

王永棣, 黎志轩, 李志土, 等. UPLC-MS/MS 同时测定水体中 8 种消毒副产物[J]. 净水技术, 2026, 45(5): 194-202.

Wang Y D, Li Z X, Li Z T, et al. Simultaneous determination of 8 kinds of DBPs in water body by UPLC-MS/MS[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(5): 194-202.

UPLC-MS/MS 同时测定水体中 8 种消毒副产物

王永棣, 黎志轩*, 李志土, 马 薇

(澳门自来水股份有限公司, 澳门 999078)

摘要 【目的】 卤乙酸和卤氧化物同属于在水处理过程中进行氯化消毒时所产生的消毒副产物 (DBPs), 对人体有较高的健康危害。为了快速评估饮用水中这 2 类 DBPs, 开发同时定量检测卤乙酸和卤氧化物的检测方法至关重要。【方法】 本文建立了超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 法测定水中 8 种 DBPs 的分析方法, 以甲酸 (体积分数为 0.1%) 溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱, 可在 8 min 内完成检测。【结果】 方法的检出限为 0.44~0.73 $\mu\text{g/L}$, 方法定量限为 1.8~2.9 $\mu\text{g/L}$; 标准曲线线性相关系数 (R) 为 0.995~0.999, 8 种 DBPs 的空白加标回收率为 98.1%~108.0%。在实际分析中定量评估了澳门地区水体的样品基质效应, 溴酸盐的基体校正因子为 0.153, 因此实际样品中溴酸盐的最低检测质量浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$, 其他化合物的基体校正因子均接近 1。8 种 DBPs 的样品加标回收率为 96.6%~112%, 氯酸盐的样品加标回收率偏高, 建议进行回收率校正。【结论】 该方法使用外标法定量, 具有快速、准确、灵敏等优点。参加美国环境资源协会能力验证取得满意结果, 确保检测结果的准确性和有效性。本文对澳门水体中 8 种 DBPs 进行评估, 所有目标检测物均不超出标准限值, 表明澳门地区的水质很好, 保证了饮用水的安全。

关键词 超高效液相色谱-串联质谱 卤乙酸 卤氧化物 基质效应 澳门水环境

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)05-0194-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.05.023

Simultaneous Determination of 8 Kinds of DBPs in Water Body by UPLC-MS/MS

Wang Yongdi, Li Zhixuan*, Li Zhitu, Ma Wei

(Macao Water Supply Co., Ltd., Macao 999078, China)

Abstract [Objective] Haloacetic acids and oxyhalides are disinfection byproducts (DBPs) formed during the chlorination process in water treatment. These two compounds are associated with significant human health risks. Therefore, the development of analytical methods capable of simultaneously and quantitatively determining haloacetic acids and oxyhalides is of critical importance for the rapid assessment of these two classes of DBPs in drinking water. [Methods] This paper presented a novel analytical approach for the simultaneous quantification of 8 DBPs in water samples using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The optimal method employed gradient elution with formic acid (volume fraction was 0.1%) and acetonitrile, enabling complete separation and detection within 8 minutes. [Results] Method detection limit ranged from 0.44 $\mu\text{g/L}$ to 0.73 $\mu\text{g/L}$ and method quantification limit was between 1.8 $\mu\text{g/L}$ and 2.9 $\mu\text{g/L}$ in this method. Linear correlation coefficient (R) of the standard curve ranged from 0.995 to 0.999, and 8 kinds of DBPs blank spiked recovery rates ranged from 98.1% to 108.0%. In actual analysis, the sample matrix effect of water bodies in Macao region was quantitatively evaluated. Bromate, which exhibited a matrix correction factor of 0.153, method quantification limit of real sample analysis raised to 5.0 $\mu\text{g/L}$. All other analytes showed correction factors close to 1. 8 kinds of DBPs spiked sample recovery rates ranged from 96.6% to 112%, with chlorate showing slightly elevated spiked sample recovery rates, suggesting the necessity for recovery correction in specific cases. [Conclusion] Quantification is performed using external standards, which demonstrates rapid performance, high accuracy and sensitivity. Satisfactory result in Environmental Resource Associates, Inc. proficiency testing ensure the accuracy and reliability of analytical result. A subsequent

[收稿日期] 2025-11-11

[作者简介] 王永棣 (1994—), 男, 工程师, 主要从事水质检测、技术研究等工作, E-mail: partrick.wong@macaowater.com。

[通信作者] 黎志轩 (1968—), 男, 高级工程师, 主要从事水质检测、研究和质量管理等工作, E-mail: zx.li@macaowater.com。

application of the method to evaluate 8 kinds of DBPs in Macao water environment reveals that all detected compounds are below regulatory limitation, affirming the high quality and safety of drinking water.

Keywords UPLC-MS/MS haloacetic acids (HAAs) oxyhalides matrix effect water environment in Macao

饮用水作为人类生存的必需品,其品质一直受到人们的重点关注。为了去除原水中不利于人体健康的有害物,现代净水一般需要经过絮凝、沉淀、过滤、消毒等工艺过程^[1],其中消毒工艺因能有效杀死病毒和细菌等致病原和预防传染病而广受关注^[2]。常见消毒方法包括紫外线消毒^[3]、臭氧消毒^[4]和氯化消毒^[5],但在消毒过程中会不可避免地产生消毒副产物(DBPs),包括卤氧化物阴离子如氯酸盐、溴酸盐等和卤乙酸,例如一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)、三氯乙酸(TCAA)、一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、溴氯乙酸(BCAA)等。过量摄取及接触以上DBPs会对肝脏、肾脏、甲状腺、中枢神经系统产生潜在风险以及致癌风险^[6-8],其中溴酸盐被国际癌症研究机构归类为2B类可能的人类致癌物质^[9]。鉴于其对人类健康的危害性,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定:氯酸盐和溴酸盐限值分别为700 μg/L和10 μg/L,而卤乙酸中的DCAA、TCAA质量浓度限值分别为50、100 μg/L^[10]。

粤港澳大湾区作为我国近年来经济最活跃的地区之一,担任对外贸易中出口枢纽的重要角色,同样也是人口最稠密的地区之一,由澳门地区与其他10个城市所组成。澳门地处珠江流域入海口,供澳原水来源于西江水系的磨刀门水道,秋冬季容易受到海水倒灌的影响,形成咸潮,导致原水中各种物质如溴离子等的含量上升^[11],用氯化消毒后更易生成溴代和溴氯代乙酸。DBPs中卤乙酸的组成随着溴离子含量的变化而发生了改变,溴离子含量低的原水在进行氯化消毒后,主要以MCAA、DCAA和TCAA等氯代乙酸为主;当原水中的溴离子含量上升后,氯代乙酸会逐渐被溴离子转变为BCAA、DBAA等溴代乙酸,毒性较强^[12-13]。因此,澳门特别行政区在《澳门供排水规章》中对卤乙酸的限值也相应地作了规定,包括MCAA、DCAA、TCAA、DBAA、BCAA的总和不得超过60 μg/L,而氯酸盐和溴酸盐限值则与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)相同,分别为700 μg/L和10 μg/L。

对于分别检测卤氧化物和卤乙酸的检测方法发

展较为成熟,包括离子色谱法^[14]、电化学法^[15]等用于检测卤氧化物;液液萃取衍生气相色谱法^[16]、高效液相色谱质谱法^[17]等用于检测卤乙酸。但由于卤氧化物和卤乙酸的性质存在一定差异,对于同时检测2类DBPs的研究则相对较少,近年来以液相色谱为主要研究手段。Zhu等^[18]利用离子色谱可同时检测溴酸盐和卤乙酸等5种水体污染物,具有较低的检测限和较好的重复性,但检测时间较长且不能达到基线分离。超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法具有同时检测多种物质、灵敏度高、检出限低、分析速度快、抗干扰能力强等优点,在检测痕量DBPs方面应用广泛。Grundy等^[19]利用了UPLC-MS/MS研究了检测水中卤乙酸时基质的影响,提出了在直接进样时样品基质影响峰面积等重要方法参数。因此,发展同时快速检测卤氧化物和卤乙酸的检测方法并评估水样基质效应显得尤为重要。

本文建立了一种快速检测水中氯酸盐、溴酸盐和6种卤乙酸的分析方法。此方法基于UPLC-MS/MS并通过优化得到了最佳的色谱条件、质谱条件,使用外标法进行定量得到准确稳定的检测结果,可以对已加入保护剂的水样直接进样分析。该方法避免了离子色谱的分析时间长和分离较差等不利因素,同时也避免了使用液液萃取衍生气相色谱法中的有毒试剂。经过方法验证,本方法具有检出限低、灵敏度高、准确、快速、简单等优点,可用于生活饮用水、地表水、水源水等水样中的检测,具有较强的实用性。并对澳门地区的供澳原水和经氯化消毒出厂水进行基质效应的评估,确保澳门地区的饮用水安全。

1 试验材料和方法

1.1 仪器

ACQUITY 超高效液相色谱串联质谱联用仪(Waters);纯水机(Millipore)。

1.2 试剂和材料

氯酸盐(1 000 μg/mL, Accustandard 公司);溴酸盐(1 000 μg/mL, Accustandard 公司);卤乙酸(10 μg/mL, Accustandard 公司,包括MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA和BCAA);甲酸(Merck 公司,质谱级,≥98%)、乙腈(Merck 公司,色谱级,≥

99.9%);乙二胺(Merck 公司, ≥99%);超纯水(美国 Millpore 公司,电阻率大于 18.2 MΩ·cm);0.22 μm 滤膜(GVWP04700,美国 Millpore 公司)。

色谱柱(BEH Amide, 1.7 μm, 2.1 mm×150 mm);色谱柱(BEH C18, 1.7 μm, 2.1 mm×50 mm);色谱柱(BEH C8, 1.7 μm, 2.1 mm×50 mm);色谱柱(HSS T3, 1.8 μm, 2.1 mm×50 mm);色谱柱(Shield RP18, 1.7 μm, 2.1 mm×150 mm)。

1.3 分析条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:BEH C8, 1.7 μm, 2.1 mm×50 mm;柱温:35℃;流速:0.3 mL/min;流动相:A 相为甲酸(体积分数为 0.1%),B 相为乙腈。梯度洗脱程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序
Tab. 1 Gradient Elution Procedure

时间/min	流速/ (mL·min ⁻¹)	A 相比比例 (0.1%甲酸)	B 相比比例 (乙腈)
0	0.30	92%	8%
4.0	0.30	50%	50%
5.0	0.30	50%	50%
5.5	0.30	92%	8%
8.0	0.30	92%	8%

1.3.2 质谱条件

质谱使用电喷雾(ESI)离子源,负离子模式下进行扫描;毛细管电压为 1.0 kV;锥孔电压为 20 V;离子源温度为 130℃;脱溶剂气温度为 350℃;锥孔气(N₂)流速为 50 L/h;脱溶剂气(N₂)流速为 700 L/h;采集方式为多反应监测(MRM)模式。其他质谱参数如表 2 所示。

表 2 8 种 DBPs 的 MRM 参数
Tab. 2 MRM Parameters of 8 Kinds of DBPs

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ ms	锥孔电压/ V	碰撞能量/ V ^a
溴酸盐	126.8	110.8*	0.07	32	17
		94.8			17
氯酸盐	82.9	66.9*	0.07	40	13
		70.9			13
MCAA	93.0	34.8*	0.07	22	8
		49.0			8
DCAA	126.9	82.9*	0.07	22	8
		84.9			8
MBAA	136.9	78.9*	0.07	22	8
		238.9			8

(续表2)

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间/ ms	锥孔电压/ V	碰撞能量/ V ^a
BCAA	172.9	128.9*	0.07	20	8
		170.9			8
DBAA	216.8	172.8*	0.07	20	10
		218.9			10
TCAA	116.9	34.7*	0.07	20	8
		118.9			8

注: *表示定量离子; ^a表示根据仪器上显示单位为 V。

1.4 溶液配制及定量方法

1.4.1 标准溶液配制

分别用纯水、0.22 μm 膜过滤的原水、出厂水(加 50 mg/L 乙二胺)作为基体进行配制,稀释为质量浓度为 0、50、100、150、200、250 μg/L(氯酸盐);0、5、10、15、20、25 μg/L(溴酸盐)和 0、10、20、30、40、50 μg/L(6 种卤乙酸)的 3 个系列 6 种质量浓度梯度的混合标准溶液,保存时长为 24 h。

1.4.2 标准曲线定量法及基质校正因子

以待测物的质量浓度为横坐标,定量离子质谱峰的峰面积为纵坐标,分别绘制以纯水为基体的标准曲线、以原水为基体的工作曲线、以出厂水为基体的工作曲线。对于每一种检测物质,其标准曲线及工作曲线按式(1)进行计算。

$$A_i = k_i c_i + b_i \quad (1)$$

其中: c_i ——标准溶液中该物质的质量浓度, μg/L;

A_i ——标准溶液中该物质的峰面积;

k_i ——该物质在基体中曲线的斜率;

b_i ——该物质在基体中曲线的截距;

i ——基体类型,0、R、T 分别代表基体为纯水、原水和出厂水。

用原水或出厂水为基体配制所得到的工作曲线的斜率(k_R, k_T),除以用纯水为基体配制所得到的标准曲线的斜率(k_0)为该物质的基体因子(m_R, m_T),平均后得到该物质的基体校正因子,以 \bar{m} 表示,如式(2),结果见 3.2.1 小节。

$$\bar{m} = \frac{\sum m_R + \sum m_T}{n_R + n_T} = \left(\frac{1}{n_R + n_T} \right) \left(\sum \left(\frac{k_R}{k_0} \right) + \sum \left(\frac{k_T}{k_0} \right) \right) \quad (2)$$

其中： m ——该物质的基体因子；
 n ——工作曲线的平行测定次数。

1.5 样品前处理及检测

水样使用 50 mg/L 乙二胺作为保护剂,乙二胺在保护卤氧化物和卤乙酸的同时,亦可脱氯;原水用滤膜(0.22 μm)过滤。通过 UPLC-MS/MS 直接进样 10 μL 测定水样的信号值,使用外标法定量,利用基体校正因子计算样品中待测物的浓度,如式(3)。

$$c = \frac{A}{\bar{m}k_0} - \frac{b_0}{\bar{m}k_0} \quad (3)$$

2 结果和讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱优化

以 Shield RP18、BEH C18、HSS T3、BEH Amide、BEH C8 5 种不同类型的色谱柱作为研究对象探究

不同色谱柱的分离效果。以 6 种卤乙酸为例,在 8 min 分析时间内,Shield RP18 色谱柱检测不到 TCAA,而 BEH C18 则对除 MCAA 外的 5 种卤乙酸均没有响应;HSS T3 和 BEH Amide 峰形较宽,分离度较差。HSS T3 色谱柱半高峰宽为 0.096~0.114 min,分离度为 0.06~3.62;而 BEH Amide 色谱柱半高峰宽为 0.089~0.096,分离度为 0.25~0.68。BEH C8 色谱柱的半高峰宽为 0.050~0.070 min,峰形对称。其中,溴酸盐与氯酸盐、DCAA 与 MBAA、MBAA 与 BCAA 3 组物质的分离度分别为 0.80、1.26 和 0.52,可以通过 MS/MS 进行分离,其余物质的分离度均大于 1.5,达到基线分离。氯酸盐、溴酸盐和 6 种卤乙酸的半高峰宽及分离度如表 3 所示。

结果表明:BEH C8 柱灵敏度最高,峰形对称,因此选择 BEH C8 柱,8 种 DBPs 的标准色谱图如图 1 所示。

表 3 8 种消毒副产物的半高峰宽及分离度
Tab.3 Peak Width at Half Height and Resolution of 8 Kinds of DBPs

BEH C8	溴酸盐	氯酸盐	MCAA	DCAA	MBAA	BCAA	DBAA	TCAA
平均半高峰宽/min	0.050	0.059	0.070	0.070	0.066	0.066	0.064	0.063
分离度	0.80	5.07	1.91	1.26	0.52	2.25	7.47	—

注:平均半高峰宽为平行测定 7 次的结果;分离度为后一种分析物与此分析物的分离度。

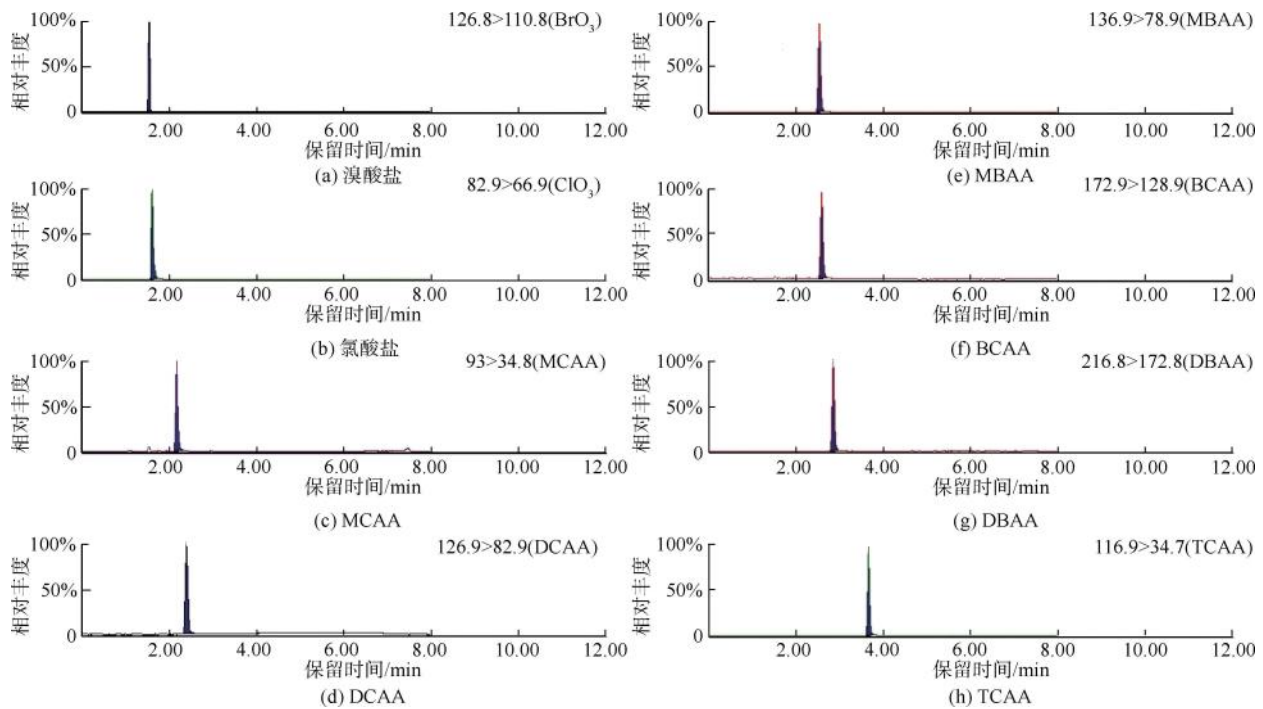


图 1 8 种 DBPs 的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 8 Kinds of DBPs

2.1.2 流动相优化

在试验中对流动相体系进行了优化,以 0.1% 乙酸-乙腈和 0.1% 甲酸-乙腈作为研究对象,对加入脱氯剂后的水样进行加标回收试验。以 0.1% 乙酸-乙腈为流动相时,其中 MCAA 和溴酸盐没有响应,表明 0.1% 乙酸体系不能用于水样分析中;而选择 0.1% 甲酸体系时,所有待检测物质均有响应且峰形对称,适合用于水样分析中。经过条件优化后,氯酸盐、溴酸盐和 6 种卤

乙酸在使用 0.1% 甲酸-乙腈流动相体系下具有最佳分离效果。优化后的梯度洗脱程序如表 1 所示,在 0~4 min 乙腈从 8% 上升至 50%,并维持 1~5 min,在 5.0~5.5 min 乙腈从 50% 下降至 8%,并维持至 8 min 以达到平衡,单个样品在 8 min 内可完成检测。

2.1.3 色谱柱柱温选择

对色谱柱柱温从 30~45 °C 进行优化,35 °C 时响应值最为合适,如图 2 所示。

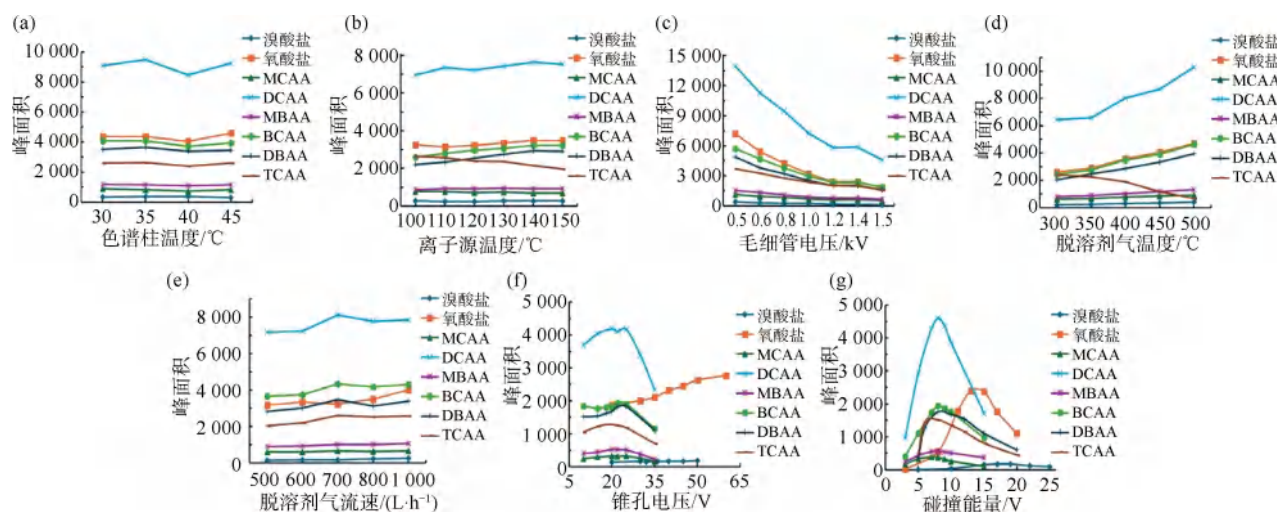


图 2 色谱和质谱条件优化图

Fig. 2 Diagram of Chromatography and Mass Spectrometry Optimization

2.2 质谱条件的优化

离子源温度:从 100 °C 到 150 °C 进行优化,最佳离子源温度为 130 °C;毛细管电压:从 0.5 kV 到 1.5 kV 进行优化,最佳毛细管电压为 1.0 kV;溶剂气温度:从 300 °C 到 500 °C 进行优化,最佳脱溶剂气温度为 350 °C;脱溶剂气流量:从 500 L/h 到 1 000 L/h 进行优化,最佳的脱溶剂气流量为 700 L/h;锥孔电压:从 10 V 到 60 V 进行优化,各检测物质最佳的锥孔电压如表 2 所示;碰撞能量:从 3 V 到 25 V 进行优化,各检测物质最佳的碰撞能量如表 2 所示。

优化后的质谱条件:毛细管电压为 1.0 kV;离子源温度为 130 °C、脱溶剂气温度为 350 °C;锥孔气(N₂)流速为 50 L/h、脱溶剂气(N₂)流速为 700 L/h。MRM 模式参数如表 2 所示。

3 结果与讨论

3.1 方法学评价

3.1.1 线性范围

用纯水作为基体配制空白及 5 个不同浓度梯度

的混合标准溶液,对检测方法的线性范围进行评价,8 种化合物在相应的线性范围内具有良好的相关系数,均大于等于 0.995,除了氯酸盐和 MCAA 外,其他化合物的线性相关系数达到 0.999,如表 4 所示。

3.1.2 方法检出限(MDL)和方法定量限(MQL)

另外配制质量浓度为 2 μg/L 的混合标准溶液,测试各化合物在该浓度下的信噪比(S/N)和标准偏差(S)并对检测方法的 MDL 和 MQL 进行评价。以 S/N 进行计算时,MDL 和 MQL 分别以 3 倍 S/N 和 10 倍 S/N 进行计算,除了溴酸盐噪音很小而无法从仪器读取 S/N 外,其他 7 种化合物由 S/N 计算所得检出限。以 S 进行计算时,根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中 MDL 及 MQL 计算方法^[20],在 10 次平行进样下,以置信度为 99% 时的 MDL = 2.821 × S 进行计算,MQL 则以 4 倍 MDL 计算所得。由 S/N 计算所得 MDL (0.017 ~ 0.130 μg/L),比由 S 计算所得 MQL (0.44 ~ 0.73 μg/L) 较为灵敏。本方法使用 S 计算所得

表 4 8 种 DBPs 的检测方法参数
Tab. 4 Analytical Method Parameters of 8 Kinds of DBPs

化合物	标准曲线	相关系数	线性值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	S/N	S/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ^b	MDL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		MQL/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
						S/N	S	S/N	S
溴酸盐	$y=60.5x-5.9$	0.999	5.0~25.0	—	0.24	—	0.68	—	2.7
氯酸盐	$y=74.4x+25.5$	0.995	50.0~250.0	92	0.16	0.065	0.44	0.22	1.8
MCAA	$y=60.2x-22.7$	0.998	10.0~50.0	72	0.26	0.083	0.73	0.28	2.9
DCAA	$y=1.053x-120$	0.999	10.0~50.0	102	0.21	0.059	0.58	0.20	2.3
MBAA	$y=122.0x-27.7$	0.999	10.0~50.0	—	0.23	—	0.65	—	2.6
BCAA	$y=499.2x-160.7$	0.999	10.0~50.0	46	0.21	0.130	0.59	0.43	2.4
DBAA	$y=408.6-161.5$	0.999	10.0~50.0	59	0.20	0.100	0.56	0.34	2.2
TCAA	$y=294.7x-74.5$	0.999	10.0~50.0	363	0.21	0.017	0.59	0.06	2.3

注:^b表示 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液进样 10 次所得标准偏差。

MDL(0.44~0.73 $\mu\text{g}/\text{L}$)及 MQL(1.8~2.9 $\mu\text{g}/\text{L}$)作为此检测方法的 MDL 和 MQL,如表 4 所示。

3.1.3 准确度及精密度

在纯水基质中添加一定浓度的 8 种 DBPs 配制而成的混合标准溶液,通过定量进样 10 μL 并进行 7 次平行测定,结果用于评价分析方法的准确度及精密度如表 5 所示。8 种目标化合物在 4 min 内均已完整流出,保留时间相对标准偏差(RSD)为 0~0.32%,具有较高的分析效率及保留时间重复性。另一方面,8 种 DBPs 的空白加标回收率为 98.1%~108.0%,RSD 为 2.5%~3.4%,具有较好的重现性及回收率。可见,方法的定性及定量重复性均具有较好的表现,此分析方法具有分析快速、精确灵敏等优点。

表 5 8 种 DBPs 的保留时间及空白加标回收率

Tab. 5 Retention Time and Blank Spike Recovery Rates of 8 Kinds of DBPs

化合物	保留时间		空白加标回收率		
	平均保留时间/min	RSD	加标质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率	RSD
溴酸盐	1.539	0.32%	10.0	98.1%	3.2%
氯酸盐	1.613	0.00	100.0	104.0%	3.0%
MCAA	2.170	0.00	20.0	108.0%	2.9%
DCAA	2.399	0.14%	20.0	107.0%	2.5%
MBAA	2.544	0.00	20.0	103.0%	2.7%
BCAA	2.602	0.00	20.0	103.0%	2.8%
DBAA	2.852	0.00	20.0	101.0%	2.8%
TCAA	3.658	0.00	20.0	104.0%	3.4%

3.2 实际样品分析

3.2.1 澳门水体基质效应

由于实际水样品与纯水具有差别,因此对于此方法应用于实际样品分析上是否存在差异进行研究。本文以澳门水体样品作为研究对象,探讨澳门水体基质对分析方法的影响,其差异以基体校正因子 \bar{m} 表示。对于同一种物质,以原水或出厂水为基体的工作曲线斜率 k_R 、 k_T ,与以纯水为基体的标准曲线斜率 k_0 进行比较,可分别得到该物质在原水或出厂水中的基体因子 m_R 、 m_T ,平行测定 10 次,平均后得到该物质的基体校正因子 \bar{m} , \bar{m} 结果越接近 1,表示与纯水的差异越小,结果如表 6 所示。

表 6 8 种 DBPs 的基体校正因子

Tab. 6 Matrix Correction Factors of 8 Kinds of DBPs

化合物	原水平均基体因子(\bar{m}_R)	出厂水平均基体因子(\bar{m}_T)	基体校正因子(\bar{m})	RSD
溴酸盐	0.156	0.151	0.153	8.5%
氯酸盐	0.948	0.839	0.893	7.8%
MCAA	0.932	0.943	0.938	4.7%
DCAA	1.109	1.120	1.114	3.6%
MBAA	0.944	0.942	0.943	2.6%
BCAA	1.155	1.160	1.157	4.7%
DBAA	1.189	1.205	1.197	5.4%
TCAA	1.033	1.054	1.044	3.8%

对于氯酸盐及卤乙酸 7 种化合物,在原水中的平均基体因子 \bar{m}_R 为 0.932~1.189,而出厂水平均基体因子 \bar{m}_T 为 0.839~1.205,基体校正因子 \bar{m} 为 0.893~1.197,均接近 1,表明此 7 种目标检测物在

原水或出厂水基质中相近,与纯水差别较小。但对于溴酸盐,在原水和出厂水中的基体因子分别为 0.156 和 0.151,基体校正因子为 0.153,说明溴酸盐在以原水或出厂水为基质时具有较大差异,这可能是因为原水和出厂水中 Fe(III) 与有机还原性物质生成 Fe(II) 后在酸性流动相中使溴酸盐还原,大大降低了溴酸盐的响应^[21]。另外,由于出厂水中含有较高的氯酸盐,使得其基体因子(0.839)比原水中的基体因子(0.948)差异更大,而其他 6 种卤乙酸的原水和出厂水基体校正因子差异较小,更接近 1。

3.2.2 样品加标回收率

对溴酸盐、氯酸盐和 6 种卤乙酸化合物根据定量范围采用 3 种不同的加标浓度进行样品加标,分别位于定量范围的低、中、高浓度,样品基质使用原水和出厂水,由于原水和出厂水基质中的基体校正因子相差不大,因此使用上表中基体校正因子进行校正并以纯水所得标准曲线进行计算,结果如表 7 所示。8 种化合物的平均样品加标回收率为 96.6%~112%,显示着检测方法在原水或出厂水基质中也能准确定量目标化合物。当质控样品回收率偏差较大时氯酸盐可使用回收率校正方法校正结果。但由于溴酸盐的基体校正因子较小,响应值较低,在低浓度的样品加标回收率的相对标准偏差较大,因此在实际样品检测中溴酸盐的最低检测质量浓度为 5.0 μg/L。

表 7 8 种 DBPs 的样品加标回收率

Tab. 7 Sample Spike Recovery Rates of 8 Kinds of DBPs

化合物	加标质量浓度/(μg·L ⁻¹)	平均回收率	RSD
溴酸盐	5	103.0%	12.7%
	10	96.6%	6.5%
	20	98.6%	7.8%
氯酸盐	50	112%	4.5%
	100	108%	9.1%
	200	103%	5.6%
MCAA	10	100.0%	3.2%
	20	99.6%	2.0%
	40	96.9%	1.6%
DCAA	10	99.3%	4.3%
	20	101.0%	2.9%
	40	99.6%	1.1%
MBAA	10	99.4%	3.0%

(续表7)

化合物	加标质量浓度/(μg·L ⁻¹)	平均回收率	RSD
BCAA	20	99.5%	2.2%
	40	98.2%	0.7%
	10	103%	2.9%
DBAA	20	101%	2.1%
	40	101%	2.2%
	10	106%	5.0%
TCAA	20	107%	6.3%
	40	101%	1.6%
	10	102.0%	2.6%
	20	102.0%	1.8%
	40	99.6%	1.1%

3.2.3 实际样品验证方法

为了验证本文所开发的检测方法是否符合国际能力认可标准,因此 6 种卤乙酸参加了由美国环境资源协会(ERA)所组织的 WS348 能力验证,该公司属于美国实验室认可协会认可的能力验证提供者,而溴酸盐和氯酸盐则使用日常样品结果比对,此参考结果真值由离子色谱(IC)检测所得,且该项目已通过同样由 ERA 所组织的 WS299 能力验证,结果如表 8 所示。其中溴酸盐在 2 种检测方法中均低于最低检测质量浓度,而氯酸盐与 IC 检测结果相符,相对标准偏差为 1.9%。另一方面,6 种卤乙酸参加能力验证结果的 Z-score 为 0.07~0.79,Z-score ≤ 2.0 表示能力验证结果满意。因此 8 种 DBPs 的样品检测结果准确可靠,表明本方法在实际应用上具有较好的准确度。

表 8 8 种 DBPs 样品比对结果

Tab. 8 Comparison Results of Real Samples for 8 Kinds of DBPs

化合物	参考结果真值/(μg·L ⁻¹)	UPLC-MS/MS 结果/(μg·L ⁻¹)	Z-score	RSD
溴酸盐	<2 ^a	<5.0	—	—
氯酸盐	160 ^a	157	—	1.9%
MCAA	27.8	29.4	0.46	—
DCAA	5.80	5.93	0.17	—
MBAA	12.3	13.3	0.79	—
BCAA	13.5	14.5	0.62	—
DBAA	10.8	10.9	0.07	—
TCAA	12.7	14.0	0.76	—

注:Z-score ≤ 2.0 表示处于满意范围内,Z-score 越小越接近有证物质真值;^a表示结果真值为通过 ERA 能力测试的离子色谱检测结果。

3.2.4 澳门地区实际样品检测

对某天澳门地区中 4 个水厂原水 (MFR、MIR、MSPR 和 MMRA)、3 个水库原水 (MKHR、MMR 和 MSR)、4 个出厂水 (MIT、MSPT、MMST 和 MMSTII) 和 1 个管网点 (M007) 样品进行 8 种 DBPs 检测。可以看到经过处理前的水厂和水库原水 6 种卤乙酸、溴酸盐和氯酸盐含量均很低,如图 3(a)和

图 3(b)所示,其中卤乙酸中含量最高的是 MIR 中的 DCAA,为 $1.7 \mu\text{g/L}$,而氯酸盐则都不超过 $15 \mu\text{g/L}$ 。而经处理后的出厂水和管网点的卤乙酸和氯酸盐均有不同程度的提高,上升幅度最高的卤乙酸为 DBAA,平均达到 $4.8 \mu\text{g/L}$ 。对于溴酸盐,处理前后共 12 个样品均低于最低检测质量浓度 $5.0 \mu\text{g/L}$ 。

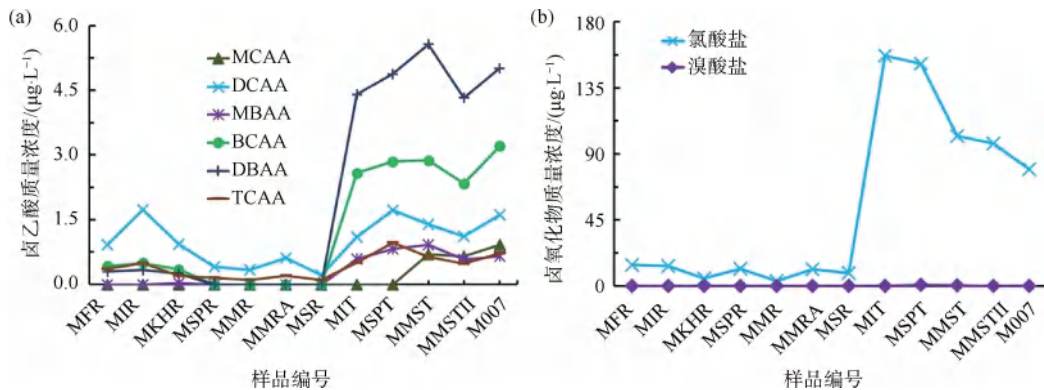


图 3 澳门地区水体中 8 种 DBPs 含量

Fig. 3 8 Kinds of DBPs Contents in Water Bodies of Macao

《澳门供排水规章》中规定了饮用水中 MCAA、DCAA、TCAA、MBAA、DBAA、BCAA 的总和不得超过 $60 \mu\text{g/L}$ 、溴酸盐不超过 $10 \mu\text{g/L}$ 、氯酸盐不超过 $700 \mu\text{g/L}$ 。检测所得出厂水和管网点的卤乙酸总和分别为 $9.2 \mu\text{g/L}$ (MIT)、 $11.2 \mu\text{g/L}$ (MSPT)、 $12.1 \mu\text{g/L}$ (MMST)、 $9.5 \mu\text{g/L}$ (MMSTII) 和 $12.1 \mu\text{g/L}$ (M007),不超过标准限值。另一方面,出厂水和管网点氯酸盐质量浓度最高的是 $157 \mu\text{g/L}$ (MIT),溴酸盐低于 $5.0 \mu\text{g/L}$,同样不超出标准限值,表明澳门地区的水质很好,保证了饮用水的安全。

4 结论

本文建立了 UPLC-MS/MS 法检测水中 8 种 DBPs,该方法的色谱峰的半高峰宽为 $0.050 \sim 0.070 \text{ min}$,分离度较好。检测物质中溴酸盐的线性值为 $5.0 \sim 25.0 \mu\text{g/L}$,氯酸盐的线性值为 $50 \sim 250 \mu\text{g/L}$,卤乙酸的线性值为 $10.0 \sim 50.0 \mu\text{g/L}$,方法的检出限为 $0.44 \sim 0.73 \mu\text{g/L}$,最低检测质量浓度为 $1.8 \sim 2.9 \mu\text{g/L}$,以标准偏差法计算所得。除了氯酸盐和 MCAA 分别为 0.995 和 0.998 外,其他化合物的线性相关系数均达到 0.999 。保留时间相对标准偏差为 $0 \sim 0.32\%$,而空白加标的回收率和 RSD 分别为 $98.1\% \sim 108.0\%$ 和 $2.5\% \sim 3.4\%$,具有快速、准确、灵敏等优点。对于澳门水体的基质效应进行

了评估,氯酸盐及卤乙酸 7 种化合物的基体校正因子为 $0.893 \sim 1.197$,溴酸盐基体校正因子为 0.153 ,说明溴酸盐在以原水或出厂水为基质时具有较大差异,因此溴酸盐在实际样品分析中以 $5.0 \mu\text{g/L}$ 为 MQ。8 种化合物的平均样品加标回收率为 $96.6\% \sim 112\%$,建议检测氯酸盐进行回收率校正。本文中方法使用外标法定量,参加能力验证结果满意,具有较低的 Z-score 和 RSD,可在实际应用中有效确保检测结果的准确性和有效性。经过验证,本方法不仅准确、可靠、灵敏度高、线性好,而且简便、快速、环保,可应用于水源水(河流、水库等)、饮用水等水体中 8 种 DBPs 的检测,用以评估饮用水中 DBPs 的健康风险,保障居民饮水健康安全。

参考文献

- [1] Treacy J. Drinking water treatment and challenges in developing countries[M]//The relevance of hygiene to health in developing countries. London: IntechOpen, 2019.
- [2] Jeon I, Ryberg E C, Alvarez P J J, et al. Technology assessment of solar disinfection for drinking water treatment[J]. Nature Sustainability, 2022, 5(9): 801-808.
- [3] Guo Y, Zhou C Y, Zhu T, et al. Impact of ultraviolet-based combined disinfection processes on the formation and toxicity of ciprofloxacin disinfection byproducts in water[J]. Toxics, 2025,

- 13(11): 995. DOI: 10.3390/toxics13110995.
- [4] Hogard S, Pearce R, Gonzalez R, et al. Optimizing ozone disinfection in water reuse; Controlling bromate formation and enhancing trace organic contaminant oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18499–18508.
- [5] Wang D X, Chen X Y, Luo J Y, et al. Comparison of chlorine and chlorine dioxide disinfection in drinking water; Evaluation of disinfection byproduct formation under equal disinfection efficiency [J]. *Water Research*, 2024, 260: 121932. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121932.
- [6] Ali S N, Arif H, Khan A A, et al. Acute renal toxicity of sodium chlorate: Redox imbalance, enhanced DNA damage, metabolic alterations and inhibition of brush border membrane enzymes in rats [J]. *Environmental Toxicology*, 2018, 33(11): 1182–1194.
- [7] Ajarem J, Altoom N G, Allam A A, et al. Oral administration of potassium bromate induces neurobehavioral changes, alters cerebral neurotransmitters level and impairs brain tissue of Swiss mice [J]. *Behavioral and Brain Functions*, 2016, 12: 14. DOI: 10.1186/s12993-016-0098-8.
- [8] Pérez-Albaladejo E, Pinteño R, del Carmen Aznar-Luque M, et al. Genotoxicity and endocrine disruption potential of haloacetic acids in human placental and lung cells [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 162981. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162981.
- [9] Wilke C L E D, Gschwendtner R, Linnemann V. Importance and challenges of bromate analysis in wastewater: A systematic review [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2025, 37: 206. DOI: 10.1186/s12302-025-01261-z.
- [10] GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准 [S].
GB 5749—2022 Standards for drinking water quality [S].
- [11] Xiong G Y, Chen G Q, Wu J C, et al. Seawater intrusion-retreat processes and groundwater evolution in intruded coastal aquifers with land reclamation; A case study of eastern Jiangsu, China [J]. *Lithosphere*, 2022: 1308487. DOI: 10.2113/2022/1308487.
- [12] Hua Z C, Li D, Wu Z H, et al. DBP formation and toxicity alteration during UV/chlorine treatment of wastewater and the effects of ammonia and bromide [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116549. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116549.
- [13] 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: 64–76. DOI: 10.1016/j.jes.2017.04.021.
- [14] Cheng S, Liu H L, Zuo Y T, et al. Rapid bromate determination using short-column ion chromatography-mass spectrometry: Application to bromate quantification during ozonation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(6): 114361. DOI: 10.1016/j.jece.2024.114361.
- [15] Balogun S A, Fayemi O E. Electrochemical sensors for determination of bromate in water and food samples—Review [J]. *Biosensors*, 2021, 11(6): 172. DOI: 10.3390/bios11060172.
- [16] Ulvi A. The occurrence of haloacetic acids and dalapon in bottled waters and an assessment of their health risk [J]. *Water*, 2023, 15(10): 1810. DOI: 10.3390/w15101810.
- [17] Mikhail I E, Lam S C, Coates L J, et al. Determination of haloacetic acids in municipal tap water and swimming pool water using portable capillary liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2025, 1751: 465941. DOI: 10.1016/j.chroma.2025.465941.
- [18] Zhu H B, Ruan Z, Wang H, et al. Trace determination of disinfection by-products in drinking water by cyclic ion chromatography with large-volume direct injection [J]. *RSC Advances*, 2023, 13(31): 21550–21557.
- [19] Grundy P L, Jarvis P R, Jefferson B, et al. A validated reverse-phase LC-MS/MS method for the analysis of haloacetic acids in drinking water; Supporting the transition from HAA5 to HAA9 [J]. *H₂Open Journal*, 2024, 7(3): 272–285.
- [20] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则 [S].
HJ 168—2020 Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards [S].
- [21] Xie L, Shang C, Zhou Q. Effect of Fe(III) on the bromate reduction by humic substances in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(3): 257–261.