

高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 13 种有机污染物

罗碧容*, 钱 蜀, 谢振伟, 姚 欢, 熊 杰, 赵 红
(四川省环境监测总站, 四川 成都 610091)

摘要:以地表水环境质量标准严格控制的特定项目为依据,建立了直接进样-高效液相色谱-串联质谱同时测定水中 13 种化学性质差异较大的有机污染物的分析方法,这 13 种有机污染物为乐果、敌敌畏、敌百虫、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、内吸磷、丙烯酰胺、苯胺、联苯胺、甲萘威、微囊藻毒素-LR、阿特拉津。水样经 0.22 μm 尼龙 66 滤膜过滤后,采用 Kromasil 100-5 C18 柱(150 mm×2.1 mm, 5 μm)分离,以甲醇-0.01% 甲酸水溶液为流动相进行梯度洗脱,流速 0.5 mL/min,柱温 40 ℃,电喷雾正离子模式(ESI⁺)电离,多反应监测模式(MRM)进行检测,外标法定量。13 种化合物的浓度与其峰面积在一定浓度范围内均呈现良好的线性关系($r \geq 0.999\ 5$),方法检出限为 0.02~0.1 μg/L。测定低、中、高浓度的加标样品,13 种化合物的相对标准偏差为 0.5%~5.0% ($n=6$),实际样品加标平均回收率为 81.2%~112%。此方法灵敏度高、干扰小、分析速度快,可适用于地表水、地下水中这 13 种有机污染物的同时分析。

关键词:高效液相色谱-串联质谱法;有机污染物;水样;直接进样
中图分类号:O658 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-8713(2015)07-0740-06

Simultaneous determination of 13 organic pollutants in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LUO Birong*, QIAN Shu, XIE Zhenwei, YAO Huan, XIONG Jie, ZHAO Hong
(Sichuan Environmental Monitoring Center, Chengdu 610091, China)

Abstract: On the basis of environmental quality standards for surface water, a sensitive and simple method was developed for the simultaneous determination of 13 organic pollutants, including dimethoate, dichlorvos, trichlorfon, parathion, methyl parathion, malathion, demeton, acrylamide, aniline, benzidine, carbaryl, Microcystin-LR and atrazine in water samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) combined with direct injection. The water samples were filtered through 0.22 μm of microfiltration membrane. With methanol-0.01% formic acid as mobile phase, the separation was performed on a Kromasil 100-5 C18 column (150 mm×2.1 mm, 5 μm) in gradient elution. The flow rate was 0.5 mL/min. The column temperature was 40 ℃. The samples were detected by multiple reaction monitoring (MRM) mode with positive electro spray ionization. The organic pollutants were quantified by external standard method. The calibration curves of the organic pollutants show good linearity in suitable ranges with correlation coefficients (r) over 0.999 5. The detection limits of organic pollutants in samples ranged from 0.02 μg/L to 0.1 μg/L. The relative standard deviations of organic pollutants were 0.5%–5.0% ($n=6$). The average recoveries of the 13 organic pollutants spiked in water samples ranged from 81.2% to 112%. The method has been proven to be sensitive, rapid and with little interference. It is suitable for the determination of the 13 organic pollutants simultaneously in the surface and underground waters.

Key words: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); organic pollutants; water samples; direct injection

* 通讯联系人.E-mail:lbr2001@126.com.
收稿日期:2015-03-16

有机污染物乐果、敌敌畏、敌百虫、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、内吸磷、丙烯酰胺、苯胺、联苯胺、甲萘威、微囊藻毒素-LR、阿特拉津均属于我国《地表水环境质量标准》^[1] 严格控制的特定项目,也是全世界严格控制的环境污染物项目;苯胺与联苯胺属国际公认的优先监测污染物之列;敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、敌百虫属于我国水中优先控制污染物^[2];2008 年欧盟就明确规定禁止使用甲萘威^[3];阿特拉津被联合国列入持久性有毒化学污染物名单,同时也被列为国际环境优先控制污染物之一。这些有机污染物均可通过皮肤、呼吸道、消化道等途径进入人体,进而使正常生理机能失调,引起病理理性改变及毒害作用^[4]。其中联苯胺具有强致癌毒性且被国际癌症研究中心确定为致癌物质^[5,6];丙烯酰胺也被列为第 2 类致癌物^[7];欧盟化学品审查委员会认为甲萘威能引发肿瘤,属第 3 类致癌物质^[3];微囊藻毒素是肝脏肿瘤的强烈促进剂,同时还具有多器官毒性、神经毒性、遗传毒性、致癌性、致突变性等毒害效应;因而它们对环境和人类健康的危害已成为全球关注的重大环境问题。

这 13 种化合物的性质差异较大,还未见有同时分析的相关文献报道。而关于这些有机污染物的分析方法有气相色谱法^[8,9]、气相色谱-质谱法^[10,11]、高效液相色谱法^[12]、高效液相色谱-串联质谱法^[13,14]、毛细管电泳法^[15]、酶联免疫法^[16]等;前处理方法有固相萃取^[8,10,12]、液液萃取^[11]、液液微萃取^[9]、过膜-直接进样^[13]等。

由于它们均属我国环境质量标准严格控制的特定分析项目,为了简化环境监测分析方法、提高工作效率与方法灵敏度,本方法通过优化液相色谱条件及质谱条件,建立了直接进样-高效液相色谱-串联质谱同时快速分析这 13 种有机污染物的方法,该法不需要前处理步骤,干扰小,可最大程度地反映出样品的真实性与代表性,方法操作简单、快速,灵敏度高。

1 实验部分

1.1 仪器、材料及试剂

API4000QTrap 三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司);高效液相色谱仪(日本岛津公司);Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);Kromasil 100-5 C18 色谱柱(150 mm×2.1 mm, 5 μ m,瑞典 Kromasil 公司);孔径 0.22 μ m 尼龙 66 滤膜(德国 MEMBRANA 公司);玻璃针筒。

甲醇(色谱纯, J&K Scientific Ltd.);甲酸

(HPLC 级, CNW Technologies); 100 mg/L 的乐果、敌敌畏、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、内吸磷标准溶液(以甲醇为溶剂,美国 xStandard 公司)、1 000 mg/L 丙烯酰胺、阿特拉津标准溶液(以甲醇为溶剂,美国 AccuStandard 公司)、100 mg/L 苯胺、联苯胺、敌百虫、甲萘威标准溶液(以甲醇为溶剂,美国 AccuStandard 公司)、20 mg/L 微囊藻毒素-LR 标准溶液(以甲醇为溶剂,国家环境保护科研检测所),各标准溶液置于-18 $^{\circ}$ C 避光保存。所有用水均为超纯水。

混合标准溶液:分别吸取一定量的上述标准溶液,以甲醇稀释至质量浓度均为 10.0 mg/L,再以超纯水稀释这 13 种有机污染物的混合标准溶液,得到标准使用溶液,临用时配制。

1.2 样品采集与前处理

按照 HJ/T 91、GB/T 14 581、HJ/T 164 和 HJ/T 493 的相关规定进行水样采集和保存。用棕色玻璃瓶采集,水样要充满样品瓶并加盖密封,4 $^{\circ}$ C 下避光保存。样品采集后应尽快分析,否则应在 4 $^{\circ}$ C 冰箱中冷藏保存,时间不超过 7 天。样品运输过程应防震、低温保存、避免阳光照射,还应防止运输车内污染。

水样用玻璃针筒抽取并经 0.22 μ m 尼龙 66 滤膜过滤,除去较大颗粒物杂质后进样分析。

1.3 色谱-质谱分析条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:Kromasil 100-5 C18 柱(150 mm×2.1 mm, 5 μ m);流动相 A:甲醇;流动相 B:0.01% 甲酸水溶液;梯度洗脱:0.7~1.0 min, 20% A~70% A;1.0~4.0 min, 70% A~95% A;4.0~5.0 min, 95% A;5.1~10.0 min, 20% A。流速:0.5 mL/min;柱温:40 $^{\circ}$ C;进样量:20 μ L。

1.3.2 质谱条件

电喷雾正离子模式(ESI⁺)电离,多反应监测(MRM)模式检测,喷雾电压 5 500 V,气帘气压力 1.72×10⁵ Pa,雾化气压力 3.79×10⁵ Pa,辅助气压力 4.14×10⁵ Pa,辅助气温度 600 $^{\circ}$ C,碰撞气设置 Medium。13 种有机污染物的质谱条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择

13 种目标化合物的性质差异大,应用不同的色谱柱响应值与分离情况差距也较大。本实验分别比较了色谱柱①SUPELCOSIL LC-DABS(150 mm×

表 1 13 种有机污染物的质谱条件
Table 1 MS/MS conditions of organic pollutants

Compound	Parent ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy/eV	Declustering potential/V	Entrance potential/V	Collision potential/V
Acrylamide	72.0	55.0 *	16	44	15	0
		44.0	27	50		0
Aniline	94.0	77.0 *	27	51	9	0
		51.1	41	62		0
Benzidine	185.1	168.1 *	27	83	5	0
		141.1	35	81		0
Dimethoate	230.1	199.1 *	13	54	6	15
		88.2	19	54		5
Trichlorfon	257.0	109.1 *	25	80	15	8
		221.1	16	80		17
Carbaryl	202.1	145.1 *	13	56	10	0
		127.1	40	59		0
Atrazine	216.1	174.1 *	26	84	10	0
		96.0	34	79		0
Dichlorvos	221.0	109.1 *	25	71	14	8
		127.1	24	71		10
Demeton	259.0	89.0 *	12	44	9	4
		61.1	52	41		4
Methyl parathion	264.0	125.0 *	25	73	15	9
		232.0	23	68		11
Parathion	292.0	236.0 *	22	61	3	17
		264.0	16	62		14
Malathion	331.1	127.2 *	18	63	7	10
		285.2	12	63		16
Microcystin-LR	995.6	135.3 *	105	148	4	0
		213.3	87	148		0

* Quantitative ion.

4.6 mm, 3 μm), ②SUPEL CODIS COVERY C18 (100 mm×2.1 mm, 5 μm), ③Kromasil 100-5 C18 (150 mm×2.1 mm, 5 μm), ④Shim-pack XR-ODS11(75 mm×2.0 mm, 2.2 μm), ⑤Thermo Hypersil GOLD (150 mm×4.6 mm, 5 μm), ⑥Thermo ODS HYPERSIL (100 mm×2.1 mm, 5 μm)。结果发现苯胺在柱①上没有响应峰,微囊藻毒素-LR 在柱①⑤⑥上没有响应峰,而甲基对硫磷在柱⑤上没有响应峰;柱④压力太高,并且 13 种化合物的保留时间都很短,分离度差;若降低流速,则联苯胺、甲萘威、阿特拉津、敌敌畏、乐果、敌百虫峰严重展宽,且出现裂峰;柱③与②比较,柱②上有 8 种化合物峰不对称、明显拖尾,而大多数化合物在柱③上的峰形都较为理想,且保留时间较长,各化合物分离程度稍微好一点。因而,本实验选择色谱柱③Kromasil 100-5 C18(150 mm×2.1 mm, 5 μm)为分离柱。

2.1.2 流动相的选择

以 Kromasil 100-5 C18 为分析柱,比较 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、6.7 的甲醇-10 mmol/L 乙酸铵缓冲液以及甲醇-水等流动相对化合物的保留时

间及响应值的影响。结果表明目标化合物的峰形、峰宽及响应值均没有明显差异。

改用甲醇-0.1% 甲酸溶液或甲醇-0.1% 乙酸溶液作流动相时,部分目标化合物的响应值明显提高,尤其是苯胺、对硫磷和甲基对硫磷;但流动相为甲醇-0.1% 乙酸溶液时,联苯胺和敌敌畏峰展宽明显,且联苯胺出现裂峰。说明酸性流动相更有利于固定相上的硅醇基质子化,减少目标化合物与硅醇发生反应而引起二次保留;同时也说明甲酸的酸性较强。

比较了不同甲酸含量(0.01%、0.02、0.05%、0.1%)的流动相的分离效果。发现随着甲酸比例的减少,多数目标化合物的响应值提高,苯胺的峰形改善。说明流动相的酸强度不仅影响色谱柱固定相上的硅醇基质子化程度,同时还影响样品目标化合物的稳定性。因此选择添加 0.01% 甲酸。

将甲醇改成乙腈时,多数化合物的响应值明显降低、保留时间提前;这主要是因为乙腈的洗脱能力比甲醇强,而在质谱分析中,乙腈溶液的离子化效率要比甲醇低。

因此,最后选择甲醇-0.01% 甲酸水溶液作为本实验分析方法的流动相。

2.1.3 流速的选择

在确定了色谱柱和流动相的情况下,对流动相的流速进行了优化选择。考察了 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mL/min 5 个不同流速;发现流速越低,目标化合物响应值越高,但色谱峰严重展宽;0.2 mL/min 时,乐果、敌百虫峰宽达 0.75 min,联苯胺不仅峰展宽明显且出现裂峰;随着流速提高,目标化合物峰宽缩小,当流速达到 0.5 mL/min 时,峰宽与响应值变化趋于平稳。这主要因为流速太高,质谱的离子化效率降低;流速太低,化合物的保留时间延长容易引起峰拖尾甚至分裂。综合考虑,本实验选择流速为 0.5 mL/min。

2.1.4 柱温的选择

在以上优化条件下,考察柱温对化合物的保留时间及响应值的影响情况。考察了 25、30、35、40 ℃ 4 个不同的柱温条件。结果发现,目标化合物的保留时间受柱温的影响不是很明显;随着柱温升高,微囊藻毒素-LR 的响应值提高;柱温为 25~30 ℃ 时,苯胺峰展宽明显并出现裂峰;当柱温为 40 ℃ 时,甲基对硫磷、对硫磷、微囊藻毒素-LR 的响应值均有所提高,苯胺和敌百虫的峰形有所改善。这主要因为柱温的提高既有利于流动相洗脱能力的提高而改善峰形,又有利于化合物在色谱柱上的平衡而提高响应值。所以本实验选择柱温为 40 ℃。

2.2 质谱条件的优化

用甲醇溶液分别配制质量浓度为 1.0 mg/L 的单标准溶液,以注射泵方式连接,流速 10 μ L/min,对每个化合物进行质谱参数优化,包括确定母离子与子离子、去簇电压、入口电压、碰撞池出口电压、碰撞能量。

以优化的色谱条件与化合物质谱参数,建立液相色谱-质谱联用方法,不接样品分析柱,用 20.0 μ g/L 的标准溶液对质谱离子化参数进行自动优化,包括:喷雾电压、雾化气、辅助气、辅助气温度、气帘气。最后选择参数见 1.3 节中的质谱条件。

以优化的色谱与质谱条件进行曲线绘制、精密度的影响,13 种化合物标准溶液样品的多反应监测色谱图见图 1。

2.3 滤膜的选择

在确定以上液相色谱与质谱条件下,考察不同材质的滤膜对目标化合物回收率的影响。用超纯水配制一定浓度的空白加标样品,分别经 0.22 μ m 的聚醚砜、尼龙 66、醋酸纤维滤膜过滤,然后进行 HPLC-MS/MS 分析;发现醋酸纤维滤膜对内吸磷、马拉硫磷影响较大;聚醚砜与尼龙 66 滤膜对化合物

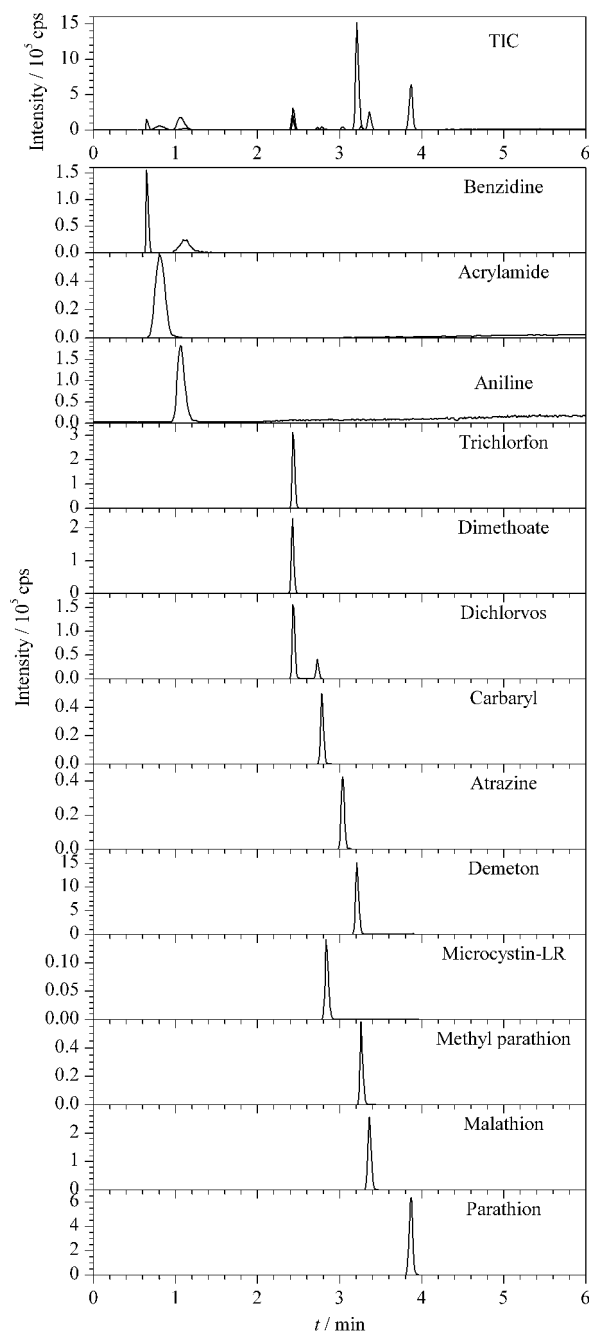


图 1 13 种有机污染物标准溶液的多反应监测色谱图 (50.0 μ g/L)

Fig. 1 MRM chromatograms of the 13 organic standard solutions (50.0 μ g/L)

回收率的影响较小,其中对硫磷用尼龙材质的滤膜回收率要稍微好一点。因此,本实验选用尼龙 66 滤膜为样品过滤滤膜。

2.4 标准曲线的绘制

将 10.0 mg/L 的 13 种目标化合物的混合标准溶液进行不同倍数的稀释,在优化的色谱和质谱条件下进行分析,以化合物的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果见表 2。可以看出,13 种有机污染物在一定浓度范围内均有良好的线

性关系($r\geq0.9995$)。

表 2 13 种有机污染物的线性范围、标准曲线方程及相关系数
Table 2 Linear ranges, regression equations and correlation coefficients (r) of the 13 organic pollutants

Compound	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	Regression equation	r
Acrylamide	0.10–20.0	$y=27100x+644$	0.9999
Aniline	0.20–50.0	$y=93200x+1660$	0.9996
Benzidine	0.10–20.0	$y=37500x-492$	0.9999
Dimethoate	0.10–10.0	$y=166000x+8690$	0.9999
Trichlorfon	0.10–200	$y=19700x+6190$	0.9999
Carbaryl	0.10–10.0	$y=223000x+3708$	0.9999
Atrazine	0.10–10.0	$y=217000x+814$	0.9999
Dichlorvos	0.10–10.0	$y=640334x+64676$	0.9995
Demeton	0.10–10.0	$y=213000x+5890$	0.9999
Methyl parathion	0.50–200	$y=738x+211$	0.9999
Parathion	0.10–200	$y=6260x-193$	0.9997
Malathion	0.10–20.0	$y=304000x+20400$	0.9999
Microcystin-LR	0.20–200	$y=1606x-288$	0.9999

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

2.5 精密度与检出限

根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)中的检出限试验方法,对目标化合物含量为检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定,计算检出限 $\text{LOD}=3.143S$ (3.143 为自由度是 6、置信度为 99%的 t 值; S 为标准偏差),13 种有机污染物的检出限在 0.02~0.10 $\mu\text{g/L}$ 范围内,均明显低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)的标准限值(见表 3)。分别对 0.50、2.00、10.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个水平浓度的加标样品进行 6 次平行测定,根据峰面积与标准曲线计算浓度值并计算相对标准偏差(RSD),以此考察方法的精密度。13 种有机污染物

表 3 13 种有机污染物的标准限值、检出限及精密度
Table 3 Standard limits, limits of detection (LODs) and precisions (RSDs) of the 13 organic pollutants

Compound	Standard limit/ ($\mu\text{g/L}$) [*]	Limit of detection/ ($\mu\text{g/L}$)	Intra-day precision (RSDs, $n=6$)/%		
			0.50	2.00	10.0
			$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Acrylamide	0.50	0.03	1.9	0.5	1.4
Aniline	100	0.04	1.7	1.3	1.9
Benzidine	0.20	0.03	3.1	2.2	3.9
Dimethoate	80.0	0.04	1.4	2.1	0.7
Trichlorfon	50.0	0.04	1.2	2.0	1.5
Carbaryl	50.0	0.03	1.0	1.8	1.3
Atrazine	3.00	0.02	0.7	2.1	2.2
Dichlorvos	50.0	0.02	0.6	2.4	3.3
Demeton	30.0	0.03	1.5	2.2	1.7
Methyl parathion	2.00	0.05	1.4	5.0	4.3
Parathion	3.00	0.05	1.4	3.9	4.6
Malathion	50.0	0.03	1.6	2.8	2.4
Microcystin-LR	1.00	0.10	3.6	2.8	2.0

* From GB 3838-2002.

的相对标准偏差在 0.5%~5.0% 范围内(见表 3)。

2.6 实际样品分析与方法准确度

采集某集中式生活饮用水源地地表水和某垃圾填埋场地下水,用尼龙 66 滤膜过滤后进行分析测定,13 种有机污染物均未检出。采用实际样品加标测定回收率的方法来考察方法准确度,加标浓度在 0.20~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内,每个样品平行测定 3 次,实验分析结果如表 4 所示,13 种有机污染物的加标平均回收率在 81.2%~112% 之间。

表 4 13 种有机污染物在空白样品中的加标回收率
Table 4 Recoveries of the 13 organic pollutants spiked in blank environmental samples

Compound	Surface water		Underground water	
	Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %
Acrylamide	0.2	98.3	0.2	93.3
	2.0	84.8	2.0	97.7
	20.0	85.5	20.0	107
Aniline	0.2	105	0.2	108
	2.0	101	2.0	81.3
	20.0	96.5	20.0	90.7
Benzidine	0.2	100	0.2	105
	2.0	83.8	2.0	92.3
	20.0	81.2	20.0	82.3
Dimethoate	0.2	98.3	0.2	81.7
	2.0	98.3	2.0	101
	10.0	98.1	10.0	95.5
Trichlorfon	0.2	96.7	0.2	110
	10.0	86.5	10.0	98.7
	100.0	97.7	100.0	99.2
Carbaryl	0.2	93.3	0.2	91.7
	2.0	89.7	2.0	95.2
	10.0	89.3	10.0	94.2
Atrazine	0.2	105	0.2	112
	2.0	105	2.0	107
	10.0	98.5	10.0	101
Dichlorvos	0.2	86.7	0.2	95
	2.0	91.3	2.0	88.5
	10.0	104	10.0	103
Demeton	0.2	105	0.2	91.7
	2.0	94.7	2.0	97.5
	10.0	97.3	10.0	99.1
Methyl parathion	2.0	100	2.0	102
	20.0	98.5	20.0	101
	100.0	102	100.0	97.5
Parathion	0.2	100	0.2	96.7
	10.0	102	10.0	93.2
	100.0	92.7	100.0	95.5
Malathion	0.2	108	0.2	105
	2.0	96.5	2.0	101
	20.0	101	20.0	101
Microcystin-LR	0.2	96.7	0.2	102
	10.0	99.3	10.0	103
	100.0	95.6	100.0	90.8

3 结论

本文建立了滤膜过滤-直接进样-高效液相色谱-串联质谱同时测定水中 13 种有机污染物的分析方法。该方法灵敏度高、分析速度快、操作简便、结果准确可靠,13 种化合物在 10 min 内完成分析,方法检出限为 0.02~0.10 μg/L,明显低于《地表水环境质量标准》限值 0.5~100 μg/L;低、中、高 3 个添加浓度水平的样品实验,13 种化合物的相对标准偏差均不高于 5.0%,地表水与地下水样品加标平均回收率为 81.2%~112%,满足环境监测质量控制要求^[17]。对于其他基质更为复杂的环境废水样品,可通过固相萃取、固相微萃取等方式进行富集与净化后,进行高效液相色谱-串联质谱法分析。

参考文献:

[1] GB 3838-2002

[2] Zhou W M, Fu D Q, Sun Z G. Research of Environmental Sciences (周文敏,傅德黔,孙宗光.环境科学研究), 1991, 4 (6): 9

[3] Luo Y H, Song C, Chen J C. Jiangsu Agricultural Sciences (罗永宏,宋超,陈家长.江苏农业科学), 2012, 40(1): 316

[4] Sanchez-Bayo F. Environ Pollut, 2006, 139: 385

[5] Zhong J T. Journal of Environmental & Occupational Medicine (钟金汤.环境与职业医学), 2004, 21(1): 58

[6] Zenser T V, Lakshmi V M, Hsu F F, et al. Mutat Res, 2002, 506/507: 29

[7] International Agency for Research on Cancer (IARC): Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 1994. [2014-04-14]. <http://www.doc88.com/p-5156822141940.html>,

[8] Huang Q, He M, Chen B B, et al. Chinese Journal of Chromatography (黄倩,何蔓,陈贝贝,等.色谱), 2014, 32 (10): 1131

[9] Tian L X, Dai Z X, Wang G D, et al. Environmental Science (田立勋,戴之希,王国栋,等.环境科学), 2015, 36(2): 736

[10] Sun X J, Guo M M, Wang S Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (孙晓杰,郭萌萌,王苏玥,等.色谱), 2014, 32(10): 1124

[11] Yi R. Environmental Monitoring and Forewarning (易睿.环境监控与预警), 2014, 6(2): 21

[12] Sun R H. Water Purification Technology (孙睿华.净水技术), 2012, 33(s2): 15

[13] Xiong J, Qian S, Xie Y H, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (熊杰,钱蜀,谢永洪,等.分析化学), 2014, 42(1): 93

[14] Liu H, Zou S. The Administration and Technique of Environmental Monitoring (刘浩,邹塞.环境监测管理和技术), 2014, 26(2): 39

[15] Cao L W, Liang S L, Tan X F, et al. Chinese Journal of Chromatography (曹丽伟,梁丝柳,谭小芳,等.色谱), 2012, 30(12): 1295

[16] Qu Q Y, Chen S S, Liu X W, et al. Journal of Instrumental Analysis (瞿巧钰,陈珊珊,刘潇威,等.分析测试学报), 2014, 33(6): 628

[17] Editorial Committee of Monitoring and Analysis Method of Water and Waste Water, General Administration of Environmental Protection of the People's Republic of China. Monitoring and Analysis Method of Water and Waste Water: 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press (国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法:4版.北京:中国环境科学出版社), 2002: 11