D10 为 2-叔丁基酚、4-叔丁基酚、2,4,6-三氯苯甲醚、4-丁基酚、土臭素、2,4-二叔丁基酚、2,4,6-三溴苯甲醚的内标，浓度为 1.00×10^3ng/L。							

表 3 校准曲线和相关系数

序号	物质名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	$y=8.57\times10^{-1}x-4.32\times10^{-3}$	0.998
2	4-氯苯甲醚	$y=5.73\times10^{-1}x+4.63\times10^{-2}$	0.996
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	$y=1.54x-1.05\times10^{-2}$	0.998
4	2-甲基异莰醇	$y=6.59\times10^{-1}x-3.53\times10^{-3}$	0.999
5	2-叔丁基苯酚	$y=6.53\times10^{-1}x-5.18\times10^{-3}$	0.996
6	4-叔丁基苯酚	$y=1.18\times10^{-1}x-1.89\times10^{-2}$	0.996
7	2,4,6-三氯苯甲醚	$y=4.31\times10^{-1}x-1.77\times10^{-3}$	0.998
8	4-丁基苯酚	$y=3.97\times10^{-1}x-3.90\times10^{-2}$	0.998
9	土臭素	$y=1.86x-1.03\times10^{-2}$	0.998
10	2,4-二叔丁基苯酚	$y=4.00x-3.64\times10^{-1}$	0.9993
11	2,4,6-三溴苯甲醚	$y=2.70\times10^{-1}x-3.09\times10^{-2}$	0.998

2 方法的检出限和定量下限

表 4 方法的检出限和定量下限（n=7）

测定次数	测定结果（ng/L）										
	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	4-氯苯甲醚	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	2-甲基异莰醇	2-叔丁基苯酚	4-叔丁基苯酚	2,4,6-三氯苯甲醚	4-丁基苯酚	土臭素	2,4-二叔丁基苯酚	2,4,6-三溴苯甲醚
1	4.92	81.7	3.87	4.37	4.65	102	4.25	72.5	4.23	81.5	75.9
2	5.46	85.5	4.21	5.07	4.47	97.6	4.28	72.7	4.5	93.6	80.8
3	5.30	81.2	4.14	4.73	4.7	112	4.16	80.5	4.46	91.7	71.7
4	5.79	85.5	4.47	5.31	4.92	116	4.35	74.9	4.67	96.2	75.2
5	5.4	72.1	4.13	4.87	4.98	102	3.63	74.9	4.28	93.9	72.4
6	5.29	79.5	4.48	4.66	5.02	106	3.86	75.7	4.77	93.6	71.8
7	5.62	82.1	4.39	5.26	5.11	97.8	4.16	71.5	4.56	93.8	72.4
标准偏差（ng/L）	0.28	4.54	0.22	0.34	0.23	7.06	0.26	2.97	0.20	4.83	3.31
检出限（ng/L）	0.87	14.3	0.69	1.07	0.73	22.2	0.81	9.3	0.61	15.2	10.4
测定下限（ng/L）	3.47	57.0	2.78	4.28	2.92	88.7	3.26	37.4	2.45	60.7	41.6

3 方法的精密度实验

表 5 低浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	5.00	4.92	5.46	5.30	5.79	5.4	5.29	5.36	0.28	5.27
2	4-氯苯甲醚	100	81.7	85.5	81.2	85.5	72.1	79.5	80.9	4.95	6.11
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	5.00	3.87	4.21	4.14	4.47	4.13	4.48	4.22	0.23	5.48
4	2-甲基异莰醇	5.00	4.37	5.07	4.73	5.31	4.87	4.66	4.84	0.33	6.80
5	2-叔丁基苯酚	5.00	4.65	4.47	4.7	4.92	4.98	5.02	4.79	0.22	4.54
6	4-叔丁基苯酚	100	102	97.6	112	116	102	106	106	6.87	6.46
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	5.00	4.25	4.28	4.16	4.35	3.63	3.86	4.09	0.28	6.91
8	4-丁基苯酚	100	72.5	72.7	80.5	74.9	74.9	75.7	75.19	2.89	3.84
9	土臭素	5.00	4.23	4.5	4.46	4.67	4.28	4.77	4.49	0.21	4.71
10	2, 4-二叔丁基苯酚	100	81.5	93.6	91.7	96.2	93.9	93.6	91.8	5.22	5.69
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	100	75.9	80.8	71.7	75.2	72.4	71.9	74.6	3.51	4.70

表 6 中浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	100	119	106	110	107	111	107	110	4.52	4.10
2	4-氯苯甲醚	2.00×10^3	2.05×10^3	1.97×10^3	2.30×10^3	2.19×10^3	2.09×10^3	2.11×10^3	2.12×10^3	113	5.34
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	100	101	103	98.3	114	109	108	105	5.72	5.40
4	2-甲基异莰醇	100	117	119	95.5	108	111	102	109	8.99	8.23
5	2-叔丁基苯酚	100	91.9	101	96.8	109	108	98.7	101	6.75	6.68
6	4-叔丁基苯酚	2.00×10^3	1.70×10^3	1.99×10^3	1.95×10^3	1.97×10^3	2.18×10^3	1.88×10^3	1.94×10^3	155	7.96
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	100	90.6	91.1	95.7	93.7	88.7	92.9	92.1	2.49	2.70
8	4-丁基苯酚	2.00×10^3	1.65×10^3	1.82×10^3	1.64×10^3	1.85×10^3	2.07×10^3	1.77×10^3	1.80×10^3	157	8.74
9	土臭素	100	106	110	106	115	114	111	110	4.04	3.65
10	2, 4-二叔丁基苯酚	2.00×10^3	2.02×10^3	2.16×10^3	2.07×10^3	2.25×10^3	2.22×10^3	2.20×10^3	2.15×10^3	89.0	4.12
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	2.00×10^3	1.66×10^3	1.77×10^3	1.74×10^3	1.80×10^3	1.76×10^3	1.79×10^3	1.75×10^3	49.4	2.81

表 7 高浓度精密度实验（n=6）

序号	化合物名称	浓度值（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	相对标准偏差（%）
			1	2	3	4	5	6			
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	180	185	185	193	184	185	189	187	3.54	1.89
2	4-氯苯甲醚	3.60×10^3	3.67×10^3	3.62×10^3	3.35×10^3	3.58×10^3	3.29×10^3	3.50×10^3	3.50×10^3	152	4.36
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	180	165	185	178	184	170	167	175	8.83	5.04
4	2-甲基异莰醇	180	179	179	196	190	177	178	183	8.05	4.39
5	2-叔丁基苯酚	180	195	181	176	179	185	181	183	6.50	3.55
6	4-叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.38×10^3	3.75×10^3	3.83×10^3	3.54×10^3	3.83×10^3	3.49×10^3	3.64×10^3	193	5.30
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	180	170	174	161	170	193	173	173	10.7	6.16
8	4-丁基苯酚	3.60×10^3	3.92×10^3	3.99×10^3	3.73×10^3	3.60×10^3	3.68×10^3	3.32×10^3	3.71×10^3	238	6.42
9	土臭素	180	193	189	183	190	185	198	190	5.48	2.88
10	2, 4-二叔丁基苯酚	3.60×10^3	3.76×10^3	3.59×10^3	3.74×10^3	3.86×10^3	3.91×10^3	3.76×10^3	3.77×10^3	109	2.91
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	3.60×10^3	3.21×10^3	3.34×10^3	3.16×10^3	3.32×10^3	3.42×10^3	3.18×10^3	3.27×10^3	102	3.14

4. 方法的准确度实验

表 8 空白水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.47	10.0	9.4	10.1	11.9	11.3	9.1	11.5	10.5	105
			100	119	106	110	107	111	107	110	110
2	4-氯苯甲醚	<57.0	200	183	152	192	168	178	182	176	88.1
			2.00×10^3	2.05×10^3	1.97×10^3	2.30×10^3	2.19×10^3	2.09×10^3	2.11×10^3	2.12×10^3	106
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.78	10.0	7.92	7.96	8.92	8.95	7.53	9.20	8.41	84.1
			100	101	103	98.3	114	109	108	105	105
4	2-甲基异莰醇	<4.28	10.0	8.25	9.61	10.7	10.9	9.28	10.3	9.83	98.3
			100	117	119	95.5	108	111	102	109	109
5	2-叔丁基苯酚	<2.92	10.0	7.58	9.21	8.23	8.77	7.23	8.28	8.22	82.2
			100	91.9	101	96.8	109	108	98.7	101	101
6	4-叔丁基苯酚	<88.7	200	160	177	161	179	156	144	163	81.7
			2.00×10^3	1.70×10^3	1.99×10^3	1.95×10^3	1.97×10^3	2.18×10^3	1.88×10^3	1.94×10^3	97.4
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.26	10.0	8.03	10.8	12.4	8.94	9.29	9.71	9.86	98.6
			100	90.6	91.1	95.7	93.7	88.7	92.9	92.1	92.1
8	4-丁基苯酚	<37.4	200	149	170	147	159	159	142	154	77.4
			2.00×10^3	1.65×10^3	1.82×10^3	1.64×10^3	1.85×10^3	2.07×10^3	1.77×10^3	1.80×10^3	90.2
9	土臭素	<2.45	10.0	8.05	11.1	11.4	9.88	8.82	10.5	10.0	99.7
			100	106	110	106	115	114	111	110	110
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<60.7	200	151	225	151	204	158	181	178	89.5
			2.00×10^3	2.02×10^3	2.16×10^3	2.07×10^3	2.25×10^3	2.22×10^3	2.20×10^3	2.15×10^3	108
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<41.6	200	141	162	177	152	162	156	158	79.4
			2.00×10^3	1.66×10^3	1.77×10^3	1.74×10^3	1.80×10^3	1.76×10^3	1.79×10^3	1.76×10^3	88.0

表 9 地表水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.47	10.0	11.9	9.2	12.8	11.9	12.5	12.4	11.8	117
			100	118	105	113	113	113	104	111	111
2	4-氯苯甲醚	<57.0	200	157	159	151	146	144	143	150	75.2
			2.00×10^3	1.98×10^3	1.97×10^3	2.02×10^3	2.07×10^3	2.25×10^3	2.18×10^3	2.08×10^3	104
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.78	10.0	10.1	10.4	9.53	9.17	9.33	9.31	9.60	96.4
			100	117	116	118	97.3	125	119	115	115
4	2-甲基异莰醇	<4.28	10.0	10.4	12.1	12.3	11.4	10.1	10.7	11.2	111
			100	120	119	117	95.7	129	110	115	115
5	2-叔丁基苯酚	<2.92	10.0	10.6	10.8	10.5	10.4	9.48	9.85	10.3	102
			100	126	104	116	105	107	104	110	110
6	4-叔丁基苯酚	<88.7	200	184	197	193	175	159	165	179	89.5
			2.00×10^3	2.09×10^3	2.02×10^3	1.86×10^3	2.05×10^3	2.13×10^3	2.21×10^3	2.06×10^3	103
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.26	10.0	9.54	9.10	8.36	9.54	8.62	9.19	9.1	90.6
			100	86.6	92.7	91.1	102	112	103	98.0	98.0
8	4-丁基苯酚	<37.4	200	148	152	151	143	145	150	148	74.3
			2.00×10^3	2.23×10^3	2.18×10^3	2.11×10^3	1.69×10^3	2.18×10^3	2.11×10^3	2.08×10^3	104
9	土臭素	<2.45	10.0	12.2	12.1	11.8	12.5	11.5	11.9	12.0	120
			100	117	123	120	114	118	119	118	118
10	2, 4-二叔丁基苯酚	203	200	414	388	398	415	403	400	403	99.9
			2.00×10^3	2.19×10^3	2.12×10^3	2.38×10^3	2.36×10^3	1.84×10^3	2.24×10^3	2.19×10^3	109
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<41.6	200	147	152	153	146	142	150	148	74.3
			2.00×10^3	1.77×10^3	1.83×10^3	1.84×10^3	1.83×10^3	2.12×10^3	1.98×10^3	1.89×10^3	94.9

表 10 地下水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.47	10.0	10.5	10.4	11.3	12.4	12.9	11.9	11.6	115
			100	98.7	112	126	124	123	114	116	116
2	4-氯苯甲醚	<57.0	200	144	140	161	161	174	151	155	77.8
			2.00×10^3	176×10^3	194×10^3	198×10^3	186×10^3	187×10^3	183×10^3	187×10^3	94.0
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.78	10.0	8.11	8.10	9.70	9.90	9.85	8.88	9.09	90.9
			100	84.3	108	110	101	109	102	102	102
4	2-甲基异莰醇	<4.28	10.0	7.86	11.4	8.43	9.67	8.27	9.20	9.13	91.3
			100	86.1	104	105	82.4	100	91.4	95.0	95.0
5	2-叔丁基苯酚	<2.92	10.0	7.86	8.86	10.2	9.57	8.55	9.58	9.11	91.1
			100	89.2	106	111	120	110	115	108	108
6	4-叔丁基苯酚	<88.7	200	169	203	143	210	149	202	179	89.8
			2.00×10^3	1.87×10^3	2.16×10^3	2.27×10^3	1.90×10^3	1.99×10^3	2.46×10^3	2.11×10^3	105
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.26	10.0	8.76	8.33	12.0	9.13	9.23	9.83	9.55	95.5
			100	97.1	100	93.8	98.5	90.6	103	97.4	97.4
8	4-丁基苯酚	<37.4	200	139	157	159	163	140	158	153	76.5
			2.00×10^3	1.46×10^3	1.86×10^3	2.08×10^3	2.08×10^3	2.28×10^3	2.12×10^3	1.98×10^3	99.2
9	土臭素	<2.45	10.0	9.11	8.94	12.3	9.88	9.79	10.4	10.1	100
			100	101	113	108	113	110	114	110	110
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<60.7	200	171	174	141	159	162	205	169	84.5
			2.00×10^3	2.04×10^3	2.32×10^3	2.17×10^3	2.27×10^3	2.34×10^3	2.36×10^3	2.25×10^3	112
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<41.6	200	143	155	183	151	152	148	155	77.9
			2.00×10^3	1.70×10^3	1.91×10^3	1.85×10^3	1.82×10^3	1.93×10^3	1.92×10^3	1.85×10^3	92.9

表 11 生活饮用水加标实验结果（n=6）

序号	化合物名称	样品浓度（ng/L）	加标浓度（ng/L）	测定结果（ng/L）						平均值（ng/L）	加标回收率（%）
				1	2	3	4	5	6		
1	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	<3.47	10.0	12.4	11.4	12.0	10.5	10.0	11.0	11.2	112
			100	120	122	90.9	102	110	111	109	109
2	4-氯苯甲醚	<57.0	200	160	161	147	149	151	163	155	77.8
			2.00×10^3	1.93×10^3	1.76×10^3	1.70×10^3	1.93×10^3	1.70×10^3	1.73×10^3	1.79×10^3	89.8
3	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	<2.78	10.0	9.59	8.99	9.56	9.85	9.76	10.5	9.70	97.1
			100	107	101	78.0	88.4	89.8	90.1	92.6	92.6
4	2-甲基异莰醇	<4.28	10.0	12.0	10.7	10.3	10.8	11.6	11.0	11.1	110
			100	118	117	84.4	78.8	93.3	89.5	96.9	96.9
5	2-叔丁基苯酚	<2.92	10.0	10.2	10.7	10.9	10.4	9.95	11.0	10.5	105
			100	127	103	78.0	94.1	95.1	96.6	99.0	99.0
6	4-叔丁基苯酚	<88.7	200	204	189	222	221	200	223	210	105
			2.00×10^3	2.12×10^3	2.24×10^3	1.50×10^3	1.92×10^3	1.81×10^3	1.87×10^3	1.91×10^3	95.7
7	2, 4, 6-三氯苯甲醚	<3.26	10.0	9.51	9.25	8.31	8.45	8.16	8.86	8.8	87.6
			100	106	99.7	92.5	99.9	101	101	100	100
8	4-丁基苯酚	<37.4	200	143	153	151	150	152	153	150	75.4
			2.00×10^3	1.92×10^3	2.17×10^3	1.46×10^3	1.48×10^3	1.44×10^3	1.50×10^3	1.66×10^3	83.2
9	土臭素	<2.45	10.0	11.4	10.8	10.8	10.7	10.8	11.6	11.0	110
			100	123	123	94.2	103	112	110	111	111
10	2, 4-二叔丁基苯酚	<60.7	200	206	194	201	207	196	227	205	102
			2.00×10^3	2.19×10^3	2.31×10^3	1.99×10^3	2.16×10^3	2.38×10^3	2.37×10^3	2.23×10^3	111
11	2, 4, 6-三溴苯甲醚	<41.6	200	147	151	143	144	149	154	148	74.2
			2.00×10^3	2.10×10^3	2.12×10^3	1.70×10^3	1.79×10^3	1.76×10^3	1.75×10^3	1.87×10^3	93.8

四、结论

方法检出限较低，重现性良好，方法准确可靠，具有普遍适用性，满足地表水、地下水、生活饮用水中 11 种异味物质检测的工作要求。

验证测试人（签字）：吴敏娟 关怀宇　　职称/职务：检测员、检测员

测试单位（盖章）：　　测试日期：2019 年 9 月 16 日-20 日