

分析与监测

DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2023. 16. 024

静态顶空-气相色谱法测定污水中7种挥发性卤代烃

王娟, 于志勇, 韩思琪, 杨陈于, 程雅丽

(中国科学院生态环境研究中心 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 建立了适于测定污水中7种挥发性卤代烃的静态顶空-气相色谱法, 分别考察了顶空平衡温度、顶空平衡时间、盐度和过滤水样滤膜种类对检测结果的影响。结果表明: 当选用顶空平衡时间为40 min、顶空平衡温度为70 °C、加盐量为0%、聚四氟乙烯滤膜过滤时, 7种目标物的线性相关系数均不小于0.999, 加标回收率在95.2%~106%之间, 测定结果的相对标准偏差在0.40%~3.5%之间, 定量限为0.048~0.360 μg/L。该方法操作简便, 适用于污水中7种挥发性卤代烃的测定。对北京某污水处理厂各工艺段污水样品进行了测定, 加氯消毒后的出水中三氯甲烷和二氯一溴甲烷浓度分别为0.014 2 mg/L和0.000 3 mg/L, 均低于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的限值。

关键词: 污水; 顶空; 气相色谱; 挥发性卤代烃

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)16-0140-07

Static Headspace Gas Chromatography for Determination of Seven Volatile Halohydrocarbon in Sewage

WANG Juan, YU Zhi-yong, HAN Si-qi, YANG Chen-yu, CHENG Ya-li

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A static headspace gas chromatography method was established for the determination of seven volatile halohydrocarbons in sewage. The effects of headspace equilibrium temperature, headspace equilibrium time, salinity and the type of filter membranes on the detection results were investigated. When the headspace equilibrium time was 40 min, the headspace equilibrium temperature was 70 °C, the dosage of salt was 0% and the filter membrane was polytetrafluoroethylene, the linear correlation coefficients of the seven target pollutants were all not less than 0.999, the spiked recoveries were between 95.2% and 106%, the relative standard deviations were from 0.40% to 3.5%, and the limits of quantification were between 0.048 μg/L and 0.360 μg/L. The method is simple and suitable for the determination of seven volatile halohydrocarbons in sewage. The wastewater samples from each process section of a wastewater treatment plant in Beijing were determined. The concentrations of trichloromethane and bromo dichloromethane in the effluent after chlorination were 0.014 2 mg/L and 0.000 3 mg/L, respectively, which were lower than the limits specified in *Discharge Standard of*

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200804); 北京市水务局水资源监测项目(20170088)

通信作者: 于志勇 E-mail: yzy@rcees.ac.cn

*Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant (GB 18918-2002).***Key words:** sewage; headspace; gas chromatography; volatile halohydrocarbon

在污水氯消毒过程中,消毒剂会与水中溶解性有机物反应,生成消毒副产物,如三卤甲烷等,对人类健康和生态环境造成危害,因此,我国《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中规定了三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯和四氯乙烯的排放限值,分别为0.3、0.03、0.3和0.1 mg/L。然而很多研究发现^[1-2],污水在氯消毒过程中不仅生成以上四种物质,也容易生成二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷。因此,需建立同时测定污水中三卤甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和四氯化碳的检测方法。

目前测定污水中卤代烃消毒副产物的前处理方法主要有溶剂萃取、固相微萃取、顶空和吹扫捕集等。王海鸥、魏建荣等^[3-4]均采用液液萃取法测定水中卤代烃消毒副产物,但是该法需要使用一定量的甲基叔丁基醚有机溶剂,萃取、浓缩过程中易造成挥发性有机物损失,对环境造成二次污染;康萌等^[5]利用固相微萃取法测定饮用水中的卤代烃消毒副产物,该法设备昂贵。张艳萍、陈国征等^[6-7]采用吹扫捕集法测定饮用水中的挥发性卤代烃,但对于污水等复杂基质样品,捕集阱容易受到污染,影响检测结果的灵敏度,且吹扫捕集设备昂贵。静态顶空-气相色谱法因其设备简单、操作方便、基体干扰少,在挥发性卤代烃检测中得到广泛应用^[8-9]。

秦无双、杨大鹏等^[10-11]均采用顶空-气相色谱法测定饮用水中的消毒副产物,通过优化顶空平衡温度、平衡时间、顶空盐度等条件,获得目标物的回收率在90.7%~97.8%之间。但是,目前采用静态顶空-气相色谱法测定基质复杂的污水中挥发性卤代烃的研究并不多,为了减少复杂基质的影响,本研究不仅对顶空条件进行优化,而且对过滤污水样品的滤膜种类进行优化,建立了适用于污水中三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和四氯化碳7种挥发性卤代烃的静态顶空-气相色谱法。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与试剂

Nexis GC 2030(日本岛津公司),配有电子捕获检测器,AOC-6000自动顶空进样器;HP-5 MS毛细

管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技公司);puricw 60纯水机(奥加诺<苏州>水处理有限公司)。

三卤甲烷混合标准溶液(三氯甲烷 100 μg/mL、二氯一溴甲烷 100 μg/mL、一氯二溴甲烷 100 μg/mL、三溴甲烷 100 μg/mL)、四氯化碳标准溶液(1 000 μg/mL)、三氯乙烯标准溶液(1 000 μg/mL)和四氯乙烯标准溶液(1 000 μg/mL)均购自坛墨质检标准物质中心。甲醇(色谱纯,美国赛默飞世尔科技公司),氯化钠(优级纯,上海国药化学试剂有限公司),抗坏血酸(分析纯,北京国药集团化学试剂有限公司)。

圆底螺纹顶空瓶(22 mL,上海安谱有限公司),混合纤维素酯滤膜(0.22 μm)、聚醚砜滤膜(0.22 μm)、聚四氟乙烯滤膜(0.22 μm)、醋酸纤维滤膜(0.22 μm)和玻璃纤维滤膜(0.7 μm)均购自北京联合科仪科技有限公司,聚丙烯滤膜(0.22 μm)购自上海安谱有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件

顶空条件:炉温 70 °C,平衡时间 40 min。

气相色谱条件:进样口温度 200 °C;载气为高纯氮气;柱流速 1.8 mL/min;分流比 100:1。柱温箱程序升温:初始温度 35 °C(保持 2 min),以 10 °C/min 的速度升至 100 °C,保持 1.5 min。进样体积 1 mL。检测器温度 280 °C。

1.2.2 顶空优化条件

取适量各标准溶液,用中国科学院生态环境研究中心的污水处理出水样品稀释并配制成7种挥发性卤代烃的样品溶液(三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷和三氯乙烯为 5 μg/L,四氯乙烯和四氯化碳为 0.5 μg/L),平行测定 5 次,考察不同顶空平衡温度(50、60、70、80 °C)、平衡时间(10、20、30、40、50 min)和盐度(0%、0.5%、1%、2%、3%)对挥发性卤代烃回收率的影响。

1.2.3 方法线性验证

取适量各标准溶液,用超纯水稀释并配制成7种消毒副产物的混合标准使用液(三氯甲烷 1 mg/L、二氯一溴甲烷 1 mg/L、一氯二溴甲烷 1 mg/L、三溴甲

烷 1 mg/L、三氯乙烯 1 mg/L、四氯乙烯 0.1 mg/L、四氯化碳 0.1 mg/L),准确移取 0、25、50、100、300、400 μ L 混合标准使用液于 5 mL 容量瓶中,用超纯水定容后,转移到顶空瓶,加盖密封。按照第 1.2.1 节的仪器条件进行分析,将各分析物峰面积 Y 与对应的浓度 X 进行线性回归分析,建立工作曲线。

1.2.4 精密度和准确度的验证

将中国科学院生态环境研究中心的污水处理出水样品过滤后,进行低、中、高三个浓度水平加标回收实验,平行分析 6 次,考察方法精密度和准确度。

1.2.5 检出限和定量限验证

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 测定方法检出限。平行测定 7 次空白污水低浓度加标实验样品,计算标准偏差 S ,方法定量限(MQL)按 4 倍检出限计算。

1.2.6 实际水样测定

取北京市某污水处理厂各工艺段污水样品,采用本研究的顶空-气相色谱法测定 7 种消毒副产物。

2 结果与分析

2.1 标准色谱图

7 种目标化合物的色谱图见图 1(其中三氯甲

烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷为 50 μ g/L,四氯化碳、四氯乙烯为 5 μ g/L)。可见,10 min 内可完成 7 种目标物的分析,且色谱峰分离度良好,无拖尾现象,能够满足检测需求。

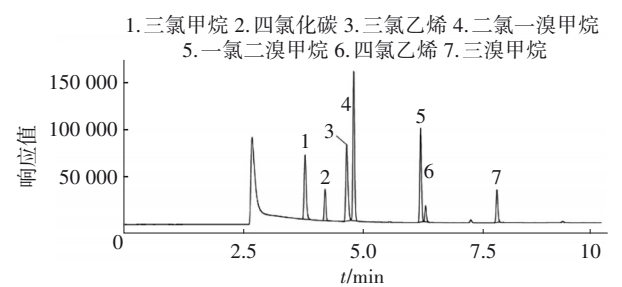


图 1 7 种待测目标物的标准色谱图
Fig.1 Standard chromatograms of 7 target substances to be tested

2.2 滤膜的种类

研究表明^[12-13],水样经滤膜过滤后,样品中的目标物可能被吸附,不同种类的滤膜性质不同,对目标物的吸附能力也不同。本研究将低、中、高三个浓度水平的目标物加入到污水处理出水样品中,平行测定 5 次,考察 6 种目前常见的不同材质的滤膜对污水中挥发性卤代烃回收率的影响,结果见表 1。

表 1 滤膜种类对挥发性卤代烃回收率的影响

Tab.1 Influence of filter membrane types on the recoveries of volatile halohydrocarbons

化合物	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 \pm 标准偏差($n=5$)/%					
		混合纤维素酯滤膜	聚醚砜滤膜	聚四氟乙烯滤膜	醋酸纤维滤膜	玻璃纤维滤膜	聚丙烯滤膜
三氯甲烷	1	89.2 \pm 2.3	90.4 \pm 1.5	92.6 \pm 3.8	90.5 \pm 2.1	96.6 \pm 3.4	89.7 \pm 2.5
	10	102.3 \pm 3.9	97.0 \pm 2.2	111 \pm 1.9	101.8 \pm 3.2	105.1 \pm 4.7	97.2 \pm 3.4
	50	105.3 \pm 2.3	101.5 \pm 3.7	104 \pm 0.8	97.5 \pm 2.9	98.2 \pm 2.1	109.5 \pm 4.1
四氯化碳	0.1	90.4 \pm 2.7	94.2 \pm 4.3	101.4 \pm 3.5	108.3 \pm 5.9	88.9 \pm 3.8	64.5 \pm 3.2
	1	114.8 \pm 4.8	111.1 \pm 2.9	112.6 \pm 1.6	116.8 \pm 3.7	95.4 \pm 5.1	69.0 \pm 5.6
	5	112.3 \pm 2.2	105.1 \pm 3.8	109.3 \pm 1.1	97.5 \pm 1.2	98.4 \pm 4.7	72.4 \pm 1.9
三氯乙烯	1	72.3 \pm 3.4	40.7 \pm 3.1	94.4 \pm 1.9	51.3 \pm 3.5	91.3 \pm 2.7	65.7 \pm 3.1
	10	69.6 \pm 5.3	42.3 \pm 2.6	104.8 \pm 2.7	46.2 \pm 3.1	94.8 \pm 5.4	78.5 \pm 2.6
	50	64.7 \pm 3.2	47.6 \pm 1.4	110.2 \pm 1.2	54.8 \pm 4.4	96.7 \pm 3.2	74.8 \pm 1.9
二氯一溴甲烷	1	86.3 \pm 3.8	89.1 \pm 3.4	95.2 \pm 2.9	84.8 \pm 2.4	90.7 \pm 2.5	86.2 \pm 3.9
	10	90.1 \pm 4.1	86.9 \pm 2.7	105.4 \pm 3.1	88.9 \pm 1.8	99.8 \pm 1.3	91.6 \pm 3.2
	50	94.2 \pm 1.4	91.9 \pm 0.8	98.6 \pm 1.3	90.2 \pm 1.5	97.4 \pm 2.1	93.4 \pm 2.4
一氯二溴甲烷	1	88.1 \pm 3.7	83.1 \pm 2.1	91.7 \pm 1.2	81.9 \pm 2.7	91.2 \pm 1.3	85.1 \pm 2.1
	10	85.5 \pm 2.1	80.5 \pm 1.7	99.5 \pm 0.9	85.4 \pm 2.4	94.0 \pm 2.1	87.8 \pm 1.4
	50	83.7 \pm 1.9	85.6 \pm 2.3	108.4 \pm 2.2	87.6 \pm 1.4	98.5 \pm 1.4	84.2 \pm 2.3
四氯乙烯	0.1	71.3 \pm 3.1	64.2 \pm 3.5	96.4 \pm 2.1	72.1 \pm 1.9	43.4 \pm 3.1	41.3 \pm 1.9
	1	76.5 \pm 2.4	70.6 \pm 0.7	105.6 \pm 1.5	78.5 \pm 2.4	49.6 \pm 3.7	44.7 \pm 2.4
	5	75.2 \pm 3.8	72.9 \pm 2.4	102.3 \pm 3.6	75.7 \pm 2.2	48.3 \pm 2.1	42.8 \pm 1.2
三溴甲烷	1	85.1 \pm 2.4	82.7 \pm 3.8	92.7 \pm 4.8	78.4 \pm 2.8	96.8 \pm 3.6	87.4 \pm 2.4
	10	82.6 \pm 1.7	86.3 \pm 2.6	98.3 \pm 0.8	81.5 \pm 4.7	105.8 \pm 4.3	90.7 \pm 1.8
	50	84.7 \pm 1.1	88.4 \pm 3.4	103.4 \pm 3.9	84.2 \pm 1.4	106.2 \pm 2.7	93.4 \pm 3.8

由表1可见,玻璃纤维滤膜和聚丙烯滤膜对四氯乙烯的回收率影响最大,经过滤后,四氯乙烯损失超过50%;聚醚砜滤膜和醋酸纤维滤膜对三氯乙烯的回收率影响最大,经过滤后,三氯乙烯损失也超过45%;混合纤维素酯滤膜对三氯乙烯和四氯乙烯的回收率也有一定影响,经过滤后,二者的回收率仅为64.7%~76.5%;而经聚四氟乙烯滤膜过滤后,7种消毒副产物的回收率均在91.7%~112.6%之间,因此聚四氟乙烯滤膜适用于污水中7种消毒副产物的测定。

2.3 顶空平衡温度的影响

样品的平衡温度和蒸汽压有直接的关系,会对分配系数产生影响^[14],因此本研究将5 mL一定浓度的7种卤代烃类出水样品置于顶空瓶中,考察了平衡温度(50~80℃)对目标物回收率的影响,结果见图2。

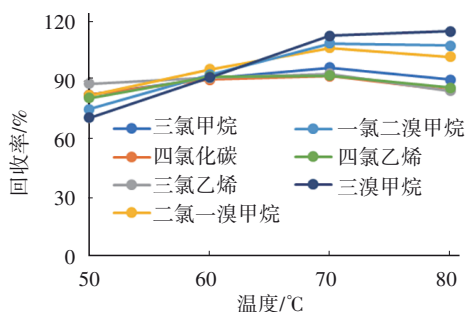


图2 平衡温度对目标物回收率的影响

Fig.2 Influence of equilibrium temperature on the recoveries of target substances

由图2可见,随着温度从50℃升高到70℃,顶空瓶中的蒸汽压逐渐升高,气相中目标物的浓度也相应逐渐增加,目标物的回收率明显升高至92.3%~113%。随着温度从70℃增加到80℃,目标物的回收率略有下降,这可能是由于水被蒸发为水蒸气,气相中的组分被溶解^[12]。因此,本研究选择顶空平衡温度为70℃。

2.4 顶空平衡时间的影响

本研究考察了平衡时间(10~50 min)对目标物回收率的影响,结果如图3所示。可见,随着平衡时间从10 min增加到40 min,目标物的回收率逐渐升高至90.2%~96.8%,当平衡时间达到40 min后,7种目标物的回收率趋于稳定或者略有下降。可能是由于随着平衡时间的增加,水被蒸发为水蒸气,气相中的组分被溶解^[15]。为保证样品中目标物完

全达到气液平衡又避免被溶解,实验选择平衡时间为40 min。

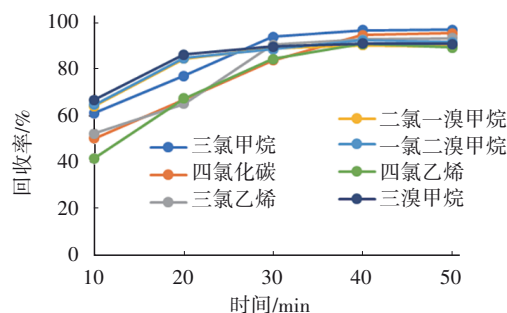


图3 平衡时间对目标物回收率的影响

Fig.3 Influence of equilibrium time on the recoveries of target substances

2.5 顶空盐度的影响

在水样中引入盐离子会显著影响分析物在水相和上层空气之间的分配系数(盐析作用)^[16],降低目标物在水中的溶解度,提高分析的灵敏度,因此在顶空进样中,通常将无机盐加入水样中。本研究将不同量的NaCl加入到水样中,考察0%~3% NaCl浓度对目标化合物回收率的影响,结果见图4。可见,即使盐度从0%增加到3%,目标物的回收率并没有明显变化。秦无双、姚建花等^[10,17]在测定自来水中三氯甲烷、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷和三溴甲烷时,分别选择加NaCl浓度为2%和3%提高目标回收率,而本研究无需加盐,可能是由于本研究的污水基质中含有一定量的盐。

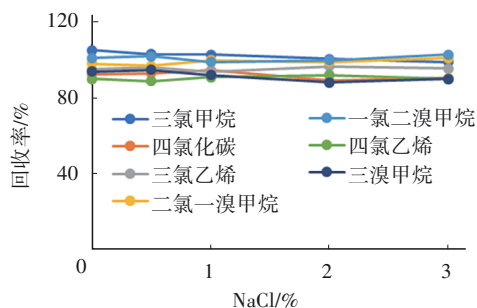


图4 盐度对目标物回收率的影响

Fig.4 Influence of salinity on the recoveries of target substances

2.6 方法线性验证

在最优实验条件下验证方法的线性,结果见表2。可见,三氯甲烷、三氯乙烯、二氯一溴甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷在0~100 μg/L,四氯化碳和四氯乙烯在0~10 μg/L范围内具有良好的线性关系,相关系数 r 在0.999 0~0.999 7之间。

表2 实验结果

Tab.2 Experimental results

目标化合物	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	标准曲线方程	相关系数 r	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
三氯甲烷	0~100	$Y=2\,218.65X+6\,362.86$	0.999 0	0.012	0.048
四氯化碳	0~10	$Y=12\,743.4X+3\,764.53$	0.999 7	0.013	0.052
三氯乙烯	0~100	$Y=4\,867.57X+13\,016.6$	0.999 6	0.090	0.360
二氯一溴甲烷	0~100	$Y=3\,423.09X+13\,474.8$	0.999 2	0.016	0.064
一氯二溴甲烷	0~100	$Y=1\,809.99X+8\,598.07$	0.999 7	0.070	0.280
四氯乙烯	0~10	$Y=9\,479.19X+693.387$	0.999 6	0.013	0.052
三溴甲烷	0~100	$Y=572.976X+2\,443.57$	0.999 2	0.012	0.048

2.7 方法检出限、定量限验证

本研究的方法检出限和定量限的结果见表2。可见,7种目标物的检出限为0.012~0.090 $\mu\text{g/L}$,定量限为0.048~0.360 $\mu\text{g/L}$ 。与杨大鹏等^[11]测定饮用水中三卤甲烷和四氯化碳的检出限(0.010~0.056 $\mu\text{g/L}$)相当,说明本方法适用于污水中消毒副产物的检测。

2.8 方法回收率和精密度

取中国科学院生态环境研究中心污水样品,依据本研究方法进行加标回收实验,结果见表3。

表3 污水样品的加标回收率(SR)、标准偏差(SD)、相对标准偏差(RSD)

Tab.3 Spiked recovery (SR), standard deviation (SD), relative standard deviation (RSD) of sewage samples

目标化合物	本底浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SR \pm SD ($n=6$)/%	RSD ($n=6$)/%
三氯甲烷	<0.048	0.001	102 \pm 1.5	1.4
		0.01	105 \pm 3.0	2.9
		0.08	101 \pm 0.4	0.40
四氯化碳	<0.052	0.000 1	103 \pm 1.9	1.8
		0.001	100 \pm 2.9	2.9
		0.008	100 \pm 1.3	1.3
三氯乙烯	<0.36	0.001	106 \pm 2.0	1.9
		0.01	95.2 \pm 2.5	2.6
		0.08	100 \pm 0.7	0.70
二氯一溴甲烷	<0.064	0.001	100 \pm 2.4	2.4
		0.01	105 \pm 2.7	2.6
		0.08	100 \pm 0.8	0.80
一氯二溴甲烷	<0.28	0.001	102 \pm 2.4	2.4
		0.01	101 \pm 2.2	2.2
		0.08	100 \pm 1.6	1.6
四氯乙烯	<0.052	0.000 1	106 \pm 3.7	3.5
		0.001	98.0 \pm 3.0	3.1
		0.008	100 \pm 1.1	1.1
三溴甲烷	<0.048	0.001	100 \pm 1.9	1.9
		0.01	101 \pm 3.0	3.0
		0.08	101 \pm 1.5	1.5

由表3可见,7种消毒副产物的加标回收率在95.2%~106%之间,相对标准偏差(RSD)在0.40%~3.5%之间,优于魏建荣等^[4]采用液液萃取法测定饮用水中三卤甲烷的RSD(2.1%~13.0%)。

2.9 实际水样分析

采用本研究的顶空-气相色谱法对北京某污水处理厂各工艺段污水样品进行测定,结果如表4所示。

表4 实际样品检测结果

Tab.4 Actual sample test results $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	二氯一溴甲烷	一氯二溴甲烷	四氯乙烯	三溴甲烷
进水	0.007 8	ND	ND	ND	ND	0.001 78	ND
二沉池	0.019 1	ND	ND	0.000 6	ND	ND	ND
反硝化滤池	0.009 6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
超滤膜	0.010 6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
臭氧接触池	0.011 6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
紫外线消毒	0.010 7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
加氯消毒	0.014 2	ND	ND	0.000 3	ND	ND	ND

注: ND为未检出。

由表4可见,各工艺段均有三氯甲烷检出,浓度范围为0.007 8~0.019 1 mg/L ;二沉池和加氯消毒工艺段检出了二氯一溴甲烷,浓度分别为0.000 6 mg/L 和0.000 3 mg/L ;进水中检测出了四氯乙烯,浓度为0.001 78 mg/L ;四氯化碳、三氯乙烯、一氯二溴甲烷和三溴甲烷均未检出。

该污水处理厂加氯消毒后的出水中三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯和四氯乙烯的测定结果远低于标准限值。

3 结论

建立了测定污水中7种卤代烃消毒副产物的静

态顶空-气相色谱法,考察了顶空平衡温度、平衡时间、盐度和过滤水样的滤膜种类对目标物回收率的影响。结果表明,顶空平衡温度为70℃、平衡时间为40 min、盐度为0%、采用聚四氟乙烯滤膜过滤时,回收率最佳。在最优条件下,7种消毒副产物的加标回收率>95%,RSD≤3.5%,定量限为0.048~0.360 μg/L,表明该方法的测定精密度、准确度均达到了分析化学的要求。

参考文献:

- [1] 马素婷. 城市污水处理厂不同生物处理工艺中THMs生成及转化研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2012.
- MA Suting. Research of THMs Formation and Its Transformation in Different Bio-treatment Processes[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2012 (in Chinese).
- [2] 努尔沙拉提·努尔买买提, 李超, 周康, 等. 城镇污水处理厂尾水消毒副产物及处理技术的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 278-281.
- NUERSHALATI Nuermaiti, LI Chao, ZHOU Kang, et al. Study on disinfection by-products and treatment technology of tail water in urban sewage treatment plants [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(2): 278-281 (in Chinese).
- [3] 王海鸥, 陈忠林, 张学军. 液液萃取气相色谱法测定水中三卤甲烷研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2011, 27(3): 296-299.
- WANG Hai'ou, CHEN Zhonglin, ZHANG Xuejun. Study on analysis method of halomethanes by liquid-liquid extraction and gas chromatography in drinking water [J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition), 2011, 27(3): 296-299 (in Chinese).
- [4] 魏建荣, 姜丽娟, 韩志宇. 液-液萃取气相色谱法测定饮用水中消毒副产物检测方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(5): 542-544.
- WEI Jianrong, JIANG Lijuan, HAN Zhiyu. Detection of DBPs in drinking water by liquid-liquid extraction gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2004, 14(5): 542-544 (in Chinese).
- [5] 康萌, 邹雪, 曹京昊, 等. 采用固相微萃取-气相色谱三重四极杆质谱对自来水中卤代烃类消毒副产物的检测[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(4): 276-282.
- KANG Meng, ZOU Xue, CAO Jinghao, et al. Detection of disinfection by-products in tap water by solid phase microextraction gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2017, 12(4): 276-282 (in Chinese).
- [6] 张艳萍, 肖兵, 丁国清, 等. 吹扫捕集气相色谱法测定饮用水中15种挥发性卤代烃的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(9): 2187-2188.
- ZHANG Yanping, XIAO Bing, DING Guoqing, et al. Determination of 15 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by purge-and-trap gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(9): 2187-2188 (in Chinese).
- [7] 陈国征, 徐伟, 林怡. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定饮用水中挥发性氯化消毒副产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(9): 2068-2070.
- CHEN Guozheng, XU Wei, LIN Yi. Determination of volatile chlorinated disinfection by-products in drinking water by purge and trap-GC/MS [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012, 22(9): 2068-2070 (in Chinese).
- [8] 何苗, 徐广洲, 王安祥, 等. 静态顶空-气相色谱法同时测定水中12种醚类和酮类化合物的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(7): 830-835.
- HE Miao, XU Guangzhou, WANG Anxiang, et al. Simultaneous determination of 12 ether and ketone compounds in water by gas chromatography after static-headspace [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(7): 830-835 (in Chinese).
- [9] 苟德国, 黄忠平, 陈京京, 等. 静态顶空气相色谱法测定地表水中苯系物[J]. 中国资源综合利用, 2011, 29(3): 41-43.
- GOU Deguo, HUANG Zhongping, CHEN Jingjing, et al. Determination of BTEX in water by static headspace-gas chromatography [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2011, 29(3): 41-43 (in Chinese).
- [10] 秦无双. 顶空气相色谱法测定自来水中6种卤代烃类消毒副产物残留[J]. 分析仪器, 2020(2): 35-39.
- QIN Wushuang. Determination of six halogenated hydrocarbon disinfection by-products residues in tap water by headspace gas chromatography [J]. Analytical Instrumentation, 2020(2): 35-39 (in Chinese).

- [11] 杨大鹏, 马杰, 白梅, 等. 毛细管柱顶空-气相色谱法测定水中三卤甲烷和四氯化碳[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1173-1177.
YANG Dapeng, MA Jie, BAI Mei, *et al.* Determination of trihalomethanes and carbon tetrachloride in water by capillary column headspace-gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(5): 1173-1177 (in Chinese).
- [12] 李伟, 刘玉灿, 段晋明. 微滤膜吸附效应对液相色谱-三重四极杆质谱直接进样检测水样中农药残留的影响[J]. 分析化学, 2015, 43(11): 1761-1765.
LI Wei, LIU Yucan, DUAN Jinming. Effects of microfiltration membrane adsorption on detection of pesticides in water by direct injection liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(11): 1761-1765 (in Chinese).
- [13] HU Z F, SI X R, ZHANG Z Y, *et al.* Enhanced EDCs removal by membrane fouling during the UF process[J]. Desalination, 2014, 336(1): 18-23.
- [14] 翁之望, 粟智, 陆江岚. 温度与压力均改变时对化学平衡的影响[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2001(2): 23-27.
WENG Zhiwang, SU Zhi, LU Jianglan. Analysis of temperature and pressure in chemical equilibrium [J]. Journal of Xinjiang Normal University (Natural Sciences Edition), 2001(2): 23-27 (in Chinese).
- [15] 朱震海, 蔡嵘, 宣栋樑. 顶空温度和平衡时间对顶空气相色谱法测定水中卤代烃结果的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(6): 797-800.
ZHU Zhenhai, CAI Rong, XUAN Dongliang. Effect of the headspace temperature and balance of time for determination halogenated hydrocarbon in water using headspace gas chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 25(6): 797-800 (in Chinese).
- [16] 邢燕, 王敏, 徐慧, 等. 顶空-气相色谱法测定盐析效应下水中卤代烃[J]. 卫生研究, 2014, 43(5): 818-821.
XING Yan, WANG Min, XU Hui, *et al.* Determination of halogenated hydrocarbons in water with salting out effect by headspace gas chromatography [J]. Journal of Hygiene Research, 2014, 43(5): 818-821 (in Chinese).
- [17] 姚建花, 邵国健, 胡明友, 等. 顶空加盐-气相色谱电子捕获检测器法测定饮用水中11种挥发性卤代消毒副产物[J]. 预防医学, 2020, 32(11): 1185-1188.
YAO Jianhua, SHAO Guojian, HU Mingyou, *et al.* Determination of eleven kinds of volatile halogenated disinfection by-products in drinking water by gas chromatography with headspace salt addition and electron capture detector [J]. Preventive Medicine, 2020, 32(11): 1185-1188 (in Chinese).

作者简介:王娟(1992-),女,河南驻马店人,硕士,助理工程师,从事水中有机物的分析工作。

E-mail:juanwang0520@rcees.ac.cn

收稿日期:2022-04-06

修回日期:2023-01-05

(编辑:孔红春)

落实绿色发展理念,全面推行河长制