ICS 13.060
CCS C 51

T/

团　　体　　标　　准

T/JSWA XXX—2021

水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法

Water quality - Rapid determination of GSM/2-MIB –Solid phase microextraction -GSMS

（征求意见稿）

2021－XX－XX 发布　　2021－XX－XX 实施

江苏省城镇供水排水协会　　发 布

目　　次

前言 II
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　方法原理 1
5　固相微萃取气质谱法特点 1
6　试剂和材料 1
7　仪器和设备 2
8　样品 2
9　分析步骤 2
10　结果计算与表示 4
11　检测限 5
12　偏差验证数据 5
13　质量保证和质量控制 5
14　废物处理 5
附录 A（资料性附录）　实验偏差验证数据 6
参考文献 8

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由江苏省城镇供水排水协会提出并归口。

本文件起草单位：江苏中法水务股份有限公司、昆山市自来水集团有限公司、太仓市水务集团有限公司、吴江华衍水务有限公司、江苏江南水务股份有限公司。

本文件主要起草人：施学峰、仲元恺、戴鸣、李铮、倪先哲、贾凤郁、徐淑明、狄春华、杨烨、周婷、张泾凯。

本文件验证单位：太仓市碧源检测技术有限公司、昆山市供排水水质检测中心有限公司、苏州衍达检测有限公司、苏州工业园区清源华衍水务有限公司水质检测中心、苏州苏水环境监测服务有限公司、苏州见远检测技术有限公司。

本文件为首次发布。

水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇 快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法

1 范围

本文件规定了水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇快速检验 固相微萃取气相色谱质谱法的原理、分析步骤、检测限、质量保证和质量控制、废物处理。

本文件适用于快速测定水中土臭素和2-甲基异莰醇的固相微萃取气相色谱质谱法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

将被测水样置于密闭的顶空瓶中，在85 ℃条件下经一定时间平衡，水样中土臭素和2-甲基异莰醇在气液两相中达到动态平衡。用固相微萃取法对气相中土臭素和2-甲基异莰醇进行萃取，在气相色谱中分离，再以质谱检测器进行外标法定量检测。

5 方法特点

在选定的分析条件下，本法对土臭素和2-甲基异莰醇分离效果好，干扰小。

6 试剂和材料

6.1 通则

本文件所用试剂，除非另有规定，应使用分析纯试剂。

6.2 载气

高纯氦（99.999%）。

6.3 试剂

6.3.1 色谱标准物：土臭素、2-甲基异莰醇标准溶液（ρ=1000 μg/mL），直接购买市售有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存，使用时应恢复至室温，并摇匀。
6.3.2 标准使用溶液：土臭素与2-甲基异莰醇（ρ= 100 ng/mL），取2.0 μL标准溶液（6.3.1）于2 mL容量瓶中，用甲醇（6.3.3）定容，混匀，4 ℃密封、避光保存。
6.3.3 甲醇：色谱纯。
6.3.4 实验用水：符合GB/T 6682中规定二级水的规定。

7 仪器和设备

7.1 顶空瓶：22 mL。
7.2 具塞样品瓶：100 mL，使用前在160 ℃烘烤2 h。
7.3 聚四氟乙烯薄膜。
7.4 气相串联（单重）或三重四极杆质谱仪：配顶空固相微萃取自动进样器功能。
7.5 毛细管色谱柱：HP-5 30 m×0.32 mm×0.25 μm，或其他性能相近的毛细色谱柱。
7.6 固相微萃取纤维头：DVB/Carboxen/PDMS，或其他性能相近的固相微萃取纤维头。
7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按HJ 494和HJ/T 91的规定要求采集和保存样品，用100 mL样品瓶采集水样至满瓶（不应有气泡），立即用垫有聚四氟乙烯薄膜的翻口胶塞盖好，带回实验室。在（0～4）℃下冷藏保存，应在24 h内完成测定。

8.2 空白试样的制备

用实验用水（6.3.4）代替样品。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 固相微萃取参考条件

萃取温度为85 ℃，萃取7 min；解析温度为250 ℃，解析时间为2 min。

9.1.2 气相色谱仪参考条件

9.1.2.1 参数设定：
a) 进样口温度：250 ℃；
b) 进样方式：不分流进样；
c) 载气：高纯氦，流速1.2 mL/min。

9.1.2.2 升温程序：

a) 初始温度 60 ℃，保持 1 min；

b) 以 15 ℃/min 升温至 250 ℃；

c) 保持 2 min。

9.1.2.3 实验室也可根据各自仪器对上述参数适当调整，以保证目标物质的分离效果。

9.1.3 质谱参考条件

9.1.3.1 离子源（EI）温度为 230 ℃；四级杆温度为 150 ℃；传输线温度：280 ℃；扫描方式：选择离子监测（SIM）；每个离子扫描时间：60 ms。

9.1.3.2 质谱 Em 电压根据各自仪器定，土臭素与 2-甲基异莰醇的特征离子和定量离子见表 1。

表1 选择离子检测参数

化合物	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
土臭素（GSM）	112，125	112
2-甲基异莰醇（2-MIB）	95，107，135	95

9.1.4 仪器校正

9.1.4.1 按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对色谱串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

9.1.4.2 在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

9.2 校准

9.2.1 工作曲线的建立

9.2.1.1 移取适量的土臭素与 2-甲基异莰醇标准使用液（6.3.1），用纯水（6.3.4）稀释，配制至少 5 个浓度点（不含空白）的标准工作溶液，参考浓度分别为 0 ng/L、5 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、40 ng/L、60 ng/L、80 ng/L、100 ng/L、200 ng/L、400 ng/L、600 ng/L、800 ng/L。实验室可根据样品浓度合理选择浓度点。

9.2.1.2 按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度的顺序依次对标准工作溶液进行测定。以目标化合物对应浓度为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立校准曲线。校准曲线的相关系数应不小于 0.995，否则需重新绘制校准曲线。

9.2.2 标准参考谱图

在本标准推荐的测量条件下，100 ng/L土臭素和2-甲基异莰醇的标准质谱图见图1。

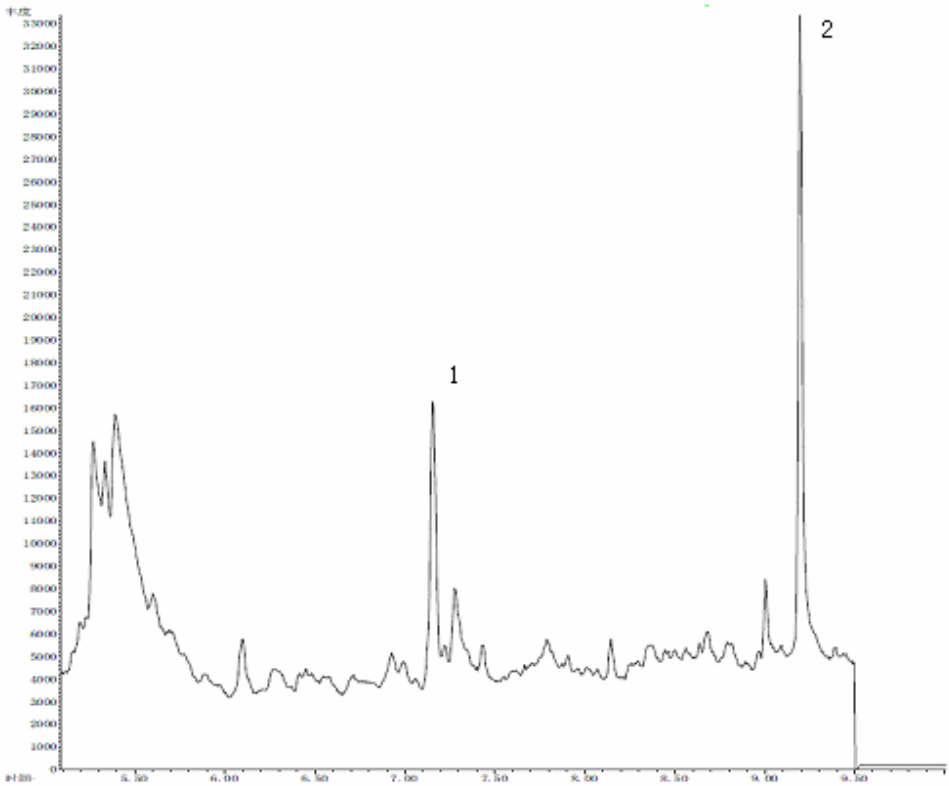

图1　2-MIB、GSM 的总离子流色谱图

说明：1—2-甲基异莰醇（2-MIB），2—土臭素（GSM）

9.3　试样测定

按照与工作曲线的建立（9.2.1）相同的仪器条件进行试样（8.1）的测定。

9.4　空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的仪器条件进行空白试样（8.2）的测定。

9.5　定性分析

在相同实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于2.5%，并对其进行确证。如经确证分析被测组分色谱峰保留时间与标准物质相一致，所选择的离子均出现，同时所选择离子的丰度比与标准物质相对丰度比一致，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

10　结果计算与表示

10.1　结果计算

样品中土臭素和2-甲基异莰醇的质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

式中：

ρ——样品中目标物的质量浓度，ng/L；

A——样品中目标物的峰面积；

b ——校准曲线截距；

a ——校准曲线斜率。

10.2 结果表示

当测定结果大于等于10 ng/L时，数据保留至整数；当结果小于10 ng/L，数据保留两位有效数字。

11 检测限

当顶空瓶为22 mL，取样体积为10 mL时，土臭素检出限为2 ng/L，检测下限为8 ng/L；2-甲基异莰醇检出限为2 ng/L，检测下限为8 ng/L。

12 偏差验证数据

实验偏差验证数据见附录A（资料性）。

13 质量保证和质量控制

13.1 空白试验

每20个样品或每批次（不超过20个样品/批）至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

13.2 校准

13.2.1 每批样品应建立工作曲线，相关系数应不小于 0.995。

13.2.2 每 20 个样品或每批次（不超过 20 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%之内。

13.3 平行样

每20个样品或每批次（不超过20个样品/批）至少测定一个平行样，平行样的相对偏差应不大于20%。

13.4 基体加标

每20个样品或每批次（不超过20个样品/批）至少测定一个基体加标样，基体加标回收率应在70%～130%之间。

14 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并应做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附　录　A
（资料性附录）
实验偏差验证数据

A.1　精密度验证数据

6家实验室独立对6组不同浓度的标准物质进行测定，精密度偏差见表A.1。

表A.1　精密度验证数据

偏差	组分	10 ng/L	40 ng/L	80 ng/L	200 ng/L	400 ng/L	600 ng/L
实验室内相对标准偏差(%)	土臭素	7.0～10.0	2.0～12.0	2.1～6.5	2.5～12.3	2.9～9.2	2.5～6.5
	2-甲基异莰醇	5.0～7.8	3.1～6.8	1.6～5.8	2.8～8.7	1.9～7.0	1.6～4.1
实验室间相对标准偏差(%)	土臭素	4.0	7.5	4.2	8.0	5.2	5.4
	2-甲基异莰醇	11.0	8.0	4.3	8.0	5.2	5.4

A.2　准确度

A.2.1　6家实验室独立对纯水样品、地表水样品、出厂水开展样品加标测定，加标回收率见表A.2。

表A.2　加标回收率

样品源	组分	加标回收率（%）					
		10 ng/L	40 ng/L	80 ng/L	200 ng/L	400 ng/L	600 ng/L
纯水	土臭素	100.0～110.0	90.0～110.0	96.3～107.5	86.5～106.5	87.3～101.0	93.8～109.0
	2-甲基异莰醇	90.0～120.0	92.5～107.5	95.0～107.5	92.0～111.0	92.8～108.0	93.8～101.7
地表水	土臭素	100.0～120.0	87.5～110.0	85.0～118.8	84.0～118.5	75.0～113.5	72.5～106.3
	2-甲基异莰醇	80.0～120.0	87.5～112.5	84.0～113.8	79.0～116.0	80.8～113.5	78.3～106.3
出厂水	土臭素	80.0～110.0	95.0～112.5	83.8～117.5	77.5～111.5	84.3～108.0	87.0～107.2
	2-甲基异莰醇	90.0～140.0	85.0～120.0	87.5～118.8	87.5～109.0	88.3～105.8	90.7～106.8

A.2.2　6家实验室独立对纯水样品、地表水样品、出厂水开展样品加标测定，加标回收率最终值见表A.3。

表A.3　加标回收率最终值

样品源	组分	加标回收率（%）					
		10 ng/L	40 ng/L	80 ng/L	200 ng/L	400 ng/L	600 ng/L
纯水	土臭素	93.5～109.9	85.2～114.8	92.9～110.1	82.8～114.8	86.5～106.5	87.9～109.5
	2-甲基异莰醇	78.0～122.0	84.8～116.8	91.2～108.0	82.2～114.6	86.3～109.1	92.2～104.2
地表水	土臭素	96.7～126.7	83.7～118.9	78.7～123.9	69.5～126.3	67.1～120.7	70.3～117.5
	2-甲基异莰醇	78.6～137.4	79.8～116.6	77.4～121.0	66.1～126.1	71.5～115.5	75.4～112.6
出厂水	土臭素	78.3～125.1	89.4～118.2	77.9～125.1	75.5～123.5	81.6～115.2	84.0～111.6
	2-甲基异莰醇	67.6～142.4	80.1～126.5	76.9～127.7	85.2～117.6	85.4～111.0	86.8～111.6

参 考 文 献

[1] 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
[2] CJ/T 141—2018 城镇供水水质标准检验方法