超声波提取-气相色谱法测定土壤中 21 种酚类化合物

杨丽莉*, 王美飞, 胡恩宇, 刘 晶, 吴丽娟

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要:建立了超声波提取-气相色谱法同时测定土壤中 21 种酚类化合物的分析方法。用二氯甲烷和正己烷混合溶剂提取土壤中的酚类化合物,提取液经碱性水溶液分配净化,去除非酸性有机杂质,再酸化萃取酚类化合物,浓缩后采用气相色谱-氢火焰离子化检测器进行检测,外标法定量。以 10 g 土壤样品计,酚类化合物的检出限为 0.01 ~ 0.06 mg/kg。实际样品添加回收试验的回收率为 62.9% ~ 111.4%,相对标准偏差为 4.3% ~ 24.0% ($n=6$),准确度和精密度均较好。结果表明:该法操作方便,净化效果好,可用于土壤中多种酚类化合物的测定。

关键词:超声波提取;气相色谱法;酚类化合物;土壤

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2013)11-1081-06

Determination of 21 phenolic compounds in soil by ultrasonic extraction-gas chromatography

YANG Lili*, WANG Meifei, HU Enyu, LIU Jing, WU Lijuan

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing 210013, China)

Abstract: An effective method was developed to determine phenolic compounds in soil by ultrasonic extraction-gas chromatography (GC). The soil sample was extracted with methylene dichloride-hexane (2:1, v/v) for 3 min with the extraction temperature lower than 50 °C for 3 times. The extract was purified by alkaline aqueous solution ($\text{pH} > 12$), and the phenolic compounds were dissolved in aqueous solution. After the organic solution was discarded, the aqueous solution was adjusted to $\text{pH} < 3$ and subsequently extracted with methylene dichloride-ethyl acetate (4:1, v/v) twice. The analytes were determined by GC-FID and quantified by external standard method. The limits of quantification for all tested phenolic compounds were 0.01 – 0.06 mg/kg in about 10 g soil samples. The recoveries were between 62.9% and 111.4% with the relative standard deviations (RSDs) in the range of 4.3% – 24.0% ($n=6$). The results showed that this method is sensitive, accurate, and suitable for the determination of the 21 phenolic compounds in soil.

Key words: ultrasonic extraction; gas chromatography (GC); phenolic compounds; soil

酚类化合物通过各种途径进入土壤后,会被吸附残留并富集在土壤中,引起土壤环境的生态变异或破坏生态系统的物质平衡,导致农作物减产、品质下降。在适当条件下,被土壤吸附累积的酚类化合物还会重新释放出来,成为二次污染源。残留富集在土壤中的酚类化合物会通过食物链的富集作用最终影响到人体健康。美国、加拿大等国家对土壤中酚类化合物有控制标准,但是对毒性的认定不同,控制的种类和浓度标准也相差较大,主要控制的酚类

化合物有苯酚、甲酚类、氯酚类和硝基酚等。

环境监测中大多关注水中挥发性酚的污染,以分光光度法^[1-3]的使用最为普及,近年来也有液相色谱法^[4-15]、气相色谱法^[16-19]和气相色谱-质谱联用方法^[20-24]的报道,但是对土壤中酚类化合物的研究相对较少,且较多关注五氯酚等氯酚类化合物^[25-28]的残留量测定,甚少涉及其他酚类化合物。对土壤中酚类化合物的提取以索氏提取^[27]和微波提取^[28-30]居多。索氏提取虽然效率较高,但溶剂消

* 通讯联系人. Tel: (025)83336891, E-mail: ylylj@126.com.

基金项目: 国家环境保护标准制修订项目(2009-1045); 南京市建设委员会科技项目(200717J)。

收稿日期: 2013-05-02

耗量较大,提取时间较长^[31],往往需要十几甚至二十几个小时。微波提取快速、节能、操作方便、回收率高,但是设备昂贵。而超声波提取技术以其操作方便、提取率高、提取时间短等优势越来越多地用于各种固体样品的前处理中。本文根据环境污染的来源和控制要求,选择 21 种酚类化合物(含苯酚、甲基酚、氯酚和硝基酚)作为检测目标,采用探针式超声波装置对土壤中的 21 种酚类化合物进行提取,考察了提取条件和净化条件,使用普及型较广的气相色谱仪对其进行有效分离,准确定量。应用本方法对实际样品和含多种有机污染物的土壤标准样品进行了分析,结果表明方法准确、实用,对于土壤中多种酚类化合物的测定效果良好。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-2010 气相色谱仪,配备 FID 检测器(日本岛津公司);Turbo Vap II 氮气浓缩装置(Caliper 公司);FS-450 探针式超声波处理器(功率:450 W,上海生析超声仪器有限公司)。

酚类化合物混合标准溶液:含苯酚(phenol)、对甲酚(*p*-methylphenol)、间甲酚(*m*-methylphenol)、邻甲酚(*o*-methylphenol)、2,4-二甲酚(2,4-dimethylphenol)、2-氯酚(2-chlorophenol)、2,4-二氯酚(2,4-dichlorophenol)、2,6-二氯酚(2,6-dichlorophenol)、4-氯-3-甲酚(4-chloro-3-methylphenol)、2,4,6-三氯酚(2,4,6-trichlorophenol)、2,4,5-三氯酚(2,4,5-trichlorophenol)、2,3,4,6-四氯酚(2,3,4,6-tetrachlorophenol)、2,3,4,5-四氯酚(2,3,4,5-tetrachlorophenol)、2,3,5,6-四氯酚(2,3,5,6-tetrachlorophenol)、五氯酚(pentachlorophenol)、2-硝基酚(2-nitrophenol)、4-硝基酚(4-nitrophenol)、2,4-二硝基酚(2,4-dinitrophenol)、2-甲基-4,6-二硝基酚(2-methyl-4,6-dinitrophenol)、地乐酚(dinoseb)、2-环己基-4,6-二硝基酚(2-cyclohexyl-4,6-dinitrophenol)等 21 种组分,1 000 mg/L (Accustandard 公司,甲醇介质),用甲醇稀释成 100.0 mg/L 的标准储备溶液,于 4 ℃ 冰箱中密闭避光保存;根据实际需要,稀释成系列梯度标准工作液。

土壤标准样品(SQC0-007,美国 NSI Solution Inc.)。无水硫酸钠(分析纯,在 300 ℃ 马弗炉中烘烤 3 h 后冷却备用)。正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇等均为色谱纯试剂。实验用水为 Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)制备。盐酸、氢氧化钠

等均为分析纯试剂。

1.2 气相色谱条件

DB-1MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);进样口温度 270 ℃;检测器温度 280 ℃,FID 燃气(空气)流量 300 mL/min,助燃气(氢气,99.99%)流量 35 mL/min;色谱柱温度:初始温度 80 ℃,保持 1.0 min,以 10 ℃/min 的升温速率升至 250 ℃,保持 4.0 min;分流进样,进样体积 1.0 ~ 2.0 μL,分流比 10:1;尾吹气流量 30 mL/min;载气为高纯氮气(99.999%),柱流量控制模式为恒流模式,流速 1.0 mL/min。

1.3 样品处理

按照土壤监测技术规范^[32]采集和保存土壤样品。实验时取土壤样品两份,一份用于测定水分,一份用于酚类化合物的测定。称取样品 10 g 左右(精确至 0.01 g),加入处理过的无水硫酸钠,研磨至松散,加入 30 mL 二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v)超声波提取 3 min,重复提取 3 次,合并提取液,将提取液初步浓缩至 50 mL 左右,转移至 250 mL 分液漏斗中备净化用。

称取土壤标准样品 1g 左右(精确至 0.000 1 g),按照新鲜土壤样品处理步骤处理。

1.4 样品净化

在 1.3 节所得提取液中加入纯水 100 mL,用 NaOH 溶液调节 pH > 12,充分振荡,静置分层后弃去下层有机相,保留水相部分。如被弃去的有机相颜色较深,可向水相中再加入二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v)反萃取 2 ~ 3 次(加入量为水相体积的 1/2),弃去有机相;水相部分用 HCl 溶液调节 pH < 3,加入二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂(4:1, v/v) 25 mL,振荡萃取 2 次,合并有机相,在 40 ℃ 水浴中氮吹浓缩至 1 mL 后进样分析。

2 结果与讨论

2.1 分离条件优选

酚类化合物种类繁多,本文选择对环境危害较大的苯酚、甲基苯酚、氯酚、硝基酚等 21 种化合物作为研究对象,基本涵盖了国内外环境污染关注度较高的毒性酚类化合物。酚类化合物分子结构中都含有酚羟基,有一定极性,对色谱柱的选择有一定要求。通过实验筛选了多种色谱柱。结果表明,低流失非极性色谱柱的分离效果较好,中等极性色谱柱需要较高温度才能保证组分的分离测定,但是高柱温会造成柱流失加大,基线抬高,对测定灵敏度造成影响。图 1 显示的是 21 种酚类化合物在非极性色

谱柱上的分离情况,由于甲基等取代酚类化合物的同分异构体多,性质差别不大,因此有些同分异构体无法分离,如间甲酚和对甲酚,2,3,4,5-四氯酚和 2,3,5,6-四氯酚,定量时可合并总量计算。

图 1 DB-1MS 毛细管柱上酚类化合物混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a standard mixture of phenolic compounds on a DB-1MS capillary column

1. phenol; 2. 2-chlorophenol; 3. *o*-methylphenol; 4. *m/p*-methylphenol; 5. 2-nitrophenol; 6. 2,4-dimethylphenol; 7. 2,4-dichlorophenol; 8. 2,6-dichlorophenol; 9. 4-chloro-3-methylphenol; 10. 2,4,6-trichlorophenol; 11. 2,4,5-trichlorophenol; 12. 2,4-dinitrophenol; 13. 4-nitrophenol; 14. 2,3,4,5-tetrachlorophenol; 15. 2,3,4,6/2,3,5,6-tetrachlorophenol; 16. 2-methyl-4,6-dinitrophenol; 17. pentachlorophenol; 18. dinoseb; 19. 2-cyclohexyl-4,6-dinitrophenol.

2.2 提取溶剂的选择

酚类化合物分子中都含有酚羟基,但是其他取代基的影响使其显示出的性质有差异。在提取土壤或者沉积物样品中的酚类化合物时,不能仅考虑酚羟基的性质,除了保证提取效率以外,还要顾及基体可能带来的干扰对净化效果的影响。实验中筛选了二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、丙酮等常用试剂的不同混合比例的提取效率,应用国际权威土壤标准样

品进行准确度验证(其中含 15 种酚类化合物),结果(见表 1)表明含有丙酮的混合溶剂对于硝基酚类化合物的提取效率较差,二氯甲烷混合乙酸乙酯、正己烷的提取效果相对较好,能有效地提取土壤中的酚类化合物。考虑到提取液的碱性净化可能需要执行多次,若有机相在下层,净化操作将会更加便利,最终选择二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v)作为土壤中酚类化合物的提取溶剂。

表 1 不同溶剂对土壤标准样品中 15 种酚类化合物的提取效率

Table 1 Extraction efficiencies of 15 phenolic compounds in soil sample with different solvents %

Compound	Acetone	Methylene dichloride/ acetone (1:1, v/v)	Methylene dichloride/ ethyl acetate (4:1, v/v)	Methylene dichloride/ <i>n</i> -hexane (2:1, v/v)
Phenol	67.1	81.7	81.9	98.3
2-Chlorophenol	47.2	78.4	87.7	106.2
<i>o</i> -Methylphenol	58.7	73.8	74.6	96.1
<i>m/p</i> -Methylphenol	37.4	55.8	66.8	87.2
2-Nitrophenol	24.2	62.5	99.4	115.1
2,4-Dimethylphenol	52.9	55.2	75.4	85.5
2,4-Dichlorophenol	50.6	67.6	75.6	98.6
2,6-Dichlorophenol	62.9	86.0	99.2	124.1
4-Chloro-3-methylphenol	59.2	80.7	75.8	101.6
2,4,6-Trichlorophenol	45.3	61.7	71.1	83.9
2,4-Dinitrophenol	—	—	123.2	108.1
4-Nitrophenol	92.1	78.5	77.6	87.3
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2.6	29.4	92.7	103.4
Pentachlorophenol	43.2	68.0	84.6	95.3

—: not detected.

酚类化合物属于弱酸性化合物,我们还进行了在土壤中添加酸性(滴加盐酸)的提取试验,结果显示调节酸性对固态样品中酚类化合物的提取回收率影响不明显。

2.3 超声波提取条件的选择

索氏提取是经典的固体样品提取方式,而超声波提取是近年来发展较快的提取方式,有着提取装置简单、效率高、时间短的特点,特别是探针式超声

波提取设备较常用的超声波清洗器效果更好,探头产生巨大冲击力对浸润样品进行反复冲击,加速有机化合物在提取溶剂中的溶解。分别称取 10.0 g 样品加入无水硫酸钠研磨分散后,加入二氯甲烷-正己烷(2:1),采用探针式超声波与索氏提取进行比较,超声提取 3 次,每次 3 min,索氏提取 12 h,提取液净化后测定。应用土壤标准样品进行准确度验证,结果(见表 2)表明探针式超声波提取的提取效率与索氏提取相当,可应用于土壤中酚类化合物的提取。

表 2 不同提取方式对土壤标准样品中 15 种酚类化合物的提取效率

Table 2 Extraction efficiencies of 15 phenolic compounds in soil sample with different methods %

Compound	Ultrasonic extraction	Soxhlet extraction
Phenol	94.8	106.0
2-Chlorophenol	98.6	119.9
<i>o</i> -Methylphenol	95.4	90.7
<i>m/p</i> -Methylphenol	80.0	87.5
2-Nitrophenol	92.2	114.7
2,4-Dimethylphenol	74.8	81.8
2,4-Dichlorophenol	94.8	114.0
2,6-Dichlorophenol	117.8	120.1
4-Chloro-3-methylphenol	88.6	97.1
2,4,6-Trichlorophenol	91.9	104.4
2,4-Dinitrophenol	88.0	49.1
4-Nitrophenol	84.8	79.4
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	85.8	94.4
Pentachlorophenol	96.6	102.4

2.4 净化条件的选择

土壤中可被有机溶剂提取的有机物种类很多,不经净化处理直接分析会污染进样口和色谱柱,干扰色谱定性定量分析;特别是使用如 FID 等广谱性的检测器,更需减少干扰。酚类化合物有弱酸性,在碱性介质中倾向于形成盐而溶于水,在酸性介质中又重新形成中性分子而易于被有机溶剂提取。利用这种特性,对提取液进行酸碱分配净化^[33],可以去除大多数不溶于碱性水溶液的有机化合物。

实验中考察了有机相与碱性水相的体积比、反萃取溶剂性质等因素对反萃取效率的影响,结果表明减小反萃取试剂的极性、脂溶性,增大碱性水相的体积比能将成盐的酚类化合物留在碱性水相中,洗去大多数非酸性有机化合物,从而避免对酚类化合物测定的干扰。最后选择的反萃取溶剂为二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v),控制水相和有机相的体积比大于 2:1 效果较好,多次净化不影响回收率。

试验了反萃取 pH 对回收率的影响。收集反萃

取后弃去的有机相进行浓缩测定,以考察反萃取效率。在 pH 9、pH 12 和 pH >12 这 3 种情况下,分别反萃取 1~2 次的结果显示,二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v)可以将非酸性有机物有效洗去,达到净化的目的。以二氯甲烷、二氯甲烷/正己烷(2:1、3:1、4:1, v/v)和正己烷作为反萃取溶剂,对土壤标准样品的提取液进行反萃取净化,将所得有机相用 GC-MS 方法进行全扫描监测,GC-MS 条件如下:DB-1MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司);进样口温度 270 ℃;色谱柱温度:初始温度 60 ℃,保持 1.0 min,以 10 ℃/min 的升温速率升至 250 ℃,保持 4.0 min;分流进样,进样体积 2.0 μL,分流比 10:1;载气为高纯氮气(99.999%),柱流量控制模式为恒流模式,流速 1.0 mL/min。接口温度 280 ℃;四极杆温度 150 ℃;离子源温度 230 ℃;全扫描质量数范围 45~500 amu。结果显示,以二氯甲烷/正己烷混合溶剂(2:1, v/v)作为反萃取溶剂时,有机相中残存的酚类化合物最少;且该有机相在下层,容易分离。全扫描监测显示,废液中含有大量的多环芳烃、硝基苯类等有机化合物。净化次数不会影响酚类化合物的回收率,可根据土壤提取液的情况多次净化,减少对色谱柱的污染。

2.5 萃取溶剂的选择

经过净化后的样品需要选择合适的溶剂对酚类化合物进行萃取,最终浓缩后测定。EPA 方法^[3,16,33]对半挥发性化合物多用二氯甲烷萃取,试验中发现二氯甲烷对酚类化合物的萃取特异性并不好,大多数酚类化合物的回收率在 60%~70% 之间。比较了二氯甲烷和二氯甲烷/乙酸乙酯以不同比例(4:1~10:1, v/v)混合后的提取效率,发现混合溶剂中乙酸乙酯的加入可使酸性条件下酚类化合物的回收率提高,特别是对硝基酚类化合物的影响尤其明显,最终选择二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶剂(4:1, v/v)作为萃取溶剂,目标化合物的回收率都在 90% 以上。萃取次数试验表明用混合溶剂萃取 1 次(50 mL)比萃取 2 次(25 mL)的回收率略低一些,但是差异不大。选择萃取 1 次可以节约时间,提高工作效率。酚类化合物属于酸性化合物,需要在酸性条件萃取,比较了 pH 3、pH 2 和 pH <2 这 3 种条件下的萃取效率,结果显示回收率相对稳定,没有明显差别,只需调节 pH 在 3 以下即可。

2.6 标准曲线及检出限

配制 21 种酚类化合物的系列混合标准溶液,其质量浓度分别为 1.00、5.00、20.0、50.0、100 mg/L,

以峰面积对各组分的质量浓度作标准曲线,得到各
组分的线性回归方程和相关系数,见表 3。绝大部
分组分的相关系数在 0.999 以上,能满足测定要求。
在 10 g 石英砂中加入低浓度酚类混合标准溶
液(加入量 1.0 μg),重复测定 7 份样品,计算标准
偏差 S ,按照检出限为 $3.14S$ 计算检出限在 0.01 ~
0.06 mg/kg 之间,定量限(4 倍检出限)在 0.06 ~

0.25 mg/kg 之间,完全能满足土壤中多种酚类化合
物的测定要求。

2.7 精密度和准确度

称取 10 g 实际土壤样品,分别添加 20.0 μg 标
准物质,进行全程序添加试验,考查实际样品测定的
精密度和准确度,实际样品和每种添加浓度平行测
试 6 份,结果见表 4。

表 3 酚类化合物的线性回归方程、相关系数及检出限
Table 3 Linear regression equations, correlation coefficients and method detection limits of phenolic compounds

Compound	Linear regression	Correlation coefficient	Method detection limit/(mg/kg)
Phenol	$y = 6418.6x + 17330$	0.997 9	0.02
2-Chlorophenol	$y = 4617.6x + 10491$	0.998 5	0.01
<i>o</i> -Methylphenol	$y = 6712.2x + 17667$	0.998 1	0.01
<i>m/p</i> -Methylphenol	$y = 13370x + 26376$	0.998 8	0.02
2-Nitrophenol	$y = 3938.1x + 1541.6$	0.999 7	0.01
2,4-Dimethylphenol	$y = 6958.2x + 11606$	0.999 1	0.01
2,4-Dichlorophenol	$y = 3885.9x + 6365$	0.999 1	0.03
2,6-Dichlorophenol	$y = 3872x + 6019$	0.999 2	0.02
4-Chloro-3-methylphenol	$y = 5133.4x + 6973.2$	0.999 3	0.01
2,4,6-Trichlorophenol	$y = 3154x + 3823.5$	0.999 5	0.02
2,4,5-Trichlorophenol	$y = 3261.8x + 4576.7$	0.999 3	0.03
2,4-Dinitrophenol	$y = 2762.4x - 6595.8$	0.999 6	0.04
4-Nitrophenol	$y = 4142.6x + 958.45$	0.999 7	0.01
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	$y = 2734.7x + 1931.4$	0.999 7	0.01
2,3,4,5/2,3,5,6-Tetrachlorophenol	$y = 5589x + 5185.7$	0.999 5	0.01
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	$y = 3275.2x - 346.64$	0.999 8	0.03
Pentachlorophenol	$y = 2483.8x + 1383.6$	0.999 7	0.07
Dinoseb	$y = 4055.3x - 3544.9$	0.999 8	0.02
2-Cyclohexyl-4,6-dinitrophenol	$y = 3691.8x - 5413.7$	0.999 8	0.01

y : peak area; x : mass concentration, mg/L.

表 4 土壤样品中酚类化合物测定的精密度和准确度 * ($n = 6$)
Table 4 Precision and accuracy of the determination of phenolic compounds in soil sample * ($n = 6$)

Compound	Background/(mg/kg)	Found/(mg/kg)	RSD/%	Spiked recovery/%
Phenol	—	1.434	12.2	71.7
2-Chlorophenol	—	1.660	5.4	82.6
<i>o</i> -Methylphenol	0.01	1.660	5.4	82.6
<i>m/p</i> -Methylphenol	0.07	1.703	5.4	81.6
2-Nitrophenol	—	1.720	6.2	86.0
2,4-Dimethylphenol	—	1.530	5.8	76.5
2,4-Dichlorophenol	—	1.707	5.2	85.4
2,6-Dichlorophenol	—	1.734	5.3	86.7
4-Chloro-3-methylphenol	—	1.721	5.2	86.1
2,4,6-Trichlorophenol	—	1.749	5.0	87.4
2,4,5-Trichlorophenol	0.18	1.891	5.5	85.5
2,4-Dinitrophenol	—	1.347	24.0	67.4
4-Nitrophenol	0.32	1.579	9.4	62.9
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.05	1.678	6.6	81.5
2,3,4,5/2,3,5,6-Tetrachlorophenol	0.17	1.821	5.3	82.6
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	—	1.456	17.4	72.8
Pentachlorophenol	0.03	1.625	5.4	79.8
Dinoseb	—	1.631	5.6	81.5
2-Cyclohexyl-4,6-dinitrophenol	—	2.228	8.3	111.4

* Spiked level: 20.0 μg. — : not detected.

3 结语

本工作建立了超声波提取-气相色谱测定土壤中 21 种酚类化合物的方法。采用超声波快速提取方法,用二氯甲烷和正己烷的混合溶剂提取土壤中的苯酚、甲基酚、氯酚、硝基酚等 21 种酚类化合物,提取物经过碱性水溶液净化、二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂萃取、浓缩后利用低流失高效毛细管气相色谱柱进行分离,用 FID 测定。经实际应用证明,所建立方法测定土壤中 21 种酚类化合物操作简单快速、定量准确,是实用、有效的测定方法。

参考文献:

[1] HJ 503-2009

[2] Chen H, Zhang H Y, Gai L J. Guangdong Chemical Industry (陈辉, 张红医, 盖丽娟. 广东化工), 2010, 37 (6): 102

[3] EPA Method 8540

[4] Fiehn O, Jekel M. J Chromatogr A, 1997, 769(2): 189

[5] Zhang X J, Wu R A. Chinese Journal of Chromatography (张学俊, 吴仁安. 色谱), 1998, 16(6): 530

[6] Wu X L, Zhu A L. Chinese Journal of Chromatography (吴宪龙, 朱爱丽. 色谱), 1998, 16(6): 536

[7] Sun A L, Li J, Liu R M. J Sep Sci, 2006, 29(7): 995

[8] Zhang H H, Shi R, Zhao R, et al. World Pesticides (张辉辉, 石锐, 赵蕤, 等. 世界农药), 2011, 33(3): 50

[9] Liang Y, Wang B Y. Journal of Anhui Agricultural Sciences (梁焱, 王碧云. 安徽农业科学), 2011, 39(26): 16076

[10] Zhang S Q, He G, Zhang L, et al. Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition (张淑琼, 何刚, 张丽, 等. 西南师范大学学报: 自然科学版), 2011, 36(4): 50

[11] Xie X, Li Y, Chen J P. Chinese Journal of Chromatography (谢昕, 李云, 陈吉平. 色谱), 2011, 29(1): 49

[12] Wei C, Lu H J, Chen M L, et al. Chinese Journal of Chromatography (魏超, 卢珩俊, 陈梅兰, 等. 色谱), 2011, 29 (1): 54

[13] Zhou W Q, Shan J, Guo H Y, et al. Journal of Nanjing University: Natural Sciences (周文强, 单军, 郭红岩, 等. 南京大学学报: 自然科学), 2012, 48(6): 768

[14] Zhu F, Tu M Z, Wang L L, et al. Journal of Instrumental Analysis (朱峰, 涂貌贞, 王丽莉, 等. 分析测试学报), 2013, 32(3): 336

[15] Zhai C H. Environmental Chemistry (翟晨漠. 环境化学), 2013, 32(1): 170

[16] EPA Method 8041A

[17] Wang J P. Chinese Journal of Chromatography (王京平. 色谱), 2004, 22(5): 562

[18] Zhou F R, Li X J, Zeng Z R. Anal Chim Acta, 2005, 538 (1/2): 63

[19] Wang H Y, Wang A Q, Zhou M. Environmental Protection Science (王红云, 王安群, 周敏. 环境保护科学), 2008, 34 (4): 58

[20] Li J, Wang H. The Administration and Technique of Environmental Monitoring (李娟, 王荟. 环境监测管理和技术), 2012, 24(6): 46

[21] Zhu M H. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (朱铭洪. 中国卫生检验杂志), 2013, 23(5): 1129

[22] Gui J Y, Zhang L, Chen Z Y, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (桂建业, 张莉, 陈宗宇, 等. 理化检验: 化学分册), 2012, 48(4): 423

[23] Faraji H. J Chromatogr A, 2005, 1087(1/2): 283

[24] Yang L L, Hu E Y, Mu Y F, et al. Environmental Monitoring in China (杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋, 等. 中国环境监测), 2007, 23(4): 40

[25] Xiao Y F, Liu G M, Dong Y L, et al. Rock and Mineral Analysis (肖宇芳, 刘广民, 董永亮, 等. 岩矿测试), 2008, 27(2): 117

[26] Xiao Z L, Cong Q, Qu J, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (肖振林, 丛俏, 曲蛟, 等. 理化检验: 化学分册), 2010, 46(6): 660

[27] Zhou Y S, Wang X, Wang X M. The Administration and Technique of Environmental Monitoring (周延生, 王晓, 王兴民. 环境监测管理和技术), 2009, 21(3): 45

[28] Wei M C, Jen J F. J Chromatogr A, 2003, 1012: 111

[29] Mahugo Santana C, Sosa Ferrera Z, Santana Rodriguez J J. Anal Bioanal Chem, 2005, 382: 125

[30] Crespín M A, Gallego M, Valcárcel M. J Chromatogr A, 2000, 897: 279

[31] Cristina M S, Zoraida S F. Molecules, 2009, 14: 298

[32] HJ/T 166-2004

[33] EPA Method 3650B