

刘海樑, 沈元静. 自动顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法检测水中碘代三卤甲烷[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 96-103.

LIU H L, SHEN Y J. Determination of iodinated trihalomethanes in water by using automated headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 96-103.

自动顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法检测水中碘代三卤甲烷

刘海樑^{1,*}, 沈元静²

(1. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082; 2. 上海城投水务<集团>有限公司, 上海 200002)

摘要 碘代三卤甲烷(I-THMs)是一种未受控的新消毒副产物(DBPs),与其他卤代三卤甲烷比较具有低浓度、高毒性的特性。文章介绍了全自动顶空固相微萃取气相色谱联用质谱法检测饮用水和原水中6种I-THMs,萃取条件:以50/30DVB/CAR/PDMS为萃取头,萃取温度为50℃,萃取时间为25 min,振摇速度为400 r/min,解析温度为210℃,解析时间为1 min。该方法中各目标物检出限为4.2~11.0 ng/L,标准曲线为10~400 ng/L,各目标物线性相关系数均大于0.998,选择了50、100、200 ng/L 3个加标质量浓度,以纯水、出厂水和原水为本底进行了方法验证,相对标准偏差(RSD)为0.9%~7.3%,加标回收率为71%~118%,证明该固相微萃取-气相色谱质谱法能够精密准确地应用于出厂水及原水中痕量I-THMs的检测。利用该方法对上海市水厂的饮用水进行了检测,6种I-THMs除碘仿外都有检出,二氯一碘甲烷和溴氯碘甲烷的检出浓度较高。

关键词 碘代三卤甲烷(I-THMs) 固相微萃取 饮用水 消毒副产物 方法验证

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)08-0096-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.014

Determination of Iodinated Trihalomethanes in Water by Using Automated Headspace Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIU Hailiang^{1,*}, SHEN Yuanjing²

(1. Shanghai National Engineering Center of Urban Water Resources Co., Ltd., Shanghai 200082, China;

2. Shanghai Chengtou Water <Group> Co., Ltd., Shanghai 200002, China)

Abstract Iodinated trihalomethanes (I-THMs) is a new unregulated disinfection by-product (DBPs), which has the characteristics of low concentration and high toxicity compared with other iodinated trihalomethanes. This paper introduced the automated headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the detection of six iodinated trihalomethanes in drinking water and raw water. The extraction conditions were as follows: 50/30 DVB/CAR/PDMS as the microextraction fiber, extraction temperature 50 °C, extraction time 25 min, agitation speed 400 r/min, desorption temperature 210 °C, desorption time 1 min. The detection limits of the targets were from 4.2 to 11.0 ng/L, the calibration curve range was from 10 to 400 ng/L, and the linear correlation coefficients of each target were greater than 0.998. Three spiked mass concentrations of 50, 100 ng/L and 200 ng/L were selected, and the method was verified with pure water, factory water and raw water as background. The relative standard deviation (RSD) was from 0.9% to 7.3%, and the spiked recovery rate was 71% ~ 118%. It was verified that the solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method could be accurately and precisely applied to the detection of trace I-THMs in drinking water and raw water. The method was used to detect drinking water from the WTPs in Shanghai. Six iodinated trihalomethanes were detected in samples except iodoform, and dichloroiodomethane and bromochloroiodomethane were detected at higher concentrations.

Keywords iodinated trihalomethanes (I-THMs) solid phase microextraction drinking water disinfection by product (DBP) method verification

[收稿日期] 2024-04-07

[基金项目] 上海市2023年度社会发展科技攻关项目:饮用水中新污染物特征识别与去除控制关键技术研究(23DZ1203001);上海水源嗅味物质与新污染物赋存特征及控制技术研究

[通信作者] 刘海樑(1977—),男,硕士,研究方向为饮用水中新兴消毒副产物的分析,E-mail:liuhailiang.de@hotmail.com。

饮用水消毒技术是 20 世纪人类公共健康领域的一项重要成就。氯消毒剂的使用曾在有效阻断介水传染病的传播方面起到了积极的作用,但饮用水消毒过程中所产生的三卤甲烷和卤乙酸等消毒副产物会对人体健康产生潜在危害。自美国环境保护局 (USEPA) 制定了三卤甲烷标准以来,世界上多数水厂已改用了臭氧、二氧化氯、氯胺等新型消毒剂来取代氯消毒剂,在一定程度上降低了三卤甲烷的含量,但仍会导致毒性更强的碘代消毒副产物 (I-DBPs) 的生成,这逐渐引发了人们的关注,并由此开始对其形成机制及相应的检测技术展开了大量研究和开发^[1-3]。

碘代三卤甲烷 (I-THMs) 就是一类典型的非受控的含碘消毒副产物,包括二氯一碘甲烷 (DCIM)、溴氯碘甲烷 (BCIM)、二溴一碘甲烷 (DBIM)、一溴二碘甲烷 (BDIM)、一氯二碘甲烷 (CDIM) 和碘仿 (IF) 6 种化合物。与其他消毒副产物一样, I-THMs 主要是消毒剂、水中有机物和无机盐之间相互作用的产物,三卤甲烷早在 20 世纪 70 年代就在饮用水中被检出,而 I-THMs 也在同期被检测到,其碘元素主要来自于原水中的卤素离子^[4]。随着检测和生物技术的不断发展,人们发现 I-THMs 在饮用水中的浓度水平与非碘代类似物相比虽然低了一个数量级 (ng/L),但却具有更高的细胞毒性和遗传毒性,长期摄入此类物质必将对人体健康产生一定的损害。I-THMs 大多在出厂水中被检测到,它们主要由消毒剂和水中有机和无机质的相互作用而形成。近期研究^[5]还发现,饮用水在一些老式管网运输过程中也生成了部分 I-THMs,且以 IF 为主要组分。IF 的最低嗅阈值仅为 0.03 $\mu\text{g/L}$,远低于氯仿和溴仿^[6],饮用水中药味问题部分来源于此。研究^[7-8]发现,采用游离氯、氯胺、臭氧和二氧化氯等消毒工艺的出厂水中都可检出 I-THMs,尤其是采用氯胺消毒工艺处理的饮用水中 I-THMs 的浓度相对较高。I-DBPs 中碘来自多种源头,以上海为例,每年随咸潮而来的海水倒灌会给江河湖泊带来大量氯、溴、碘等卤素离子,海水蒸发形成含碘雨云可通过降水转移到内陆水环境中,此外,工业、医药废水也是碘元素的一大来源^[9]。目前为止,国外还没有对这类消毒副产物设定限值要求,而国内仅深圳市地方标准中规定了 DCIM 一种物质的限值 (0.01 mg/L)^[10]。

检测方法方面,国内外仍缺少 I-THMs 的标准

分析方法,为进一步加强嗅味控制能力和提升饮用水品质,极有必要发展一套成熟的检测技术并标准化,用来有效地监控饮用水中该类有害物质。I-DBPs 常用检测方法有——吹扫捕及连接气相色谱法或气相色谱质谱法 (GC-MS)、液液萃取 (LLE) 后 GC-MS、液相色谱质谱法 (LC-MS/MS)^[11] 等。但上述方法前处理复杂、检测限较高,只适用与分析三卤甲烷、卤乙酸等高检出浓度的消毒副产物,对检测质量浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$ 的 I-THMs,它们的灵敏度则较难满足需要。GC-MS 因其高分辨率和适用稳定性在消毒副产物分析中一直得到广泛的应用,但 LLE 耗时多、劳动密集度强,需要消耗大量有毒的高纯度溶剂来完成萃取,而且在有机相转移过程中会产生目标物损失,降低回收率,已经被证明不能准确地承担大批量样品的分析。顶空固相微萃取 (SPME) 技术的发明很好地解决了这个问题,固相微萃取技术可以不直接接触样品,仅接触加热产生的蒸汽,从中吸附待测物质组分,然后转移至气相色谱进样器中解吸附进样,完成检测,有效避免了待测物质在前处理阶段的无谓损失,且通过加装自动进样系统可以保证各个样品取样的一致性^[12-14]。

本文旨在介绍一种自动 SPME 为前处理方式的 GC-MS 联用法,可用于准确检测饮用水和原水中 6 种 I-THMs (DCIM、BCIM、DBIM、BDIM、CDIM 和 IF)。该方法的检出限可达到 4.2~11.0 ng/L,且精密密度及回收率良好,操作简便高效,不但可满足大批量出厂水、管网水及原水水样中 I-THMs 的日常检测需要,亦可助力新消毒副产物的研究和检测方法的进一步开发提供有参考价值的技术内容。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

GC-MS 仪 (Agilent 7890B-5977B): 气相色谱部分具有分流/不分流进样口,可程序升温。质谱部分具有 70 eV 电子轰击电离源 (EI),四极杆检测器。全自动 SPME 装置 (Agilent PAL RTC 120): 具有自动振荡和加热控温模块;毛细管色谱柱为 60 m 长,内径为 0.32 mm,膜厚为 1.8 μm (6% 氰丙基/苯基和 94% 聚二甲基硅氧烷固定液)。固相微萃取针: 固相微萃取针上的涂层材质为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane),或其他等效涂层。固相微萃取衬管: 超高惰性,不分

流,直型(78.5 mm×6.3 mm×0.75 mm)。载气:氦气(99.999%)。I-THMs 标准溶液均购自 LGC 公司,内标物 1,2-二溴丙烷(NSI,纯度为 98.9%),抗坏血酸(沪试,分析纯),氯化钠(沪试,分析纯),浓硫酸(Enox,98%,分析纯),甲醇(Supelco,色谱纯),超纯水(GB/T 6682,二级)。

1.2 方法

SPME 参考条件:预热时间为 6 min;萃取温度为 50 °C;纤维头老化站温度为 250 °C;预老化时间为 1 min。萃取时间为 25 min;解吸附时间为 1 min;

后老化时间为 1 min;振摇速度为 400 r/min。气相色谱参考条件:进样口温度为 210 °C;进样方式不分流进样;载气流速为恒流,1.0 mL/min;升温程序为 40 °C 保持 2 min,以 8 °C/min 升至 160 °C,保持 2 min,最后以 15 °C/min 升温至 270 °C,保持 10 min。质谱参考条件:四级杆温度为 150 °C;离子源温度为 230 °C;传输线温度为 250 °C;电离能量为 70 eV;扫描模式为选择离子扫描(SIM);溶剂延迟时间为 14.0 min;定量和定性离子如表 1 所示。

表 1 I-THMs 和内标物的沸点、结构式、保留时间、定性离子和定量离子

Tab. 1 Boiling Point, Molecular Formula, Retention Time, Qualitative Ion and Quantitative Ion of Selected I-THMs and IS

序号	名称	CAS	沸点/°C	分子式	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	DCIM	594-04-7	132	CHCl ₂ I	16.448	127, 210	83
2	1,2-二溴丙烷	78-75-1	140	CH ₂ CHBrCHBr	17.090	123, 41	121
3	BCIM	34970-00-8	157	CHBrClI	19.125	129, 256	127
4	DBIM	593-94-2	186	CHBr ₂ I	21.662	127, 300	173
5	CDIM	638-73-3	191	CHCl ₂	22.380	127, 302	175
6	BDIM	557-95-9	222	CHBrI ₂	24.354	127, 221	219
7	IF	75-47-8	218	CHI ₃	26.480	267, 394	127

1.2.1 标准溶液配制

将市售标准物质用甲醇稀释至质量浓度为 100 μg/L 的混合标准使用液。内标使用液的配制:将市售 1,2-二溴丙烷标准溶液用甲醇稀释至质量浓度为 100 μg/L 的内标使用液。

1.2.2 样品的制备

取 20 mL 棕色顶空进样瓶,移取 10 mL 样品到样品瓶中,加入 4 g NaCl,用 50% 硫酸溶液调节 pH 值至 2~3,加 20 μL 内标使用液至水样中,质量浓度为 200 ng/L。

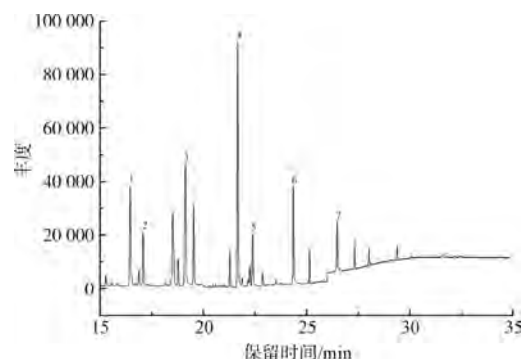
2 结果与分析

2.1 气相色谱分离条件及质谱条件的优化

对气相色谱部分的程序升温条件进行了优化,确定以 1.2 小节条件下各目标物的分离度最佳,分离情况如图 1 所示。分析确定了目标物的定性离子,选择相对丰度较大特征峰作为定量离子,目标物保留时间如表 1 所示。

2.2 固相微萃取条件优化

本方法参考国内外文献直接选用 SUPELCO 公司的 DVB/CAR/PDMS 微萃取头,因为该萃取头表面具有较大孔径,对 I-THMs 等大分子有较好的吸



注:图中序号对应表 1,样品质量浓度为 1 000 ng/L,内标物质量浓度为 200 ng/L。

图 1 I-THMs 各组分的总离子色谱图

Fig. 1 Total Ion Chromatogram of Selected I-THMs

附能力。以分析纯水中质量浓度为 200 ng/L 的 6 种 I-THMs 标准物试验样品,对盐析试剂量、固相微萃取过程中的样品吸附温度和时间、解吸附温度和时间等参数进行了优化试验。

2.2.1 盐析试剂

本方法采用 NaCl 为盐析试剂,在以试验用纯水为本底的标准样品中分别添加了 1、2、3 g 和 4 g 氯化钠后进行试验。结果如图 2 所示,沸点较低的 DCIM

对盐析试剂加入量较为敏感,在添加 3 g NaCl 时盐析效应较为明显,其余各组分响应值随着 NaCl 浓度的提升而有所变化,但差异并不明显。为尽可能兼顾各组分的萃取效率,选择盐析试剂量为 4 g。

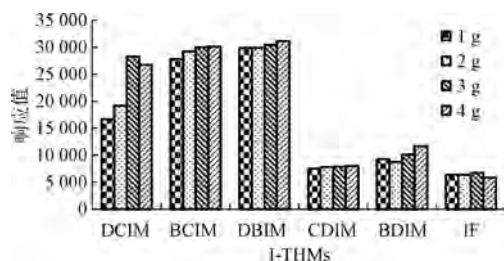


图 2 盐析试剂量对固相微萃取效率的影响

Fig. 2 Effects of Salt-Out Test Dosing on Solid-Phase Microextraction Efficiency of Selected I-THMs

2.2.2 微萃取温度和时间

根据固相微萃取原理,目标物的萃取效率和萃取温度相关,试验了 40、50、60 °C 和 70 °C 4 个温度。结果如图 3 所示,从左到右,I-THMs 各组分的沸点由低到高,前 4 个目标物的响应值随萃取温度升高而降低,说明经过加热搅拌,样品瓶内低沸点物质(DCIM、BCIM、DBIM、CDIM)在 40 °C 已达到气液平衡,微萃取头表面被低沸点物质优先吸附。随着温度的升高,气相混合物中高沸点物质比例逐渐升高,低沸点物质在萃取头表面孔洞的附着力下降。当温度达到 60 °C,发现 BDIM 响应值下降,到 70 °C 时,IF 的响应值也随之下下降,由于在 60 °C 时前 4 个 I-THMs 的响应值降幅较大,为平衡各目标物质的综合萃取效率,选择 50 °C 为方法的样品萃取温度。

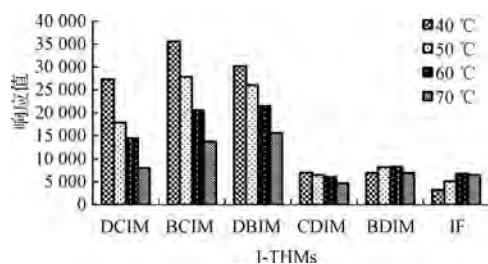


图 3 萃取温度对固相微萃取效率的影响

Fig. 3 Effects of Extraction Temperature on Solid-Phase Microextraction Efficiency of Selected I-THMs

研究了固相微萃取过程的样品萃取时间,设定试验时间为 5、10、15、20、25、30 min 和 35 min (图 4),分别观察各组分,响应值随萃取时间的延长而不断升高,在 25 min 时萃取效率达到最高点,开始达到萃取平衡,整个过程在 35 min 时各目标物响

应值明显下降。根据固相微萃取原理,萃取效率随着时间会不断增加直至达到平衡,虽然延长萃取时间后响应值变化不大,但考虑到方法时间过长将影响检测效率,因而选择 25 min 为方法的萃取时间。

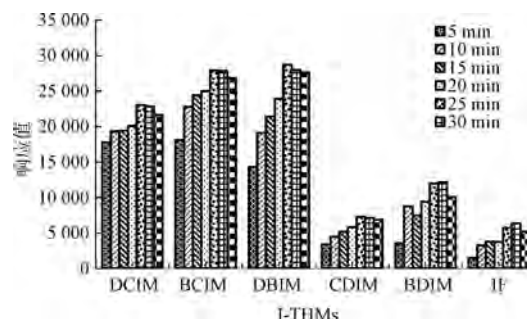


图 4 萃取时间对固相微萃取效率的影响

Fig. 4 Effects of Extraction Time on Solid-Phase Microextraction Efficiency of Selected I-THMs

2.2.3 样品解吸附温度和时间

根据各目标物沸点,考察了在不同解吸温度下(180、190、200、210、220 °C) I-THMs 各组分的响应值变化(图 5)。综合来看,多数组分的响应值随解析温度的升高而增加,而 DCIM 的响应值在 220 °C 时突然下降,推断该物质在解析时存在热分解现象,而其他高沸点组分在同样温度下的响应值并没有明显增加,因而选择 210 °C 为方法的样品解析温度。

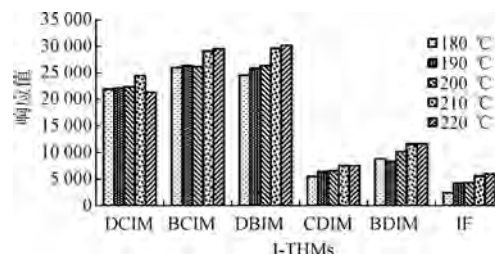


图 5 解吸温度对固相微萃取效率的影响

Fig. 5 Effects of Desorption Temperature on Solid-Phase Microextraction Efficiency of Selected I-THMs

试验了 6 个解吸附时间(1~6 min), DCIM、BCIM、DBIM 和 CDIM 在 3 min 时解析效率最高,随后开始下降,而 BDIM 和 IF 的解析效率在 1 min 时达到最高,然后随时间呈下降趋势(图 6)。因此,选择 1 min 作为方法的解吸附时间。

2.3 方法验证

2.3.1 标准曲线和检测范围

在 20 mL 顶空进样瓶中加入 10 mL 实验室用水后,加入 4 g NaCl,用 50% 硫酸溶液调节 pH 值为 2~

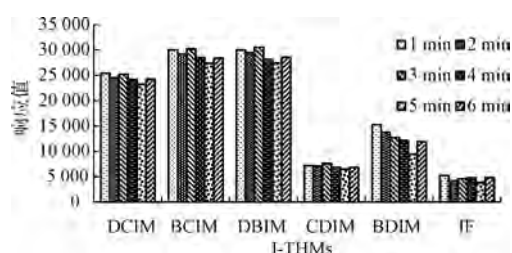


图6 解吸时间对固相微萃取效率的影响

Fig. 6 Effects of Desorption Time on Solid-Phase Microextraction Efficiency of Selected I-THMs

3,分别移取1、2、4、8、10、20、40 μL的100 μg/L标准使用液至溶液中,配制成质量浓度为10、20、40、80、100、200、400 ng/L的标准溶液,各移入20 μL内标物使用液,使内标质量浓度达到200 ng/L。I-THMs各组分的标准曲线方程及相关系数如表2所示。

表2 I-THMs的标准曲线方程及相关系数

Tab. 2 Standard Curve Equations and Correlation Coefficients of I-THMs

组分	标准曲线方程	相关系数
DCIM	$y=0.477x-0.00311$	0.998
BCIM	$y=0.563x-0.00874$	0.999
DBIM	$y=0.567x-0.0195$	0.999
CDIM	$y=0.146x-0.00481$	0.998
BDIM	$y=0.174x-0.0103$	0.998
IF	$y=0.122x-0.00760$	0.999

表3 I-THMs方法检出限

Tab. 3 Detection Limit of I-THMs

I-THMs	平行测定次数							平均值/ (ng·L ⁻¹)	SD	相对标准 偏差(RSD)	方法检出限/ (ng·L ⁻¹)
	1	2	3	4	5	6	7				
DCIM/(ng·L ⁻¹)	19	16.4	16.6	16.4	15.5	14.9	15.5	15.9	1.34	8.40%	4.2
BCIM/(ng·L ⁻¹)	23.5	24.3	20.7	22.1	20.3	20.9	22.3	21.8	1.49	6.90%	4.7
DBIM/(ng·L ⁻¹)	20.8	21.3	24	24.7	21.7	22.3	21.9	22.7	1.43	6.30%	4.5
CDIM/(ng·L ⁻¹)	50.7	45	46.2	49.6	41.5	48.4	45.8	46.1	3.11	6.70%	10
BDIM/(ng·L ⁻¹)	50.6	54.9	45.9	49.8	46.7	47.3	45.3	48.7	3.38	6.90%	11
IF/(ng·L ⁻¹)	39.9	45.7	38	41.7	38.9	44.1	37.1	40.9	3.21	7.80%	10

用液,使加入标准物的质量浓度分别达到50、100 ng/L和200 ng/L,各进行6次平行试验,计算RSD得到精密度,以实测值 C_i 扣除本底值 C_0 后再与加标理论值 C_n ($n=1,2,3$)的比值计算出各组分的回收率,计算式(2)如下。

$$R = \frac{C_i - C_0}{C_n} \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_0 ——加标回收本底值,ng/L;

C_i ——加标回收实测值,ng/L;

C_n ——加标回收理论值,ng/L($n=1,2,$

2.3.2 方法检出限

由于在空白(纯水)试验中未检出I-THMs,根据HJ 168—2020附录A方法检出限的一般确定方法,选择一定浓度的标准试样进行了 n 次平行测定,计算了标准偏差(SD),按式(1)计算方法检出限。

$$M = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

其中: M ——方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$,置信度为99%时的 t 分布(单侧),查表可得;

S —— n 次平行测定的SD。

本方法检出限的确定先选择50 ng/L标准溶液进行了7次平行测定,6个组分中只有CDIM、BDIM和IF的浓度在3~5倍计算出的检出限的范围内,而DCIM、BCIM和DBIM的试样浓度和计算出的检出限的比值超过了5。因此选择质量浓度为20 ng/L标准溶液对其重新进行7次平行测定,得到浓度检出限比值落在3~5;同时6个试样浓度在1~10倍检出限值的范围内,说明计算的检出限是符合标准相关条件。最终确定了各组分的检出限:DCIM为4.2 ng/L,BCIM为4.7 ng/L,DBIM为4.5 ng/L,CDIM为10 ng/L,BDIM为11 ng/L,IF为10 ng/L(表3)。

2.3.3 精密度和回收率

以出厂水、纯水和原水为本底,分别加入标准使

3);
R——回收率。

用于加标回收试验的各出厂水水样中各组分本

底浓度、实测值和计算结果如表 4 所示。纯水和原水中被测组分本底值均低于检出限,具体计算结果如表 5~表 6 所示。

表 4 I-THMs 在出厂水中的回收率和 RSD
Tab. 4 Recovery and RSD of I-THMs in Finished Water

I-THMs	出厂水											
	$C_1(50 \text{ ng/L})$				$C_2(100 \text{ ng/L})$				$C_3(200 \text{ ng/L})$			
	$C_0/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_t/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率	RSD	$C_0/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_t/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率	RSD	$C_0/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	$C_t/$ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率	RSD
DCIM	19.3	56.9~59.1	75%~80%	2.4%	49.1	137.7~141.7	89%~93%	1.5%	20.2	185.1~193.6	82%~87%	1.9%
BCIM	46.5	90.5~97.1	88%~101%	4.6%	38.6	130.6~135.9	92%~97%	1.8%	49.4	232.9~246.3	92%~98%	2.9%
DBIM	29.3	77.4~80.6	96%~103%	2.5%	14.8	111.3~114.2	97%~99%	1.3%	32.1	225.8~230.2	97%~99%	1.0%
CDIM	18.6	56.5~60.1	76%~83%	3.0%	<检出限	99.8~104.6	100%~105%	1.8%	22.8	208.9~215.8	93%~97%	1.6%
BDIM	21.5	67.3~71.2	92%~99%	3.1%	<检出限	103.7~110.2	104%~110%	2.0%	29.3	220.8~227.4	96%~99%	1.3%
IF	16.1	52.0~59.2	72%~86%	6.0%	<检出限	80.1~85.0	80%~85%	2.1%	19.8	189.1~201.2	85%~91%	3.3%

表 5 I-THMs 在纯水中回收率和 RSD
Tab. 5 Recovery Rates and RSD of I-THMs in Pure Water

I-THMs	$C_1(50 \text{ ng/L})$		$C_2(100 \text{ ng/L})$		$C_3(200 \text{ ng/L})$	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
DCIM	97%~104%	2.7%	95%~100%	1.5%	94%~99%	1.9%
BCIM	92%~102%	3.9%	95%~98%	1.2%	97%~99%	0.9%
DBIM	89%~102%	4.5%	102%~108%	2.3%	92%~96%	1.4%
CDIM	83%~99%	6.1%	95%~104%	3.6%	91%~98%	2.8%
BDIM	91%~101%	4.5%	106%~115%	3.7%	89%~95%	2.6%
IF	76%~91%	7.3%	86%~98%	4.5%	80%~94%	6.5%

表 6 I-THMs 在原水中的回收率和 RSD
Tab. 6 Recovery Rates and RSD of I-THMs in Raw Water

I-THMs	$C_1(50 \text{ ng/L})$		$C_2(100 \text{ ng/L})$		$C_3(200 \text{ ng/L})$	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
DCIM	71%~76%	2.4%	71%~76%	2.3%	83%~86%	1.5%
BCIM	88%~90%	0.9%	87%~91%	1.8%	93%~96%	1.2%
DBIM	95%~100%	2.4%	93%~98%	2.2%	98%~102%	1.3%
CDIM	90%~95%	1.9%	94%~102%	3.5%	95%~99%	1.6%
BDIM	102%~118%	6.0%	95%~102%	2.7%	99%~106%	2.5%
IF	80%~98%	7.1%	82%~89%	3.9%	91%~95%	2.2%

当以纯水为本底时,6 种 I-THMs 在 3 个不同浓度的加标回收率为 76%~115%,以 6 次平行分析结果的 RSD 来评价方法的精密度,RSD 在 0.9%~7.3%,较为理想;出厂水为本底的精密度在 1.0%~6.0%,3 个浓度的加标回收率在 72%~110%;原水

的精密度为 0.9%~7.1%,3 个浓度的加标回收率在 71%~118%。

2.4 样品的采集和保存

水样的采集和保存对获得准确的检测结果十分重要。例如,在固相微萃取过程中,由于需要对样品

进行加热振摇,为避免出厂水中含有的少量余氯在该过程中与待测目标物的反应,从而产生不必要的误差,取 40 mL 具硅橡胶-聚四氟乙烯内衬螺旋盖的棕色采样瓶,添加抗坏血酸(每 40 mL 水样添加 25 mg)除氯。取含余氯水样至满瓶后密封。除此之外,每批次需采集平行双样。为减少采样环境对样品的影响,需采全程序空白样,即携带一份密封容器中的超纯水至采样现场,依照与水样相同的采样步骤移取至采样瓶中,密封后与同批次样品带回实验室以同样的方法进行检验。采集的样品要按照《生活饮用水标准检验方法 第 2 部分:水样的采集与保存》(GB/T 5750.2—2023)中的相关规定,在 4 °C 以下避光保存,在 4 d 内完成分析。

2.5 水样的检测结果和讨论

利用已验证的 SPME-GC-MS 对上海市 16 家水

厂的出厂水样进行了检测,对 6 种 I-THMs 的检出浓度进行了统计。表 7 显示,除 IF 极少检出外,其余 5 种 I-THMs 在所有出厂水中都有检出,而 DCIM 和 BCIM 检出浓度相对较高,占 I-THMs 总值百分含量的中位数大于 21%。通过检测结果发现,5 家采用常规处理工艺(氯胺消毒改氯消毒后加胺、无深度处理)水厂的出厂水中 I-THMs 的总量(质量浓度为 1 381.9~2 324.0 ng/L,中位数值为 1 679.4 ng/L)远超过其余 11 家采用臭氧活性炭深度处理工艺的水厂(质量浓度为 110.5~697.6 ng/L,中位数值为 273.0 ng/L),说明出厂水中 I-THMs 的含量与消毒工艺以及是否采用深度处理有较大关联,无论采用氯胺消毒工艺或氯消毒后加胺都可能产生大量的 I-THMs,而通过臭氧活性炭深度处理工艺将大幅降低它们在出厂水中的浓度。

表 7 不同处理工艺出厂水样中 I-THMs 总值和占比中位数

Tab. 7 Median Value and Percent Contents of Total I-THMs in Finished Water Samples from Different Treatment Processes

处理工艺	总值中位数/ (ng·L ⁻¹)	数值/ (ng·L ⁻¹)	DCIM 占比 中位数	BCIM 占比 中位数	DBIM 占比 中位数	CDIM 占比 中位数	BDIM 占比 中位数	IF 占比 中位数
常规	1 679.4	1 381.9~2 324.0	45.8%	29.7%	5.2%	16.4%	3.8%	0.6%
深度	273.0	110.5~697.6	21.1%	37.9%	19.2%	5.2%	10.4%	3.5%

3 结论

本文介绍了一种利用 SPME-GC-MS 仪检测饮用水和原水中痕量 I-THMs 的分析方法。该方法具有灵敏度高、回收率高、操作简便等优点,通过试验优化了 GC-MS 分离条件,使待测各组分的分离度达到了最佳;优化了固相微萃取的各项条件,采用 4 g NaCl 作为盐析试剂,经过试验确定了微萃取头萃取温度为 50 °C,萃取时间为 25 min,确定了解吸附温度为 210 °C,解吸附时间为 1 min。然后,对优化了的方法进行了验证,选定了 10~400 ng/L 为最佳检测值,相关系数大于 0.998;依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 的要求确定了方法检出限为 4.2~11.0 ng/L。以纯水、出厂水和原水为本底验证了方法的精密度(0.9%~7.1%)和加标回收率(71%~118%)。该方法为饮用水中 I-THMs 的日常监测提供了更为准确有效的检测手段,对饮用水中新消毒副产物的深入研究补充了有较高应用价值的技术方案。最后利用该方法对上海市 16 家水厂的出厂水进行了检测试验,根据检测结果验证了出厂水中 I-THMs 生成受到消毒工

艺的影响,常规的氯胺消毒工艺会带来更多该类有毒物质,而从目前的数据分析来看,深度处理技术的应用确实能非常明显地降低该类消毒副产物在出厂水中的浓度。

参考文献

- [1] LIU B, ZHENG X, KE Y C, et al. Automated headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of trihalomethane and typical nitrogenous disinfection by-products in water[J]. Journal of Chromatography, 2022, 1673: 463068. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463068.
- [2] 徐斌. 饮用水消毒衍生的新兴水质问题及控制策略[J]. 净水技术, 2022, 41(6): 1-6, 133. XU B. Emerging water quality problems derived from disinfection of drinking water and control strategies[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6): 1-6, 133.
- [3] LIU Y S, LIU K Q, PLEWA M J, et al. Formation of regulated and unregulated disinfection byproducts during chlorination and chloramination: Roles of dissolved organic matter type, bromide, and iodide[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 117: 151-160. DOI: 10.1016/j.jes.2022.04.014.
- [4] JONES D B, SAGLAM A, SONG H, et al. The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated

- trihalomethane formation and speciation [J]. *Water Research*, 2012, 46(1): 11-20.
- [5] WANG J Y, HU X L, LIU M C, et al. Formation of iodinated trihalomethane disinfection by-products by co-oxidation of natural organic matter with sodium hypochlorite and lead dioxide [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2023, 39(3): 449-454.
- [6] DONG Z Y, LIN Y L, ZHANG T Y, et al. The formation, analysis, and control of chlor(am)ination-derived odor problems: A review [J]. *Water Research*, 2021, 203: 117549. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117549.
- [7] 李明阳. 不同消毒方式和工艺条件对碘代三卤甲烷生成的影响 [J]. *净水技术*, 2018, 37(2): 45-52.
LI M Y. Effect of different disinfection methods and process conditions on formation of I-THMs [J]. *Water Purification Technology*, 2018, 37(2): 45-52.
- [8] 孙仲昊, 徐斌, 胡晨燕, 等. 氯胺消毒过程中碘代三卤甲烷生成的影响因素 [J]. *中国给水排水*, 2013, 29(5): 1-49.
SUN Z H, XU B, HU C Y, et al. Factors affecting iodo-trihalomethane formation during chloramination of micro-polluted raw water [J]. *China Water & Wastewater*, 2013, 29(5): 1-49.
- [9] YAN H, ZHANG T, YANG Y, et al. Occurrence of iodinated contrast media (ICM) in water environments and their control strategies with a particular focus on iodinated by-products formation: A comprehensive review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 351: 119931. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.119931.
- [10] 深圳市市场监督管理局. 生活饮用水水质标准: DB 4403/T 60—2020 [S].
Shenzhen Market Supervision Administration. Standards of drinking water quality: DB 4403/T 60—2020 [S].
- [11] HUANG H B, WEI X Y, WENG S H, et al. Advance on the sample preparation and analytical methods for water disinfection byproducts [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 174: 117670. DOI: 10.1016/j.trac.2024.117670.
- [12] SAJID M, ALKHULAIFY E, BAIG N, et al. Microextraction techniques as versatile platforms for sample preparation of disinfection byproducts from aqueous media: Advances and challenges [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 171: 117487. DOI: 10.1016/j.trac.2023.117487.
- [13] 裴赛峰, 金成龙, 张昀. 固相微萃取气质联用同时测定饮用水中的卤乙腈、卤代硝基甲烷及含碘三卤甲烷消毒副产物 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2019, 29(11): 1295-1299.
PEI S F, JIN C L, ZHANG Y, et al. Simultaneous determination of haloacetonitriles, iodinated trihalomethanes and halonitromethanes disinfection byproducts in drinking water using solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2019, 29(11): 1295-1299.
- [14] MARRUBINI G, DUGHERI S, CAPPELLI G, et al. Experimental designs for solid-phase microextraction method development in bioanalysis: A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1119: 77-100. DOI: 10.1016/j.aca.2020.04.012.

(上接第 30 页)

节和内涝防治关键节点的在线采集要求,对城镇水务全链条系统性管理起到了标准支撑作用。

参考文献

- [1] 中国城镇供水排水协会. 城镇水务 2035 年行业发展规划纲要 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2022.
China Urban Water Association. Outline of industry development plan for urban water affairs in 2035 [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2022.
- [2] 中国城镇供水排水协会. 城镇智慧水务技术指南 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2023.
China Urban Water Association. Guidelines for urban smart water [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 2023.
- [3] 中国城镇供水排水协会. 城镇水务行业智慧水务调研分析报告 (2020 年) [M]. 北京: 中国环境出版社, 2021.
China Urban Water Association. Research and analysis report on smart water management in urban water industry (2020) [M]. Beijing: China Environment Publishing Press, 2021.
- [4] 陈刚新, 王国安, 齐羽, 等. 污水在线监测仪表准确度探讨 [J]. *净水技术*, 2021, 40(s2): 80-83.
CHEN G X, WANG G A, QI Y, et al. Discussion on the accuracy of sewage online monitoring instrument [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(s2): 80-83.
- [5] 郭效琛, 李萌, 杜鹏飞, 等. 在线监测在城市排水数字化应用中的要点分析 [J]. *净水技术*, 2020, 39(12): 132-136.
GUO X C, LI M, DU P F, et al. Analysis on key points of online monitoring under the application of urban digital drainage [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(12): 132-136.