

DB37

山东省地方标准

DB37/T 4162—2020

水质 臭味物质的测定 固相萃取-气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of odorous compounds—Solid phase extraction-Gas chromatography mass spectrometry

2020 - 09 - 25 发布

2020 - 10 - 25 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 试剂和材料 1

5 仪器和设备 2

6 样品 2

7 分析步骤 2

8 结果计算与表示 4

9 精密度和准确度 4

10 质量保证和质量控制 5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、国家城市供水水质监测网青岛监测站、山东珞珈计量检测有限公司、潍坊市公用事业产品质量监测中心、东营市鲁辰水务有限责任公司水质检测中心、国家城市供水水质监测网福州监测站、国家城市供水水质监测网武汉监测站。

本标准主要起草人：贾瑞宝、孙韶华、赵清华、冯桂学、顿咪娜、刘娜、王晓芳、田立平、于海静、卢逸、冯聰、周梦璇、董雯、衣海英、王晓波、潘慧慧。

水质 臭味物质的测定 固相萃取-气相色谱-质谱法

警告：本方法所使用的试剂和标准溶液均有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。操作时应按规定要求佩戴防护器具，样品前处理过程应在通风橱中进行。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中臭味物质的固相萃取-气相色谱-质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异茨醇、2,4,6-三氯苯甲醚、土臭素的测定。

取水样体积1L，富集倍数为500倍时，本标准测定的2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异茨醇、2,4,6-三氯苯甲醚、土臭素的方法检出限分别为0.0024 μg/L、0.0021 μg/L、0.0027 μg/L、0.0018 μg/L、0.0021 μg/L，测定下限分别为0.0096 μg/L、0.0084 μg/L、0.0108 μg/L、0.0072 μg/L、0.0064 μg/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

本方法采用固相萃取柱对水中的臭味物质进行浓缩富集，用洗脱液洗脱保留在固相萃取柱上的臭味物质，然后用气相色谱-质谱仪对固相萃取后的洗脱液进行定性和定量分析。

4 试剂和材料

4.1 固相萃取柱：HLB（6 mL，200 mg）或其他等效固相萃取柱。

4.2 高纯水：水质满足 GB/T 33087 的要求。

4.3 甲醇：色谱纯。

4.4 二氯甲烷：色谱纯。

4.5 无水硫酸钠：分析纯。于 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.6 臭味物质标准溶液：2,4,6-三氯苯甲醚、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异茨醇、土臭素， $\rho=100$ mg/L，溶剂为甲醇，有证标准物质。

4.7 嗅味物质标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ ，移取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 标准溶液（4.6）至 10 mL 容量瓶中，用甲醇定容。 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏避光保存。

4.8 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 微量注射器： $100\text{ }\mu\text{L}$ 和 $1\,000\text{ }\mu\text{L}$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配电子轰击离子源。

5.2 毛细管色谱柱：HP-5MS（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）或其它等效色谱柱。

5.3 固相萃取装置。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。样品采集于棕色玻璃瓶中，采样时取水至满瓶，不留气泡。

按照GB/T 5750.2—2006的相关规定保存样品。样品采集后在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷藏保存。

6.2 试样制备

6.2.1 活化：依次用 5 mL 二氯甲烷（4.4）、 5 mL 甲醇（4.3）及 5 mL 高纯水（4.2）对固相萃取柱（4.1）进行活化。

6.2.2 萃取：取 1 L 水样，以 $5\text{ mL/min}\sim 10\text{ mL/min}$ 流速通过活化的固相萃取柱，完成固相萃取富集。

6.2.3 淋洗：用 5 mL 高纯水（4.2）以 10 mL/min 流速淋洗固相萃取柱，去除吸附在固相萃取柱上的部分杂质，淋洗完成后用氮气吹干。

6.2.4 洗脱：用 2 mL 二氯甲烷（4.4）以 2 mL/min 流速洗脱吸附在固相萃取柱上的待测组分，洗脱液收集于收集管中，准确定容洗脱液至 2.0 mL ，混匀，备用。若洗脱液中残存有水分，加入无水硫酸钠（4.5）脱水干燥。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.2）代替样品，按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

进样口温度： $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

进样量： $1\text{ }\mu\text{L}$ ，不分流进样。

载气流速： 1.0 mL/min 。

柱温： $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min ， $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min 。

传输线温度： $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.2 质谱条件

离子源：电子轰击离子源。

离子源温度：230 ℃。
定量方式：选择离子扫描（SIM），定量离子及参考离子见表1。

表1 嗅味物质定量离子及参考离子

嗅味物质	CAS 号	定量离子 m/z	参考离子 m/z
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	25773-40-4	137	124, 152
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	24683-00-9	124	151, 94
2-甲基异茨醇	2371-42-8	95	108, 135
2, 4, 6-三氯苯甲醚	87-40-1	195	167, 97
土臭素	19700-21-1	112	126, 95

7.3 校准曲线的绘制

7.3.1 本方法使用外标法定量。
7.3.2 校准系列的配制。取 6 个 10 mL 容量瓶，用微量注射器（4.9）依次准确加入 50 μL、100 μL、200 μL、400 μL、600 μL、800 μL 嗅味物质标准使用液（4.7），用二氯甲烷定容，配制的 5 种嗅味物质的混合标准系列浓度分别为：5.0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、60 μg/L、80 μg/L。按照浓度由低到高顺序，依次上机测定。以色谱峰面积为纵坐标，以质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

7.4 试样测定

7.4.1 采用自动进样器进样，进样量为 1 μL。
7.4.2 将 6.2 处理后的试样上机测定。
7.4.3 嗅味物质的标准色谱图见图 1 所示。

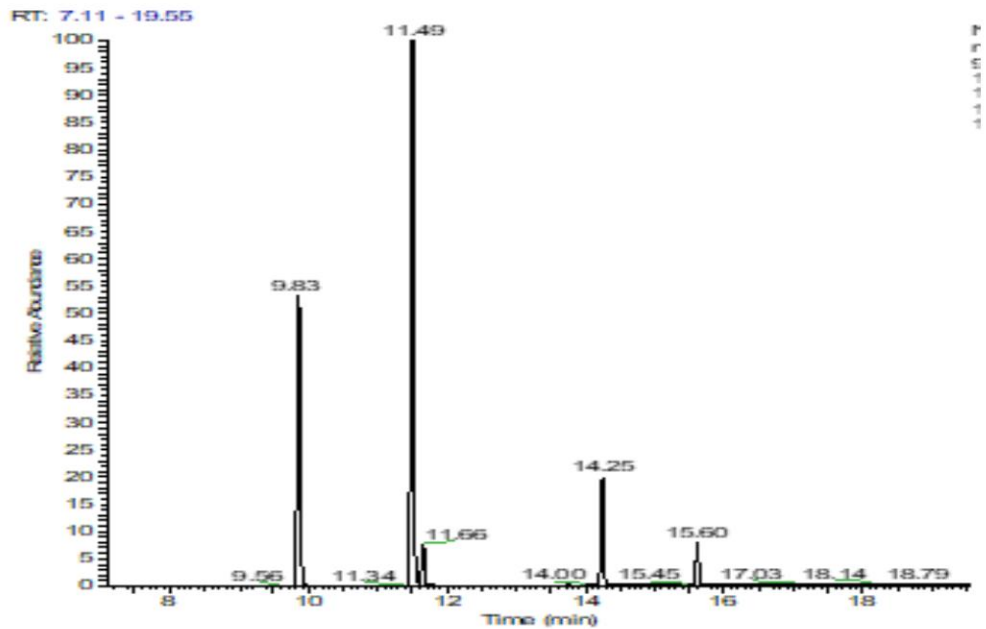


图1 5 种嗅味物质的标准色谱图

7.5 空白试样测定

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性结果

以样品的保留时间和参考离子的相对强度定性。在相同实验条件下，样品中待测物质的保留时间与标准溶液的保留时间偏差在±3%之内，参考离子相对强度允差在±30%以内。

8.2 定量结果

根据臭味物质的定量离子（m/z）色谱峰的峰面积进行定量分析。

8.3 结果计算

根据臭味物质色谱峰的峰面积从校准曲线上查出浓缩后样品中臭味物质的质量浓度，再计算出水样中臭味物质的质量浓度。水样中臭味物质的质量浓度计算见式（1）：

$$\rho_i = \frac{\rho_0 \times V_t}{V_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i ——水样中臭味物质质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——从校准曲线上查出的试样中臭味物质质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_t ——固相萃取洗脱液浓缩后定容体积，单位为毫升（mL）；

V_s ——水样体积，单位为毫升（mL）。

8.4 结果表示

测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

4家实验室分别对高纯水、水源水、出厂水及管网水进行了加标实验，5种臭味物质的加标浓度分别为0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.08 $\mu\text{g/L}$ 。2-异丙基-3-甲氧基吡嗪的相对标准偏差为0.6%~12%；2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的相对标准偏差为0.5%~12%；2-甲基异茨醇的相对标准偏差为0.6%~12%；2,4,6-三氯苯甲醚的相对标准偏差为0.5%~19%；土臭素的相对标准偏差为0.7%~17%。

9.2 准确度

4家实验室分别对高纯水、水源水、出厂水及管网水进行了加标实验，5种臭味物质的加标浓度分别为0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.03 $\mu\text{g/L}$ 、0.08 $\mu\text{g/L}$ 。2-异丙基-3-甲氧基吡嗪的回收率为75.0%~123%；2-异丁基-3-甲氧基吡嗪的回收率为63.0%~127%；2-甲基异茨醇的回收率为61.0%~142%；2,4,6-三氯苯甲醚的回收率为61.0%~126%；土臭素的回收率为61.0%~135%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.2 校准曲线

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少6个浓度点的校准曲线，曲线的相关系数 r^2 应大于0.995。

10.3 平行样

平行双样测定结果的相对偏差满足GB/T 5750.3—2006的要求。
