



中华人民共和国国家标准

GB/T 32470—2016

生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异茨醇检验方法

Organic compounds in drinking water—Test methods of geosmin and
2-methylisoborneol

2016-06-14 发布

2016-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家卫生和计划生育委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、广东省疾病预防控制中心、河南省疾病预防控制中心、云南省疾病预防控制中心、黑龙江省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：张振伟、鄂学礼、张岚、朱炳辉、张榕杰、许瑛华、林佶、张剑峰。

生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中的土臭素(Geosmin)和 2-甲基异莰醇(2-methylisoborneol,简称 2-MIB)的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中土臭素和 2-甲基异莰醇含量的测定。

2 原理

利用固相微萃取纤维吸附样品中的土臭素和 2-甲基异莰醇,顶空富集后用气相色谱-质谱联用仪分离测定。

3 试剂和材料

3.1 载气

高纯氮(99.999%)。

3.2 试剂

3.2.1 甲醇:优级纯。

3.2.2 纯水:色谱检验无干扰成分。

3.2.3 氯化钠(NaCl):优级纯,经 450 °C 烘烤 2 h 后置干燥器内备用。

3.2.4 色谱标准物:土臭素、2-甲基异莰醇和内标 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪均为有证标准溶液。

4 仪器

4.1 气相色谱-质谱联用仪

4.1.1 气相色谱仪

4.1.1.1 记录仪或工作站。

4.1.1.2 色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱,DB-5(60 m×0.25 mm×1 μm)弹性石英毛细管柱,或者同等极性的毛细管色谱柱。

4.1.1.3 固相微萃取专用衬管(78.5 mm×6.3 mm×0.75 mm)。

4.1.2 质谱仪

使用电子电离源(简称 EI)方式离子化,标准电子能量为 70 eV。

4.2 固相微萃取装置

4.2.1 固相微萃取采样台。

4.2.2 固相微萃取手柄。

4.2.3 固相微萃取纤维: DVB/CAR/PDMS 纤维, 或同级品。第一次使用前, 应先置于进样口老化萃取纤维。老化温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, 老化时间为 1 h, 或者参考厂商建议的温度与时间。

4.2.4 进样导管。

4.3 微量注射器

10 μL 、50 μL 和 100 μL 。

4.4 采样瓶

60 mL 棕色玻璃瓶, 具有用聚四氟乙烯薄膜包硅橡胶垫的螺旋盖, 使用前经 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘烤 1 h。

4.5 磁力搅拌子

搅拌子长 15 mm, 内径 1.5 mm。

5 样品

5.1 样品的稳定性

样品中的待测组分易挥发。

5.2 样品的采集和保存

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。采集后置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中密封保存, 24 h 内完成测定。

5.3 样品前处理

5.3.1 取出水样瓶放置至室温, 测定天然水样的土臭素和 2-甲基异莰醇时, 需经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤。

5.3.2 在 60 mL 采样瓶中置入磁力搅拌子(如图 1), 加氯化钠(NaCl)10 g。

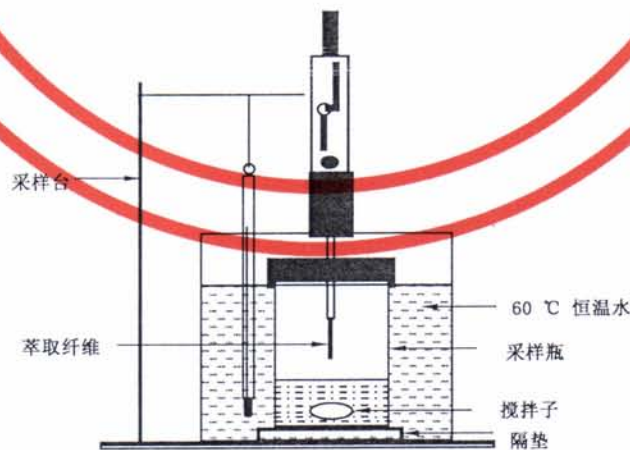


图 1 固相微萃取装置图

5.3.3 加入水样 40 mL 后再加入 10 μL 内标添加液(浓度 $40\text{ }\mu\text{g/L}$), 旋紧瓶盖。

5.3.4 将采样瓶置于采样台, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热。

5.3.5 经 15 s 加热搅拌均匀后, 压下萃取纤维至顶部空间进行吸附萃取。

5.3.6 萃取 40 min 后,取出萃取纤维,擦干吸附针头水分后,将萃取纤维插入气相色谱进样口,在 250 °C 下解吸 5 min。

6 分析步骤

6.1 仪器的调整

6.1.1 气相色谱仪器条件

6.1.1.1 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm):

载气:高纯氮;

进样口压力:56.5 kPa;

进样口温度:250 °C;

进样方式:不分流进样;

程序升温:起始温度 60 °C 保持 2.5 min,以 8 °C/min 速率升至 250 °C,保持 5 min。

6.1.1.2 DB-5(60 m×0.25 mm×1 μm):

载气:高纯氮;

进样口压力:144.8 kPa;

进样口温度:250 °C;

进样方式:不分流进样;

程序升温:起始温度 40 °C 保持 2 min,以 30 °C/min 速率升至 180 °C,然后以 10 °C/min 速率升至 270 °C,保持 3 min。

6.1.2 质谱仪操作条件

离子源:电子电离源(EI);离子源温度:230 °C;接口温度:280 °C;离子化能量:70 eV;扫描模式:选择离子检测(SIM),选择离子检测参数见表 1、表 2。

表 1 选择离子检测参数(HP-5)

化合物	保留时间 min	定性离子 <i>m/z</i>	定量离子 <i>m/z</i>
土臭素	14.50	112,125	112
2-甲基异茨醇	10.65	95,107,135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	10.48	94,124,151	124

表 2 选择离子检测参数(DB-5)

化合物	保留时间 min	定性离子 <i>m/z</i>	定量离子 <i>m/z</i>
土臭素	17.26	112,125	112
2-甲基异茨醇	14.18	95,107,135	95
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	13.45	94,124,151	124

6.2 校准

6.2.1 定量分析中校准方法

内标法。

6.2.2 标准样品

6.2.2.1 标准样品的配制规定

每次分析样品时,标准使用液需现场配制。

6.2.2.2 标准样品的制备

6.2.2.2.1 标准储备溶液的配制:

- a) 土臭素标准储备液:可直接购买具有标准物质证书的标准溶液,常用浓度为 100 mg/L。将其置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓶中,尽量减少瓶内的液上空,避光于冰箱保存。
- b) 2-甲基异莰醇标准储备液:同 6.2.2.2.1 a) 配制。
- c) 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准储备液:同 6.2.2.2.1 a) 配制。

6.2.2.2.2 标准中间液的配制:

- a) 土臭素标准中间液:用甲醇将土臭素标准储备液[6.2.2.2.1 a)]稀释成浓度为 10.0 mg/L 的中间溶液。将其置于聚四氟乙烯封口的螺口瓶中或密闭安瓶中,尽量减少瓶内的液上空,避光于 4 ℃ 保存,使用前要检查溶液是否变质或挥发。
- b) 2-甲基异莰醇标准中间液:同 6.2.2.2.2 a) 配制。
- c) 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准中间液:同 6.2.2.2.2 a) 配制。

6.2.2.2.3 标准混合使用溶液的配制:将标准中间液放至室温,用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的土臭素、2-甲基异莰醇标准中间液[6.2.2.2.2 a)、b)]稀释成 40.0 μg/L 的标准混合使用液。标准系列可配制 5 个浓度点,一个浓度点在最低检测质量浓度附近,其他 4 个浓度点相应于预计样品浓度的范围内。标准混合使用溶液,现配现用。

6.2.2.2.4 内标添加液的配制:将标准中间液放至室温,用甲醇或纯水将 10.0 mg/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪标准中间液[6.2.2.2.2 c)],稀释成浓度为 40.0 μg/L 的内标添加液。内标添加液,现配现用。

6.2.2.3 气相色谱使用标准样品的条件

6.2.2.3.1 每批样品应制备标准曲线。

6.2.2.3.2 在工作范围内相对标准偏差小于 10% 即可认为仪器处于稳定状态。

6.2.2.3.3 内标物的响应值在每次测定之间的偏离不应大于 30%,否则应说明原因。

6.2.3 标准曲线的绘制

配制 5 种不同浓度的标准混合溶液,最低一点浓度在最低检出质量浓度附近,配制浓度为 5.0 ng/L、10.0 ng/L、20.0 ng/L、50.0 ng/L、100.0 ng/L。取 40 mL 标准混合溶液,加入 10 μL 内标 (IBMP) 添加液,按照 5.3 前处理后,经气相色谱-质谱联用仪分析。以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

6.3 试验

6.3.1 进样方式

直接进样。

6.3.2 记录

以标样核对,记录色谱峰的保留时间及对应的化合物。

6.3.3 色谱图的考察

6.3.3.1 标准色谱图:见图2。

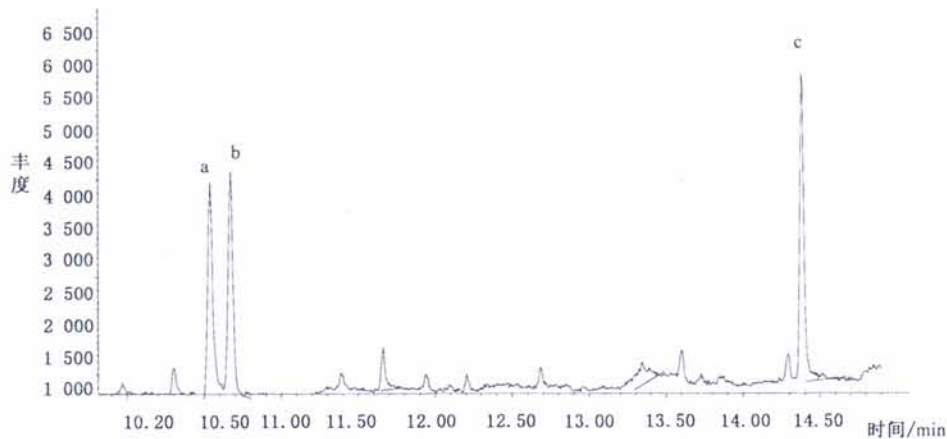
6.3.3.2 定性分析:

a) 各组分出峰次序:2-异丁基-3-甲氧基吡嗪,2-甲基异茨醇,土臭素;

b) 保留时间:

HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm):2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 10.48 min,2-甲基异茨醇 10.65 min,土臭素 14.50 min;

DB-5(60 m×0.25 mm×1 μm):2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 13.45 min,2-甲基异茨醇 14.18 min,土臭素 17.26 min。



说明:

a——2-异丁基-3-甲氧基吡嗪;

b——2-甲基异茨醇;

c——土臭素。

图2 生活饮用水中土臭素、2-甲基异茨醇和2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的色谱图

6.3.3.3 定量分析:

a) 色谱峰面积的测量:色谱流出曲线与基线之间所包含的面积即为峰面积;

b) 计算:根据样品中各组分的峰面积在标准曲线上查出样品的质量浓度,按式(1)进行计算。

$$\rho_i = (A_i / A_{is} - a_i) \times \rho_{is} / b_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_i ——样品中土臭素、2-甲基异茨醇的浓度,单位为纳克每升(ng/L);

ρ_{is} ——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的浓度,单位为纳克每升(ng/L);

A_i ——样品中土臭素、2-甲基异茨醇定量离子峰面积;

A_{is} ——样品中2-异丁基-3-甲氧基吡嗪定量离子峰面积;

a_i ——标准曲线截距;

b_i ——标准曲线斜率。

6.4 结果处理

6.4.1 定性结果

6.4.1.1 样品中所选择的定性离子和定量离子的丰度比应与标准品的比值基本一致。

6.4.1.2 根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测水样中组分的数目和名称。

6.4.2 定量结果

6.4.2.1 含量的表示方法:按式(1)计算土臭素、2-甲基异茨醇的质量浓度,以纳克每升(ng/L)表示。

6.4.2.2 最低检测质量浓度:土臭素、2-甲基异茨醇分别为 3.8 ng/L、2.2 ng/L。

6.4.2.3 精密度和准确度:4 个实验室用本标准测定浓度分别为 20 ng/L、100 ng/L 的纯水、自来水和天然水的加标水样,重复测定 6 次,其相对标准偏差(RSD)及回收率分别见表 3、表 4、表 5。

表 3 测定结果相对标准偏差及回收率(纯水)

组分	加入浓度 ng/L	回收率 %	RSD %
土臭素	20	97.7~106	3.3~8.9
	100	97.0~100	2.5~6.0
2-甲基异茨醇	20	101~108	2.1~9.2
	100	97.6~101	4.9~11.3

表 4 测定结果相对标准偏差及回收率(自来水)

组分	加入浓度 ng/L	回收率 %	RSD %
土臭素	20	93.8~102	5.3~7.6
	100	99.9~104	4.0~7.7
2-甲基异茨醇	20	94.0~104	2.9~7.9
	100	96.1~99.9	2.4~6.6

表 5 测定结果相对标准偏差及回收率(天然水)

组分	加入浓度 ng/L	回收率 %	RSD %
土臭素	20	94.1~106	4.3~7.5
	100	92.9~104	2.4~12.4
2-甲基异茨醇	20	85.1~101	3.7~8.2
	100	97.5~102	1.5~7.9