

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0611 - 06

固相萃取 - 气相色谱法测定饮用水中的多氯联苯

刘金巍, 王 磊, 安彩秀, 肖 凡, 查晓康, 高希娟
(河北省地矿中心实验室, 河北 保定 071051)

摘要: 研究了饮用水中 84 种多氯联苯的气相色谱分析方法。讨论了洗脱曲线、水样的 pH 值、甲醇加入量、含盐量、萃取流速等实验条件, 并与经典的液 - 液萃取方法进行了对比。确定了样品在 pH 值为 3, 以 5 mL/min 的流速经大体积样品采样器 - C₁₈ 固相萃取柱富集, 7 mL 丙酮和 5 mL 乙腈洗脱, 氮吹蒸发浓缩后正己烷定容至 1.0 mL, 加入内标后使用电子捕获检测器气相色谱仪测定, 并在选定的色谱条件下以选择离子监测方式进行验证。84 种多氯联苯的方法检出限为 1.2 ~ 15.0 ng/L, 加标回收率为 74.8% ~ 126.8%, 相对标准偏差为 1.1% ~ 14.8%。由于采用了大体积样品采样器, 可实现多个样品的同时萃取富集, 方法快速、低污染, 低成本, 可用于批量水样品中多氯联苯的分析测定。

关键词: 气相色谱法; 多氯联苯; 固相萃取; 大体积样品采样器

Gas Chromatographic Determination of Polychlorinated Biphenyls in Drinking Water Samples with Solid Phase Extraction

LIU Jin-wei, WANG Lei, AN Cai-xiu, XIAO Fan, ZHA Xiao-kang, GAO Xi-juan
(Hebei Geology and Mineral Center Laboratory, Baoding 071051, China)

Abstract: A method for the determination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in drinking water by gas chromatography was established. Determination parameters, such as elution curves, pH, effect of methanol, dosage of NaCl and flow rate are discussed and optimized in this paper. The method is compared to the classical liquid-liquid extraction method. By the new method, 84 PCBs were extracted from drinking water under pH = 3 and flow rate of 5 mL/min by large volume sampler-solid phase extraction, eluted by 7 mL acetone and 5 mL acetonitrile. The eluate was concentrated and the solvent exchanged with hexane as 1.0 mL by nitrogen blowing, then an internal standard added. The target compounds were determined by gas chromatography with μ -electron capture detector, verified by mass spectrometry in the selected ion method, under the same conditions as chromatography. The detection limits of the method for 84 PCBs ranged from 1.2 to 15.0 ng/L, and the average recoveries ranged from 74.8% to 126.8% with relative standard deviation (RSD) of 1.1% - 14.8%. This method can be applied to the routine analysis of PCBs in water samples and has the advantages of simultaneous extraction for multi samples, is a rapid process, and produces less pollution with more cost effectiveness.

Key words: gas chromatography; polychlorinated biphenyls; solid phase extraction; large volume sampler

收稿日期: 2010 - 06 - 03; 接受日期: 2011 - 01 - 04

基金项目: 河北省地矿中心实验室项目(20103001)

作者简介: 刘金巍, 工程师, 从事化学分析测试工作。E-mail: gcmstd@sina.com。

多氯联苯(PCBs)属于内分泌干扰物,可对动物和人类的神经系统、生殖系统和免疫系统造成很大的伤害,是《斯德哥尔摩公约》中禁止的12种持久性有机污染物(POPs)之一^[1-3]。PCBs可以通过挥发、扩散、对流等方式转移至大气、地表水和地下水中,并且易溶于生物组织的脂肪中,通过生物富集和食物链对人体健康产生威胁,PCBs已成为全球性的污染物之一^[4-8],我国PCBs的产量为10000吨,且以三氯联苯和五氯联苯为主^[6]。

对于PCBs的分析主要分为总量分析和单体分析。总量分析以工业品(Aroclor)为标准,由于不同批次的商业标准的比例变化容易造成重大偏差,随着人们对PCBs的研究日益深化,越来越注重PCBs单体的分析,特别是对毒性较强的共平面结构单体分析^[9-11]。

PCBs在水质中残留浓度低,干扰较多,必须对样品进行预处理和富集,并采取灵敏度较高的测定方法进行检测。提取水中PCBs的方法主要有液-液萃取法、固相萃取法、固相微萃取等^[2,4,7,9-19]。液-液萃取法是水中有机污染物提取的经典方法,但萃取步骤繁琐,耗时长,有机溶剂用量大,易对人和环境造成污染;圆盘固相萃取法具有操作简单、流程短的特点,有机溶剂用量一般十几毫升,符合快速、高效、低污染的样品前处理方向^[4,9,12-14],但是圆盘固相萃取法在批量分析时设备和耗材较贵。

本文选用高效、环境友好的大体积样品采样器-固相萃取技术对水中的PCBs进行富集处理和气相色谱测定,实现了84种PCBs单体的分析,方法适合于批量样品的分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

6890N-5973i GC-MS 气相色谱-质谱仪(美国Agilent公司);6890N GC 气相色谱仪(美国Agilent公司),配微池电子捕获检测器(μ -ECD);24位固相萃取装置(美国Agilent公司);6 mL 500 mg C_{18} 固相萃取柱(美国Agilent公司);固相萃取大体积样品采样器(美国Supelco公司);HP-5 色谱柱(美国Agilent公司);60 m $\times$ 0.32 μ m $\times$ 0.25 mm。

XT-NS1 全自动氮吹浓缩仪(上海新拓分析仪器科技有限公司)。

1.2 标准和主要试剂

84种PCBs标准品为AccuStandard公司提供的C-IADN-01、C-IADN-02和C-IADN-03,浓度

均为30 μ g/mL;替代物C-166S-TP浓度为100 μ g/mL。依据仪器响应量取不同量的标准储备液,用正己烷稀释成混合标准使用液。内标为AccuStandard公司的C-204S-TP,浓度为100 μ g/mL。

二氯甲烷、甲醇、丙酮(均为农残级),50%(体积分数,下同)的 H_2SO_4 (分析纯),NaCl,无水 Na_2SO_4 (分析纯),500 $^{\circ}C$ 烘烤4 h,空白水。

1.3 实验方法

1.3.1 固相萃取柱的条件化

将 C_{18} 萃取柱安装在固相萃取装置上,依次用10 mL二氯甲烷、10 mL甲醇和10 mL空白水对萃取柱进行活化和条件化,流速控制在5 mL/min左右,在该过程中防止萃取柱的填料暴露在空气中。

1.3.2 样品的萃取和洗脱

将1 L水样置于容器中,用50%的 H_2SO_4 调节pH值为3,加入替代物、10 mL甲醇,混合均匀后充满固相萃取大体积样品采样器并使之与固相萃取柱紧密连接(防止固相萃取柱的填料暴露在空气中,见图1)。打开固相萃取装置的阀门,使水以5 mL/min的流速通过固相萃取柱。

待水样全部通过固相萃取柱后,加入1 mL甲醇并在低真空状态下抽滤干燥10 min;将7 mL丙酮和5 mL乙腈依次倒入固相萃取柱,收集淋洗液,用无水 Na_2SO_4 干燥30 min后转移至浓缩瓶中,氮吹浓缩,正己烷定容至1.0 mL,加入内标后上机测定。

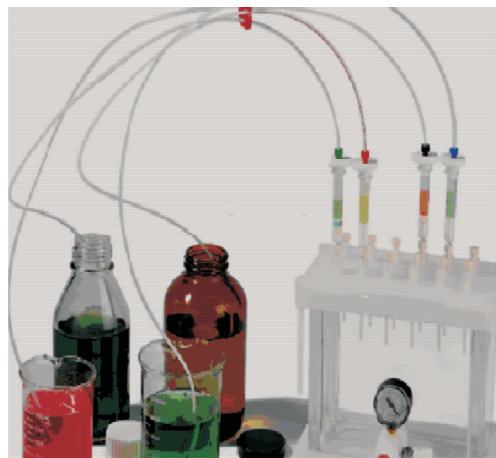


图1 大体积样品采样-固相萃取装置

Fig. 1 Large volume sampler-SPE equipment

1.3.3 液-液萃取方法

参照EPA 3510C方法^[15]处理水样,用无水

Na_2SO_4 干燥 30 min 后转移至浓缩瓶中,氮吹浓缩,正己烷定容至 1.0 mL,加入内标后上机测定。

1.4 气相色谱分析条件

升温程序:起始温度 70℃,保持 1 min;以 1℃/min 升至 220℃;再以 10℃/min 升至 280℃,保持 30 min。进样口温度 290℃。检测器温度 300℃。柱前压 105.3 kPa;进样方式为不分流进样,进样体积 3 μL 。

1.5 质谱分析条件

接口温度 280℃,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃。选择离子监测方式(SIM)采集数据,二氯代选择离子 m/z 222、 m/z 224;三氯代选择离子 m/z 256、 m/z 258;四氯代选择离子 m/z 290、 m/z 292;五氯代选择离子 m/z 326、 m/z 328;六氯代选择离子 m/z 360、 m/z 328;七氯代选择离子 m/z 394、 m/z 396;八氯代选择离子 m/z 428、 m/z 430;九氯代选择离子 m/z 462、 m/z 464;驻留时间均为 100 ms。调谐方式为 dftpp。溶剂延迟时间 20 min。

2 结果与讨论

2.1 多氯联苯的 GC- μECD 分析

在参考文献^[20-25]的基础上,根据保留时间可以定性出 58 个 PCB 色谱峰,其中 36 个单组分峰,22 个含有共逸出组分峰,4/10、5/8、12/13、17/15、16/32、31/28、33/53、47/48、37/42、41/71/64、70/76、66/95、56/60、84/92、77/110、135/144、123/149、144/131、105/132、163/138、202/171/156、170/190 为共流出物,共 84 种 PCB 化合物。

2.2 多氯联苯的气相色谱-质谱分析

按照与 GC- μECD 相同的升温程序,其中 17/15、33/53、37/42、70/76、66/95、77/110、105/132、202/171/156 通过质谱选择离子方式分离。选择离子(m/z)为:222、224(二氯-PCBs),256、258(三氯-PCBs),290、292(四氯-PCBs),326、328(五氯-PCBs),360、362(六氯-PCBs),394、396(七氯-PCBs),428、430(八氯-PCBs),462、464(九氯-PCBs)。

2.3 洗脱回收率

为了保证固相萃取柱富集的化合物洗脱完全和净化效果,按实验方法处理、活化固相萃取柱,将 0.5 mL 500 $\mu\text{g/L}$ 的 PCBs 标准样品(甲醇介质)过萃取柱,依次用 7 mL 丙酮分 3 次洗脱(1 mL + 3 mL + 3 mL),15 mL 乙腈分 5 次洗脱(3 mL + 3 mL + 3 mL + 3 mL + 3 mL),测定计算各洗脱体积的回收率,结果见图 3(为了更清晰表示各化合物的性质和规律,按氯代数数量进

行考察,以下各图相同)。

从图 3 可知,7 mL 丙酮和 3 mL 乙腈可洗脱完全,故洗脱条件为 7 mL 丙酮和 5 mL 乙腈。

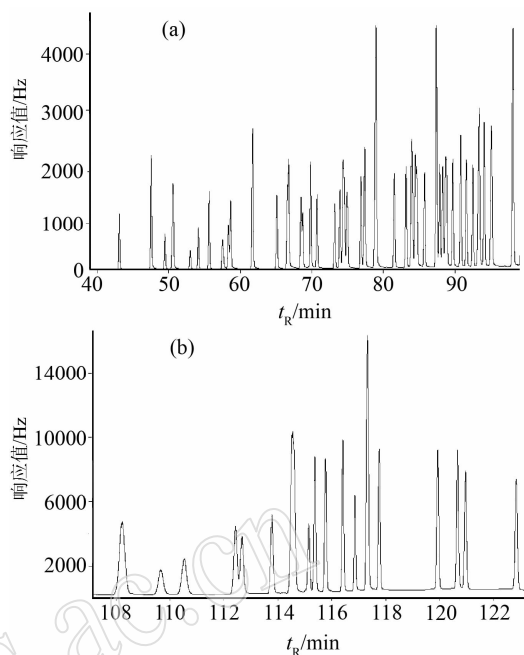


图 2 标准样品的 GC- μECD 谱图

Fig. 2 The standard chromatograms of PCBs detected by GC- μECD (a)—40 ~ 106 min; (b)—109 ~ 125 min.

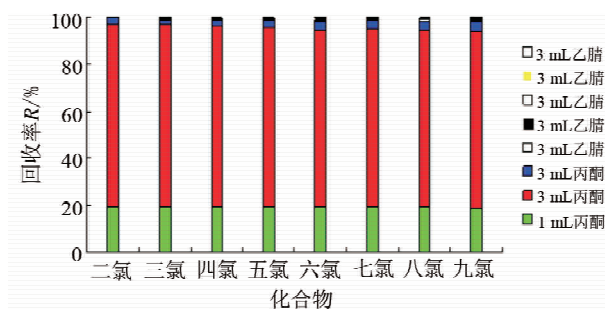


图 3 PCBs 的洗脱回收率

Fig. 3 Eluting recovery of PCBs

2.4 pH 值的影响

水样的 pH 值可以改变某些化合物的存在状态,进而影响固相萃取的选择性和萃取效率。本文用 50% 的 H_2SO_4 调节水样 pH 为 1、3、5、7、9,加入 200 ng/L 的 PCBs,按实验方法分析测定,考察 pH 值对富集效果的影响,结果见图 4。由图 4 可知,PCBs 的萃取效率随着 pH 的增加而降低,pH 在 1 ~ 5 范围萃取效率较高并稳定,考虑 C_{18} 柱的适用范围^[16],确定在 pH = 3 进行固相萃取。

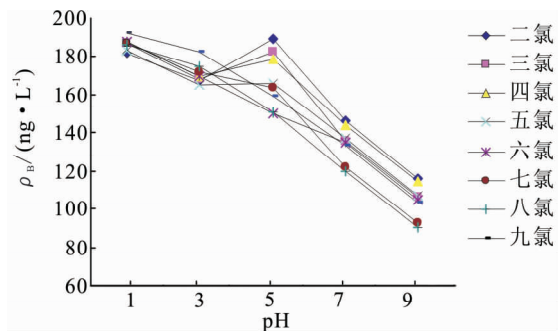


图4 水样pH值对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of pH on the extraction

2.5 甲醇加入量的影响

甲醇的加入可降低水的表面张力,使萃取柱填料与水紧密接触,实验考察了1 L水样中PCBs加入量200 ng/L,甲醇加入量为0、5、10、15、20 mL时的萃取效率。从图5可知,PCBs的萃取效率随着甲醇加入量的增加先增大后降低。在10 mL时各种PCBs的萃取效率最高,故选定1 L水样中甲醇的加入量为10 mL。

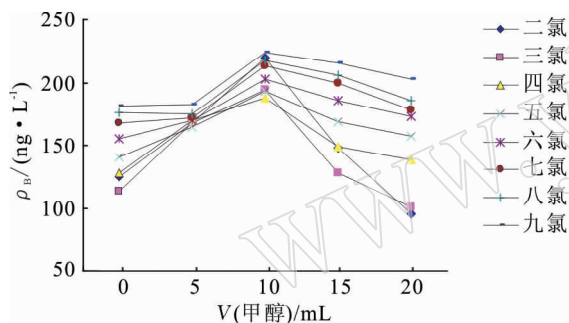


图5 甲醇对萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of methanol on extraction

2.6 氯化钠加入量的影响

自然水体中总是存在一定的无机盐类物质,实验考察了1 L水样中PCBs加入量200 ng/L,NaCl加入量为0、40、100、200、300 g时的回收率,结果见图6。从图6可知,随着NaCl加入量的增加,PCBs的回收率逐渐下降,加入量在100 g时,一些PCBs的回收率低于50%,因此水样的盐度较高(大于40‰)时应稀释后处理,或采取其他富集方法。

2.7 水样流速的影响

水流经固相萃取柱的流速过高富集效果较差,流速过低又耗时太长。试验了不同流速下的富集效果,见图7,流速在4~6 mL/min时回收率较高,所以选择流速为5 mL/min。

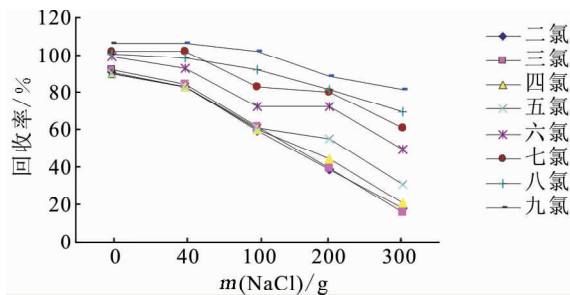


图6 NaCl对萃取效果的影响

Fig. 6 Effect of NaCl on extraction

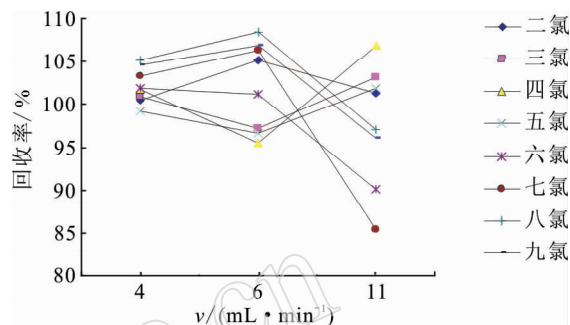


图7 水样流速对萃取效果的影响

Fig. 7 Effect of flow rate on extraction

2.8 固相萃取与液-液萃取的对比

液-液萃取是水中有机污染物提取的经典方法参照EPA 3510C方法^[15]对加标浓度为100 ng/L的水样进行富集处理,按固相萃取试验方法处理,液-液萃取和固相萃取的测定结果见表1。从表1可知,液-液萃取的平均回收率($n=3$)为74.04%~122.53%,相对标准偏差(RSD)为0.92%~22.21%;固相萃取的平均回收率($n=3$)为74.82%~121.51%,RSD为0.68%~16.53%。84种PCBs液-液萃取平均回收率为89.3%,平均RSD为11.0%;固相萃取平均回收率为95.3%,平均RSD为8.0%。固相萃取技术可取代传统的液-液萃取技术,对于一些低氯代PCBs固相萃取技术明显优于液-液萃取,故选择固相萃取技术作为富集处理PCBs的方法。

2.9 方法检出限、线性范围、准确度和精密度

以3~5倍的信噪比(S/N)测定浓度为方法检出限,PCBs的方法检出限为1.2~15.0 ng/L,线性范围为5~500 ng/L,相关系数(r^2)均大于0.999。

为了验证方法的准确度和精密度,对方法进行6次平行实验,结果表明,加标量为50 ng/L的1 L模拟水样,PCBs平均回收率为74.8%~126.8%,RSD为1.1%~14.8%。

表 1 萃取方法对 PCBs 回收率的影响

Table 1 Recoveries and RSD of PCBs under different extraction

IUPAC 编号	液 – 液萃取					固相萃取				
	回收率 <i>R</i> /%			平均回收率 <i>R</i> /%	RSD/%	回收率 <i>R</i> /%			平均回收率 <i>R</i> /%	RSD/%
PCB 4 + 10	74.40	78.47	73.26	75.38	3.63	76.92	78.25	76.79	77.32	1.05
PCB 7 + 9	80.85	71.98	75.99	76.27	5.82	73.30	78.86	72.32	74.82	4.71
PCB 6	85.59	104.18	79.64	89.80	14.25	78.37	85.06	100.92	88.12	13.14
PCB 5 + 8	86.31	76.84	77.65	80.27	6.54	76.28	75.87	73.35	75.17	2.11
PCB 19	110.63	82.34	95.39	96.12	14.73	108.85	109.29	127.85	115.33	9.40
PCB 12 + 13	84.02	100.89	71.87	85.59	17.03	74.74	79.75	72.57	75.69	4.86
PCB 18	83.35	71.98	82.26	79.20	7.93	102.51	119.90	107.72	110.05	8.11
PCB 17 + 15	75.71	75.97	77.03	76.23	0.92	76.33	77.24	82.66	78.74	4.35
PCB 16 + 32	73.88	71.10	77.12	74.04	4.07	72.15	89.06	71.95	77.72	12.64
PCB 26	102.52	94.98	121.63	106.38	12.91	125.63	104.42	118.92	116.32	9.32
PCB 31 + 28	84.70	78.51	71.27	78.16	8.60	75.04	72.89	79.39	75.77	4.37
PCB 33	104.35	95.85	105.19	101.79	5.07	92.45	81.54	78.08	84.02	8.93
PCB 53	79.49	74.35	75.44	76.43	3.54	123.05	105.65	125.77	118.16	9.24
PCB 22	97.98	71.24	84.49	84.57	15.81	81.66	75.30	79.04	78.67	4.06
PCB 45	75.97	91.67	85.72	84.45	9.38	76.74	71.07	82.56	76.79	7.48
PCB 52	86.15	87.07	109.85	94.35	14.23	93.41	91.36	117.60	100.79	14.48
PCB49	88.79	93.55	109.28	97.21	11.03	127.44	107.80	128.61	121.28	9.64
PCB 47 + 48	70.30	85.12	99.46	84.96	17.16	88.42	93.80	108.81	97.01	10.90
PCB 44	82.56	92.25	118.97	97.93	19.25	128.88	112.87	115.16	118.97	7.28
PCB 37 + 42	80.02	85.67	107.19	90.96	15.76	87.83	82.56	85.70	85.36	3.10
PCB 41 + 71 + 64	85.11	81.19	104.69	90.33	13.94	88.38	81.55	82.96	84.30	4.28
PCB 100	103.12	86.46	105.58	98.39	10.57	104.90	101.46	116.68	107.68	7.41
PCB 74	72.89	85.15	100.12	86.06	15.85	93.44	100.84	118.15	104.14	12.18
PCB 70 + 76	74.48	79.01	95.47	82.98	13.31	92.03	85.46	89.46	88.98	3.72
PCB 66 + 95	81.81	81.84	98.63	87.43	11.10	91.24	86.76	90.79	89.60	2.75
PCB 91	95.07	84.97	120.64	100.23	18.35	115.48	99.19	107.04	107.24	7.60
PCB 56 + 60	74.05	79.33	101.50	84.96	17.14	75.64	82.27	88.83	82.25	8.02
PCB 84 + 92	97.57	82.87	95.70	92.05	8.69	92.27	81.83	92.38	88.83	6.82
PCB 89	99.82	91.09	100.56	97.16	5.42	93.00	73.53	79.78	82.10	12.11
PCB 101	71.20	82.94	90.58	81.57	11.96	90.83	93.31	94.08	92.74	1.83
PCB 99	88.21	102.05	109.18	99.81	10.68	105.81	91.10	96.37	97.76	7.62
PCB 119	72.78	75.32	90.61	79.57	12.12	83.67	89.60	106.80	93.36	12.87
PCB 83	80.98	75.65	84.87	80.50	5.75	89.77	96.31	101.35	95.81	6.06
PCB 97	77.37	76.80	88.92	81.03	8.44	89.83	89.10	107.50	95.48	10.91
PCB 81 + 87	83.95	72.45	70.12	75.51	9.81	96.39	90.19	103.69	96.76	6.99
PCB 85	114.37	129.75	123.45	122.53	6.31	125.23	126.88	126.45	126.18	0.68
PCB 77 + 110	90.10	79.52	103.71	91.11	13.31	105.86	97.83	97.71	100.47	4.65
PCB 135 + 144	75.41	80.44	84.24	80.03	5.53	86.33	74.90	95.31	85.51	11.96
PCB 123 + 149	82.75	80.97	71.37	78.36	7.81	71.37	75.05	71.35	72.59	2.94
PCB 118	79.01	87.13	100.89	89.01	12.43	100.67	104.03	117.15	107.29	8.12
PCB 114	72.16	70.75	94.36	79.09	16.74	107.90	92.07	108.08	102.68	8.95
PCB 131	77.90	78.66	99.79	85.45	14.53	72.45	76.58	97.80	82.28	16.53
PCB 153	83.45	126.68	126.55	112.23	22.21	128.45	124.92	126.89	126.75	1.40
PCB 105 + 132	72.60	70.43	71.84	71.62	1.54	70.57	73.50	72.48	72.18	2.06
PCB 163 + 138	85.21	73.84	79.75	79.60	7.15	75.29	76.16	92.35	81.27	11.82
PCB 126	98.55	75.67	91.82	88.68	13.26	83.17	86.57	94.11	87.95	6.37
PCB 166(SS)	95.35	76.89	89.30	87.18	10.80	91.50	95.13	112.18	99.60	11.08
PCB 128	86.38	75.91	69.30	77.20	11.16	80.45	77.78	96.35	84.86	11.83
PCB 167	84.38	79.19	93.87	85.81	8.67	121.80	92.07	117.75	110.54	14.59
PCB 174	75.75	80.46	98.45	84.89	14.12	104.25	91.70	99.88	98.61	6.46
PCB 202 + 171 + 156	95.20	85.78	92.08	91.02	5.27	86.28	81.15	93.89	87.11	7.36
PCB 172	71.08	86.12	106.46	87.89	20.20	104.92	102.57	107.94	105.14	2.56
PCB 180	107.24	101.71	98.25	102.40	4.43	91.63	91.79	108.71	97.38	10.08
PCB 199	89.99	107.31	97.76	98.35	8.82	99.39	99.81	119.26	106.15	10.69
PCB 169	119.42	120.38	108.61	116.14	5.63	116.31	121.06	127.16	121.51	4.48
PCB 170 + 190	91.47	72.67	94.36	86.17	13.67	88.80	86.02	104.79	93.20	10.87
PCB 201	89.09	78.03	117.09	94.74	21.25	119.30	111.71	116.22	115.75	3.30
PCB 207	85.10	92.89	103.84	93.94	10.03	87.38	92.74	108.66	96.26	11.50
PCB 194	102.11	92.41	113.48	102.67	10.27	88.68	103.51	108.39	100.19	10.24
PCB 205	103.42	93.09	110.96	102.49	8.75	88.94	111.77	108.41	103.04	11.96
PCB 206	100.62	73.79	91.82	88.74	15.41	80.59	93.62	97.81	90.67	9.90

3 结语

大体积样品采样-固相萃取法富集,气相色谱法测定水中84种PCBs,具有快速、准确、可靠、低污染、显著提高多个样品分析效率等优点,可用于地下水、地表水、饮用水等大批量水样中PCBs单体化合物的检测。

4 参考文献

- [1] 杨佳佳,吴淑琪,佟玲.多氯联苯的环境特性及分析测试进展[J].岩矿测试,2009,28(5):444-451.
- [2] 何森,饶竹.圆盘固相萃取富集-气相色谱法测定地表水中有机氯和有机磷农药[J].岩矿测试,2008,27(1):12-16.
- [3] 佟玲,吴淑琪,杨佳佳,张玲金.土壤中25种有机氯农药和多氯联苯的气相色谱分析方法研究[J].岩矿测试,2010,29(3):277-281.
- [4] 汪雨,支辛辛,张玲金,杨永亮. C_{18} 固相膜萃取-气相色谱法测定饮用水中12种有机氯农药[J].岩矿测试,2006,25(4):301-305.
- [5] 彭艳超,黄根华,孙敏.多氯联苯对人体危害的研究[J].中国新技术新产品,2010(3):23-24.
- [6] 樊祥科,魏爱泓,花卫华,矫新明.超声萃取-佛罗里土净化-气相色谱法测定沉积物中的多氯联苯[J].海洋环境科学,2008,27(A01):95-97.
- [7] 赵宝中,李根艳,郝向荣,韩天熙,付强,陈亚光,李秀.多氯联苯辛醇/水分配系数的计算[J].东北师大学报:自然科学版,2004,36(2):41-44.
- [8] 李霜.多氯联苯与人体健康[J].中国劳动卫生职业病杂志,2005,23(4):316-319.
- [9] 顾海东,秦宏兵,尹燕敏,朱剑禾,陶冠红.SBSE-GC/MS法测定饮用水源水中7种多氯联苯单体[J].环境监测管理技术,2010(2):44-47.
- [10] Conka K, Drobna B, Kocan A, Petrik J. Simple solid phase extraction method for determination of polychlorinated biphenyls and selected organochlorine pesticides in human serum [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1084(1-2):33-38.
- [11] 张煜,董亮,史双昕,周丽,张利飞,邵丁丁,黄业茹.土壤样品多氯联苯的GC/ECD双柱测定方法的优化[J].环境科学研究,2010,23(9):1204-1209.
- [12] 胡恩宇,杨丽莉,王美飞,母应锋.气相色谱法同时测定水中28种多氯联苯单体[J].环境监测管理技术,2010(1):44-48.
- [13] 李金花,宋兴良,陈兆鹏,陈令新.顶空固相微萃取-气相色谱/质谱法测定富含腐殖质海水中的多氯联苯[J].分析化学,2009,37(A02):152.
- [14] 闻胜,龚艳,史廷明,沈更新,刘家发,陈明,邵生文,徐盈.二噁英、多溴联苯醚和多氯联苯同时测定方法的研究[J].分析科学学报,2009,25(6):629-633.
- [15] EPA Method 3510C, Separatory funnel liquid-liquid extraction [S].
- [16] SL 391.3-2007, 有机分析样品前处理方法;第三部分:固相萃取法[S].
- [17] 魏爱泓,樊祥科,袁广旺,方南娟.毛细管柱气相色谱法测定海水中的多氯联苯[J].海洋环境科学,2007,26(6):580-582.
- [18] 顾海东,秦宏兵,尹燕敏,朱剑禾,陶冠红.SBSE-GC/MS法测定饮用水源水中7种多氯联苯单体[J].环境监测管理技术,2010,22(2):44-47.
- [19] 曹玉廷,王丹丽,高丽娟.基于前处理的色谱联动检测多氯联苯的技术研究[J].宁波大学学报:理工版,2010,23(4):87-91.
- [20] 刘静,崔兆杰,许宏宇,谭凤训.类二噁英类多氯联苯的双柱气相色谱分析方法研究[J].山东大学学报:工学版,2008,38(4):116-122.
- [21] 黄业茹,施钧慧,唐莉.GC/MS分析环境样品中的多氯联苯(PCBs)[J].质谱学报,2000,21(4):45-46.
- [22] Mydlová-Memersheimerová J, Tienpont B, David F, Krupčík J, Sandra P. Gas chromatography of 209 polychlorinated biphenyl congeners on an extremely efficient nonselective capillary column[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(32):6043-6062.
- [23] Mullin M D, Pochini C M, McCrindle S, Romkes M, Safe S H, Safe L M. High-resolution PCB Analysis: Synthesis and chromatographic properties of All 209 PCB congeners [J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(6):468-476.
- [24] 吴瞻英,饶竹,李夏,曹亚萍.微波萃取/气相色谱-质谱测定土壤中的多氯联苯[J].分析实验室,2008,27(6):61-63.
- [25] 谭建华,李慧勇,郑艳明,王继才,陈乔华,沈聪文,郭长虹,席绍峰,李伟盛.食品纸包装材料中指示性多氯联苯的固相萃取/气相色谱-质谱联用法测定[J].分析测试学报,2009,28(3):46-46.