

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150261

固相萃取-气相色谱质谱法同时测定海水中的 多环芳烃和邻苯二甲酸酯类

刘金玉, 傅立元, 降升平, 鲁楠, 李颖
(天津科技大学现代分析技术研究中心, 天津 300457)

摘要: 本文建立了同时测定海水中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的方法. 利用固相萃取-气相色谱质谱法, 确定了 15 种多环芳烃和 13 种邻苯二甲酸酯类的色谱分离条件和定性定量离子. 通过对比不同的固相萃取小柱(C18、Cleanert PEP、Florisil、Alumina-N)的萃取效果, 得出 C18 小柱为最佳固相萃取柱. 该方法的检出限为 0.01 ~ 0.11 ng/mL, 回收率为 70.87% ~ 119.13%, 精密密度为 0.98% ~ 17.64%. 结果表明: 该方法简便、可靠、准确度高, 适用于海水中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的分析.

关键词: 气相色谱质谱法; 固相萃取; 多环芳烃; 邻苯二甲酸酯类; 海水

中图分类号: X132; O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2017)02-0049-06

Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Phthalate Esters in Sea Water by Gas Chromatography-mass Spectrometry with Solid-phase Extraction

LIU Jinyu, FU Liyuan, JIANG Shengping, LU Nan, LI Ying

(Research Center of Modern Analysis Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and phthalate esters (PAEs) in seawater was established. The chromatographic separation conditions and the qualitative and quantitative ions for 15 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons and 13 kinds of phthalate esters were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with solid-phase extraction (SPE). C18 SPE was found to be the best SPE after comparing the extraction effects of different solid phase extraction columns (C18, Cleanert PEP, Florisil and Alumina-N). The detection limits for the PAHs and PAEs were 0.01 ~ 0.11 ng/mL, the recoveries ranged from 70.87% to 119.13%, and the relative standard deviations ranged from 0.98% to 17.64%. The results show that the method is simple, reliable, with a high accuracy, and is suitable for the analysis of PAHs and PAEs in sea water.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; solid-phase extraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; phthalate esters; seawater

当今环境问题是大家普遍关注的话题, 生活污水、工厂废水的不恰当排放, 海洋旅游区域的过度开发和石油泄漏等, 使得海水的水质遭到了一定程度的破坏. 海水中的有机物含量很低, 基质较为复杂, 而且大多具有生物富集性、持久性甚至毒性, 如多环芳烃类 (PAHs) 具有较强的致癌性^[1]; 邻苯二甲酸酯类

(PAEs) 是环境激素, 若长期接触, 也会危害人体的健康^[2]. 因此, 建立一种简单快速、高效富集、抗干扰性强并能同时检测这两种物质的方法是很有意义的. 目前, 国内外关于水质中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的报道很多, 但海水中同时测定这两种化合物的报道较少, 主要检测方法有气相色谱 (GC) 法^[3]、液相色谱

收稿日期: 2015-12-23; 修回日期: 2016-03-22

基金项目: 天津科技大学实验室开放基金资助项目 (1431A304)

作者简介: 刘金玉 (1987—), 女, 天津人, 工程师, niuniuma_ji@126.com

(HPLC)法^[4]和气质联用(GC-MS)法^[5],但其关键技术几乎集中在前处理上.传统的液液萃取^[6],需要耗费大量的溶剂,处理时间长,操作繁琐.近几年发展了一些新技术,如液液微萃取(LPME)^[7]、固相微萃取(SPME)^[8]、固相萃取(SPE)^[9]等.尤其是固相萃取法^[10],具有操作简便、富集倍数高、耗费溶剂少、固定相高选择性等优点,已广泛应用于前处理技术.近年来,环境水样中富集多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的新固相萃取吸附剂有分子印迹聚合物^[11]、多壁碳纳米管^[12-13]等,虽然回收率较高,但大多要进行合成,成本较高.最为常用的介质还是C18柱^[14-15],可高效快速地富集待测物质,商业化产品较多.

本文利用固相萃取技术与GC-MS法同时测定海水中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类,有效地富集了待测物质,同时去除了海水中干扰物质的影响,得到了较高的回收率,为建立海水中有机物测定方法提供一定的参考依据.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

456-GC Scion TQ型气质联用仪,美国布鲁克公司;Mili-Q型纯水机(电阻率18.2 MΩ·cm),美国密理博公司;C18、CleanertPEP、Florisil、Alumina-N色谱小柱,天津博纳艾杰尔公司;氮吹仪;固相萃取装置.

15种多环芳烃和13种邻苯二甲酸酯类标准溶液;内标物:氘代萘、氘代菲和氘代蒽;回收率指示物:氘代三联苯;上述试剂均为美国AccuStandard公司产品.甲醇、丙酮、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷,色谱纯,天津市化学试剂一厂.

1.2 仪器条件

色谱条件:Agilent DB-5MS色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度300 °C;程序升温条件:初始温度80 °C保持1 min,5 °C/min升温到300 °C,保持5 min;分流比1:10;载气为高纯氮气;柱流量1 mL/min.

质谱条件:EI源(70 eV);离子源温度230 °C;传输线温度280 °C;溶剂延迟时间3 min;全扫描范围质荷比45~500.

1.3 样品前处理

采集的海水样品用玻璃瓶盛装,4 °C冷藏保存.由于海水样品中含有很多杂质,需要对海水样品进行处理.

过滤:用0.8 μm的滤膜过滤500 mL海水样品.

C18小柱的活化:5 mL二氯甲烷、5 mL乙酸乙酯、10 mL甲醇、10 mL超纯水依次通过C18小柱.

样品富集:取500 mL的海水样品于分液漏斗中,加入100 ng/mL的混合内标物,开启真空泵,通过固相萃取柱,始终保持柱床上至少有1 cm的水样,结束后继续抽真空20 min,以使柱床干燥或者通风干燥.

待测化合物的洗脱:以体积比为1:1的正己烷和丙酮的混合溶液10 mL进行洗脱,氮气吹至近干,最后用正己烷定容至1 mL.

为了避免邻苯二甲酸酯类的本底问题,在前处理过程中尽量使用了玻璃器皿.由于C18小柱是塑料制品,故通过空白实验来减少本底干扰,空白实验用超纯水代替海水样品,其余前处理步骤同上.空白加标回收实验:在500 mL纯水样品中加入1 mL的100 ng/mL的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类混合标准样品和混合内标物,其余步骤同上.

1.4 标准溶液的配制

采用1.000 g/L的15种多环芳烃、1.000 g/L的13种邻苯二甲酸酯类标准溶液和100 mg/L混合内标物,配制成10、50、100、200、500 ng/mL的混合标准溶液,其中内标物质量浓度均为100 ng/mL.

1.5 结果的计算方法

多环芳烃和邻苯二甲酸酯类采用内标法进行定量,其计算公式为

$$\rho_x = \frac{A_x \rho_s V_{ex}}{A_{sx} f V_0} \quad (1)$$

$$f = \frac{A_{标} \rho_s}{A_{s标} \rho_{标}} \quad (2)$$

式中: ρ_x 为待测水样的质量浓度,ng/mL; ρ_s 为内标化合物的质量浓度,ng/mL; A_x 为待测水样中目标化合物的特征离子的峰面积; A_{sx} 为待测水样中内标化合物特征离子的峰面积; V_{ex} 为水样提取液体积,mL; V_0 为水样取样体积,mL; f 为相对响应因子; $A_{标}$ 为标准品中目标化合物的特征离子的峰面积; $A_{s标}$ 为标准品中内标化合物的峰面积; $\rho_{标}$ 为标准品的质量浓度,ng/mL.

2 结果与讨论

2.1 目标物的分离及定性定量离子的选择

先采用全扫(full scan)模式对多环芳烃和邻苯二

甲酸酯类及其内标物的混合标准溶液进行定性分析,将扣除背景后的质谱图与 NIST 谱库进行比较,以确定各物质的保留时间和定性定量离子,见表 1。然后采用选择离子扫描(SIM)模式,根据各物质的保留时间和其定性离子,得到其总离子流图,如图 1 所示。SIM 模式得到的谱图灵敏度高,背景干扰少,各物质基本都得到较好的分离,有些物质的分离度不好,保留时间很接近,可以通过提取其定量离子对其峰面积进行积分。图 2 是邻苯二甲酸二乙酯(m/z

149)和芴(m/z 166)以及氘代菲(m/z 188)和菲(m/z 178)的提取离子色谱图。

定性离子一般选择质荷比大且相对丰度较高的特征离子(如基峰离子或者分子离子),应该避免具有干扰性的质荷比小的离子;定量离子一般选择丰度为 100% 的基峰离子;在判断样品中峰的归属时,既要根据保留时间(存在一定的偏置区间)及其定性离子,又要依据其相对离子丰度比确定(其中相对离子丰度较高的允许的偏差小,丰度较低的允许的偏差大)。

表 1 保留时间、定性定量离子、相关系数、方法的检出限、定量限、回收率和精密度

Tab. 1 Retention time, qualitative and quantitative ions, correlation coefficient, detection limits, recoveries and precision of the method

化合物名称	保留时间/min	定性定量离子	相关系数	100 ng·mL ⁻¹ (n=3)			
				检出限/(ng·mL ⁻¹)	定量限/(ng·mL ⁻¹)	回收率/%	精密度/%
邻苯二甲酸二甲酯	15.145	163*, 77, 135, 194	0.999 3	0.04	0.12	88.46	6.19
芴烯	15.309	152*, 151, 76	0.999 3	0.03	0.09	86.30	8.00
芴	16.102	153*, 152, 76	0.999 7	0.01	0.02	106.33	0.98
邻苯二甲酸二乙酯	18.454	149*, 177, 121, 222	0.999 6	0.01	0.05	93.10	2.32
芴	18.547	165, 166*, 139	0.999 7	0.01	0.04	83.59	2.10
菲	22.976	178*, 176, 89	0.999 3	0.01	0.05	101.80	2.26
蒽	22.240	178*, 176, 89	0.999 7	0.02	0.06	102.74	3.13
邻苯二甲酸二异丁酯	24.347	149*, 223, 205, 167	0.997 7	0.01	0.04	91.69	2.00
邻苯二甲酸二丁酯	26.251	149*, 233, 205, 121	0.999 3	0.03	0.11	96.71	5.46
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	26.965	59*, 149, 193, 251	0.995 4	0.01	0.04	110.05	2.13
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	28.288	149*, 251, 167, 121	0.995 7	0.07	0.24	70.87	11.95
荧蒽	28.486	202*, 200, 101	0.999 7	0.01	0.04	119.13	2.08
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	29.136	45*, 72, 149, 221	0.996 7	0.04	0.14	118.01	6.87
芘	29.473	202*, 200, 101	0.999 2	0.01	0.03	117.10	1.52
邻苯二甲酸二戊酯	29.822	149*, 237, 219, 167	0.997 8	0.02	0.06	95.52	2.97
邻苯二甲酸二己酯	33.138	149*, 104, 76, 251	0.996 2	0.11	0.35	83.37	17.64
邻苯二甲酸丁基苄基酯	33.250	149*, 91, 206, 238	0.999 3	0.01	0.04	109.95	2.16
苯并[a]蒽	35.224	228*, 226, 114	0.994 4	0.02	0.05	107.31	2.50
蒽	35.367	228*, 226, 114	0.999 6	0.02	0.06	97.93	3.03
邻苯二甲酸二环己酯	35.913	149*, 167, 83, 249	0.997 7	0.02	0.08	112.52	4.02
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	36.232	149*, 167, 279, 113	0.992 8	0.07	0.24	80.70	12.07
邻苯二甲酸二苯酯	36.356	225*, 77, 153, 197	0.994 8	0.01	0.04	113.54	1.98
苯并[b]荧蒽	39.930	252*, 250, 126	0.998 1	0.07	0.24	81.69	11.85
苯并[k]荧蒽	40.036	252*, 250, 126	0.994 6	0.07	0.24	103.92	11.77
苯并[a]芘	41.238	252*, 250, 126	0.994 0	0.08	0.25	109.65	12.64
茚并[1,2,3-cd]芘	45.374	276*, 277, 138	0.994 2	0.04	0.14	85.65	6.97
二苯并[a,h]蒽	45.509	278*, 279, 139	0.998 1	0.05	0.16	84.29	8.21
苯并[g,h,i]芘(二萘嵌苯)	46.253	276*, 277, 138	0.993 1	0.03	0.11	85.39	5.31

注: *表示定量离子。

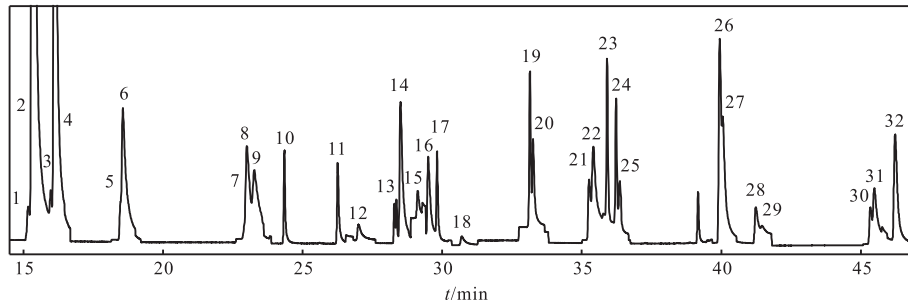
2.2 固相萃取条件的优化

在固相萃取中, SPE 柱的固定相一直是分离纯化的关键,选择的主要依据是相似相容原理,即被分析物质的极性与固定相的极性越相近,其保留越完全。为了选取最优的前处理方法,实验中选取不同的固相萃取小柱 C18、Florisil、CleanertPEP 和

Alumina-N 柱,每种小柱进行 3 次平行的空白加标实验,以进行回收率的测定。前处理方法除活化和洗脱柱子所使用的溶剂不同外,步骤均与 1.3 节相同。

不同固相萃取小柱对多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的萃取效果如图 3、图 4 所示。结果表明,用 C18 作为固相萃取柱的空白加标回收率范围在 70.87%~

119.13% ,符合 US EPA 标准 70% ~ 130% 的要求。



1. 邻苯二甲酸二甲酯; 2. 苈烯; 3. 氘代苈(内标物); 4. 苈; 5. 邻苯二甲酸二乙酯; 6. 苈; 7. 氘代菲(内标物); 8. 菲; 9. 蒽; 10. 邻苯二甲酸二异丁酯; 11. 邻苯二甲酸二丁酯; 12. 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯; 13. 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯; 14. 荧蒽; 15. 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯; 16. 苈; 17. 邻苯二甲酸二戊酯; 18. 氘代三联苯(回收率指示物); 19. 邻苯二甲酸二己酯; 20. 邻苯二甲酸丁基苈基酯; 21. 苯并[a]蒽; 22. 蒾; 23. 邻苯二甲酸二环己酯; 24. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; 25. 邻苯二甲酸二苈酯; 26. 苯并[b]荧蒽; 27. 苯并[k]荧蒽; 28. 苯并[a]苈; 29. 氘代苈(内标物); 30. 苈并[1,2,3-cd]苈; 31. 二苈并[a,h]蒽; 32. 苈并[g,h,i]苈(二苈嵌苈)

图 1 多环芳烃、邻苯二甲酸酯类以及混合内标物的 GC-MS 总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatogram of PAHs, PAEs and mixed internal standard

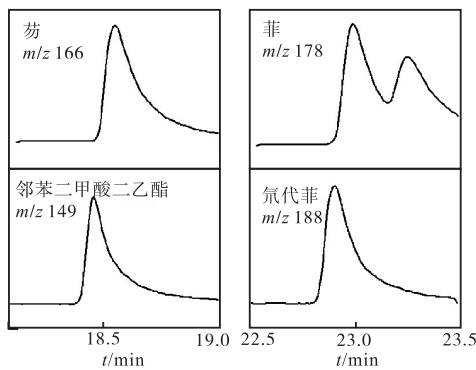


图 2 邻苯二甲酸二乙酯(m/z 149)和苈(m/z 166)、氘代菲(m/z 188)和菲(m/z 178)的提取离子色谱图
Fig. 2 Extracted ion chromatogram of diethyl phthalate (m/z 149) with fluorine (m/z 166), and dphenanthrene (m/z 188) with phenanthrene (m/z 178)

多环芳烃和邻苯二甲酸酯类都属于非极性物质, C18 柱是以硅胶为基质的反向 C18 萃取柱,具有高键合密度、低流失、高回收率等特点,适用于非极性物质的保留. 用 CleartertPEP 柱作为固相萃取小柱,结果几乎均有检出,但回收率有的过低,有的过高,该柱是官能化聚苯乙烯/二乙烯苯萃取柱,表面同时具有亲水和憎水基团,从而对各类极性和非极性化合物均具有吸附作用,但实验中所测物质属于非极性化合物,所以对其回收率并不能达到理想效果. 而用 Florisil 和 Alumina-N 的回收率均不佳,有的甚至没有检出. 这主要是由于这两种都属于正向填料柱,适用于从非极性溶液中萃取极性化合物. 以上实验表明 C18 固相柱为最佳萃取小柱.

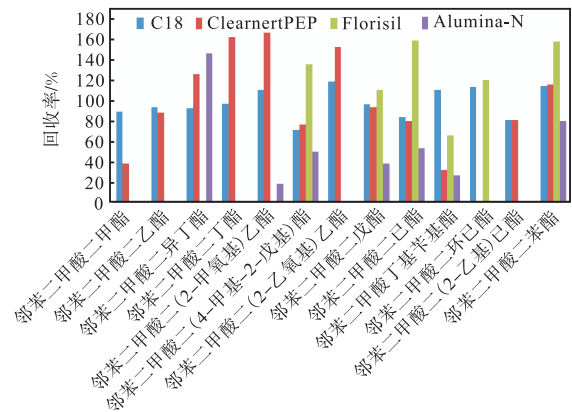


图 3 不同固相萃取小柱对多环芳烃的萃取效果
Fig. 3 Extraction effects of different kinds of SPE on PAHs

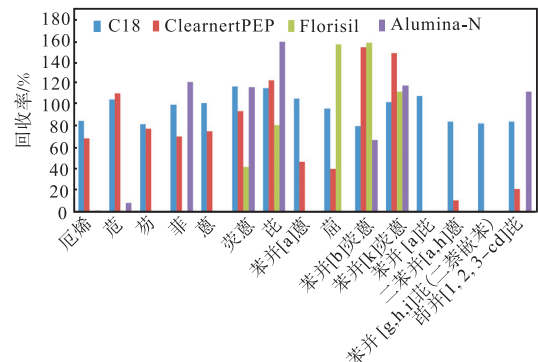


图 4 不同固相萃取小柱对邻苯二甲酸酯类的萃取效果
Fig. 4 Extraction effects of different kinds of SPE on PAEs

2.3 相关系数及方法检出限、回收率和精密度
将 10、50、100、200、500 ng/mL 的混合标准溶液

(其中内标物质量浓度均为 100 ng/mL) 进行 GC-MS 分析, 其中以目标物浓度和内标物浓度比为横坐标、目标物峰面积和内标物峰面积比为纵坐标制作标准曲线, 得到线性方程. 由表 1 可知: 相关系数值均在 0.99 以上. 在空白样品中加入 100 ng/mL 的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类及其内标物的混合标准溶液, 同时测试 3 个平行样品, 得到方法的检出限、回收率和精密度(相对标准偏差 RSD), 结果见表 1. 方法的检出限的计算方法为 $3s/\rho/A$, 方法定量限的计算方法为 $10s/\rho/A$ ^[16], 其中 s 为标准偏差, ρ 是已知加标质量浓度, A 为各目标物的平均峰面积. 结果表明, 检出限为 0.01 ~ 0.11 ng/mL, 回收率为 70.87% ~ 119.13%, 精

密度为 0.98% ~ 17.64%. 为了保证测定结果的可靠性, 用氘代三联苯作为回收率指示物, 其回收率为 88.07%.

2.4 海水样品分析

利用本方法在 2015 年 1 月和 6 月对某海域的两个区域进行了检测. A 区域采集的海水编号为 1511# 和 1562#, B 区域采集的海水编号为 1513# 和 1564#, 分析结果见表 2. 结果表明, 海水中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类均有部分检出, 6 月份采集的海水样品中的有机污染物总和要明显高于 1 月份, A 区域的有机污染物总和要高于 B 区域, 其中邻苯二甲酸酯类中邻苯二甲酸二丁酯较多.

表 2 海水样品中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类的分析结果
Tab. 2 Analysis results of PAHs and PAEs in seawater samples

化合物名称	质量浓度/(ng·mL ⁻¹)			
	1511#	1562#	1513#	1564#
邻苯二甲酸二甲酯	0.24	2.45	0.06	0.94
苊烯	0.17	0.05	0.11	0.03
苊	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸二乙酯	0.21	0.44	0.07	0.24
苈	0.01	N.D	N.D	N.D
菲	0.19	0.16	0.11	0.10
蒽	0.02	N.D	0.01	N.D
邻苯二甲酸二异丁酯	6.08	22.50	3.99	12.18
邻苯二甲酸二丁酯	28.03	401.30	23.31	216.97
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0.03	0.08	0.02	0.04
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	N.D	0.01	N.D
荧蒽	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	N.D	0.09	0.07	N.D
苊	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸二戊酯	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸二己酯	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸丁基苊基酯	0.01	0.02	0.03	0.05
苯并[a]蒽	0.08	N.D	0.08	N.D
蒽	N.D	N.D	N.D	N.D
邻苯二甲酸二环己酯	N.D	N.D	0.05	N.D
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.31	1.06	0.45	1.46
邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D	N.D	N.D
苯并[b]荧蒽	N.D	N.D	N.D	N.D
苯并[k]荧蒽	N.D	N.D	N.D	N.D
苯并[a]苊	N.D	N.D	N.D	N.D
茚并[1,2,3-cd]苊	N.D	N.D	N.D	N.D
二苯并[a,h]蒽	N.D	N.D	N.D	N.D
苯并[g,h,i]苊(二萘嵌苯)	N.D	N.D	N.D	N.D
∑多环芳烃和邻苯二甲酸酯类	35.38	428.15	28.37	232.01

注: N.D 代表未检出.

3 结 语

采用固相萃取-气相色谱质谱法同时测定了海水中的多环芳烃和邻苯二甲酸酯类, 并优化出 C18 小

柱为最佳固相萃取柱. 结果表明, 方法检出限为 0.01 ~ 0.11 ng/mL, 回收率为 70.87% ~ 119.13%, RSD 为 0.98% ~ 17.64%. 该方法前处理简便, 溶剂使用较少; 富集倍数高、抗干扰能力强; 检出限低、回收率高; 系统误差小, 重现性好, 适用于海水中多环芳

烃和邻苯二甲酸酯类的同时分析.

参考文献:

- [1] 李先国, 魏新运, 周晓. 海洋环境中多环芳烃的测定与来源解析[J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(3): 473-478.
- [2] 张景, 王竹天, 樊永祥, 等. 邻苯二甲酸酯类的毒性, 分析方法及使用规定[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 504-517.
- [3] Djozan D, Assadi Y. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using headspace solid-phase microextraction and capillary gas chromatography[J]. Microchemical Journal, 1999, 63(2): 276-284.
- [4] Liang P, Xu J, Li Q. Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 609(1): 53-58.
- [5] El-Beqqali A, Kussak A, Abdel-Rehim M. Fast and sensitive environmental analysis utilizing microextraction in packed syringe online with gas chromatography-mass spectrometry: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1114(2): 234-238.
- [6] Yasuhara A, Shiraishi H, Nishikawa M, et al. Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 774(1/2): 321-332.
- [7] Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, et al. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1172(2): 105-112.
- [8] Hung C H, Ho H P, Lin M T, et al. Purge-assisted headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry for the determination of trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1265: 1-6.
- [9] Li K, Li H F, Liu L B, et al. Solid-phase extraction with C30 bonded silica for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1154(1): 74-80.
- [10] 李利荣, 吴宇峰, 时庭锐, 等. 固相萃取技术在环境水质监测方法开发中的应用[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(3): 41-44.
- [11] Song X L, Li J H, Xu S F, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2012, 99: 75-82.
- [12] 付善良, 丁利, 朱绍华, 等. 磁性多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱-质谱法检测水样中的 13 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(8): 737-742.
- [13] Ma J P, Xiao R H, Li J H, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(34): 5462-5469.
- [14] 代飞飞, 曲宁, 房贤文. 固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(16): 2294-2297.
- [15] 张永涛, 张莉, 李桂香, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定地下水中多环芳烃[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(8): 900-902.
- [16] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨[J]. 化学分析计量, 2007, 16(3): 72-73.

责任编辑: 周建军