

水中土霉味物質 Geosmin 及 2-Methylisoborneol 檢測方法

—固相微萃取/頂空/氣相層析質譜儀法

中華民國 94 年 7 月 6 日環署檢字第 0940052005 號公告
自中華民國 94 年 10 月 15 日起實施
NIEA W537.51B

一、方法概要

本方法係利用固相微萃取(Solid phase micro-extraction, SPME)頂空法(Headspace)技術，將樣品中之待測化合物吸附在塗有 divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane 的固相微萃取針之吸附纖維上，再將吸附纖維插入氣相層析質譜儀，藉由注入口的高溫使化合物脫附，以化合物的相對滯留時間及質譜來檢測樣品中的土霉味物質 Geosmin 及 2-methylisoborneol 的成分與含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源及地面水體中兩種土霉味物質—反-1,10-二甲基-反-9-萘烷醇 (trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol, 即 Geosmin)、2-甲基冰片 (2-methylisoborneol, 簡稱 2-MIB) 之成分檢測。

三、干擾

任何有機物都有可能吸附在吸附纖維上干擾分析結果，可用質譜判定可能的干擾。對於含餘氯的水樣，分析前宜先以硫代硫酸鈉去除其干擾。

四、設備與材料

(一)氣相層析質譜儀系統：

- 1.掃描範圍為 40 至 200 amu 之質譜儀。
- 2.氣相層析管柱：HP-5MS，5% Phenyl Methyl Siloxane Column，管長 30 m，內徑 0.25 mm，薄膜厚度 0.25 μm 。可承受溫度範圍至 325°C，或同級品。

- (二)恆溫水槽：可以溫控 $65 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 之水槽。
- (三)沉水式攪拌器(Immersion stirrer)：可維持轉速約 200 rpm。
- (四)採樣瓶：100 mL 附有 TFE 墊片的棕色玻璃瓶。
- (五)氣提瓶(Stripping bottle)：135 mL 附可穿刺之鐵氟龍墊片之血清瓶。
- (六)微量注射針(Micro syringe)：10.0 μL 。
- (七)固相微萃取針：固相微萃取針上之吸附纖維材質為 50/30 μm divinylbenzene/carboxen /polydimethylsiloxane，SUPELCO 公司，或同級品。第一次使用固相微萃取之吸附纖維前，應先置於 GC 注入口，參考廠商建議之溫度與時間調整最適化。
- (八)天秤：可精秤至 0.1 mg 者。
- (九)定量瓶：A 級 50 mL 定量瓶。
- (十)玻璃纖維濾紙：0.7 μm (Whatman GF/F，或同級品)。

五、試劑

- (一)不含有機物試劑水：本方法需使用不含有機物之試劑水，即試劑水中干擾物之濃度需低於方法中待測物之偵測極限。其製法請參照本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」相關規定。
- (二)甲醇：殘量級或同級品。
- (三) 2-methylisoborneol (2-MIB)：標準品，分析級。
- (四) *trans*-1,10-dimethyl-*trans*-9-decalol (Geosmin)：標準品，分析級。
- (五) 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP)：擬似標準品，分析級。

- (六) 2-isobutyl-3-methoxy pyrazine (IBMP)：內標準品，分析級。
- (七) 氯化鈉：試藥級。如有需要可烘烤去除污染，如烘烤無效，應更換另一批次之氯化鈉。
- (八) 硫代硫酸鈉：試藥級。
- (九) 儲備標準溶液：儲備溶液可採購濃度經確認之市售標準品或以純標準品自行配製。
- (十) 中間標準溶液：將儲備標準溶液以甲醇或試劑水稀釋配製成所需之單一或混合化合物之中間標準溶液。儲存中間標準溶液時，瓶端空間須儘量少，以避免揮發性有機物的逸失。濃度為 10,000 ng/L 之中間標準溶液，於 4°C 下保存期限為 20 天。且其儲藏區須無異味干擾。
- (十一) 內標準溶液：50.0 μg/L IBMP。將儲備標準溶液以甲醇或試劑水稀釋配製成 50.0 μg/L 之內標準溶液。取此溶液 10.0 μL 添加入 50.0 mL 之分析水樣，其添加之濃度為 10.0 ng/L，依此類推。
- (十二) 擬似標準溶液：50.0 μg/L IPMP。將儲備標準溶液以甲醇或試劑水稀釋配製成 50.0 μg/L 之擬似標準溶液。取此溶液 10.0 μL 添加入 50.0 mL 之分析水樣，其添加之濃度為 10.0 ng/L，依此類推。
- (十三) 質譜儀校正標準品溶液：對氟溴化苯 (4-Bromofluorobenzene, BFB) 標準品：建議濃度為 25 μg/mL，以甲醇為溶劑。如果使用較精密之質譜儀，則 BFB 校正標準品溶液之濃度可以更低。

六、採樣與保存

- (一) 樣品量至少 100 mL，裝滿水樣的瓶子中不可有氣泡。如預估水樣中待測物濃度超過檢量線範圍，則稀釋之。

- (二)若欲分析不含藻體成分或顆粒之溶解性 Geosmin 或 2-MIB，則可用玻璃纖維濾紙過濾後再行分析。
- (三)若樣品中含有餘氯，在採樣前須於每 100 mL 樣品中添加約 0.7 mL 之 10% 硫代硫酸鈉，注意不可加抗壞血酸(Ascorbic acid) 去除餘氯。
- (四)採集之樣品須於 4°C 下冷藏，在運送過程中必須使用足夠的冰塊，以確保樣品到達檢驗室時，仍保持在 4°C。
- (五)樣品在分析前，必須置於 4°C 下保存，樣品貯藏區域不可存在有機溶劑蒸氣。
- (六)樣品保存期限為 14 天。

七、步驟

(一)固相微萃取及脫附上機分析建議步驟

- 1.添加內標準溶液及擬似標準溶液：以 50 mL 定量瓶取 50.0 mL 水樣，各添加 10.0 μL 之 50.0 $\mu\text{g/L}$ 之內標準溶液及擬似標準溶液，添加後之濃度為 10.0 ng/L。
- 2.在氣提瓶中先加入 13.5 g 之 NaCl，再倒入上述已添加內標準溶液及擬似標準溶液之水樣 50 mL，插入吸附針。(請參考圖一 SPME 配置圖)
- 3.將氣提瓶置於 65°C 恆溫水槽水浴加熱之。
- 4.經 15 秒鐘攪拌均勻後，壓下吸附針纖維至頂部空間予以吸附，於 65°C 恆溫水浴中氣提，吸附 30 分鐘。
- 5.吸附 30 分鐘後，先擦乾吸附針頭上之水分，再將吸附纖維插入氣相層析質譜儀 (GC/MS) 分析，吸附纖維在 GC 注入口維持 10 分鐘，以確定可供下次分析使用。

(二)氣相層析質譜儀建議條件：

脫附時間：2.5 分鐘

載流氣體 He 氣之流速：1 mL/min，splitless

注入口溫度：250°C，注入埠壓力：8.2 psi

傳輸管溫度：280°C

升溫設定：

起始溫度：60°C 維持 2.5 分鐘

升溫速度：以每分鐘 8°C 升溫至 250°C

最終溫度：250°C 維持 5 分鐘

使用 SIM (Selected Ion Monitoring) 進行定量及定性之質量設定如下：

化合物	滯留時間 (分)	主要離子 (m/z)	次要離子 (m/z)
Geosmin	14.91	112	126
2-MIB	10.95	95	93, 107, 108, 135
IPMP	9.17	137	152, 124
IBMP	9.17	124	151, 94

層析圖請參考圖二。

(三) 績效測試及檢量線製備與確認

1. 每一氣相層析質譜，建議以相當於 50 ng 之 BFB 上機分析，所得質譜必須符合表一的要求才能進行檢量線的建立及樣品分析工作。此一分析應每 12 小時執行一次。
2. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度應宜與方法定量極限(約為 3 倍方法偵測極限)之濃度相當(建議

配製濃度為 5.0 , 10.0 , 20.0 , 50.0 及 100.0 ng/L，其線性範圍在 2 到 300 ng/L 間，應可達到 RSD < 20% 規定)。加入適量之內標準溶液及擬似標準溶液並充分混合。以尖峰感應訊號面積或高度對化合物濃度及內標準品濃度，依下式計算感應因子 (Response factor, RF)：

$$\text{感應因子} = (A_s) (C_{is}) / (A_{is}) (C_s)$$

其中

A_s : 待測物之感應訊號強度

A_{is} : 內標準品之感應訊號強度

C_s : 待測化合物之濃度，ng/L

C_{is} : 內標準品之濃度，ng/L

3. 在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差小於 20%，則可以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。
4. 每 12 小時 均需查核檢量線或感應因子。如注入查核標準溶液所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差超過 $\pm 25\%$ ，則需重新製作檢量線。
5. 內標準品及擬似標準品查核：在作檢量線查核時，必須同時評估內標準品及擬似標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之平均感應面積比較，應在 50~150% 範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70~130% 範圍之間，若超過上述範圍時，亦須立即尋找原因並加以修正。

(四) 樣品分析：

分析水樣及製備檢量線皆須依七、步驟 (一) 執行固相微萃取及脫附上機分析步驟。

八、結果處理

待測化合物之濃度計算方式如下：

$$\text{濃度}(\text{ng/L}) = \left[(A_x)(C_{is})(D) \right] / \left[(A_{is})(\overline{RF})(V_s) \right]$$

其中

A_x ：樣品溶液中待測物之感應訊號。

C_{is} ：內標準品添加於樣品溶液之量(ng)。

D ：樣品溶液之稀釋倍數。

A_{is} ：內標準品之感應訊號。

\overline{RF} ：待測物之平均感應因子。

V_s ：水樣體積 (L)。

九、品質管制

- (一) 儀器調整及校正：層析質譜儀必須符合第七(三)節所述之品管要求。
- (二) 使用新吸附纖維前，需使用檢量線中間濃度之查核標準品進行查核樣品分析，其回收率應在 75~125% 間，若無法達到，則需重新製作檢量線。
- (三) 檢量線確認，其分析結果之相對誤差值應在 ± 25% 以內，如確認不通過時，應追查原因。
- (四) 分析樣品前，應執行方法空白樣品分析以確認系統未遭受任何污染。於高濃度樣品分析或更換溶劑後亦須進行空白樣品分析。空白樣品分析值應低於兩倍方法偵測極限。
- (五) 每批次或 10 個樣品應執行空白樣品分析、查核樣品分析、重複樣品分析及添加樣品分析，以監測及評估分析數據。空白樣品分析值應低於兩倍方法偵測極限，查核樣品分析回收

率範圍為 80~120%，添加樣品分析回收率範圍為 70~130%。

(六)擬似標準品回收率：分析樣品時添加之擬似標準品，其回收率範圍應在 80~120% 之間。

(七)待測物氣相層析質譜分析定性條件為：主要離子及次要離子皆出現，且待測物其滯留時間落在可接受範圍內。滯留時窗的測試是利用檢量線中間點濃度之標準溶液，連續 3 天每天分析 1 次，由 3 次的滯留時間統計得到平均滯留時間及其標準偏差(S)，可接受的滯留時窗即為平均滯留時間 $\pm 3S$ 。

十、精密度及準確度

單一實驗室分析 Geosmin 及 2-MIB 所得之精密度與準確度如表二。

十一、參考資料

(一) 行政院環境保護署環境檢驗所，水中 Geosmin 及 2-Methylisoborneol 檢測方法建立，九十一年度科技研究發展委託專案計畫，EPA-91-E3S3-02-02。

(二) APHA, AWWA, and WPCF. Supplement to Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Ed., Method 6040D. Solid-Phase Microextraction (SPME), APHA, Denver, Colorado, USA, 2000. (備註：此方法待測物如 Geosmin 及 2-MIB 之方法偵測極限均可達到 1 至 5 ng/L)

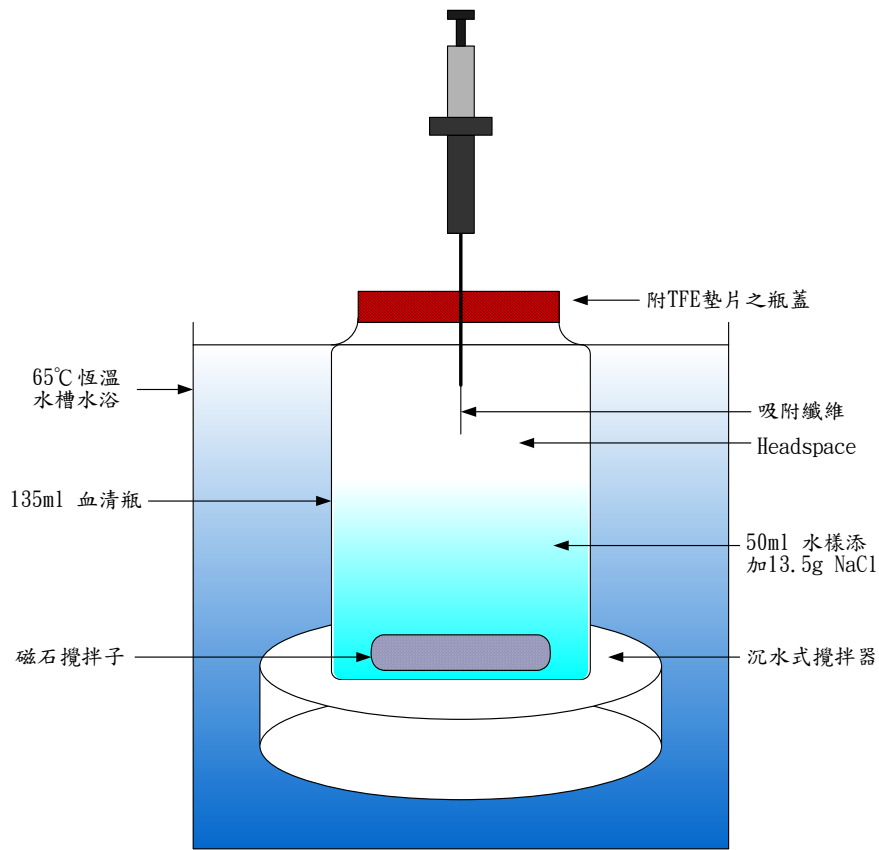
表一 BFB 調校要求

質量/電荷	強度標準
-------	------

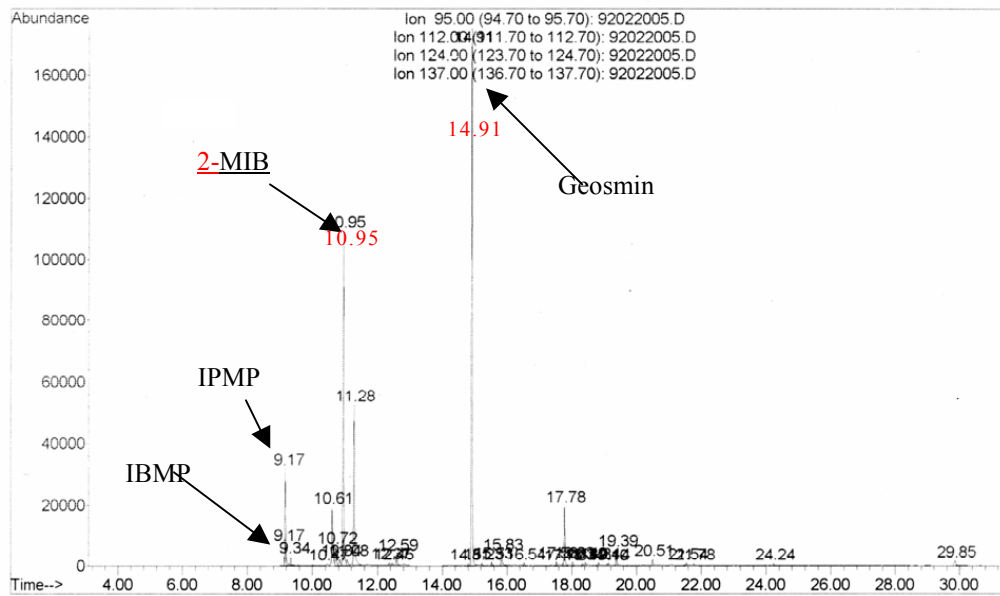
50	質量/電荷 95 的 15~40%
75	質量/電荷 95 的 30~60%
95	基準峰，100%相對強度
96	質量/電荷 95 的 5~9%
173	小於質量/電荷 174 的 2%
174	大於質量/電荷 95 的 50%
175	質量/電荷 174 的 5~9%
176	大於質量/電荷 174 的 95%但小於 101%
177	質量/電荷 176 的 5~9%

表二 單一實驗室 Geosmin 及 2-MIB 分析之精密度與準確度

待測物	添加濃度 (ng/L)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)	分析次數
Geosmin	20	99	11.8	18
2-MIB	20	96	13.3	18



圖一、SPME 裝置圖



圖二 Geosmin 及 2-MIB Selected Ion Monitoring 層析圖