

静态顶空气相色谱-质谱联用法快速测定海水中 13 种苯系物

白红妍^{1,2}, 韩 彬^{1*}, 陈军辉¹, 郑 立¹, 杨东方², 王小如¹

(1. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

摘要: 建立了静态顶空萃取、气相色谱-质谱联用(HS-GC/MS)同时测定海水中常见的痕量 13 种苯系物(BTEX)方法。对影响分析效果的主要条件: 色谱柱类型、升温程序、顶空平衡温度、平衡时间以及气液体积比进行了详细的分析和优化。在优化条件下, 该方法的线性相关系数大于 0.999, 线性范围为 0.16 ~ 320 $\mu\text{g/L}$, 检出限(按信噪比为 3 计)为 0.019 ~ 0.033 $\mu\text{g/L}$; 水样中 3 个加标水平(1.6、16 和 160 $\mu\text{g/L}$)的回收率为 81.25% ~ 103.73%, 相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.3% ~ 4.4%。将该方法应用于上海黄浦区海水样品中苯系物的测定, 结果令人满意。该方法分析时间为 12 min, 操作简单快捷, 灵敏度高, 环境友好, 定性、定量准确、可靠。

关键词: 静态顶空萃取; 气相色谱-质谱; 苯系物; 海水

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2012)05-0474-06

Rapid determination of benzene series in seawater by gas chromatography-mass spectrometry with static headspace extraction

BAI Hongyan^{1,2}, HAN Bin^{1*}, CHEN Junhui¹, ZHENG Li¹, YANG Dongfang², WANG Xiaoru¹

(1. First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China;

2. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of 13 benzene series (BTEX) in seawater using gas chromatography-mass spectrometry with static headspace extraction (HS-GC/MS) was developed. To carefully characterize the performance of this method, several factors affecting parameters were studied in detail, such as the type of column, heating procedure, equilibrium temperature, equilibrium time and the volume ratio of gas phase to liquid phase. The optimized conditions were as follows: the polar column of DB-WAX; heating procedure, 40 °C kept for 4 min, then raised to 120 °C at 10 °C/min, to 180 °C at 25 °C/min; equilibrium temperature, 80 °C; equilibrium time, 10 min; and the volume ratio of gas phase to liquid phase, 1:1. Under the optimized conditions, the linear equations were obtained in the concentration range of 0.16–320 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients greater than 0.999. The limits of detection ($S/N=3$) were 0.019–0.033 $\mu\text{g/L}$. The recoveries at the three spiked levels of 1.6, 16 and 160 $\mu\text{g/L}$ ranged from 81.25% to 103.73% with the relative standard deviations (RSD, $n=6$) from 0.3% to 4.4%. The analytical results of the practical seawater samples from Shanghai Huangpu District were satisfactory. The determination of the 13 benzene series can be finished in 12 min. The method is simple, accurate, reliable, efficient and environmental-friendly.

Key words: static headspace extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); benzene series; seawater

原油的水溶性组分中单环芳烃占 89%, 仅苯系物(BTEX) (苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、二甲苯(xylenes)) 就占 87.6%^[1], 其构成了水体中常见的有机污染物^[2]。

* 通讯联系人: 韩 彬, 硕士, 助理研究员. E-mail: hanbin@fio.org.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20905017)、海洋公益性行业科研专项(201005034-03)和国家海洋局第一海洋研究所基本科研业务费专项(2010G14)。

收稿日期: 2011-12-17

溢油中大量的苯系物多存在于海水表面和沉积物中,它们的生化降解时间较长,对海洋环境造成潜在的污染。BTEX作为重要溶剂不仅大量存在于原油及其产品中,而且在油漆、药品、有机化工等行业有着广泛的应用。据研究表明,极低浓度的BTEX就会对环境 and 人类造成较大的危害^[3-4]。目前,随着石油等污染物大量进入海洋,海水中的BTEX含量日益增加,势必会对海洋生物以及海洋环境造成长期及恶劣的影响。因此,对水中挥发性苯系物的有效监测越来越受到人们的重视。

传统的或国家标准的水中苯系物测定方法多采用非极性填充柱,二硫化碳萃取法或传统的静态顶空气相色谱法。二硫化碳萃取法^[5]使用大量的有毒溶剂,操作复杂,重复性差;而传统的静态顶空气相色谱法,采用血浆瓶水浴平衡,操作繁琐复杂,分析时间长^[6]。近年来,顶空直接进样法^[7-9]、吹扫捕集法^[10-12]和固相微萃取法(SPME)^[13-16]得到了广泛的应用,但这些方法都有各自的缺点。顶空直接进样法灵敏度不高;吹扫捕集法易产生气泡,设备价格昂贵;SPME萃取头易损伤,重现性差,目标物的萃取选择性单一。顶空萃取法与液-液萃取法和固-液萃取法等前处理方法相比,具有可以避免除溶剂时造成样品中挥发性物质损失、降低非挥发物干扰而专一收集样品中易挥发成分及降低共提取物引起的噪声等优点,因而使得样品中痕量的挥发性有机物(VOCs)的分析具有更高的灵敏度和更快的分析速度。相比之下,静态顶空萃取法在水中挥发性有机物分析方面有独特优点,如样品直接进样不需要前处理,使用有毒有机溶剂较少,方法快速、简便,灵敏度高,分析时间短,因而被广泛地关注^[17]。苟德国等^[18]采用顶空气相色谱法对地表水中8种苯系物进行测定,取得了满意的分析结果,但存在的主要问题仍然是检出限较高。

目前水体中苯系物的研究主要侧重于淡水方面,且同时测定种类最多达到8种^[19-21]。至于海水中苯系物方面的研究相对较少^[12]。随着沿海化工原料基地的大量投入使用,近海海洋环境安全对于多种BTEX快速同时测定的需求日益加剧。为了满足海水中BTEX测定的要求,本文建立了海水中常见的13种苯系物静态顶空萃取、气相色谱-质谱联用(HS-GC/MS)快速测定方法,并优化确立了最佳的测定条件。利用该方法对实际海水样品进行了测定,结果表明,该方法快速、简便、灵敏度高,易于进一步标准化,可满足海水中痕量苯系物的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890N GC/5973N MSD 气相色谱-质谱联用仪。Agilent 7694A 顶空自动进样器 20 mL 顶空瓶和聚四氟乙烯/硅胶隔垫。

苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、正丁苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯和1,2,3-三甲苯标准品(美国AccuStandard公司),质量浓度均为0.2 g/L,溶剂为甲醇;甲醇(色谱纯,德国Merck公司);高纯(99.999%)氦气,实验用海水采自上海黄浦区邻近海域。

1.2 标准溶液的配制

用甲醇配制13种苯系物 3.2×10^5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备液,再用海水配制质量浓度为 3.2×10^3 $\mu\text{g/L}$ 和32 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准使用液。将混合标准使用液用海水逐级稀释成质量浓度范围为0.16 ~ 320 $\mu\text{g/L}$ 的7个混合标准工作溶液。

1.3 顶空进样条件

加热炉温度:80 $^{\circ}\text{C}$;进样系统温度:110 $^{\circ}\text{C}$;传输管温度:160 $^{\circ}\text{C}$;样品加热平衡时间:10 min;加压时间:0.5 min;进样时间:0.25 min;摇晃模式:轻摇;载气压力:12.9 kPa;辅助气压力:17.5 kPa。

1.4 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:Agilent DB-WAX 毛细管柱(30.0 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm);进样口温度160 $^{\circ}\text{C}$;载气为氦气,流量1.0 mL/min,恒流模式;分流进样,分流比为0.5:1,进样量1 μL 。柱温箱升温程序:起始40 $^{\circ}\text{C}$,保持4 min,以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 速率升到120 $^{\circ}\text{C}$,再以25 $^{\circ}\text{C/min}$ 速率升到180 $^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件:接口温度280 $^{\circ}\text{C}$,电子轰击(EI)离子源,电子能量70 eV,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟3.5 min。采用选择离子扫描(SIM)模式分析13种苯系物,选择的离子碎片为 m/z 78、91、104、105、106、120、134。

2 结果与讨论

影响顶空气相色谱-质谱法测定苯系物的因素主要有两部分:色谱-质谱参数和顶空进样参数。色谱-质谱参数主要为色谱柱类型和柱温箱升温程序。顶空进样器的操作参数主要有平衡温度、平衡时间、加压压力、进样时间和传输线温度等因素,这些都直接影响进入GC的样品量,进而影响实验的灵敏度,因此自动顶空进样器的条件优化对于苯系物测定的

灵敏度和稳定性至关重要。本文着重从色谱柱的选择、柱温箱升温程序、顶空平衡时间、平衡温度和气液体积比进行条件的优化。

2.1 色谱柱的选择

色谱柱固定相的选择性和极性对于混合物的分离起决定性作用。实验选用美国 Agilent HP-5MS (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm, 固定相为聚乙二醇聚合物) 非极性毛细管柱、DB-1701 (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm, 固定相为 5% 苯基-甲基硅氧烷) 中等极性毛细管柱和 DB-WAX (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm, 固定相为 14% 氰丙基-苯基-甲基聚硅氧烷) 极性毛细管柱进行分离试验, 优化最佳分析条件。采用非极性的 HP-5MS 毛细管柱分离时, 对二甲苯和间二甲苯两峰叠加不能分开; 采用中等极性的 DB-1701 毛细管柱分离时, 对二甲苯和间二甲苯两峰呈现双头峰而不能分开; 采用极性的 DB-WAX 毛细管柱分离时, 对二甲苯和间二甲苯两峰间具有较好的分离度 ($R_s > 1.5$), 12 min 内 13 种苯系物完全达到基线分离 (见图 1), 且灵敏度高。

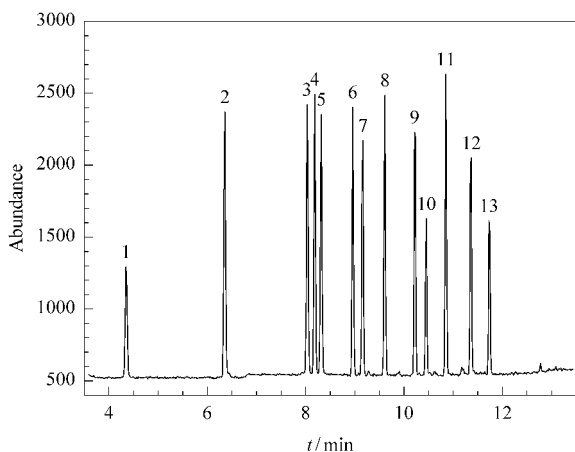


图 1 DB-WAX 毛细管柱分离 13 种苯系物混合标准溶液 (1.6 μg/L) 的 GC-MS 谱图

Fig. 1 GC-MS chromatogram of a mixed solution of 13 BTEX standard solution (1.6 μg/L) on a DB-WAX column

Conditions: static headspace sampling, headspace equilibrium temperature, 80 °C; headspace equilibrium time, 10 min; loop temperature, 110 °C; heating procedure, 40 °C (4 min) 10 °C/min → 120 °C 25 °C/min → 180 °C.

Peaks: 1. benzene; 2. toluene; 3. ethylbenzene; 4. *p*-xylene; 5. *m*-xylene; 6. isopropylbenzene; 7. *o*-xylene; 8. *n*-propylbenzene; 9. 1,3,5-trimethylbenzene; 10. styrene; 11. 1,2,4-trimethylbenzene; 12. *n*-butylbenzene; 13. 1,2,3-trimethylbenzene.

2.2 柱温升温程序的优化

程序升温是指色谱柱的温度按照组分沸程设置的程序连续地随时间线性或非线性逐渐升高, 使柱温与组分的沸点相互对应, 以使低沸点组分和高沸

点组分在色谱柱中都有适宜的保留、色谱峰分布均匀且峰形对称。本着快速分离 13 种苯系物, 且每种物质的灵敏度能达到更高的原则, 采取程序升温方法对其保留时间和峰形进行优化。苯系物本身沸点较低, 因此选择较低的初始温度、较慢的升温程序可将 13 种苯系物完全分离, 但达到完全出峰所需时间较长 (约 20 min); 若采用较高的初始柱温、较快的升温速度, 13 种苯系物可在 10 min 内全部出峰, 但出峰效果不够理想, 苯和甲苯两种化合物出峰过于提前, 与质谱分析的溶剂延迟时间相重合, 且其余 11 种化合物的出峰时间也有不同程度的重叠, 呈现双头峰现象。因此选择较低的初始温度, 保持一段时间后采取较高的升温速度, 既可以避免苯出峰时间与溶剂延迟时间相重叠, 又可保证在 12 min 内所有化合物达到完全分离的效果。为避免分析实际水样时高沸点化合物在色谱柱中残留, 将最终柱温以较快的升温速度升高。经多次优化, 最终确定了 1.4 节的最佳升温程序。

2.3 顶空平衡温度的优化

温度是影响气液两相平衡的重要因素。升高温度可缩短平衡时间, 使气相中的有机物浓度增加, 提高灵敏度, 但温度过高会造成水蒸气干扰, 降低目标物的浓度, 同时影响色谱柱的使用寿命。实验中为了考察平衡温度对顶空分析灵敏度的影响, 将质量浓度为 1.6 μg/L 的混合标准溶液置于顶空瓶中, 在平衡时间 10 min 条件下设定平衡温度分别为 50、60、70、80、90 °C, 以 1.3 节的顶空条件及 1.4 节的色谱-质谱条件进样分析。结果 (见图 2) 可看出, 平衡温度从 50 °C 升至 90 °C, 除乙苯以外的 12 种苯系物的灵敏度均呈现了先升高而后降低的趋势, 原因可能是平衡温度为 50 °C 时, 苯系物尚未达到气液平衡, 因此气相中苯系物的浓度较低, 此时进样进入气相色谱-质谱仪中的苯系物浓度相对较低。随着平衡温度升至 60 °C, 气相中的苯系物浓度相对增加, 因此气相色谱-质谱的响应值也随之增加。当温度升至 70 °C 时, 气相中的苯系物浓度本应随之增加, 但此时气相中的水蒸气随着温度的升高也迅速增加, 导致气相中的苯系物浓度有所降低。当平衡温度升至 80 °C, 气相中的苯系物和水蒸气同时增加, 且此时达到相对平衡, 平衡体系中苯系物的浓度达到最高。随着温度升至 90 °C, 气相中的水蒸气大幅度增加, 导致苯系物的相对浓度随之降低。因此本文选择 80 °C 作为最佳的平衡温度, 此时所有 13 种苯系物的峰面积最大, 灵敏度最高。

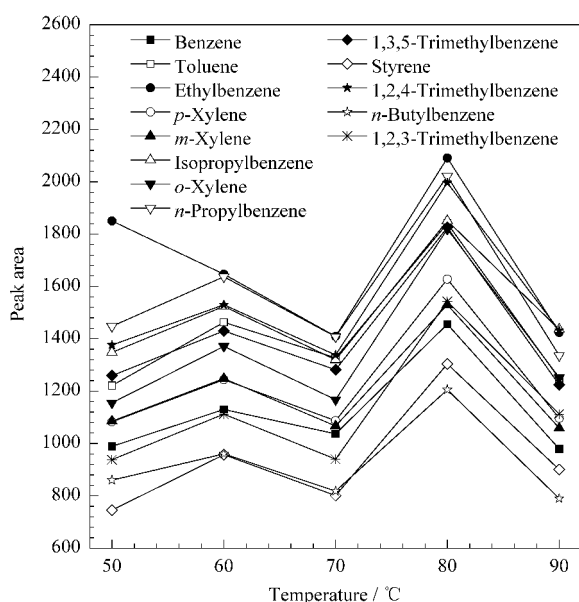


图2 顶空平衡温度对苯系物峰面积的影响

Fig. 2 Effect of headspace equilibrium temperature on peak areas of BTEX

Conditions: concentration of BTEX, 1.6 $\mu\text{g/L}$; other conditions were the same as in Fig. 1 except the headspace equilibrium temperature.

2.4 顶空平衡时间的优化

气相中各组分的分压不仅受温度的影响,而且与平衡时间有关。样品的平衡时间主要与样品的挥发性、进样量和平衡温度有关^[22]。实验中为了考察平衡时间对顶空分析灵敏度的影响,将质量浓度为1.6 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液置于顶空瓶中,在80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下设定平衡时间分别为5、10、20、30、40 min,以1.3节的顶空条件及1.4节的色谱-质谱条件进样分析。结果(见图3)可见,平衡时间由5 min延长至10 min时,13种苯系物迅速达到气液平衡,但随着平衡时间的延长,苯系物的相对浓度随之降低。这可能是由于平衡时间过长会导致气相中的水蒸气增加,而苯系物的相对浓度则略显降低,13种苯系物的峰面积呈现先增加而后略微下降的趋势。鉴于节约分析时间,且考虑10 min达到气液两相平衡时所有苯系物的相对浓度最大,气相色谱-质谱仪响应值最高,故本实验选择平衡时间为10 min。

2.5 顶空气液两相体积比的优化

气液体积比是影响顶空分析灵敏度的重要因素之一。试验中为确保进样针头不会在进样期间接触到基质,一般选择顶空瓶中样品的体积是顶空瓶体积的50%左右,最高可以到达75%。本实验为考察气液体积比对顶空灵敏度的影响,将苯系物混合标准溶液(1.6 $\mu\text{g/L}$)分别以3.5、7、10和15 mL的液相体积置于20 mL顶空瓶中,以1.3节的顶空条件

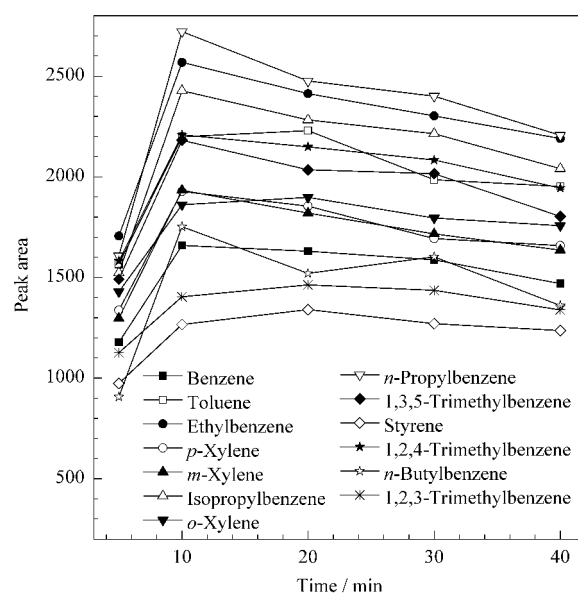


图3 顶空平衡时间对苯系物峰面积的影响

Fig. 3 Effect of headspace equilibrium time on peak areas of BTEX

Conditions: concentration of BTEX, 1.6 $\mu\text{g/L}$; other conditions were the same as in Fig. 1 except the headspace equilibrium time.

及1.4节的色谱条件进样。从实验结果(图4)可见,随着水量增加即气液体积比减少(气液比依次为17:3:3:1:13:7:1:1:1:3),方法的灵敏度先升后降。顶空瓶中气液体积比为17:3:3:1:13:7时,气

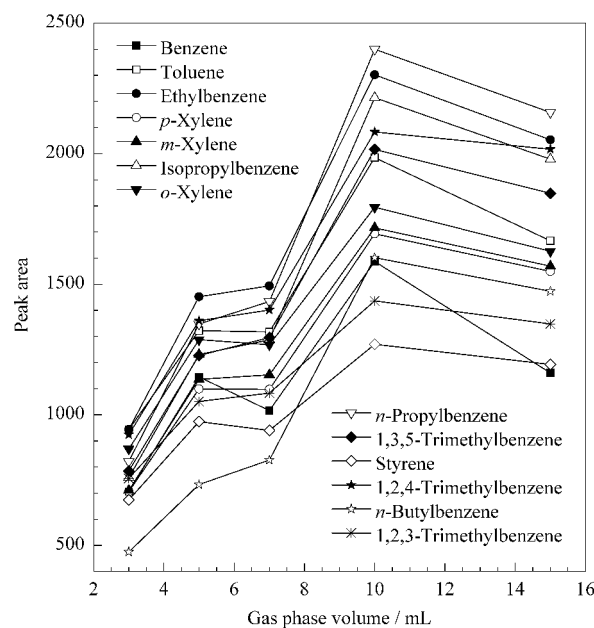


图4 顶空气液体积比对苯系物峰面积的影响

Fig. 4 Effect of volume ratio of the gas phase to liquid phase in headspace on peak areas of BTEX

Conditions: concentration of BTEX, 1.6 $\mu\text{g/L}$; headspace vial volume, 20 mL; other conditions were the same as in Fig. 1 except the volume ratio of the gas phase to liquid phase in headspace.

相空间过大导致平衡时间 10 min 内气相中的苯系物及水蒸气未能达到气液平衡;当顶空瓶中气液体积比为 1:3 时,可能由于气相空间变小而导致苯系物及水蒸气的分压略微增加致使气相中苯系物的相对浓度略低。因此选择气液体积比为 1:1,此时顶空分析苯系物灵敏度最高。

2.6 线性关系和检出限

采用上述条件对 0.16 ~ 320 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围的 13 种苯系物的标准溶液进行测定,每个样品测

定 6 次,得到苯系物质量浓度与峰面积的线性关系(见表 1),由此可见 13 种苯系物测定标准曲线的线性关系良好,相关系数(r)为 0.999 2 ~ 0.999 6。以样品中组分在仪器上产生 3 倍信噪比(S/N)和 $S/N = 10$ 所对应的分析物浓度分别计为方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),13 种苯系物的 LOD 为 0.019 ~ 0.033 $\mu\text{g/L}$,LOQ 为 0.06 ~ 0.11 $\mu\text{g/L}$ 。可见在本文优化的最佳条件下,13 种苯系物均有较好的线性关系及较高的灵敏度。

表 1 苯系物的线性方程、相关系数、检出限及定量限
Table 1 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection (LOD, $S/N=3$) and limits of quantification (LOQ, $S/N=10$) of benzene series

Compound	Linear equation	Correlation coefficient	LOD/($\mu\text{g/L}$)	LOQ/($\mu\text{g/L}$)
Benzene	$y = 1489x + 405.2$	0.9994	0.033	0.11
Toluene	$y = 1978x + 631.8$	0.9994	0.023	0.08
Ethylbenzene	$y = 2503x + 139.5$	0.9995	0.029	0.10
<i>p</i> -Xylene	$y = 1860x + 152.6$	0.9994	0.020	0.07
<i>m</i> -Xylene	$y = 1827x + 184.2$	0.9995	0.022	0.07
Isopropylbenzene	$y = 2729x - 51.5$	0.9994	0.023	0.08
<i>o</i> -Xylene	$y = 1668x + 57.3$	0.9995	0.022	0.07
<i>n</i> -Propylbenzene	$y = 3140x - 38.1$	0.9994	0.021	0.07
1,3,5-Trimethylbenzene	$y = 2166x - 19.5$	0.9996	0.023	0.08
Styrene	$y = 1096x + 100.2$	0.9995	0.030	0.10
1,2,4-Trimethylbenzene	$y = 2078x - 31.51$	0.9996	0.019	0.06
<i>n</i> -Butylbenzene	$y = 2424x - 50.3$	0.9992	0.025	0.08
1,2,3-Trimethylbenzene	$y = 1234x + 31.04$	0.9996	0.030	0.10

y : peak area; x : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.7 方法的精密度与回收率

按上述最佳实验条件,在采自上海黄浦区的海水样品中加入 3 个质量浓度水平(1.6, 16, 160 $\mu\text{g/L}$)的苯系物标准溶液进行回收率和重复性的测

定,每个质量浓度水平平行测定 6 次,结果见表 2。13 种苯系物的加标回收率为 81.25% ~ 103.73%,相对标准偏差(RSD)为 0.3% ~ 4.4%,可见本方法的准确度和精密度良好。

表 2 海水样品中 3 个加标水平下 13 种苯系物的加标回收率和精密度($n=6$)
Table 2 Recoveries and precisions (RSDs) of 13 BTEX spiked at three levels in a seawater sample ($n=6$)

Compound	1.6 $\mu\text{g/L}$		16 $\mu\text{g/L}$		160 $\mu\text{g/L}$	
	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%	Recovery /%	RSD /%
Benzene	88.75	2.9	98.94	0.6	99.71	0.3
Toluene	89.16	2.5	98.63	0.7	99.47	0.4
Ethylbenzene	88.75	2.8	97.75	1	99.23	0.8
<i>p</i> -Xylene	88.33	2.8	97.13	1.4	98.79	0.4
<i>m</i> -Xylene	90.00	3.4	98.56	0.7	99.95	0.3
Isopropylbenzene	88.75	3.5	97.13	1.3	101.51	1.2
<i>o</i> -Xylene	88.54	3.6	98.69	0.6	99.27	0.9
<i>n</i> -Propylbenzene	85.83	3.1	97.13	1.2	99.03	1.1
1,3,5-Trimethylbenzene	86.67	2.5	98.00	0.8	103.73	0.3
Styrene	82.71	4.4	99.69	0.5	99.35	0.7
1,2,4-Trimethylbenzene	86.25	3.6	97.31	1.2	99.31	0.9
<i>n</i> -Butylbenzene	81.25	3.7	96.75	1.3	99.19	0.6
1,2,3-Trimethylbenzene	84.17	4.1	98.00	0.9	102.34	0.8

2.8 实际海水样品的测定

对采自上海黄浦区的 15 个海水样品(H01 ~ H15)进行了测定分析。准确移取 10.0 mL 实际水样置于 20.0 mL 顶空瓶中,按照上述优化的顶空和

气相色谱-质谱条件进行分析,结果表明,除样品 H04、H07、H08、H13 和 H14 未检出苯系物之外,其余 10 个水样中均检出 13 种苯系物,按照苯系物检测出的站位数与总站位数的比值计算苯系物的检出

率为6.67%~40%,其中甲苯、邻二甲苯、正丙苯和1,2,3-三甲苯的检出率均为6.67%;乙苯、间二甲苯、1,3,5-三甲苯、苯乙烯和1,2,4-三甲苯的检出率均为13.33%;对二甲苯和异丙苯的检出率均为20%;苯的检出率为33.33%;而正丁苯的检出率最高,为40%。样品H11中除了未检出正丁苯,其余12种苯系物均有检出。依据我国《地表水环境质量标准》^[23],所测试水样中BTEX的含量远低于其限量标准,均未出现超标情况。

3 结论

建立了静态顶空萃取、气相色谱-质谱联用同时测定海水中常见的痕量13种苯系物方法。经实际海水样品测定分析,本方法无需复杂的前处理过程,可有效避免苯系物的挥发损失,可满足海水中痕量挥发性苯系物的需要快速准确测定的技术要求,方法普适性较强,易进一步实现方法的标准化。为了建立一套完整的沿海苯系物泄漏的快速鉴别技术,实验需进一步探索沉积物中苯系物快速监测的方法。顶空进样法存在的唯一不足是顶空进样器中存在残留问题,计算苯系物含量时需要扣除空白对照。

参考文献:

- [1] Carls M G, Rice S D. Fish Bull, 1990, 88(1): 29
- [2] Rittmann I E, McCarty P L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. Wen X H, Wang J L, Transl. Beijing: Tsinghua University Press (Rittmann I E, McCarty P L. 环境生物技术原理与应用. 文湘华, 王建龙, 译. 北京: 清华大学出版社), 2004: 1
- [3] Andrew B L, Karen Y O C, Suramya W, et al. Chem Res Toxicol, 1998, 11(4): 302
- [4] Li B, Li Y Q. Foreign Medical Sciences: Section of Hygiene (李苒, 李扬秋. 国外医学: 卫生学分册), 2007, 34(3): 144
- [5] Shen Y F, Chen Q H, Hou D Y. Chinese Environmental Monitoring (沈燕峰, 陈秋红, 侯定远. 中国环境监测), 1998, 14(1): 24
- [6] GB/T 5750.8-2006
- [7] Slater G F, Dempster H S, Lollar B S, et al. Environ Sci Technol, 1999, 33(1): 190
- [8] Serrano A, Gallego M, Silva M. Anal Chem, 2007, 79(7): 2997
- [9] Theis A L, Waldack A J, Hansen S M, et al. Anal Chem, 2001, 73(23): 5651
- [10] Jin Y. Chinese Journal of Analytical Chemistry (金钰. 分析化学), 2008, 36(11): 1567
- [11] Ma H L, Zhang H J, Tian Y Z, et al. Chinese Journal of Chromatography (马慧莲, 张海军, 田玉增, 等. 色谱), 2011, 29(9): 912
- [12] Fu J H, Ai X T, Liu H S, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (傅剑华, 艾星涛, 刘海生, 等. 分析化学), 2005, 33(12): 1753
- [13] Wei E Q, Li L R, Wang Y L, et al. Urban Environment & Urban Ecology (魏恩祺, 李利荣, 王艳丽, 等. 城市环境与城市生态), 2010, 23(3): 41
- [14] Zhang X N, Ye C W, Zou G, et al. Chinese Journal of Chromatography (张雪娜, 叶长文, 邹更, 等. 色谱), 2011, 29(8): 701
- [15] Liu P Y, Gao L, Shen J, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘芃岩, 高丽, 申杰, 等. 色谱), 2010, 28(5): 517
- [16] Ma J P, Xiao R H, Li J H, et al. J Sep Sci, 2011, 34(12): 1477
- [17] Zheng C, Wang B C, Zhu L C. Chinese Journal of Analytical Chemistry (郑超, 王伯初, 祝连彩. 分析化学), 2011, 39(7): 1117
- [18] Gou D G, Huang Z P, Chen J J, et al. China Resource Comprehensive Utilization (苟德国, 黄忠平, 陈京京, 等. 中国资源综合利用), 2011, 29(11): 41
- [19] Lin W H, Wu J T. Southwest Water & Wastewater (林伟桦, 吴鉴添. 西南给排水), 2011, 33(2): 45
- [20] Xiang C B, Sun L P, Gao S Q, et al. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction (向传宝, 孙力平, 高士奇, 等. 天津城市建设学院学报), 2011, 17(1): 44
- [21] Chen X L, Chen M, Liang C X. Chinese Journal of Analytical Chemistry (陈小丽, 陈敏, 梁春霞. 分析化学), 2009, 18(6): 37
- [22] Chen X H, Xiao J, Chen H. Chemical Engineer (陈秀宏, 肖剑, 陈华. 化学工程师), 2005, 123(12): 16
- [23] GB 3838-2002