

## 原位衍生-顶空气相色谱法测定饮用水中 7 种卤乙酸

李登昆<sup>1,2</sup> 王汉青<sup>3</sup> 庄树林<sup>1</sup> 李磊<sup>\*2</sup> 杨玉兰<sup>1</sup>  
蒋冬新<sup>1</sup> 鲁家友<sup>1</sup> 刘骏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(南京市浦口区疾病预防控制中心, 南京 210031) <sup>2</sup>(南京医科大学公共卫生学院, 南京 211166)

<sup>3</sup>(南京市溧水区疾病预防控制中心, 南京 211229)

**摘要** 卤乙酸(Haloacetic acids, HAAs)是饮用水中存在的一类消毒副产物,对人体健康具有潜在威胁,发展快速、准确和同时检测 HAAs 的方法对保障饮用水安全具有重要意义。本研究针对 HAAs 的检测和风险分析存在的问题,基于原位衍生化技术和顶空气相色谱法,建立了饮用水中 7 种 HAAs 的同步快速测定新方法。通过单因素优化实验,确定了盐析剂种类及添加量、反应体系酸度、相转移催化剂用量、衍生剂用量及萃取溶剂体积等原位衍生化最优反应参数。方法学验证结果表明,7 种 HAAs 在其各自浓度范围内呈良好的线性关系( $R^2>0.998$ ),方法检出限为 0.04~0.33  $\mu\text{g/L}$ ,定量限为 0.14~1.34  $\mu\text{g/L}$ 。利用本方法检测实际水样中的 7 种 HAAs,平均加标回收率为 90.9%~107.7%,相对标准偏差为 1.55%~6.49%,检出的 HAAs 含量均低于我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的限值。本方法操作简便、分析速度快、灵敏度高、准确性好,可用于饮用水中 HAAs 污染物的日常监测。

**关键词** 原位衍生化; 顶空气相色谱法; 饮用水; 消毒副产物; 卤乙酸

饮用水在消毒过程中极易产生一系列消毒副产物(Disinfection by-products, DBPs),其中,卤乙酸(Haloacetic acids, HAAs)是目前各国环境检测机构密切关注的一类 DBPs<sup>[1-2]</sup>。研究发现,全球多地饮用水中均检出不同浓度的 HAAs,并且在各种消毒条件下,HAAs 始终占具主导地位<sup>[3]</sup>。毒理学研究结果表明,HAAs 对哺乳动物具有遗传毒性、致突变性和致癌性,其细胞毒性和遗传毒性的大小顺序为碘化 HAAs>溴化 HAAs>氯化 HAAs<sup>[4-6]</sup>。鉴于 HAAs 的健康危害性,世界卫生组织(World Health Organization, WHO)和世界各国陆续对饮用水中 HAAs 采取严格控制措施。WHO 推荐饮用水中氯乙酸(Chloroacetic acid, CAA)、二氯乙酸(Dichloroacetic acid, DCAA)和三氯乙酸(Trichloroacetic acid, TCAA)的准则值分别为 0.02、0.05 和 0.2  $\text{mg/L}$ <sup>[7]</sup>。美国环保署(U.S. Environmental Protection Agency, US EPA)规定,饮用水中 CAA、DCAA 和 TCAA 的最大污染物含量目标(Maximum contaminant level goal, MCLG)分别为 0.07、0 和 0.02  $\text{mg/L}$ , CAA、DCAA、TCAA、溴乙酸(Bromoacetic acid, BAA)和二溴乙酸(Dibromoacetic acid, DBAA)的最大污染物含量(Maximum contaminant level, MCL)为 0.060  $\text{mg/L}$ <sup>[8]</sup>。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)<sup>[9]</sup>明确规定,生活饮用水中 DCAA、TCAA 和碘乙酸(Iodoacetic acid, IAA)的限值分别为 0.05、0.10 和 0.02  $\text{mg/L}$ 。

HAAs 属于小分子有机羧酸,具有良好的水溶性和难挥发性,是饮用水中较难测定的一类 DBPs。为测定饮用水中 HAAs,研究人员提出了多种预处理方法,主要包括液液萃取衍生化法、直接进样法及新型预处理方法<sup>[10-11]</sup>。液液萃取衍生化法虽然是经典的前处理方法,但其操作步骤繁琐、耗时长且低效,部分衍生化试剂会引入干扰信号,影响检测结果的准确性<sup>[12-13]</sup>。直接进样法是将样品通过简单的前处理,直接导入离子色谱仪<sup>[13-14]</sup>或串联质谱仪<sup>[15-17]</sup>进行定性和定量分析,显著提升了饮用水中 HAAs 的检测效率。然而,离子色谱法不具有高倍富集能力,灵敏度低、抗干扰能力差;串联质谱法设备价格昂贵、

2024-05-20 收稿; 2025-07-03 接受

国家自然科学基金项目(No. 82173571)和南京医科大学南京公共卫生研究院强基项目(No. NQJ2406)资助。

\* E-mail: lilei@njmu.edu.cn

运维成本高,普及率低。为实现水中 HAA 的高效分析,研究者基于不同原理和技术路径,开发了多种新型预处理方法,如分散液液微萃取<sup>[18]</sup>、微填充吸附剂微萃取<sup>[19]</sup>和顶空固相微萃取<sup>[20]</sup>等。新型检测技术虽展现了独特的分析性能,但也存在自制装置稳定性不足、纤维涂层使用寿命短以及分析结果重复性差等不足。

原位衍生化(In situ derivatization, ISD)可在样品介质中同步完成目标化合物的萃取和衍生,具有试剂用量少、操作简便、耗时短及效率高的优点,广泛应用于胺类、醛酮类、醇类、酚类、羧酸和巯基化合物的分析<sup>[21-22]</sup>。顶空液液微萃取(Headspace liquid-liquid microextraction, HS-LLME)集样品富集、分离和进样于一体,融合了液液微萃取与顶空进样的双重优势,可显著降低样品基质的干扰<sup>[23]</sup>。气相色谱(Gas chromatography, GC)分析 HAA 时,常用的检测器包括电子捕获检测器(Electron capture detector, ECD)、质谱检测器和卤素特异性检测器等<sup>[10]</sup>。与后两者相比,ECD 不仅结构简单、技术成熟、普及率高、维护成本低,并且对卤代有机化合物具有高选择性和高灵敏度,尤其适用于基层实验室开展日常监测工作。顶空-气相色谱电子捕获检测仪(HS-GC/ECD)具有前处理简便和抗基质干扰能力强等优势,已成为环境检测机构定性和定量分析痕量挥发性污染物的核心工具。

饮用水中常见的 HAA 主要为氯代乙酸、溴代乙酸和 IAA<sup>[10]</sup>。我国已将 IAA 纳入生活饮用水卫生标准的控制项目,但尚未制定该项目的标准检测方法,导致无法有效监测饮用水中 IAA 的浓度水平,也难以科学评估人群通过饮水途径暴露于该物质的健康风险。本研究基于卤乙酸甲酯具有微溶或不溶于水且挥发性良好的特点,建立了用于饮用水中多种 HAA 同步测定的原位衍生-顶空气相色谱法(In situ derivatization technology and headspace gas chromatography, ISD-HS-GC),为我国饮水安全监测、风险分析及标准制订提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7697A-7890B 自动顶空-气相色谱仪(美国 Agilent 公司); VF-1701ms 毛细管柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); DMT-2500 多管漩涡混合仪(杭州米欧仪器有限公司); LA2002E/A 型电子天平(美国 Mettler Toledo 公司); 移液器(2~20 μL、20~200 μL、100~1000 μL、1~10 mL, 德国 Eppendorf 公司); 20 mL 平底顶空样品瓶和瓶盖(美国 Agilent 公司)。

CAA、BAA、DCAA、三溴乙酸(TBAA)、TCAA、IAA 和 DBAA 标准物质(≥99%, 上海 Anpel 公司); 硫酸(GR, 南京化学试剂股份有限公司); 四丁基硫酸氢铵(Tetrabutylammonium hydrogen sulfate, TBAHS)(纯度 98%)、正戊烷(色谱级)和硫代硫酸钠(AR 级)(上海 Aladdin 公司); 硫酸二甲酯、硫酸铵和甲醇(AR 级, 国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为符合 GB/T 6682—2008<sup>[24]</sup>规定的一级水。

### 1.2 水样采集和保存

用洁净棕色玻璃采样瓶(采样前加入 0.5 mL 0.02 mol/L 硫代硫酸钠溶液)采集南京市浦口区居民生活饮用水样 500 mL, 共计 20 份。每批样品至少设 1 个运输空白样品和 1 个现场空白样品, 样品运输及实验室存储期间均避光、冷藏保存, 7 d 内完成分析。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 方法原理

在酸性条件下,以 TBAHS 为相转移催化剂、硫酸二甲酯为衍生剂、正戊烷为萃取剂,水中 HAA 快速衍生为卤乙酸甲酯,通过液液微萃取及顶空孵育,取液上气体进行 GC-ECD 测定<sup>[22]</sup>。

#### 1.3.2 标准溶液配制

以纯水为溶剂,将各标样分别配成 1.0 mg/mL 的单标储备液。稀释单标储备液,配制成混合标准工作液,各组分的质量浓度分别为 CAA 5.0 mg/L, BAA 和 DCAA 均为 2.0 mg/L, TBAA、TCAA、IAA 和 DBAA 均为 1.0 mg/L。

#### 1.3.3 仪器分析条件

顶空条件 顶空温度 70 ℃; 定量环温度 80 ℃; 传输线温度 90 ℃; 顶空孵育时间 15 min; 填充气

为高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$ ); 填充压力 103.4 kPa; 定量环体积 1.0 mL; 填充时间 0.1 min; 顶空进样时间 0.5 min。

色谱条件 载气为高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$ ); 载气模式为 65.5 kPa 恒定压力; 进样口温度 230 °C; 进样模式为分流进样, 分流比为 20:1; ECD 温度 260 °C, 尾吹 60 mL/min; 升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 25 °C/min 升温至 150 °C, 保持 2 min。后运行: 250 °C, 344.7 kPa, 保持 2 min。

### 1.3.4 水样处理

移取 10 mL 水样至 20 mL 顶空瓶中, 加入 7.0 g 硫酸铵、100  $\mu\text{L}$  硫酸溶液(1 mol/L)、30  $\mu\text{L}$  TBAHS 溶液(1 mol/L)、30  $\mu\text{L}$  硫酸二甲酯和 250  $\mu\text{L}$  正戊烷, 立即密封, 漩涡振荡 2 min, 静置分层后测定。

### 1.4 质量控制措施

每批次样品需用纯水进行空白实验, 空白值应低于方法检出限; 工作曲线相关系数需大于 0.995, 样品加标回收率应在 80%~120%之间; 连续分析 20 份以上样品时, 须测定工作曲线中间浓度标液, 测得值与该点浓度的相对偏差应小于 20%; 样品浓度超出线性范围时, 需先稀释样品再进行检测。

## 2 结果与讨论

采用合成水样开展方法参数优化研究, 其中, CAA 的加标浓度为 150  $\mu\text{g/L}$ , BAA 和 DCAA 的加标浓度均为 60  $\mu\text{g/L}$ , TBAA、TCAA、IAA 和 DBAA 的加标浓度均为 30  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.1 色谱分析柱及干扰因素的考察

色谱柱是影响色谱法分离分析结果的关键因素。利用液液萃取衍生气相色谱法测定水中 HAAs 时, EPA Method 552.3 推荐采用 DB-1701 型色谱柱和 DB-5.625 型色谱柱<sup>[12]</sup>, 而 GB/T 5750.10—2023 推荐采用 Hp-5 型色谱柱<sup>[13]</sup>。为探究不同极性色谱柱的分离效果, 参照文献<sup>[22]</sup>的实验方法, 移取 10 mL 合成水样至 20 mL 顶空瓶中, 依次加入 5.0 g 无水硫酸钠、125  $\mu\text{L}$  0.5 mol/L 四丁基硫酸氢铵溶液(TBA- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.3 mol/L 水溶液)、100  $\mu\text{L}$  硫酸二甲酯及 150  $\mu\text{L}$  正戊烷, 立即密封, 2500 r/min 涡旋振荡 2 min。按 1.3.3 节仪器分析条件测定, 并以单标定位保留时间的方式, 考察非极性色谱柱 HP-5ms(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ )与中等极性色谱柱 VF-1701ms(30 m $\times$ 0.32 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ )对 7 种卤乙酸甲酯及饮用水中常见卤代烃(三氯甲烷、四氯化碳、二氯一溴甲烷和一氯二溴甲烷)的分离效果。结果表明, HP-5ms 色谱柱无法分离三氯乙酸甲酯与碘乙酸甲酯(图 1A), VF-1701ms 能完全分离 7 种卤乙酸甲酯与饮用水中常见的卤代烃(图 1B)。

### 2.2 原位衍生条件的优化

#### 2.2.1 盐析剂的选择和用量

盐析效应是指在样品溶液中加入无机盐以提高溶液的离子强度, 从而达到提高萃取效率、提高方法灵敏度的目的<sup>[25]</sup>。EPA Method 552.3 仅允许使用硫酸钠作为盐析剂, 不可采用其它无机盐(如氯化钠和硫酸钾等), 以避免引入  $\text{Cl}^-$  和  $\text{K}^+$  等干扰衍生化反应<sup>[12]</sup>。硫酸钠遇水极易结块、难溶, 以致溶液离子强度分布不均, 7 种卤乙酸甲酯峰面积出现较大波动, 影响实验结果的精准度和重复性。研究表明<sup>[26]</sup>, 硫酸铵中的  $\text{SO}_4^{2-}$  作为双电荷阴离子, 对水结构的强化作用更为显著。等摩尔浓度下, 硫酸铵的离子强度是氯化钠的 1.5 倍, 其盐析系数约为氯化钠的 2 倍。此外, 硫酸铵溶液中 38 种中性有机化合物的盐析系数均为正值。本研究通过逐步增加用量的方式, 考察了硫酸铵对饮用水中 7 种 HAAs 原位衍生效果(以酯化物峰面积计, 下同)的影响。如图 2 所示, 随着硫酸铵用量增加, 7 种卤乙酸甲酯的峰面积逐步增大, 当硫酸铵用量超过 7.0 g 时, 三溴乙酸甲酯和三氯乙酸甲酯的峰面积呈现下降趋势, 而其余组分的峰面积则趋于稳定。综合考虑, 选择硫酸铵的最佳添加量为 7.0 g。

#### 2.2.2 反应体系的酸度

饮用水的 pH 值通常维持在 6.5~8.5 范围内<sup>[9]</sup>, 此时水中 HAAs 几乎完全以离子态存在。EPA Method 552.3<sup>[12]</sup>及 GB/T 5750.10—2023<sup>[13]</sup>均在萃取前采用浓硫酸将水样调节至  $\text{pH} \leq 0.5$ , 使 HAAs 由离子态转变为分子态, 以提升萃取效率, 并有利于后续衍生化反应。然而, 硫酸具有氧化性, 过量的硫酸会破坏卤乙酸甲酯的结构, 降低其稳定性, 影响检测灵敏度和准确度<sup>[27]</sup>。因此, 在确保萃取效率及衍生效率的前提

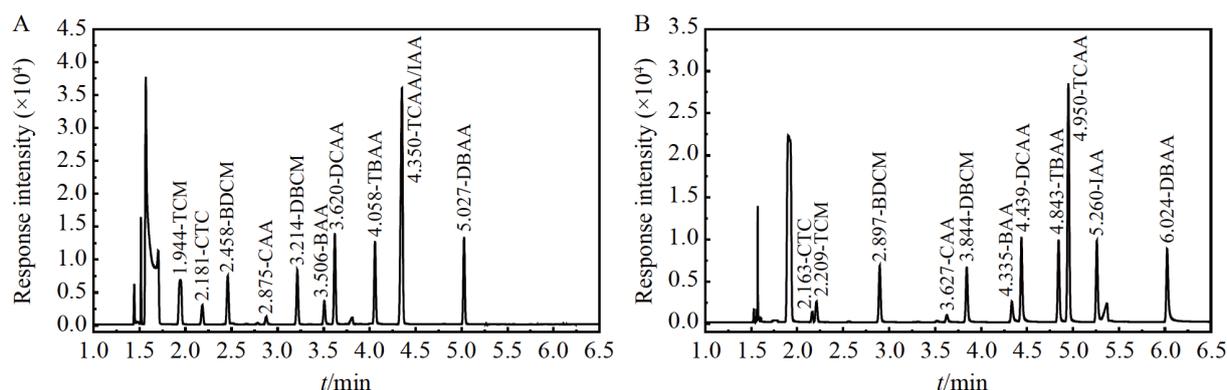


图1 (A) Hp-5ms 柱和(B)VF-1701ms 柱分离常见的卤代烃及7种卤乙酸甲酯

Fig.1 Chromatograms of common halohydrocarbon and seven methyl haloacetates on (A) Hp-5ms column and (B) VF-1701ms column

TCM, 三氯甲烷(Trichloromethane); CTC, 四氯化碳(Carbon tetrachloride); BDCM, 一溴二氯甲烷(Bromodichloromethane); CAA, 氯乙酸(Chloroacetic acid); DBCM, 二溴一氯甲烷(Dibromochloromethane); BAA, 溴乙酸(Bromoacetic acid); DCAA, 二氯乙酸(Dichloroacetic acid); TBAA, 三溴乙酸(Tribromoacetic acid); TCAA, 三氯乙酸(Trichloroacetic acid); IAA, 碘乙酸(Iodoacetic acid); DBAA, 二溴乙酸(Dibromoacetic acid)

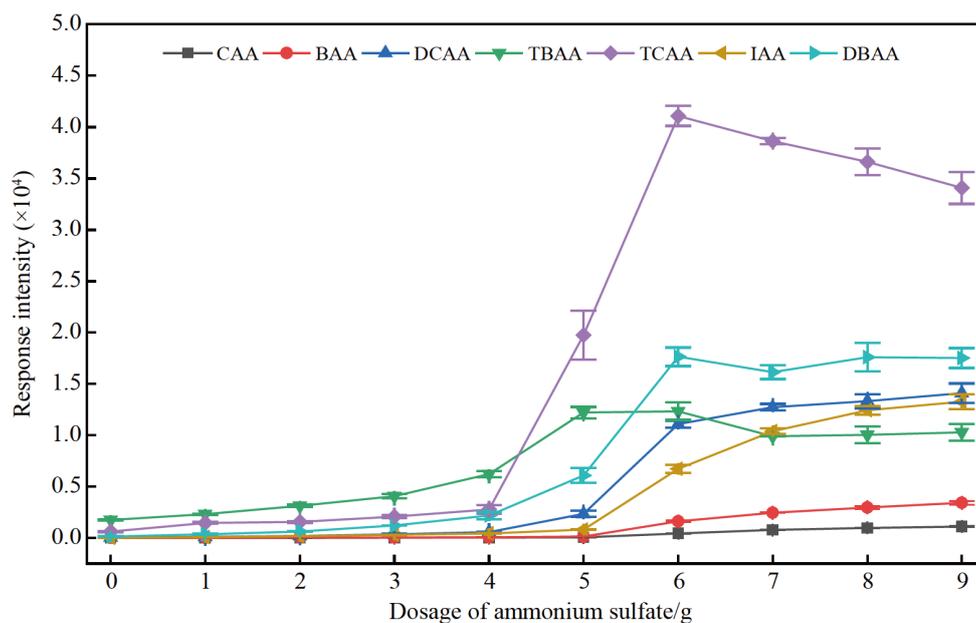


图2 硫酸铵用量对7种卤乙酸甲酯响应强度的影响

Fig.2 Effect of dosage of ammonium sulfate on response intensities of seven methyl haloacetates

下,需控制硫酸的用量。实验结果表明,向 10 mL 水样中添加 7.0 g 硫酸铵作为盐析剂后,溶液  $\text{pH} \approx 5.5$ , 在此弱酸性条件下,水中 HAAs 可实现原位衍生化。为考察酸度对饮用水中 7 种 HAAs 原位衍生效果的影响,继续向水中滴加硫酸溶液,如图 3 所示,当反应体系中加入  $100 \mu\text{L}$  1 mol/L 硫酸溶液时,7 种卤乙酸甲酯色谱峰均具有满意的响应强度,经酸度计测量,此时溶液  $\text{pH} \approx 3.7$ 。当硫酸溶液(1 mol/L)加入量大于  $120 \mu\text{L}$  时,除三氯乙酸甲酯外,其余卤乙酸酯化物峰面积均出现不同程度的下降。因此,本研究选择加入  $100 \mu\text{L}$  1 mol/L 硫酸溶液。

### 2.2.3 相转移催化剂的用量

在非均相体系中,相转移催化剂可使反应物跨越相界面迁移至另一相,促进有机转化。烷基鏍盐作为重要的有机催化剂,其合成效用在有机化学领域被广泛认可,其中,季铵盐、磷盐和叔鏍盐是有机合成

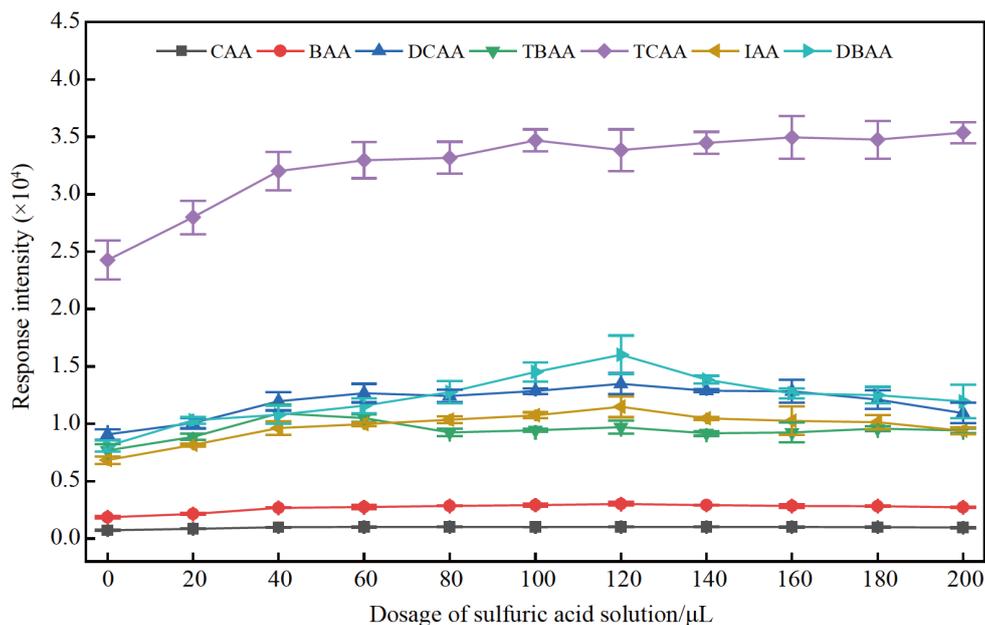


图3 硫酸溶液(1 mol/L)用量对7种卤乙酸甲酯响应强度的影响

Fig.3 Effect of dosage of sulfuric acid solution (1 mol/L) on response intensities of seven methyl haloacetate

中常用的化合物<sup>[28]</sup>。作为典型的季铵盐,四丁基铵盐通过季铵阳离子( $N^+$ )与亲核试剂(羧酸根)形成离子对,将亲核试剂从水相转移至有机相,可有效降低反应活化能。本实验通过逐步增加 TBAHS 溶液(1 mol/L)用量,考察了其对饮用水中7种 HAAAs 原位衍生效果的影响(图4)。结果表明,向反应体系加入1 mol/L TBAHS 溶液后,7种卤乙酸甲酯的峰响应强度均显著提升。其中,三溴乙酸甲酯在加入2  $\mu$ L 1 mol/L TBAHS 溶液时峰面积达最大值;二氯乙酸甲酯、三氯乙酸甲酯和二溴乙酸甲酯在加入10  $\mu$ L 1 mol/L TBAHS 溶液时峰面积达最大;氯乙酸甲酯、溴乙酸甲酯和碘乙酸甲酯在加入30  $\mu$ L 1 mol/L TBAHS 溶液时峰面积达到最大。随着 TBAHS 溶液加入量持续增加,除氯乙酸甲酯、溴乙酸甲酯和碘乙

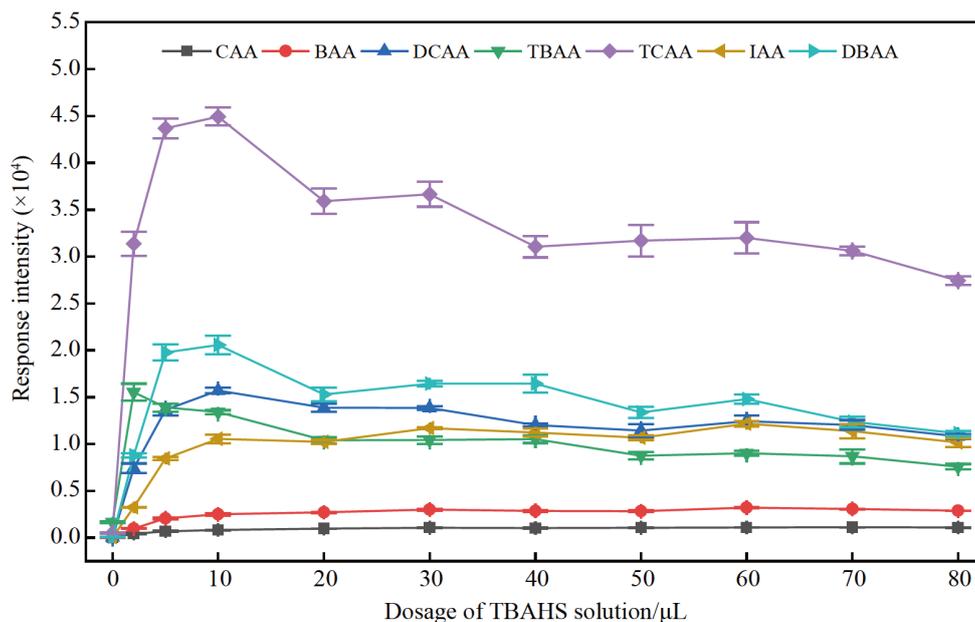


图4 四丁基硫酸氢铵(TBAHS)溶液(1 mol/L)的用量对7种卤乙酸甲酯响应强度的影响

Fig.4 Effect of dosage of tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBAHS) solution (1 mol/L) on response intensities of seven methyl haloacetate

酸甲酯的峰面积趋于稳定外,其余 4 种化合物的峰面积呈下降趋势。综合各化合物的峰响应强度,确定 TBAHS 溶液(1 mol/L)的最佳用量为 30  $\mu\text{L}$ 。

#### 2.2.4 衍生剂的用量

酯化反应作为小分子羧酸衍生的经典手段,在改善色谱行为和提升检测灵敏度等方面具有显著优势<sup>[29]</sup>。羧酸酯化可分为碱处理法、重氮甲烷法及酸处理法,但 HAA 在碱性条件下易水解<sup>[30]</sup>,重氮甲烷毒性极强且易燃易爆<sup>[11]</sup>,酸处理法操作繁琐、效率低<sup>[12-13]</sup>,均非理想选择。硫酸二甲酯为强甲基化试剂,常用于酚和醇类的衍生,Cardador 等<sup>[22]</sup>以过量硫酸二甲酯为衍生剂,开发了水中 HAA 原位衍生分析方法。然而,硫酸二甲酯为高黏性液体,用量过多极易污染色谱系统,甚至堵塞顶空进样设备。本研究通过调控硫酸二甲酯的用量,考察其对饮用水中 7 种 HAA 原位衍生效果的影响(图 5)。结果表明,向衍生体系中加入 30  $\mu\text{L}$  硫酸二甲酯时,氯乙酸甲酯、溴乙酸甲酯及碘乙酸甲酯的峰面积均达到最大值;继续增加硫酸二甲酯的用量,上述化合物的响应强度不再显著提升,其余卤乙酸甲酯的色谱峰也均能获得理想的响应强度。因此,确定硫酸二甲酯的最佳用量为 30  $\mu\text{L}$ 。

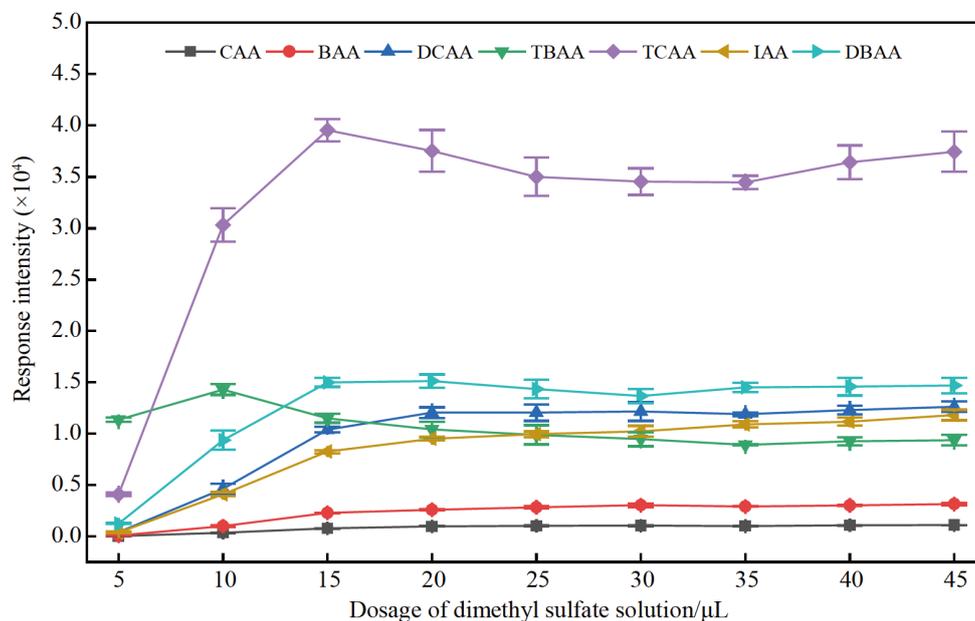


图5 硫酸二甲酯用量对 7 种卤乙酸甲酯响应强度的影响

Fig.5 Effect of dosage of dimethyl sulfate on response intensities of seven methyl haloacetates

#### 2.2.5 萃取溶剂的用量

基于液液萃取原理,在原位衍生反应体系中引入适当的有机溶剂,不仅有利于卤乙酸甲酯从水相中高效释放,也可避免卤乙酸甲酯在顶空孵育过程中脱羧水解。Cardador 等<sup>[22]</sup>重复 5 次测量了甲基叔丁基醚、正戊烷及乙酸乙酯液液萃取水溶液中的卤乙酸甲酯,平均回收率分别为 96%、93%和 70%。鉴于正戊烷具有低水溶性( $<0.01 \text{ g/L}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )、低沸点( $36 \text{ }^\circ\text{C}$ )及无显著刺激性等显著优势,选择其为顶空液液微萃取溶剂。通过逐步增加正戊烷用量,考察了萃取剂体积对饮用水中 7 种 HAA 原位衍生效果的影响。如图 6 所示,当正戊烷加入体积为 250  $\mu\text{L}$  时,7 种卤乙酸甲酯均具有最大峰面积;继续增大正戊烷用量,各目标化合物峰响应强度持续下降,这可能由于增大萃取剂使用量,既降低了卤乙酸甲酯的相对含量,又增大了蒸气压,顶空瓶气密性下降,导致目标物发生泄漏损失。

### 2.3 方法的分析性能

#### 2.3.1 方法的线性范围、检出限和定量限

采用纯水配制系列 HAA 混合标准溶液,各浓度重复测定 3 次。以 HAA 浓度为横坐标、对应卤乙酸甲酯的峰面积为纵坐标进行线性回归分析。如表 1 所示,7 种 HAA 分别在 2.5~150  $\mu\text{g/L}$ 、1.0~60  $\mu\text{g/L}$

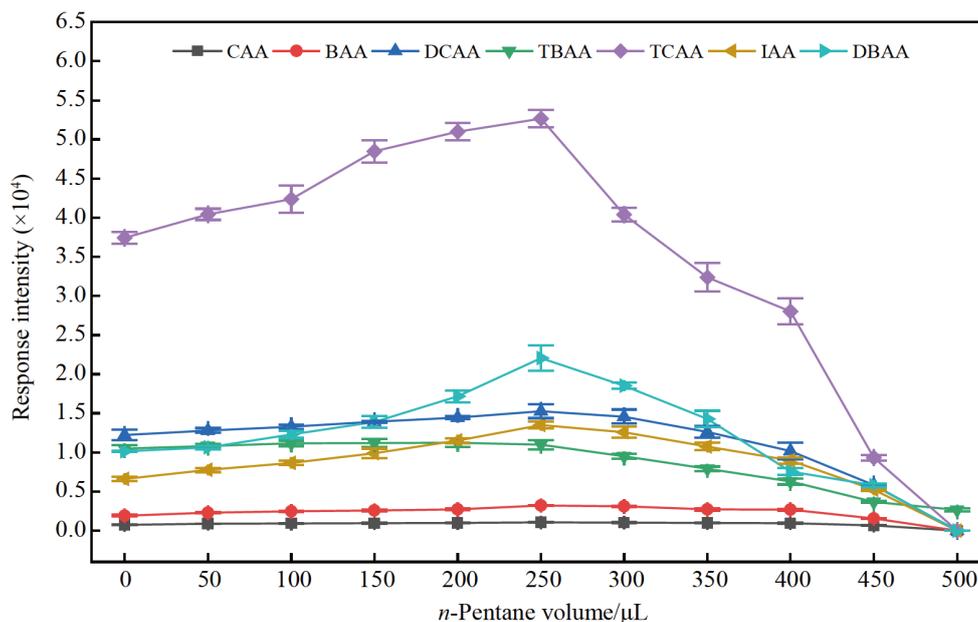


图6 正戊烷萃取剂的体积对7种卤乙酸甲酯响应强度的影响

Fig.6 Effect of *n*-pentane extractant volume on the response intensity of seven methyl haloacetates

表1 7种卤乙酸(HAAs)的线性检测范围、线性回归方程和决定系数

Table 1 Linear ranges, linear regression equations and determination coefficients of 7 kinds of haloacetic acids (HAAs)

化合物 Compound	线性范围 Linear range/( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程 Linear regression equation	决定系数 Determination coefficient ( $R^2$ )
CAA	2.5~150	$y=7.16x+21.14$	0.9988
BAA	1.0~60	$y=59.10x+22.94$	0.9998
DCAA	1.0~60	$y=268.27x+99.65$	0.9994
TBAA	0.5~30	$y=402.13x+108.84$	0.9985
TCAA	0.5~30	$y=1469.00x-45.14$	0.9986
IAA	0.5~30	$y=559.15x+62.08$	0.9998
DBAA	0.5~30	$y=919.09x-182.01$	0.9986

和 0.5~30  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性关系良好, 决定系数( $R^2$ )均大于 0.998。按文献[31]推荐的方法, 以标准系列最低浓度 7 次测定结果的标准偏差  $S$  为基础, 计算方法检出限(Method detection limits, MDLs)和方法定量限(Limits of quantification, LOQs), 7 种 HAAs 的 MDLs 为 0.04~0.33  $\mu\text{g/L}$ , LOQs 为 0.14~1.34  $\mu\text{g/L}$  (表 2)。本研究采用 HS-GC/ECD 检测技术, 有效降低了背景干扰, 检测灵敏度显著优于 LLE-GC/ECD<sup>[13]</sup>、IC-CD<sup>[13]</sup> 及 LC-MS/MS 法<sup>[13]</sup>, 与 LLME/methylation-HS-GC-MS<sup>[22]</sup>、IC-ESI-MS/MS<sup>[15]</sup> 和 CE-ICP-MS<sup>[17]</sup> 法基本处于同一水平; 此外, DCAA、TCAA 和 IAA 的 LOQs 均远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)<sup>[9]</sup> 规定的限量, 完全满足饮用水中痕量 HAAs 的检测需求。

### 2.3.2 方法的有效性

向自来水样中添加一定体积的 7 种 HAAs 混合标准溶液, 测定低、中、高 3 个加标浓度水平的平均回收率, 分别为 90.9%~104.3%、95.1%~106.6% 和 98.9%~107.7%, 相对标准偏差(Relative standard deviations, RSDs)均在 1.55%~6.49% 之间, 表明本方法具有较高的准确度和精密度(表 3)。对南京市浦口区 20 份自来水样进行检测, 结果显示, 在这些水样中均未检出 CAA、BAA 与 IAA; DCAA、TBAA 与 TCAA 的综合检出率为 100%, 平均检出浓度分别为 1.04、1.68 和 4.58  $\mu\text{g/L}$ ; DBAA 综合检出率为 80%, 平均检出浓度为 0.72  $\mu\text{g/L}$ ; HAAs 总检出浓度为 4.76~12.3  $\mu\text{g/L}$ , 平均检出浓度为 8.60  $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 饮用水样品中 HAA<sub>s</sub>测定方法的灵敏度对比Table 2 Comparison of sensitivity of determination methods for HAA<sub>s</sub> in drinking water samples

化合物 Compound	ISD-HS-GC/ECD	LLE-GC/ECD <sup>[13]</sup>	IC-CD <sup>[13]</sup>	LC-MS/ MS <sup>[13]</sup>	IC-ESI-MS MS <sup>[15]</sup>	CE-ICP-MS <sup>[17]</sup>	LLME/methylation- HS-GC-MS <sup>[22]</sup>
CAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.33	/	/	/	/	0.13
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	1.34	5.0	1.9	/	/	/
BAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.12	/	/	/	/	0.11
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.48	/	3.0	/	/	/
DCAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.12	/	/	0.27	/	0.02
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.49	2.0	3.7	8.1	0.82	/
TBAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.06	/	/	/	/	0.40
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.23	/	/	/	/	/
TCAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.07	/	/	0.28	/	0.03
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.30	1.0	4.4	10.0	0.84	/
IAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.06	/	/	/	1.22	/
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.24	/	/	/	/	/
DBAA	MDL/( $\mu\text{g/L}$ )	0.04	/	/	/	/	0.05
	LOQ/( $\mu\text{g/L}$ )	0.14	/	8.3	/	/	/

注(Note): ISD-HS-GC,原位衍生-顶空气相色谱(In situ derivatization technology and headspace gas chromatography); ECD,电子捕获检测器(Electron capture detector); LLE-GC,液液萃取-气相色谱(Liquid-liquid extraction-gas chromatography); IC-CD,离子色谱-电导检测(Ion chromatography-conductivity detection); LC-MS/MS,液相色谱-串联质谱(Liquid chromatography-tandem mass spectrometry); IC-ESI-MS/MS,离子色谱-电喷雾电离-串联质谱(Ion chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry); CE-ICP-MS,毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱(Capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry); LLME/methylation-HS-GC-MS,液液微萃取/甲基化-顶空气相色谱-质谱(Liquid-liquid microextraction/methylation and headspace gas chromatography-mass spectrometry); MDL,方法检出限(Method detection limit); LOQ,方法定量限(Limits of quantification); /表示“无”( / represent “none” )。

表 3 自来水中 7 种 HAA<sub>s</sub> 的加标回收实验结果Table 3 Detection results of 7 kinds of HAA<sub>s</sub> spiked in tap water samples

化合物 Compound	本底值 Background/ ( $\mu\text{g/L}$ )	低浓度水平 Low spiking level			中浓度水平 Middle spiking level			高浓度水平 High spiking level		
		加标浓度 Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 Recovery/ %	RSD/ (%, $n=6$ )	加标浓度 Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 Recovery/ %	RSD/ (%, $n=6$ )	加标浓度 Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 Recovery/ %	RSD/ (%, $n=6$ )
CAA	/	25.0	96.8	2.92	50.0	102.1	3.83	100	100.9	3.89
BAA	/	10.0	104.3	4.09	20.0	106.1	3.84	40.0	104.6	2.27
DCAA	1.22	10.0	96.6	2.49	20.0	99.2	2.06	40.0	100.6	3.18
TBAA	1.17	5.0	102.1	3.55	10.0	106.6	1.55	20.0	107.7	3.17
TCAA	3.11	5.0	101.7	3.82	10.0	102.1	2.54	20.0	103.9	5.05
IAA	/	5.0	92.0	5.79	10.0	96.2	3.22	20.0	98.9	2.36
DBAA	/	5.0	90.9	6.35	10.0	95.1	3.04	20.0	101.9	6.49

### 3 结论

本研究以 TBAHS 为相转移催化剂、硫酸二甲酯为衍生剂、正戊烷为萃取剂,基于原位衍生化顶空气相色谱技术,优化并建立了饮用水中 7 种 HAA<sub>s</sub> 的同步快速测定方法。相较于现行的国家标准检验方法,本方法极大地简化了饮用水中 HAA<sub>s</sub> 的衍生化流程,大幅缩短了样品预处理时间。方法学验证结果显示,本方法简便、快速、灵敏、准确,可为饮用水中 HAA<sub>s</sub> 的日常监测提供高效和可靠的技术支持,具有良好的推广应用价值。

## References

- [1] TAO Tian, LI Qiu-Ju, MAO Shun. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2025, 53(2): 176-186.  
陶甜, 李秋菊, 毛舜. *分析化学*, 2025, 53(2): 176-186.
- [2] TANG Y, LONG X, WU M, YANG S, GAO N, XU B, DUTTA S. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 241: 116741.
- [3] CHU Wen-Hai, XIAO Rong, DING Shun-Ke, ZHANG Rui-Hua. *Environ. Sci.*, 2021, 42(11): 5059-5074.  
楚文海, 肖融, 丁顺克, 张瑞华. *环境科学*, 2021, 42(11): 5059-5074.
- [4] ZHANG S H, MIAO D Y, LIU A L, ZHANG L, WEI W, XIE H, LU W Q. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, 2010, 703(2): 174-179.
- [5] GONSIOROSKI A, LAWS M, MOURIKES V E, NEFF A, DRNEVICH J, PLEWA M J, FLAWS J A. *J. Environ. Sci.*, 2022, 117: 46-57.
- [6] PÉREZ-ALBALADEJO E, PINTENO R, AZNAR-LUQUE M C, CASADO M, POSTIGO C, PORTE C. *Sci. Total Environ.*, 2023, 879: 162981.
- [7] World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First and Second Addenda*, 2022.
- [8] National Primary Drinking Water Regulations. U.S. Environmental Protection Agency, 2024.
- [9] GB 5749—2022. *Standards for Drinking Water Quality*. National Standards of the People's Republic of China.  
生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准. GB 5749—2022.
- [10] MA W, LI W, CHEN B, YANG Y, YANG J. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2024, 173: 117617.
- [11] LI Wen-Yu, MA Wei, YANG Yang, HE Huan, CHEN Bai-Yang. *China Water Wastewater*, 2024, 40(14): 1-7.  
李文妤, 马威, 阳洋, 何欢, 陈白杨. *中国给水排水*, 2024, 40(14): 1-7.
- [12] Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection. United States Environmental Protection Agency, Method 552.3, Rev.1.0, 2003.
- [13] GB/T 5750.10—2023. *Standard Examination Methods for Drinking Water-Part 10: Disinfection By-products Indices*. National Standards of the People's Republic of China.  
生活饮用水标准检验方法 第10部分: 消毒副产物指标. 中华人民共和国国家标准. GB/T 5750.10—2023.
- [14] ZHAO Hao, ZHA He-Xia, JI Tong-Tong. *J. Environ. Health*, 2024, 41(9): 816-819.  
赵好, 查霞, 嵇童童. *环境与健康杂志*, 2024, 41(9): 816-819.
- [15] ZUO Y, CHENG S, JIANG H, ZHANG H, WU J, SUN H, ZHU F, LI A, HUO Z, LI W. *Talanta*, 2023, 253: 124022.
- [16] ALBOLAFIO S, MARÍN A, GIL M I. *J. Chromatogr. A*, 2023, 1711: 464449.
- [17] WU Y, WANG X, PANG Z, ZHANG J, ZHENG C. *Microchem. J.*, 2024, 203: 110809.
- [18] SARAJI M, JAMSHIDI F, MOSSADDEGH M, FARAJMAND B. *Microchem. J.*, 2019, 146: 914-921.
- [19] FERREIRA A M C, LAESPADA M E F, PAVÓN J L P, CORDERO B M. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1318: 35-42.
- [20] HAMMAMI B, DRISS M R. *J. Anal. Chem.*, 2013, 68(8): 671-679.
- [21] DU Yuan-Qi, XIAO Xiao-Hua, LI Gong-Ke. *Chin. J. Chromatogr.*, 2018, 36(7): 579-587.  
杜苑琪, 肖小华, 李攻科. *色谱*, 2018, 36(7): 579-587.
- [22] CARDADOR M J, SERRANO A, GALLEGO M. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1209(1-2): 61-69.
- [23] SKOK A, BAZEL Y. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2025, 55(2): 375-405.
- [24] GB/T 6682—2008. *Water for Analytical Laboratory Use-Specification and Test Methods*. National Standards of the People's Republic of China.  
分析实验室用水规格和试验方法. 中华人民共和国国家标准. GB/T 6682—2008.
- [25] CHEN X, LI J, ZHANG Y, HU S, DU Y, BAI X. *J. Chromatogr. A*, 2019, 1603: 44-50.
- [26] WANG C, LEI Y D, ENDO S, WANIA F. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(22): 13238-13245.
- [27] SARAJI M, BIDGOLI A A H. *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216(7): 1059-1066.
- [28] NAKAMURA T, OKUNO K, NISHIYORI R, SHIRAKAWA S. *Chem. Asian J.*, 2020, 15(4): 463-472.
- [29] JANKECH T, GERHARDOVA I, MAJEROVA P, PIESTANSKY J, JAMPILEK J, KOVAC A. *Anal. Chim. Acta*, 2024, 1300: 342435.
- [30] LI Lin-Lin, LIU Jia-Meng, SONG Bi-Yao, SUN Xing-Bin. *China Environ. Sci.*, 2016, 36(12): 3631-3638.  
李林林, 刘佳蒙, 宋弼尧, 孙兴滨. *中国环境科学*, 2016, 36(12): 3631-3638.
- [31] LI Deng-Kun, CHEN Chun-Jing, LIU Xiang-Ping, ZHANG Yun, NI Hai-Ping, LI Lei. *J. Environ. Occup. Med.*, 2022, 39(8): 924-930, 936.  
李登昆, 陈春静, 刘祥萍, 张云, 倪海平, 李磊. *环境与职业医学*, 2022, 39(8): 924-930, 936.

## Determination of Seven Kinds of Haloacetic Acids in Drinking Water by In Situ Derivatization-Headspace Gas Chromatography

LI Deng-Kun<sup>1,2</sup>, WANG Han-Qing<sup>3</sup>, ZHUANG Shu-Lin<sup>1</sup>, LI Lei<sup>\*2</sup>, YANG Yu-Lan<sup>1</sup>,  
JIANG Dong-Xin<sup>1</sup>, LU Jia-You<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Nanjing Pukou District Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210031, China)

<sup>2</sup>(School of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing 211166, China)

<sup>3</sup>(Nanjing Lishui District Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 211229, China)

**Abstract** Haloacetic acids (HAAs), as a class of disinfection byproducts in drinking water, pose potential threats to human health, so the rapid, accurate and simultaneous detection of HAAs is of great significance for ensuring drinking water safety. Aiming at the challenges in HAAs detection and risk analysis, a novel method for synchronous rapid detection of seven kinds of HAAs in drinking water based on in situ derivatization technology and headspace gas chromatography was developed in this study. Through single-factor optimization experiments, the optimal reaction parameters for in situ derivatization were determined, including the type and dosage of salting-out agent, the acidity of reaction system, the amount of phase transfer catalyst, the dosage of derivatization agent, and the extraction solvent volume. Methodologic validation showed that the seven kinds of HAAs exhibited excellent linear relationships within their respective detection concentration ranges ( $R^2 > 0.998$ ). The method detection limits (MDLs) ranged from 0.04 to 0.33  $\mu\text{g/L}$ , and the limits of quantification (LOQs) were between 0.14 and 1.34  $\mu\text{g/L}$ . For real water samples, the average spiked recoveries of the seven HAAs ranged from 90.9% to 107.7%, with relative standard deviation (RSDs) between 1.55% and 6.49%, and the HAAs contents in all tested samples were below the limits specified in the Standards for Drinking Water Quality (GB 5749—2022) of China. This method was featured with simple operation, fast analysis speed, high sensitivity, and good accuracy, providing an efficient and reliable technical support for routine monitoring of HAAs contaminants in drinking water and showing promising application value for widespread promotion.

**Keywords** In situ derivatization; Headspace gas chromatography; Drinking water; Disinfection byproduct; Haloacetic acids

(Received 2024-05-20; accepted 2025-07-03)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 82173571) and the Strengthening Basic Disciplines Project of Nanjing Institute of Public Health, Nanjing Medical University (No. NQJ2406).