

中国计量测试学会

量学函〔2025〕25号

中国计量测试学会关于《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法》团体标准征求意见的函

各有关单位：

根据国家标准化管理委员会、民政部印发的《团体标准管理规定》及《中国计量测试学会团体标准管理办法》有关规定，经中国计量测试学会批准立项，由中国计量科学研究院，成都艾立本科技有限公司，中国测试技术研究院，上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司，生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心，四川省成都生态环境监测中心站，湖北省生态环境监测中心站，郑州水务集团有限公司，瀚蓝环境股份有限公司瀚蓝环境研究院，中石化（北京）化工研究院有限公司，清华大学环境学院，四川大学，中国计量测试学会等单位牵头起草的《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法》团体标准现已完成征求意见稿

的编制，为保证标准的科学性、严谨性和适用性，现面向社会广泛公开征求意见。

请各有关单位及专家对上述标准提出宝贵意见和建议，于2025年12月13日前将《征求意见反馈表》反馈至以下联系方式。

联系人：屈瑜

电话：13558785472

电子邮箱：quyu@aliben.cn

- 附件：1.《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法》征求意见稿
- 2.《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法》编制说明
- 3.征求意见反馈表

中国计量测试学会
2025年11月13日



T/CSMT

团 体 标 准

T/CSMT-00*—20xx

水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异茨醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法

Detection of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Water Using Proton Transfer
Reaction-Time of Flight Mass Spectrometry

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国计量测试学会 发布

目 次

前 言	II
引 言	III
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 方法原理	2
5 试剂及材料	3
6 仪器设备	4
7 样品	5
8 分析步骤	5
9 方法检出限	9
10 重复性和回收率	9
11 质量控制和质量保证	10
12 废弃物的处理	11
13 注意事项	11
附录 A	12

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国计量测试学会提出并归口。

本文件起草单位：中国计量科学研究院，成都艾立本科技有限公司，中国测试技术研究院，上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司，生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心，四川省成都生态环境监测中心站，湖北省生态环境监测中心站，郑州水务集团有限公司，瀚蓝环境股份有限公司瀚蓝环境研究院，中石化（北京）化工研究院有限公司，清华大学环境学院，四川大学，中国计量测试学会。

本文件主要起草人：尹冬梅，胡树国，段忆翔，谢琪，潘义，刘慧杰，谭凌智，卢定坤，陆睿，周昊，陈楠，杜维，许月霞，沙净，区良益，麦锦欢，刘静，付呈琳，齐维晓，郭星，屈瑜，张佳楠。

本文件为首次发布。

引 言

质子转移反应-飞行时间质谱（Proton Transfer Reaction-Time-of-Flight Mass Spectrometry, PTR-TOF MS）是一种以水合氢离子（ H_3O^+ ）为试剂离子的软电离在线质谱技术，具有无需复杂样品前处理、响应时间短、分辨率高、可进行毫秒级全谱检测等特点。与在线吹扫技术结合，可直接将水中挥发性和半挥发性臭味物质转移至气相并实时定性定量分析。本标准在《GB/T 33864-2017 质谱仪通用规范》和《GB/T 6041-2022 质谱分析方法通则》框架下，建立了适用于水中土臭素和 2-甲基异茨醇的快速在线检测方法，可用于实验室分析、水厂运行监控及水源地现场在线监测，为饮用水臭味控制和安全保障提供技术支撑。

水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法

1 适用范围

本标准规定了采用吹扫-质子转移反应-飞行时间质谱法测定水中的土臭素（Geosmin）和2-甲基异莰醇（2-methylisoborneol, 简称2-MIB）的分析方法。适用于生活饮用水及其水源水、地表水、工业废水、生活污水、地下水中土臭素和2-甲基异莰醇含量实验室条件下的离线样品分析，及水源地现场在线监测。

本方法对水中土臭素和2-甲基异莰醇的最低检测浓度分别为：土臭素5 ng/L、2-甲基异莰醇3ng/L，均低于《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》限定的10 ng/L限值。

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 33864 质谱仪通用规范

GB/T 6041 质谱分析方法通则

GB 5749生活饮用水卫生标准

GB/T 5750.4生活饮用水标准检验方法

GB/T 20001.4标准编写规则 第4部分：试验方法标准

HJ 168 环境监测 分析方法标准制订技术导则

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 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

3.1 质子转移反应-飞行时间质谱法

质子转移反应-飞行时间质谱（Proton Transfer Reaction- Time of Flight Mass Spectrometry, PTR-TOF MS）是一种在线质谱技术，能够实时、连续地对样品进行分析，而无需进行繁琐的样品前处理。

3.2 在线吹扫法

在线吹扫法是一种用于液态样品中溶解挥发性或半挥发性有机物快速析出的直接进样技术。该方法通过向液态样品中通入惰性载气，将目标化合物从液态样品中析出，并输送至在线质谱仪进行直接检测。

3.3 实验室空白

实验室空白指在实验室条件下制备的一种用于校准、验证或控制实验结果的参照液体样品，其制备和处理方式旨在尽量减少背景干扰。实验室空白的制备过程为：使用符合 GB/T 6682 中规定二级水规定（电导率 $<1\ \mu\text{s/cm}$ ）的纯水，煮沸30 min，然后用高纯氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ）吹脱30 min，现用现制或储存在干净的有聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的细口玻璃瓶中。实验室空白用于实验室空白的测定、标准储备液的稀释以及标准中间液的稀释等。

3.4 运输空白

运输空白是一种用于评估样品运输过程中是否受到污染的质量控制措施。采样前在实验室将一份实验室空白放入样品瓶中密封，将其带到现场。采样时对其瓶盖一直处于密封状态，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定，用于检查样品运输过程中是否受到污染。

3.5 全程序空白

全程序空白是一种用于评估样品从采集到分析全过程是否受到污染的质量控制样品。采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定，用于检查样品采集到分析全过程是否受到污染。

如全程序空白中目标化合物高于检出限时，不能从样品结果中扣除空白值。应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源。如果确实发现采样、运输或保存过程在影响分析结果的干扰，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

4 方法原理

液体样品被吸入在线吹扫自动进样器中，对吹扫瓶中液体样品的加热温度进行精准调控，同时惰性

载气吹扫液体样品快速析出待测试的有机物，实时引入质子转移反应-飞行时间质谱仪中在线检测。根据目标化合物特征峰位置进行定性分析，通过外标法进行定量分析。

PTR 电离源采用水合氢离子 (H_3O^+) 作为试剂离子，通过质子转移反应电离样品分子。该过程无电离歧视效应，适用于绝大部分质子亲和能大于水的 (691 kJ/mol) 有机物检测（尤其是，醛酮醇类含氧有机化合物，苯系物、多环芳烃、及其他芳香化合物）。同时，质子转移反应的软电离特性不会导致样品过度碎裂，能够提供更清晰的母离子信号，便于化合物的精确定性与定量分析。TOF MS 技术能够通过单次扫描完成待测样品的全谱分析，实现了在线检测的同时，仍保持了质谱法高灵敏度、高分辨力、高定量准确度的特点。PTR-TOF MS 能够以毫秒级的响应时间完成质谱图采集，具备实现样品实时在线检测的能力，尤其适用于动态环境的快速监测。

5 试剂及材料

5.1 试剂

5.1.1 惰性载气，高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.1.2 标准储备液：土臭素与 2-甲基异茨醇混合标准溶液 ($\rho = 1000 \text{ mg/L}$)，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。如无有证标准溶液，也可采购权威机构制备提供的具有溯源性的溶液标准物质。标准储备液存放参考证书要求，4℃密封、避光保存，存放时间应在标准证书有效期内。

5.1.3 标准中间液：土臭素与 2-甲基异茨醇混合标准使用溶液 ($\rho = 100 \mu\text{g/L}$)，取 $5.0 \mu\text{L}$ 标准储备液 (5.1.2) 于 50 mL 容量瓶中，用实验室空白 (3.3) 定容，混匀，4℃密封、避光保存，保存时间 1 周。

5.2 样品瓶

5.2.1 空白水样瓶：500 ml 棕色高硼硅蓝盖螺口试剂瓶，使用前清洗干净后，在 160°C 烘烤 2 h，用于盛装实验室空白 (3.3)。

5.2.2 标准使用溶液瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖，使用前清洗干净后，在 160°C 烘烤 2 h，用于盛装标准中间液 (5.1.3)。

5.2.3 样品瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，带聚四氟乙烯内衬螺旋盖，使用前清洗干净后，在 160°C 烘烤 2 h，用于盛装待测水样。

6 仪器设备

6.1 质子转移反应-飞行时间质谱仪

质子转移反应-飞行时间质谱仪（PTR-TOF MS）主要由质子转移反应离子源、射频离子传输系统、静电透镜组以及飞行时间质量分析器等部分构成，示意图见图 1。PTR 离子源通常以水蒸气为反应气体，通过空心阴极放电电离产生 H_3O^+ 离子，在漂移电场中 H_3O^+ 离子与样品分子发生质子转移反应。离子经由射频离四极杆高效聚焦并传输至高真空区，最大程度减少离子损失。静电透镜组进一步整形离子束，使其具有合适的能量分布和空间分布，以优化进入质量分析器的离子传输效率。飞行时间质量分析器根据离子在无场飞行管中的飞行时间差异实现质量分辨与检测，获得高分辨率的质谱图，实现对复杂挥发性有机物混合物的快速、灵敏和定量分析。

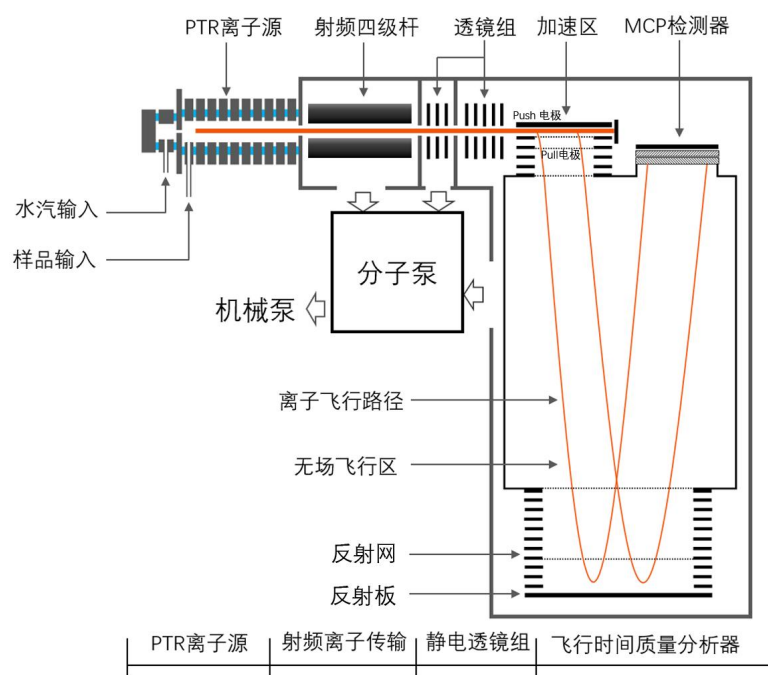


图 1 质子转移反应-飞行时间质谱仪结构示意图

6.2 在线吹扫自动进样器

在线吹扫自动进样器主要由注射泵、电磁阀、流量计以及 U 型吹扫管组成，示意图见图 2。在线吹扫自动进样器能够有效析出液体样品中的挥发性或半挥发性有机物（VOCs/SVOCs），与 PTR-TOF MS 联用可在 2 分钟完成样品的快速分析，大幅缩短检测时间，满足实时在线监测需求。装置集成了对标准中间液（5.1.3）的自动梯度稀释功能，减少人为操作误差，从而显著提升实验效率和数据一致性。

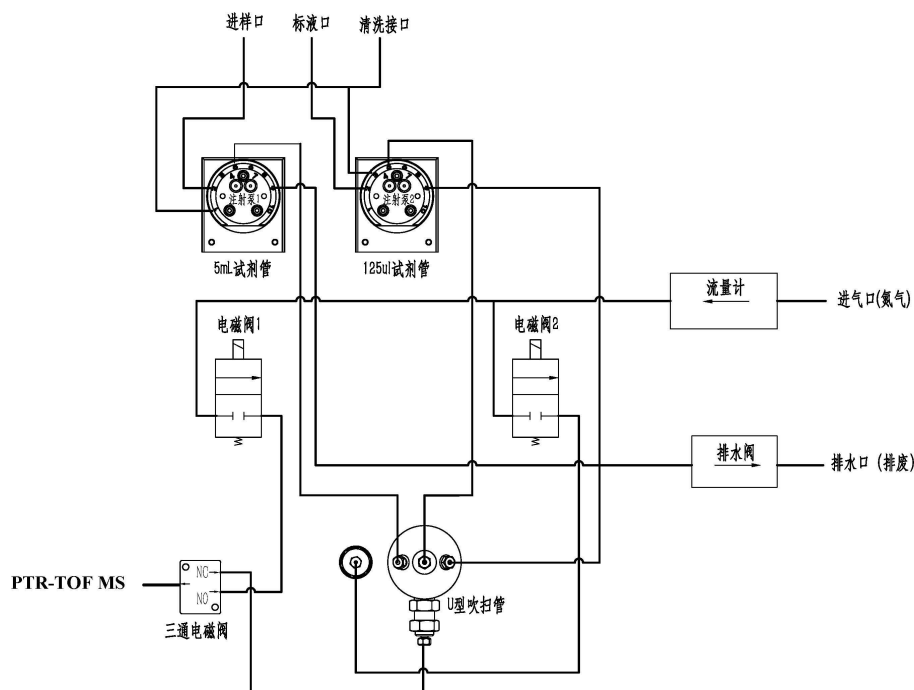


图 2 在线吹扫自动进样器结构示意图

7 样品

7.1 样品的采集

按 HJ 494 和 HJ/T 91 的规定要求采集和保存样品。用水样将样品瓶与瓶盖润洗至少 3 次后方可采集样品。采样时，使水样在瓶中溢流出一部分且不留气泡，所有样品均采集平行样。若从水龙头采样，应先打开龙头至水温稳定，从流水中采集平行样；若从开放的水体中采样，先用 1L 的广口瓶或烧杯从有代表性的区域中采样，再把水样从广口瓶或烧杯中倒入样品瓶中。每批样品要进行空白样品的采集（空白样品包括：实验室空白、运输空白和全程序空白）。

7.2 样品的保存

土臭素与 2-甲基异莰醇具有挥发性，如不能立即测定，采样后需将样品于 0℃~4℃ 冷藏保存，样品存放区域不应存在有机物干扰，应在 24 h 内完成测定。

8 分析步骤

8.1 样品处理

样品经过滤后，直接进样测试，无需复杂样品前处理过程。

8.2 仪器参考测试条件

8.2.1 在线吹扫自动进样器参考条件

- 1) 吹扫气体：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$;
- 2) 吹扫气体流量：(0.05~0.15) L/min;
- 3) 吹扫管温度：(70~90) °C;
- 4) 吹扫头温度：(70~90) °C;
- 5) 管路温度：(70~90) °C;
- 6) 吹扫时间：(50~360) s，与积分时间同步;

8.2.2 质谱仪器参考条件

- 1) TOF 真空度： $< 5.0 \times 10^{-4}$ Pa;
- 2) 进样管温度：(50~120) °C;
- 3) 进样口压力：(80~120) mbar;
- 4) H₂O 流量：(3~10) sccm;
- 5) 射频电压：(100~200) V;
- 6) 积分时间：(50~360) s，与吹扫时间同步;

8.3 特征离子与定量离子

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 土臭素与 2-甲基异莰醇的特征离子和定量离子

序号	组分	分子式	分子量 (amu)	特征离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	2-甲基异莰醇	C ₁₁ H ₂₀ O	168.151	151.149	151.149
2	土臭素	C ₁₂ H ₂₂ O	182.167	165.164	165.164

8.4 仪器启动与预热

首次开机后的 12 小时内禁止对质子转移反应-飞行时间质谱仪进行任何操作，仪器前级泵和分子泵在开机后自动启动，等待前级真空低于 500 Pa 并且分析器真空低于 3.0×10^{-4} Pa 后，才可对仪器进行上电操作。待仪器的真空状态满足后，点击工作模式对仪器进行上电。此过程需要 40 s 左右，等到 TOF 电压达到设定值，状态栏的仪器高压变成绿色的√。为确保测试结果稳定，保持此状态预热 1 小时后才能进行测试。仪器的详细操作可以见说明书。

8.5 工作曲线绘制

在仪器正常工作状态下，检查进样装置工作正常，通入实验室空白（3.3），待质谱图稳定后，测试顺序浓度由低到高。使用在线吹扫自动进样器的标准中间液（5.1.3）自动梯度稀释功能，依次通入不少于 5 个梯度浓度点的标准中间液（5.1.3）稀释溶液，以测试检出限使用浓度为第一个浓度点，并且线性范围应覆盖标准限值。以浓度为横坐标，标准物质的特征峰面积为纵坐标，根据公式（1），采用最小二乘法拟合工作曲线。参考低浓度梯度为 0 ng/L、10 ng/L、20 ng/L、30 ng/L、50 ng/L，参考高浓度梯度为 0 ng/L、50 ng/L、80 ng/L、150 ng/L、200 ng/L。若样品待测物质浓度超出标准曲线有效范围，对待测样品溶液进行稀释处理。

$$r = \frac{S_{CI}}{\sqrt{S_{CC}S_{II}}} \quad (1)$$

式（1）中：

S_{CI} : 测试浓度与信号峰面积的协方差；

S_{CC} : 测试浓度的方差；

S_{II} : 信号峰面积的方差；

r : 线性相关系数；

8.6 样品测试

进样时将自动进样器的采样管插入待测样品溶液中，进样器自动运行吹扫管清洗、样品注入、样品吹扫、排废流程。质子转移反应-飞行时间质谱在样品吹扫过程中进行数据采集。

8.7 结果处理

8.7.1 定性结果

在仪器正常工作状态下，检查进样装置工作正常，通入实验室空白（3.3），待质谱图稳定后，测试顺序浓度由低到高。依次通入 0 ng/L、20 ng/L 和 80 ng/L 梯度浓度点的标准中间液（5.1.3）稀释溶液。对比各个浓度测试的质谱图观察 151.149 m/z 或 165.164 m/z 位置峰高随浓度增长而升高且高于 0 ng/L 时（图 3，图 4），峰高与浓度明显呈正相关趋势。

将样品溶液质谱图与实验室空白（3.3）质谱图相对比，当样品溶液质谱图中 151.149 m/z 或 165.164 m/z 位置峰明显高于实验室空白（3.3）质谱图，说明 2-甲基异莰醇和土臭素已检出；当样品溶液质谱图中 151.149 m/z 或 165.164 m/z 位置峰小于或等于实验室空白（3.3）溶液质谱图，说明 2-甲基异莰醇和土臭素未检出。

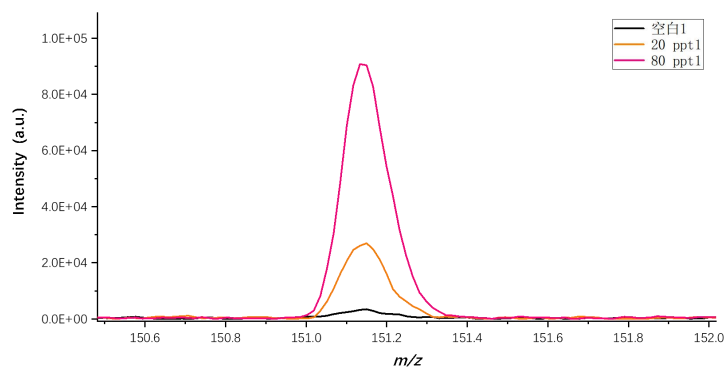


图 3 0 ng/L、20 ng/L 和 80 ng/L 2-甲基异茨醇谱图

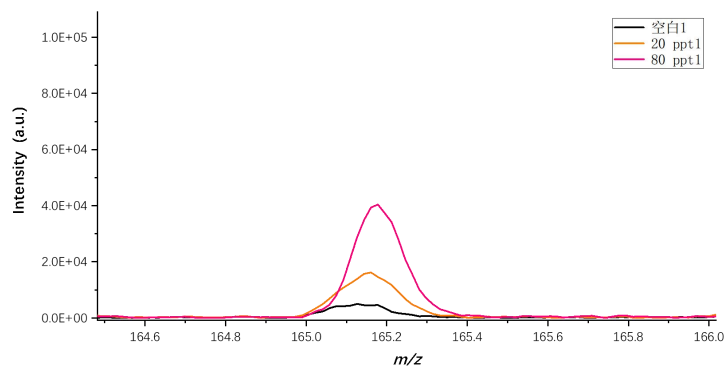


图 4 0 ng/L、20 ng/L 和 80 ng/L 土臭素谱图

8.7.2 定量结果计算与表示

8.7.2.1 质量浓度计算

当目标化合物经定性鉴定后，根据目标物的峰面积或峰高，水样中 2-甲基异茨醇与土臭素的浓度（ng/L）按照公式（2）进行计算：

$$\rho = \frac{A-b}{a} \quad (2)$$

式（2）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/峰高

b: 工作曲线截距

a: 工作曲线斜率

8.7.2.2 结果表示方法

依据线性测试绘制的工作曲线（8.5），计算 2-甲基异莰醇和土臭素的浓度，以纳克每升（ng/L）表示。当结果小于 10 ng/L，数据保留两位有效数字；当测定结果大于等于 10 ng/L 时，数据保留三位有效数字；当测定结果大于 100ng/L 时，数据保留整数。

9 方法检出限

质谱仪按操作说明运行，检查进样装置工作正常，按照样品分析的全部步骤，重复 n （ $n=7$ ）次 10 ng/L 的标准液体，将各测定结果换算为样品中的浓度，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式计算方法检出限。

$$MDL=t(n-1, 0.99) \times S \quad (3)$$

式（3）中：

MDL: 方法检出限；

n : 样品平行测试次数；

t : 自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；

S : n 次平行测定的标准偏差；

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时的 t 值可参考表 1 取值。

表 1 t 值

平行测定次数（ n ）	自由度（ $n-1$ ）	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143

10 重复性和回收率

进行精密度实验，量取空白水样（3.3），加标浓度分别为 10 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L，每个浓度平行测试 8 次；

对地表水加标测试，量取地表水样品，加标浓度分别为 0 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L，每个浓度平行测试 8 次；

对出厂水加标测试，量取出厂水样品，加标浓度分别为 0 ng/L、20 ng/L、50 ng/L、100 ng/L、200 ng/L，每个浓度平行测试 8 次。

依据线性测试绘制的工作曲线（8.5），将质谱特征峰面积带入工作曲线，计算浓度平均值 C_2 ，样品理论浓度值为 C_1 。按照下列式（4）计算回收率，按照下列式（5）计算相对标准偏差（RSD）。

$$P = \frac{C_2}{C_1} \times 100\% \quad (4)$$

式（4）中：

P: 回收率；

C₁: 样品理论浓度值；

C₂: 质谱峰面积法计算浓度的平均值；

$$RSD = \frac{1}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (H_i - \bar{H})^2}{6}} \times 100\% \quad (5)$$

式（5）中：

RSD: 相对标准偏差；

H_i: 第 i 次浓度值；

$\bar{H}$: 6 次浓度的平均值。

11 质量控制和质量保证

根据分析的实际需要选择采用以下质量控制和保证措施。

11.1 平行样品的测定

每个样品均采集平行双样，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个平行样，平行样品测定结果的相对偏差小于 10 %。

11.2 空白加标的测定

空白加标的测定，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个空白加标，回收率在 85 %~125 %之间。如空白加标的回收率不能满足质量控制要求，则应查明原因，直至回收率满足质控要求后，才能继续进行样品分析。

11.3 实际样品加标的测定

实际样品加标的测定，一般每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）分析一个加标样。加标样品的回收率在 85%~125% 之间。如果样品加标的回收不能满足质量控制要求，则应再进行一次样品加标平行样的测定，如测定结果与前一次样品加标测定结果吻合，则表明是因为存在样品的基体干扰，上述分析数据可正常使用。如样品加标平行的测定结果与前一次样品加标测定结果不吻合，则表明可能是分

析过程中存在问题而导致，应重新进行样品加标分析，直至样品加标的回收满足实验室的质量控制要求。

11.4 校准

11.4.1 初始校准

在初次使用仪器，或在仪器维修或连续校准不合格时需要进行初始校准，即建立校准曲线。校准曲线的相关系数应大于 0.99，否则应重新绘制校准曲线。

11.4.2 连续校准

每批次样品测试须使用初始校准曲线时，须先用一定浓度的标准样品（推荐用初始校准曲线的中间浓度点或次高浓度点）按样品测定完全相同的仪器分析条件进行定量测定，如果测定结果与样品浓度相对偏差 $\leq 10\%$ ，则初始校准曲线可延用；如果任何一个化合物的相对偏差 $> 10\%$ ，应查找原因并采取措施，如采取措施后仍不能使测定相对偏差达到要求，应重新绘制新的标准曲线。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次连续校准分析，以检验初始标准曲线是否继续适用。

12 废弃物的处理

实验室应由专人负责危险废弃物的收集、处理和管理，应按废弃物类别备有相应的收集容器，收集容器上应有明显标识。对已收集的废弃物应建立相应的防护设施和处理程序。

13 注意事项

13.1 质子转移反应中过量甲醇的存在，会降低电离源对待测物质的电离能力，并影响质谱仪离子光学系统的真空稳定性，因此样品分析中尽量少引入甲醇。

13.2 由于分析目标化合物的高挥发性，不要在通风柜中进行溶液配制的操作，以避免样品挥发对测定的影响。

附录 A

水质采样记录表															
项目编号：								项目名称：							
采样日期：								天气状况：							
使用仪器：								仪器标号：							
采样依据： ☐ HJ 91.1-2019 ☐ HJ/T 164-2004 ☐ GB/T 5750.2-2006 ☐ 其他：															

样品编号	采样点位名称	采样时间	监测项目	容器及采样量（mL）		样品保存	采样方式	样品份数	颜色	气味	浑浊度	油膜	水温℃	流量m³/h	备注
处理工艺							保存方式	A. 0~4℃冷藏 B. -20℃冷冻 C. 避光 D. 常温							
排放方式	☐ 瞬时采样 ☐ 混合采样 ☐ 连续采样						经纬度								

采样人/日期：	校核人/日期：	审核人/日期：
---------	---------	---------

附件 2

《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反应飞行时间质谱法》
团体标准编制说明

《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反
应飞行时间质谱法》团体标准起草组

2025 年 10 月

《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反应飞行时间质谱法》团体标准编制说明

一、 任务来源

本标准根据中国计量测试学会公布的 2025 年第 一 批团体标准立项计划通知（量学发【2025】14 号）文件要求，由中国计量科学研究院提议申请《水中臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反应飞行时间质谱法》团体标准的制定工作。

本团体标准由中国计量测试学会质量计量测试专业委员会提出。

本团体标准由中国计量测试学会归口。

本团体标准的起草单位：中国计量科学研究院、成都艾立本科技有限公司、中国测试技术研究院、上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司、生态环境部长江流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心、四川省成都生态环境监测中心站、湖北省生态环境监测中心站、郑州水务集团有限公司、瀚蓝环境股份有限公司、中石化(北京)化工研究院有限公司、清华大学环境学院、四川大学、中国计量测试学会。

二、 制定背景

土臭素（Geosmin, GSM）和 2-甲基异莰醇（2-Methylisoborneol, 2-MIB）是当前导致饮用水、食品以及部分养殖鱼类产生土腥味和霉味的主要原因，严重影响口感和味道。GSM 和 2-MIB 属于饱和环叔醇类化合物，主要来源于蓝绿藻、放线菌及真菌的分泌物。GSM 和 2-MIB 的气味极为浓烈，并且嗅觉阈值非常低，水中每升仅需含有几纳克即可显著改变水的正常气味。在最新版的《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2022）中，GSM 和 2-MIB 的限量标准为 10 ng/L。由于这两种异嗅物质的极易挥发性，并且在饮用水中通常以 ng/L 级的超低浓度存在，因此其检测存在较大的挑战。检测这类物质的方法主要分为感官分析法和仪器分析法。感官分析法主要依靠人体的感觉器官对气味强度进行分级评定；仪器分析法则仍以人工采样结合传统的实验室仪器分析为主。现行 GSM 和 2-MIB 的仪器检测标准

中，主要通过气相色谱-质谱联用技术，并配合固相微萃取或吹扫捕集的富集进样方式，根据物质的保留时间和质谱图进行定性，并采用内标法进行定量分析。

目前，气相色谱-质谱联用技术仍存在一定的局限性。色质联用的检测方法往往需要结合固相微萃取等离线富集方法提升检测的灵敏度，这一过程会导致部分有机化合物的损失，并且检测结果受样品前处理的影响非常大；复杂的样品前处理、富集及色谱分离过程，使得单个样品的全流程分析时间至少需要几十分钟乃至数小时以上，这导致其具有分析过程复杂繁琐、操作耗时、无法实现实时在线分析等缺点。随着臭味物质监测的现场应用需求日益增长，现有的传统检测技术已难满足当下的发展要求。

在线质谱技术是一种结合了质谱技术与在线监测方法，能够实时、连续地对样品进行分析，而无需中断样品流或进行繁琐的前处理的分析检测技术。在线质谱技术的出现填补了传统色质联用技术在有机污染物分析，尤其是在线检测场景下的应用空白，并在水中有有机污染物的在线检测领域具有巨大的发展潜力。在线质谱技术发展至今，根据质量分析器的不同，可主要包括四极杆质谱(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)和飞行时间质谱(Time of Flight Mass Spectrometer, TOF MS)两大类。其中，飞行时间质谱(TOF MS)技术能够通过单次扫描完成待测样品的全谱分析，并且通过精密地飞行漂移管设计和细致地离子能量调制使得此类质谱仪的物质分辨率高达6000 FWHM以上。因此，在线飞行时间质谱技术在能够实现在线检测的同时，仍保持了质谱法高灵敏度、高分辨力、高定量准确度的特点，已经被广泛应用于环境监测、医学诊断、工业生产、质量控制、国防安全等诸多领域。

在线飞行时间质谱技术根据电离源的不同有几个主要分支。其中，基于光电离原理的光电离飞行时间质谱(Photoionization-Time of Flight Mass Spectrometry, PI-TOF MS)和基于化学电离原理的质子转移反应飞行时间质谱(Proton Transfer Reaction- Time of Flight Mass Spectrometer, PTR-TOF MS)是近年来迅速发展的两类质谱。其中，PI-TOF MS仅对紫外吸收强的化合物（如苯系物）有较好的响应，但存在电离歧视的问题，对GSM和2-MIB此类饱和环叔醇类化合物则检测响应较差。质子转移反应质谱（PTR-MS）技术首先将水电离形成水合氢试剂离子，然后在分子离子反应池中将水合氢离子中的氢质子转移给样品分子，反应原理如

(1)。PTR-MS中的样品电离无歧视效应，适用于绝大部分质子亲和能大于水的（691 kJ/mol）有机物检测（尤其是，醛酮醇类含氧有机化合物，苯系物、多环芳烃、及其他芳香化合物）。然而，上述在线式质谱技术仅能够实现气相样品中有机物的实时快速评估，无法直接应用于液相样品的实时检测。



本标准拟基于质子转移反应-飞行时间质谱仪（PTR-TOF MS），提出一种能够用于液相样品实时进样的在线吹扫系统，开创性地将原本仅能够进行气相样品直接分析的PTR-TOF MS技术扩展至能够同时进行液相样品的直接在线分析，并能够应用于饮用水、地表水、生物体液及液态材料等液相样品中有机物的在线快速检测，具有广泛的应用前景。在线吹扫进样系统通过设计控温范围为室温至90° C的吹扫瓶，并结合在线吹扫方案，将液体样品中的挥发性有机物快速析出并导入质谱仪中进行检测。在线吹扫进样技术适用于GSM及2-MIB等挥发性有机污染物的检测，且不会在分析过程中发生有机物分子碎片化，使得纯净的气相样品分子进入质谱仪检测和分析。在线吹扫-质子转移反应-飞行时间质谱联用仪及工作原理图，如图1所示。

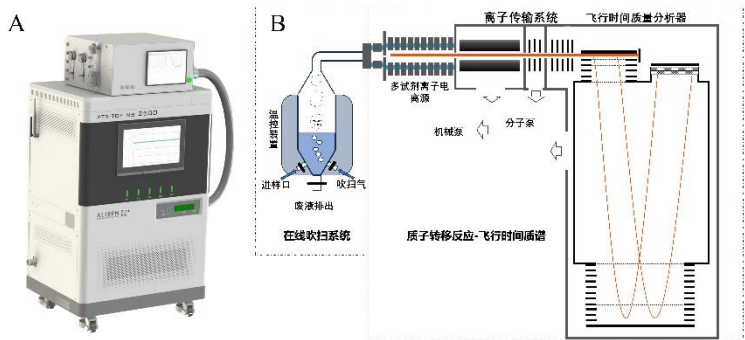


图 1 在线吹扫-质子转移反应-飞行时间质谱联用仪（A）及工作原理图（B）

三、 编制依据

本标准按照 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》的规定编制起草，并遵循一下基本原则：第一、标准技术要求与国际市场接轨； 第二、符合国内生产现状； 第三、切合国内市场对水质分析的需求； 第四、所选用分析检测方法方便使用，有利于贸易。技术依据：

GB/T 33864 质谱仪通用规范

GB/T 6041 质谱分析方法通则

GB 5749 生活饮用水卫生标准

GB/T 5750.4 生活饮用水标准检验方法

GB/T 20001.4 标准编写规则 第4部分：试验方法标准

HJ 168 环境监测 分析方法标准制订技术导则

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 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

四、标准的起草过程

1、2025年3月，中国计量测试学会发布关于征集“2025年度团体标准项目”的通知。2025年3月，中国计量科学研究院作为牵头单位，成都艾立本科技有限公司等十家单位作为协作单位，成立标准编制小组。标准编制组成员查询和搜集国内外相关标准和文献资料，对现有各种检测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；同时，通过小组内部讨论，修改、完善并确定本团标的主要目标、工作方案等内容。

2、2025年4月17日，中国计量测试学会在北京线上组织召开了2025年第一批团体标准立项会议，会议听取了标准起草组对《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反应飞行时间质谱法》团体标准的立项情况汇报，审查专家对有关问题进行了提问，起草小组解答了专家的提出的相关问题。

3、2025年中国计量测试学会发布 2025 年第一批团体标准立项通知（量学发【2025】97号），由中国计量科学研究院申请的《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇实时在线检测 质子转移反应飞行时间质谱法》团体标准正式立项。

4、2025年8月8日召开了起草组讨论会，并邀请行业有关专家参会，对草案提出的99条意见进行了讨论，其中：采纳89条，未采纳6条，部分采纳4条。

五、 标准起草的要点和说明

5.1 适用范围

根据质子转移反应-飞行时间质谱法测量原理，适用于生活饮用水及其水源水、地表水、工业废水、生活污水、地下水中土臭素和 2-甲基异莰醇含量实验室条件下的离线样品分析，及水源地现场在线监测。本方法对水中土臭素和 2-甲基异莰醇的最低检测浓度分别为：土臭素 5 ng/L、2-甲基异莰醇 3 ng/L，均低于《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》限定的 10 ng/L 限值。最低检测浓度通过试验开展了验证，验证结果满意。

5.2 规范性引用文件

根据标准涉及到的术语、定义、测量原理、采样方法、测量方法、定值方法、质量保证和控制等内容引用文件的出处，确定了规范性引用文件。

5.3 术语和定义

根据标准理解使用需要，除引用文件涉及的术语外补充了质子转移反应飞行时间质谱法、在线吹扫法、实验室空白、运输空白、全程序空白。

5.4 方法原理

作为一种新型的水质检测方法，介绍了质子转移反应-飞行时间质谱法测定水中两种有害物质的工作原理。

5.5 试剂及材料

介绍了检测所需要的试剂、标准储备液等的获取、制备及保存方法，以及样品瓶等选择及实验前准备的方法。

5.6 仪器设备

介绍了质子转移反应-飞行时间质谱仪法所需仪器及前处理装置的主要组成部分。便于用户选择合适的分析设备。

5.7 样品

介绍了样品的采集及保存方法。

5.8 分析步骤

介绍了分析仪器的参考测试条件特征例子和定量例子的选择,以及工作曲线的绘制、样品的测试和结果的处理方法和表示方法等。

5.9 方法检出限、重复性和回收率

介绍了方法检出限的评价方法,重复性的计算方法和回收率的测试计算方法。并进行了验证实验,验证结果较好。

5.10 质量控制和质量保证

根据分析的实际需要介绍了质量控制和质量保证的方法,初始校准和连续校准的方法等。

5.11 废弃物处理和注意事项

根据方法开发和多次试验的经验,为保障实验准确性和实验安全介绍了废弃物处理和注意事项

5.12 附录A

附录 A 附水质采样记录表供采样参考。

六、 与现行有关法律、法规和强制性标准的关系

本标准与现行有关法律、法规和强制性标准是协调一致的。

七、 其他应予说明的事项

无。

《水中臭味物质 土臭素和2-甲基异莰醇检测 质子转移反应-飞行时间质谱法》（征求意见稿）
征求意见反馈表

序号	条款编号	条款内容简述	修改意见和建议	原因或理由

反馈人：

单位名称：

联系电话：

联系邮箱：

团体标准意见反馈人：屈瑜，联系电话：13558785472，邮箱：quyu@aliben.cn