

董露露, 姚振兴, 卢绪鑫, 等. 自动液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中卤乙腈和卤代硝基甲烷[J]. 净水技术, 2023, 42(5):178-185.  
DONG L L, YAO Z X, LU X X, et al. Simultaneous determination of haloacetonitriles and halonitromethanes in water by automatic liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry (LLE-GC-MS)[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5):178-185.

## 自动液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中卤乙腈和卤代硝基甲烷

董露露<sup>1,2</sup>, 姚振兴<sup>2</sup>, 卢绪鑫<sup>3</sup>, 姜佳慧<sup>2</sup>, 孙韶华<sup>2</sup>, 贾瑞宝<sup>2,\*</sup>

(1. 济南大学水利与环境学院, 山东济南 250022; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东济南 250101; 3. 临沂市水务集团有限公司, 山东临沂 276000)

**摘要** 近年来, 含氮消毒副产物因其高毒性在饮用水检测与控制方面的研究引起广泛关注, 文中依托多功能全自动样品前处理平台, 优化了影响自动液液萃取效率的技术参数, 研究建立了自动液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中 6 种卤乙腈和 6 种卤代硝基甲烷的检测方法。10 mL 水样在 pH 值=2、投加 1.0 g 无水硫酸钠和 1 mL 甲基叔丁基醚(MTBE)、搅拌器转速为 600 r/min、搅拌时间为 5 min 的条件下进行液液萃取, 萃取后经气相色谱-质谱法进行测定。结果表明, 12 种目标消毒副产物在一定浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999, 方法测定下限为 0.10~0.30  $\mu\text{g/L}$ , 检出限为 0.02~0.10  $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 73.2%~117.8%, 精密密度为 0.1%~8.9%。该方法实现了全过程自动化测样, 具有高效简便与环境影响小等优点, 适用于饮用水中卤乙腈和卤代硝基甲烷的高通量检测。

**关键词** 饮用水 消毒副产物 卤乙腈 卤代硝基甲烷 自动液液萃取 气相色谱-质谱

**中图分类号:** R123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)05-0178-08

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.024

## Simultaneous Determination of Haloacetonitriles and Halonitromethanes in Water by Automatic Liquid-Liquid Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (LLE-GC-MS)

DONG Lulu<sup>1,2</sup>, YAO Zhenxing<sup>2</sup>, LU Xuxin<sup>3</sup>, JIANG Jiahui<sup>2</sup>, SUN Shaohua<sup>2</sup>, JIA Ruibao<sup>2,\*</sup>

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Shandong Province City Water Supply and Drainage Water Quality Monitoring Center, Jinan 250101, China;

3. Linyi Water Affairs Group Co., Ltd., Linyi 276000, China)

**Abstract** In recent years, nitrogenous disinfection by-products (DBPs) have attracted widespread attention in the detection and control of drinking water due to their high toxicity. In this paper, relying on a multi-functional automatic sample pretreatment platform, the technical parameters affecting the efficiency of automatic liquid-liquid extraction were optimized. A method for simultaneous determination of six haloacetonitriles and six halonitromethanes in drinking water by automatic liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry was developed. 10 mL water sample was subjected to liquid-liquid extraction under the conditions of pH value=2, adding 1.0 g of anhydrous sodium sulfate, 1 mL of methyl tert-butyl ether, stirring speed of 600 r/min, and stirring time of 5 min. It was determined by gas chromatography-mass spectrometry after extraction. The results showed that the 12 target disinfection by-products had a good linear relationship within a certain concentration range, and the correlation coefficients were all greater than 0.999. The lower limit of the method was 0.10~0.30  $\mu\text{g/L}$ , and the detection limit was 0.02~0.10  $\mu\text{g/L}$ . The recovery rate of standard addition was 73.2%~117.8%, and the precision was 0.1%~8.9%. The method realizes the whole-process automated sample measurement, has the advantages of high efficiency, simplicity and low environmental impact. It is suitable for high throughput

[收稿日期] 2022-11-18

[基金项目] 山东省重点研发计划(2020CXGC011406); 山东省自然科学基金面上项目(ZR2021ME166); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084)

[作者简介] 董露露(1994—), 女, 硕士, 研究方向消毒副产物, E-mail: 1925046233@qq.com。

[通信作者] 贾瑞宝(1968—), 男, 博士, 研究方向供排水监测及水处理技术, E-mail: jiaruibao1968@163.com。

detection of haloacetonitrile and halonitromethane in drinking water.

**Keywords** drinking water disinfection by-products (DBPs) haloacetonitriles (HAN) halonitromethanes (HNM) automatic liquid-liquid extraction (LLE) gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

自 1974 年科学家 Rook<sup>[1]</sup>在自来水中发现氯化消毒副产物三卤甲烷,消毒副产物开始受到广泛关注,到目前为止已有 800 多种消毒副产物被识别出<sup>[2]</sup>。经毒理学和流行病学的研究,发现许多消毒副产物具有细胞毒性和基因毒性,具有致癌、致畸、致突变特性,甚至会对生长发育造成不可逆危害<sup>[3]</sup>。对于常规消毒副产物三卤甲烷和卤乙酸,一些国家、地区和组织对其浓度已做出明确的限值要求。而随着研究的进一步深入,发现一些新型含氮消毒副产物如卤乙腈(HANs)、卤代硝基甲烷(HNMs)等虽在水体中的检出浓度远低于含碳消毒副产物,但其毒性远高于含碳消毒副产物,对人体健康产生更大的威胁<sup>[4]</sup>。因此,建立含氮消毒副产物的高通量检测方法至关重要。

目前,HANs 和 HNMs 的检测分析主要采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)和气相色谱-质谱(GC-MS)法,相比于 GC-MS 技术,GC-ECD 法具有更高的灵敏度,但其仅由保留时间定性,易受其他物质干扰,检测结果可能出现假阳性<sup>[5]</sup>。在饮用水中 HANs 和 HNMs 的检出质量浓度一般为 ng/L~ $\mu$ g/L 级别,故需在仪器分析前经前处理技术进行富集浓缩,前处理技术主要有吹扫捕集法<sup>[6]</sup>、顶空法<sup>[7]</sup>、液液萃取法<sup>[8-9]</sup>、固相萃取法<sup>[10]</sup>、固相微萃取法<sup>[11]</sup>等。液液萃取是一种常见的萃取方法,具有成本低、操作简单等优点。然而,传统的液液萃取多采用手动萃取,具有工作量大、萃取时间长、萃取效果差、有机溶剂消耗量大等缺点。本文运用多功能全自动样品前处理平台实现自动液液萃取,以减少手动液液萃取过程中人为操作误差,提高方法的重现性和稳定性;并联合 GC-MS 法同时测定饮用水中 6 种 HANs 和 6 种 HNMs,大大提高了含氮消毒副产物的检测效能。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(GC-MS/MS,日本岛津,TQ8040),配备多功能全自动样品前处理平台(MPS,德国 GERSTEL,JS-200);电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司,MS204S);pH 计(意大利哈纳,HI2002)。

6 种 HANs:氯乙腈(CAN,25 g,98%)、二氯乙腈(DCAN,5.0 mg/mL 于丙酮,1 mL)、三氯乙腈(TCAN,5.0 mg/mL 于丙酮,1 mL)、溴乙腈(BAN,5 g,97%)、二溴乙腈(DBAN,5.0 mg/mL 于丙酮,1 mL)、溴氯乙腈(BCAN,5.0 mg/mL 于丙酮,1 mL)均购自上海安谱实验科技有限公司。

6 种 HNMs:氯硝基甲烷(CNM,50 mg)、二氯硝基甲烷(DCNM,200 mg,95%)、三氯硝基甲烷(TCNM,100 mg/L 于甲醇,1 mL)、溴硝基甲烷(BNM,1 g)、二溴硝基甲烷(DBNM,10 mg)、溴氯硝基甲烷(BCNM,200 mg,85%~90%)均购自上海安谱实验科技有限公司。

有机溶剂:丙酮(色谱纯)、甲基叔丁基醚(MTBE,色谱纯)均购自上海安谱实验科技有限公司。

其他试剂:无水硫酸钠(分析纯)、硫酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)均购自中国国药集团。

### 1.2 样品前处理

#### 1.2.1 样品采集

使用棕色玻璃瓶进行采样,采集时每 100 mL 水样加入 0.2 g 抗坏血酸终止氯化反应<sup>[12-14]</sup>,4 °C 冰箱保存。

#### 1.2.2 样品前处理

首先将水样用稀硫酸调节至 pH 值=2,之后取 10 mL 水样于预先盛有 1 g 无水硫酸钠的 20 mL 螺纹顶空瓶中,加入 1 mL MTBE,立即拧紧瓶盖,然后将顶空瓶放置于多功能全自动前处理平台的样品盘中,通过预先设定程序完成全自动液液萃取和进样。具体操作步骤如图 1 所示:(1)搅拌,将顶空瓶移动至 MPS 的搅拌器中在 600 r/min 转速下搅拌 5 min;(2)静置,搅拌结束后将顶空瓶移入样品盘中静置 5 min;(3)取样和进样,静置后通过预先调试取样位置,避免自动进样针接触到水相,确保其于顶空瓶上部有机溶剂中部吸取 1  $\mu$ L MTBE 注入 GC-MS/MS 仪器进样口中进行分析。

### 1.3 气相色谱条件

采用 Rtx-5MS 型色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 2.5  $\mu$ m);以高纯度氦气(纯度 $\geq$ 99.999%)为载气;柱温箱升温程序:初始温度为 40 °C,保持 5 min,以 5 °C/min 升温到 80 °C,保持 2 min,再以 40 °C/min

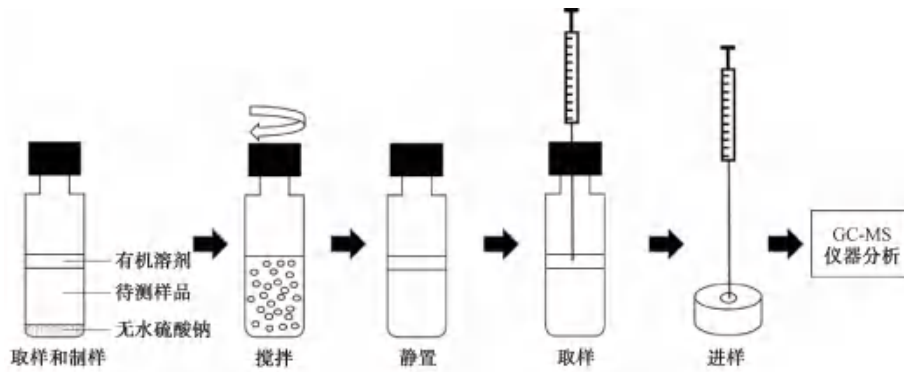


图1 自动液液萃取-气相质谱-质谱法操作示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of the Operation of Automated Liquid-Liquid Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

升温到 180 °C, 保持 3 min; 柱流速: 1.2 mL/min; 进样口温度: 170 °C; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL。

#### 1.4 质谱条件

离子源模式: EI (70 eV); 离子源温度: 200 °C;

传输线温度: 200 °C; 溶剂延迟时间: 6.8 min; 扫描模式: 离子监测模式 (SIM)。12 种目标消毒副产物的总离子色谱图如图 2 所示, 各组分保留时间、定量离子和定性离子如表 1 所示。

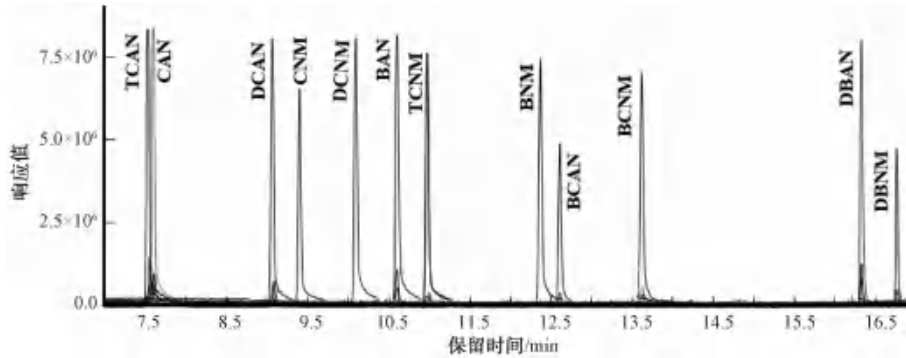


图2 标准选择离子色谱图

Fig. 2 Standard Selection Ion Chromatogram

表 1 12 种目标消毒副产物的保留时间、定量离子及定性离子

Tab. 1 Retention Time, Quantitative Ion and Qualitative Ion of 12 Target DBPs

序号	目标化合物	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	TCAN	7.515	108	110, 82
2	CAN	7.595	48	75, 50
3	DCAN	9.070	74	82, 84
4	CNM	9.385	49	51, 46
5	DCNM	10.100	83	85, 87
6	BAN	10.605	119	121, 81
7	TCNM	10.975	117	119, 121
8	BNM	12.365	93	95, 79
9	BCAN	12.605	74	76, 120
10	BCNM	13.620	129	127, 137
11	DBAN	16.325	118	120, 199
12	DBNM	16.755	173	171, 175

#### 1.5 标准曲线绘制

以丙酮为溶剂, 将 DCAN、TCAN、BCAN、DBAN 标准品定容至 10 mL 容量瓶中, 稀释为 500 mg/L 的标准储备液; 将 CNM、DCNM、BCNM 和 DBNM 标准品先分别定容至 10、50、50 mL 和 10 mL 容量瓶中配制成 5、4、4 mg/mL 和 1 mg/mL 的标准储备液, 之后再分别吸取 1.0、0.5、0.5 mL 和 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中稀释为 500、200、200 mg/L 和 100 mg/L 的标准储备液; 称取 10.0 mg 的 CAN、BAN 和 BNM 标准品定容至 10 mL 容量瓶中配制成 1 mg/mL 的标准储备液; 将 TCNM 标准品定容至 10 mL 容量瓶配制成 10 mg/L 的标准储备液。

临用时分别将 6 种 HANs 以及除 TCNM 以外的 5 种 HNMs 用 MTBE 稀释为 20 mg/L 的 HANs 和 HNMs 混标使用溶液, 然后将 HANs、HNMs 混标溶液以及 TCNM 稀释为 1 mg/L 的混合标准使用液。将 1

mg/L 的混合标准使用液用 MTBE 稀释成质量浓度分别为 1、3、10、20、40、80、100  $\mu\text{g/L}$  的系列标准溶液,按照上述气相色谱和质谱条件进行测定,通过外标法定量,以峰面积( $y$ )对浓度( $x$ )绘制标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 自动液液萃取条件优化

#### 2.1.1 pH 影响

pH 是影响水中消毒副产物稳定性的重要因素之一,在酸性条件下更有利于 HANs 和 HNMs 的检

测<sup>[9,15-16]</sup>。本试验分别考察了 pH 值=2、4、6、7、8、9 时对加标质量浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  纯水水样的回收试验,结果如图 3 所示。对于 HANs,DCAN、BCAN、DBAN 在 pH 值=2~9 时有较高的回收率,而 TCAN 在 pH 值=7~9 时,回收率明显下降。对于 HNMs,6 种 HNMs 均在 pH 值=2~4 时有较高的回收率,BCNM 和 DBNM 在碱性条件下,回收率均明显下降。在 pH 值=2 时,大多数目标物有更高的回收率,因此,本试验选取 pH 值=2 时对 12 种目标物进行萃取分析。

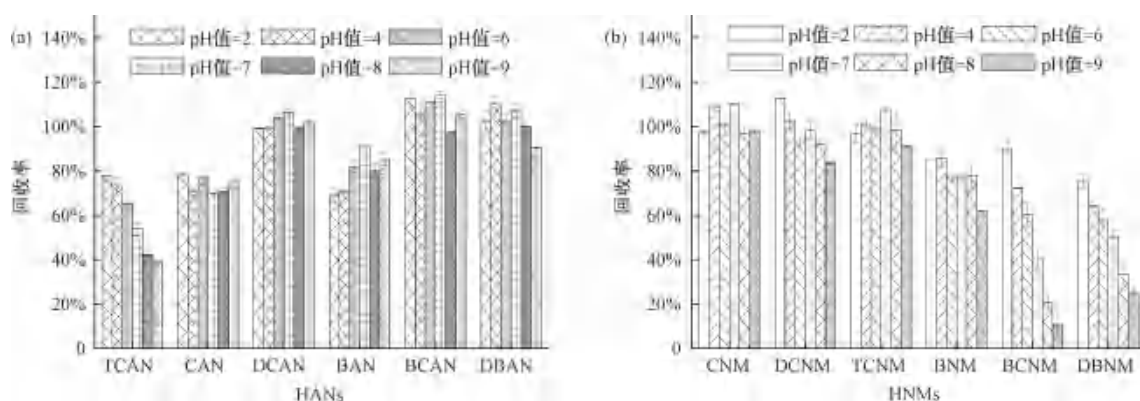


图 3 pH 值对 12 种目标消毒副产物回收率的影响

Fig. 3 Effect of pH Value on Recovery Rate of 12 Target DBPs

#### 2.1.2 硫酸钠投加量影响

在水样中投加盐可增强水溶液的离子强度,降低液液萃取过程有机溶剂在水中的溶解度,并减少乳化现象的产生,进而提高消毒副产物的萃取效率。本试验选取无水硫酸钠作为盐析试剂,在 pH 值=2、搅拌转速为 600 r/min、搅拌时间为 5 min 条件下,分别投加 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 g 无水硫酸钠对加标质量浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  的纯水水样进行回收试

验,结果如图 4 所示。大部分目标物的回收率随着无水硫酸钠投加量的增大而减少,对 HNMs 的影响更大。这主要是因为随着无水硫酸钠投加量的增大,部分无水硫酸钠不能完全溶解,导致目标物吸附于无水硫酸钠上不能进入萃取剂中,造成回收率降低<sup>[17]</sup>。在无水硫酸钠投加 0.5 g 和 1.0 g 时,各物质均有较高回收率,但投加 0.5 g 易产生乳化现象,因此,本试验最终选取投加 1.0 g 无水硫酸钠。

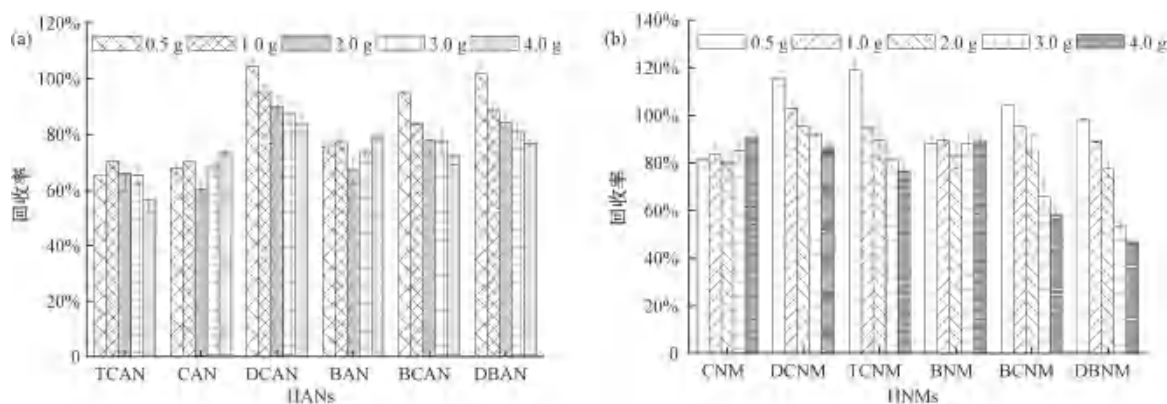


图 4 无水硫酸钠投入量对 12 种目标消毒副产物回收率的影响

Fig. 4 Effect of Anhydrous Sodium Sulfate Input on Recovery Rate of 12 Target DBPs

### 2.1.3 搅拌器转速影响

搅拌器转速是影响自动液液萃取萃取效率的核心因素之一。在 pH 值=2、投加 1.0 g 无水硫酸钠、搅拌时间为 5 min 条件下, 分别在搅拌器转速为 300、400、500、600、700 r/min 下对加标质量浓度为

5  $\mu\text{g/L}$  的纯水水样进行回收试验, 结果如图 5 所示。随着搅拌器转速的增大, 总体上 HANs 和 HNMs 的回收率呈现上升趋势, 在 600 r/min 时, 目标分析物均取得较高回收率。因此, 本试验选择搅拌器转速为 600 r/min。

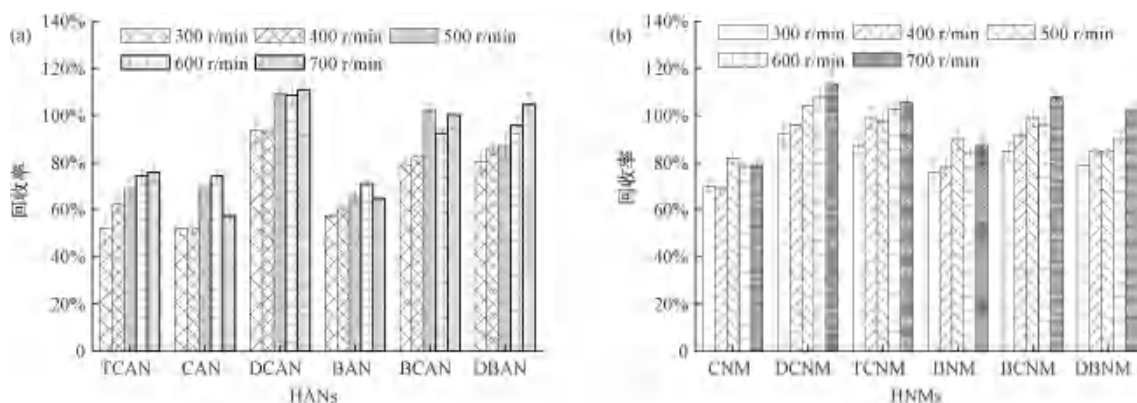


图 5 搅拌器转速对 12 种目标消毒副产物回收率的影响

Fig. 5 Effect of Stirring Speed on Recovery Rate of 12 Target DBPs

### 2.1.4 搅拌时间影响

搅拌器搅拌时间也是影响自动液液萃取萃取效率的重要因素之一。在 pH 值=2、投加 1.0 g 无水硫酸钠、搅拌器转速为 600 r/min 条件下, 分别在搅拌时间为 3、5、8、10 min 下对加标

质量浓度为 5  $\mu\text{g/L}$  的纯水水样进行回收分析, 结果如图 6 所示。在 5 min 和 8 min 时, 大部分目标物均取得较高回收率, 且没有明显差异, 为了提高测样效率, 本试验最终选取搅拌器搅拌时间为 5 min。

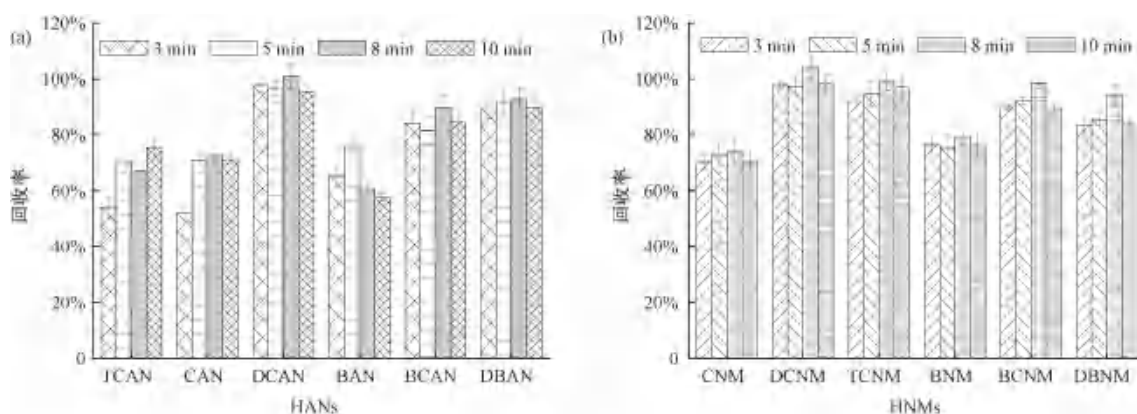


图 6 搅拌时间对 12 种目标消毒副产物回收率的影响

Fig. 6 Effect of Stirring Time on Recovery Rate of 12 Target DBPs

## 2.2 检测方法评价

### 2.2.1 方法线性和检出限

按照 1.5 小节配制标准系列溶液进行测定, 绘制标准曲线。由表 2 可知, BCAN 和 DBNM 在 3.0~100.0  $\mu\text{g/L}$  以及其他 10 种目标物在 1.0~100.0  $\mu\text{g/L}$  质量浓度时均具有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999 0。以定量离子 3 倍信噪比确定方法

检出限, 方法的检出限为 0.02~0.10  $\mu\text{g/L}$ ; 以定量离子 10 倍信噪比对应浓度确定测定下限, 方法的测定下限为 0.10~0.30  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.2.2 精密度和准确度

在 pH 值=2、投加 1.0 g 无水硫酸钠、搅拌转速为 600 r/min、搅拌时间为 5 min 的萃取条件下, 分别在纯水和管网水中对 12 种目标消毒副产物进行加

表2 12种目标消毒副产物的标准曲线、线性范围、测定下限和检出限  
Tab.2 Standard Curves, Linear Range, Lower Limits of Detection and Detection Limits of 12 Target DBPs

目标化合物	标准曲线方程	相关系数	线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定下限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
TCAN	$y=5\ 111x-1\ 565$	0.999 7	1.0~100.0	0.10	0.02
CAN	$y=20\ 571x-6\ 123$	0.999 6	1.0~100.0	0.10	0.02
DCAN	$y=4\ 712x-1\ 393$	0.999 6	1.0~100.0	0.10	0.03
CNM	$y=3\ 645x-2\ 951$	0.999 2	1.0~100.0	0.10	0.03
DCNM	$y=3\ 003x-1\ 173$	0.999 7	1.0~100.0	0.10	0.03
BAN	$y=3\ 891x-3\ 876$	0.999 6	1.0~100.0	0.10	0.03
TCNM	$y=1\ 703x-1\ 528$	0.999 6	1.0~100.0	0.10	0.03
BNM	$y=2\ 543x-1\ 569$	0.999 7	1.0~100.0	0.10	0.03
BCAN	$y=1\ 673x-865$	0.999 6	3.0~100.0	0.30	0.10
BCNM	$y=1\ 903x-1\ 886$	0.999 9	1.0~100.0	0.10	0.03
DBAN	$y=2\ 176x-2\ 161$	0.999 8	1.0~100.0	0.10	0.03
DBNM	$y=517x-1\ 105$	0.999 1	3.0~100.0	0.30	0.10

标回收试验(其中管网水中DCAN、DCNM、BCAN、BCNM和DBAN的本底值分别为0.3、0.2、1.1、0.6  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,其余7种未检出),加标量分别为3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和30  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,结果如表3所示。在纯水中,加标3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的回收率为73.8%~117.8%,精密度

为0.3%~3.6%,加标30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 时回收率为76.0%~110.8%,精密度为0.1%~8.9%;在管网水中,加标3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的回收率为73.6%~110.0%,精密度为0.3%~4.1%,加标30  $\mu\text{g}/\text{L}$ 时回收率为73.2%~101.0%,精密度为0.1%~2.4%。

表3 方法的回收率和精密度  
Tab.3 Recovery Rate and Precision of the Method

目标化合物	纯水				管网水			
	3 $\mu\text{g}/\text{L}$		30 $\mu\text{g}/\text{L}$		3 $\mu\text{g}/\text{L}$		30 $\mu\text{g}/\text{L}$	
	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度
TCAN	79.1%	2.3%	85.2%	0.1%	76.4%	2.2%	73.2%	2.4%
CAN	74.3%	1.3%	76.0%	0.9%	73.6%	0.5%	79.6%	0.6%
DCAN	117.8%	0.7%	94.5%	0.5%	103.7%	2.5%	101.0%	0.3%
CNM	81.2%	3.0%	86.7%	8.9%	81.6%	0.5%	80.8%	0.5%
DCNM	104.8%	1.1%	109.5%	7.7%	107.4%	0.7%	90.5%	1.4%
BAN	73.8%	2.6%	76.0%	3.1%	75.1%	1.1%	77.5%	0.1%
TCNM	80.9%	1.5%	110.8%	7.4%	86.1%	1.6%	83.5%	2.2%
BNM	85.2%	1.6%	91.8%	1.1%	93.7%	0.4%	81.5%	0.7%
BCAN	89.2%	2.9%	90.8%	5.1%	110.0%	0.3%	79.2%	1.3%
BCNM	92.0%	0.3%	91.8%	4.7%	84.4%	4.1%	87.0%	0.9%
DBAN	89.0%	1.6%	91.5%	3.5%	80.6%	1.0%	89.8%	1.8%
DBNM	84.1%	3.6%	82.7%	1.4%	78.2%	0.8%	84.2%	1.9%

2.2.3 实际水样测定

为验证该检测方法对实际水体中HANs和HNMs的适用性,选择某市8个水厂的出厂水进行检测,检测结果如表4所示,6种HANs中,DCAN、BCAN和DBAN常检测出,检出质量浓度分别为0.27~1.11、0.32~0.73  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和0.17~0.94  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,这与文献<sup>[18]</sup>中HANs浓度范围相似;6种HNMs中,除CNM外,其余5种HNMs均有检出,与相关调研

结果<sup>[19]</sup>相似。

3 结论

本文研究建立了自动液液萃取-气相色谱-质谱同时测定6种卤乙腈和6种卤代硝基甲烷的检测方法。主要研究结果如下。

(1)优化确定自动液液萃取条件,10 mL水样在pH值=2,投加1.0 g无水硫酸钠和1 mL MTBE,搅拌转速为600 r/min,搅拌时间为5 min的条件下取

表 4 实际水样中 12 种目标消毒副产物的检测结果 (单位:  $\mu\text{g/L}$ )  
 Tab. 4 Determination Results of 12 Target DBPs in Actual Water Samples

种类	目标物	水厂 1	水厂 2	水厂 3	水厂 4	水厂 5	水厂 6	水厂 7	水厂 8
HANs	TCAN	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	CAN	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	DCAN	0.15	1.11	0.90	0.58	0.46	0.27	0.71	<0.10
	BAN	<0.10	0.13	0.37	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.18
	BCAN	0.54	0.41	0.32	0.60	<0.30	0.48	0.48	0.73
	DBAN	0.94	0.61	0.35	0.36	0.17	0.21	0.39	0.93
HNMs	CNM	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	DCNM	<0.10	<0.10	0.16	<0.10	0.18	0.16	<0.10	<0.10
	TCNM	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.23	0.24	<0.10	<0.10
	BNM	0.14	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
	BCNM	0.19	0.20	0.17	0.15	<0.10	<0.10	0.24	0.15
	DBNM	0.34	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.31	<0.30

得最优萃取效率。

(2) 该方法的线性相关系数  $r$  大于 0.999, 检出限为 0.02 ~ 0.10  $\mu\text{g/L}$ , 测定下限为 0.10 ~ 0.30  $\mu\text{g/L}$ 。在纯水中, 加标 3  $\mu\text{g/L}$  和 30  $\mu\text{g/L}$  时, 回收率分别为 73.8% ~ 117.8% 和 76.0% ~ 110.8%, 精密度分别为 0.3% ~ 3.6% 和 0.1% ~ 8.9%; 在管网水中, 加标 3  $\mu\text{g/L}$  和 30  $\mu\text{g/L}$  时, 回收率分别为 73.6% ~ 110.0% 和 73.2% ~ 101.0%, 精密度分别为 0.3% ~ 4.1% 和 0.1% ~ 2.4%。

该检测方法前处理技术采用自动液液萃取操作简便快速, 提高了萃取效率以及萃取效果, 减少了样品量以及萃取溶剂使用量, 联合气相色谱-质谱检测, 提高检测的精准性与可靠性, 该方法具有较高的灵敏度和精密度, 检出限低, 满足饮用水中 HANs 和 HNMs 的检测需求, 为城市供水行业 HANs 和 HNMs 等含氮消毒副产物的检测与控制提供了一种行之有效的技术方法。

### 参考文献

- [ 1 ] ROOK J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters[J]. *Water Treatment and Examination*, 1974, 23(2): 234-243.
- [ 2 ] ČULIN J, MUSTAĆ B. Environmental risks associated with ballast water management systems that create disinfection by-products (DBPs) [J]. *Ocean & Coastal Management*, 2015, 105: 100-105. DOI: 10.1016/j.ocecoaman.2015.01.004.
- [ 3 ] RICHARDSON S D, PLEWA M J, WAGNER E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and

emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. *Mutation Research*, 2007, 636 (1/2/3): 178-242.

- [ 4 ] WAGNER E D, PLEWA M J. CHO cell cytotoxicity and genotoxicity analyses of disinfection by-products: An updated review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 58(8): 64-76.
- [ 5 ] YANG M, LIBERATORE H K, ZHANG X. Current methods for analyzing drinking water disinfection byproducts [J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019, 7: 98-107. DOI: 10.1016/j.coesh.2018.12.006.
- [ 6 ] 詹未, 韩志宇, 李勇, 等. 吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定饮用出厂水中 6 种卤乙腈[J]. *色谱*, 2021, 39(7): 758-763.
- ZHAN W, HAN Z Y, LI Y, et al. Simultaneous determination of six haloacetonitriles in finished water for drinking by purge and trap-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(7): 758-763.
- [ 7 ] MONTESINOS I, GALLEGO M. Speciation of common volatile halogenated disinfection by-products in tap water under different oxidising agents[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1310: 113-120. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.036.
- [ 8 ] CUTHBERTSON A A, LIBERATORE H K, KIMURA S Y, et al. Traceanalysis of 61 Emerging  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{I}^-$  DBPs: New methods to achieve part-per-trillion quantification in drinking water[J]. *Analytical chemistry*, 2020, 92(4): 3058-3068.
- [ 9 ] CARTER R A A, LIEW D S, WEST N, et al. Simultaneous analysis of haloacetonitriles, haloacetamides and halonitromethanes in chlorinated waters by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 314-323. DOI:

10. 1016/j. chemosphere. 2018. 12. 069.
- [10] CHEN H, YIN J, ZHU M, et al. Cold on-column injection coupled with gas chromatography/mass spectrometry for determining halonitromethanes in drinking water [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(2): 362–370.
- [11] LUO Q, CHEN X, WEI Z, et al. Simultaneous and high-throughput analysis of iodo-trihalomethanes, haloacetonitriles, and halonitromethanes in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry: An optimization of sample preparation [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1365: 45–53. DOI: 10. 1016/j. chroma. 2014. 09. 003.
- [12] KRISTIANA I, LETHORN A, JOLL C, et al. To add or not to add: The use of quenching agents for the analysis of disinfection by-products in water samples [J]. *Water Research*, 2014, 59: 90–98. DOI: 10. 1016/j. watres. 2014. 04. 006.
- [13] MOORE N, EBRAHIMI S, ZHU Y, et al. A comparison of sodium sulfite, ammonium chloride, and ascorbic acid for quenching chlorine prior to disinfection byproduct analysis [J]. *Water Supply*, 2021, 21(5): 2313–2323.
- [14] 王栋, 贾瑞宝, 孙韶华, 等. 在线液液萃取-气相色谱-质谱法测定生活饮用水中卤代乙腈 [J]. *中国环境监测*, 2022, 38(5): 175–181.
- WANG D, JIA R B, SUN S H, et al. Determination of haloacetonitriles in drinking water using automated liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2022, 38(5): 175–181.
- [15] MONTESINOS I, GALLEGO M. Solvent-minimized extraction for determining halonitromethanes and trihalomethanes in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1248: 1–8. DOI: 10. 1016/j. chroma. 2012. 05. 067.
- [16] 裴赛峰, 金成龙, 俞超, 等. 液液萃取气相色谱法测定饮用水中的 25 种消毒副产物 [J]. *卫生研究*, 2021, 50(6): 993–999, 1005.
- PEI S F, JIN C L, YU C, et al. Determination of 25 disinfection by-products in drinking water using liquid-liquid extraction and gas chromatography [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2021, 50(6): 993–999, 1005.
- [17] KRISTIANA I, JOLL C, HEITZ A. Analysis of halonitriles in drinking water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1225: 45–54. DOI: 10. 1016/j. chroma. 2012. 01. 005.
- [18] 宝露尔, 张海峰, 于建伟, 等. 含氮消毒副产物卤乙腈前驱体及生成机制综述 [J]. *给水排水*, 2016, 52(8): 134–141.
- BAO L E, ZHANG H F, YU J W, et al. A review of haloacetonitrile precursors and formation mechanisms [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, 52(8): 134–141.
- [19] 刘晗, 邓琳. 饮用水中卤代硝基甲烷的分布特点、来源及毒性研究进展 [J]. *环境化学*, 2022, 41(4): 1182–1192.
- LIU H, DENG L. Research progress on distribution characteristics, source and toxicity of halonitromethanes in drinking water [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(4): 1182–1192.

## (上接第 20 页)

- [38] 李桂菊, 郭丽芹, 贾蕊宁, 等. 新型微电解材料预处理退浆废水研究 [J]. *天津科技大学学报*, 2020, 35(2): 51–56.
- LI G J, GUO L Q, JIA R N, et al. Pretreatment of desizing wastewater with a novel micro-electrolytic material [J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2020, 35(2): 51–56.
- [39] 付婷. 改性石墨烯载纳米  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的制备及催化性能研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2017.
- FU T. Preparation and properties of modified graphene supported nano  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2017.
- [40] RANE A V, KANNY K, ABITHA V K, et al. Synthesis of inorganic nanomaterials [M]. London: Woodhead Publishing, 2018.
- [41] KANG Z H, LI H K, XU Y H, et al. Electrolytic degradation of polyacrylamide in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51(13/14/15): 2687–2694. DOI: 10. 1080/19443994. 2012. 749329.
- [42] 陶虎春, 石刚, 于太安, 等. PEI/MWCNT 修饰含铁电芬顿电极处理印染废水的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, 53(5): 982–988.
- TAO H C, SHI G, YU T A, et al. An iron-doped cathode with PEI/MWCNT modified carbon felt outer layers for dyeing wastewater treatment by electro-Fenton system [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(5): 982–988.