

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.11.008

凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取结合高效液相色谱法同时测定自来水中氯代多环芳烃与多环芳烃

熊力^{1*}, 王金成^{2*}

(1. 大连工业大学 基础教学部, 辽宁 大连 116034; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:建立了自来水中6种氯代多环芳烃和15种多环芳烃的凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取高效液相色谱分析方法,并探讨了萃取剂种类和用量、分散剂种类和用量、氯化钠含量及涡旋振荡时间等因素对萃取效率的影响。优化后的萃取实验条件为:10 μL 十二醇为萃取溶剂,500 μL 甲醇为分散溶剂,6% NaCl,涡旋振荡时间2 min。目标化合物经多环芳烃专用柱(SUPELCO SILTMLC-PAH, 150 mm × 4.6 mm, 5 μm)分离后,外标法定量。结果表明,21种目标化合物在一定质量浓度范围内线性良好,相关系数均不低于0.999;在低、中、高3个加标水平下的回收率为70.6%~98.7%,相对标准偏差(RSD)为2.0%~10%;方法的检出限(LOD, S/N=3)为0.0007~0.009 μg/L,定量下限(LOQ, S/N=10)为0.0022~0.028 μg/L。可用于自来水中氯代多环芳烃和多环芳烃的分析检测。

关键词:氯代多环芳烃和多环芳烃;凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取;高效液相色谱;自来水
中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1004-4957(2019)11-1335-05

Determination of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tap Water Samples by High Performance Liquid Chromatography with Dispersive Liquid-liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop

XIONG Li^{1*}, WANG Jin-cheng^{2*}

(1. Department of Basic Education of Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: A novel dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplets (DLLME-SFO) was developed for the determination of six kinds of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and fifteen kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by high performance liquid chromatography with fluorescence detection. The factors relevant to the microextraction efficiency, such as type and volume of disperant and extraction solvents, amount of NaCl and extraction time were investigated and optimized. The optimal liquid-liquid microextraction experiment conditions were as follows: 10 μL of 1-dodecanol as extractant solvent, 500 μL of methanol as dispersive solvent, 6% (mass percentage) NaCl, 2 min of extraction time for vortex oscillation. The separation of the target compounds was performed on a SUPELCO SILTMLC-PAH column (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) with acetonitrile-water as mobile phase by gradient elution. Quantitative determination was achieved by external standard method. Results showed that there existed good linear relationships for 21 target compounds in certain concentration ranges with their correlation coefficients (r) not less than 0.999. The average recoveries for the target compounds ranged from 70.6% to 98.7% with corresponding relative standard deviations (RSD, $n=3$) of 2.0%–10%. The limits of detection (LOD, $S/N=3$) and limits of quantification (LOQ, $S/N=10$) were in the ranges of 0.0007–0.009 μg/L and 0.0022–0.028 μg/L, respectively. The proposed method is applicable for the rapid determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in tap water samples.

收稿日期: 2019-07-16; 修回日期: 2019-08-16

* 通讯作者: 熊力, 副教授, 研究方向: 痕量分析, E-mail: xiongli@dlpu.edu.cn

王金成, 博士, 副研究员, 研究方向: 色谱及复杂样品分离分析, E-mail: wangjincheng@dicp.ac.cn

drocarbons in surface water samples.

Key words: chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons; dispersive liquid – liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplets (DLLME – SFO); high performance liquid chromatography; tap water

氯代多环芳烃 (Cl-PAHs) 是多环芳烃 (PAHs) 中氢原子被氯取代后的产物, 是人类活动中无意识产生的副产物, 如饮用水氯消毒^[1]、电子垃圾的处理^[2]、含氯材料的燃烧^[3-4]等。3 环及以上的 Cl-PAHs 在环境中非常稳定, 具有多氯联苯和二噁英类似的环境行为^[5], 其毒性与母体相当甚至更高, 成为一类新型的高风险有机污染物, 对生态环境和人体健康具有潜在威胁。

Cl-PAHs 和 PAHs 均属亲脂类化合物, 在水中溶解度非常低, 因此测定前常需对样品进行富集浓缩。目前, 环境水样中 PAHs 的检测方法主要有搅拌棒吸附萃取/高效液相色谱法^[6]、固相萃取/高效液相色谱法^[7]、分散液液微萃取/高效液相色谱法^[8-9]等; Cl-PAHs 的检测方法有固相萃取/高效液相色谱法^[10]、固相萃取/气相色谱 – 质谱法^[11-14]、固相微萃取/气相色谱 – 质谱法^[15]等。Cl-PAHs 作为自来水中可能存在的消毒副产物, 正日益引起人们的关注, 但其测定方法存在成本高、前处理繁琐、需较多的有毒有机溶剂等不足。因此亟待建立一种简便、快速、成本低廉、环境友好的检测自来水中 Cl-PAHs 的分析方法。

凝固漂浮有机液滴 – 分散液液微萃取 (DLLME – SFO)^[16] 是对分散液液微萃取 (DLLME) 方法的改进, 该方法采用低毒的十二醇为萃取溶剂, 并继承了 DLLME 方法操作简单、快速、费用低廉等优点, 同时更加环境友好。基于此, 本文建立了凝固漂浮有机液滴 – 分散液液微萃取结合高效液相色谱/荧光检测技术同时测定自来水中 Cl-PAHs 和 PAHs 的方法, 所建立的方法简便、快速、成本低廉、环境友好, 可用于检测自来水中 6 种 Cl-PAHs 和 15 种 PAHs。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司), 配二极管阵列紫外和荧光检测器; 飞鸽牌 TDL-4013 离心机 (上海安亭科学仪器厂); Vortex Genie 2 涡旋振荡器 (美国 Scientific Industries); 甲醇、乙腈、丙酮 (LC-grade, 美国 Honeywell 公司);

15 种多环芳烃混标 (200 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及 2-氯蒽、9-氯蒽、9, 10-二氯蒽、9-氯菲、1-氯芘、6-氯苯并 [a] 芘 (纯度大于 95%) 均购于百灵威试剂有限公司; 十二醇 (纯度 99.5%) 购于阿拉丁试剂 (中国) 有限公司; 实验用水为经 Milli-Q 净化系统制备的去离子水。

1.2 标准工作溶液制备

将 6 种氯代多环芳烃和 15 种多环芳烃混标用乙腈配制成 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混标储备溶液, 使用时以去离子水逐级稀释配成 0.006 4、0.032、0.16、0.80、4.00、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列标准工作液, 准确移取 5.00 mL, 按 “1.3” 方法处理, 用于标准曲线的测定。

1.3 样品前处理

准确移取 5.00 mL 水样于 10 mL 具塞玻璃离心管中, 加入 0.3 g NaCl, 振荡使其溶解; 将 10 μL 十二醇溶于 500 μL 甲醇中, 然后用 1 mL 注射器迅速注入含 5 mL 水样的离心管中, 涡旋振荡 2 min, 再以 4 000 r/min 离心 5 min, 使萃取剂在液面上形成漂浮液珠。将离心管置于 0 $^{\circ}\text{C}$ 冰水浴中冷却 5 min, 萃取剂即凝固成固体沾附在管壁上。倾去水溶液, 用干净滤纸吸干管壁上的水分。将十二醇固体移至离心管底部, 加入 20 μL 甲醇复溶, 振荡均匀, 待液相色谱测定。

1.4 色谱条件

色谱条件: 色谱柱: SUPELCOSILTMLC – PAH 多环芳烃专用柱 (150 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈 (A) – 水 (B), 梯度洗脱程序: 0 ~ 18 min, 40% ~ 64% A; 18 ~ 25 min, 64% A; 25 ~ 35 min, 64% ~ 100% A; 35 ~ 44 min, 100% A。流速 2 mL/min; 进样量 10 μL 。6 种氯代多环芳烃和 15 种多环芳烃的荧光激发和发射波长见表 1。

表1 荧光激发和发射波长
Table 1 Fluorescent excitation wavelength and emission wavelength

Time (min)	Excitation wavelength (nm)	Emission wavelength (nm)
0.00	275	330
14.00	255	375
18.00	245	450
19.80	245	370
23.00	265	390
32.50	273	440
36.50	290	410
38.50	240	480
40.00	265	420

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

以5.00 mL 4.00 $\mu\text{g/L}$ 的6种Cl-PAHs和15种PAHs的混合标准工作液为供试溶液,以待测物峰面积为萃取效率指标,考查了萃取溶剂的种类和用量、分散溶剂的种类和用量、氯化钠的量、涡旋振荡时间等因素对萃取的影响。

2.1.1 萃取剂的选择与用量 凝固漂浮-分散液液微萃取方法中萃取溶剂选择十分重要,萃取溶剂应具有低毒、难溶于水而易溶于分散剂等特性,同时密度应比水轻且熔点接近或低于室温。基于以上考虑,实验考察了十一醇(熔点19 $^{\circ}\text{C}$)、十二醇(熔点24 $^{\circ}\text{C}$)的萃取效率。结果显示,由于十一醇熔点较低,在实验过程中凝固的液滴易熔化破碎,不易与水相分离,导致萃取回收率低,而十二醇萃取效率高,因此选择十二醇为萃取溶剂;实验进一步考察了十二醇用量(10、20、30、40 μL)对萃取效率的影响。结果发现待测物的萃取效率随十二醇用量的增加而下降,10 μL 时萃取效率最高。这是因为,虽然增大萃取溶剂用量可使更多的目标化合物被萃取出来,但同时降低了目标化合物在有机相中的浓度,进而导致萃取效率下降。因此十二醇用量选为10 μL 。

2.1.2 分散剂的选择与用量 在分散液液微萃取中,分散剂的选择必须考虑其与水相和有机相(萃取溶剂)的互溶性,只有与水相和有机相互溶的溶剂才可将萃取溶剂分散成大量细微的小液滴,从而将目标化合物从水相中高效地萃取出来。实验考察了甲醇、乙腈及丙酮为分散剂时对萃取效率的影响。结果显示,甲醇比乙腈和丙酮表现出更高的萃取效率,因此,选择甲醇为分散剂。进一步考察了不同体积(300、400、500、600 μL)甲醇对萃取效率的影响,发现目标化合物的萃取效率随甲醇体积的增大呈先增加后又降低的趋势,且在甲醇体积为500 μL 时,萃取效率最大。这是因为甲醇体积小于500 μL 时,随着甲醇体积的增加,萃取溶剂与水相的接触面积增大,萃取效率增加;但当甲醇大于500 μL 后,过多的分散剂又增大了目标化合物在水相中的溶解度,反而导致萃取效率下降。因此,实验选择甲醇用量为500 μL 。

2.1.3 NaCl用量及涡旋振荡时间 盐的加入可增强水相的离子强度,降低有机化合物在水相中的溶解度,提高其在有机相中的萃取效率。实验考察了NaCl用量(质量分数为2%、3%、4%、5%、6%)对萃取效率的影响。结果显示,目标化合物的萃取效率随NaCl用量增加而增大,当NaCl用量大于5%后,萃取效率变化不大,为尽可能地提高萃取效率,选择NaCl用量为6%。由于萃取平衡的建立需要一定时间,因此考察了涡旋振荡时间(1~10 min)对萃取效率的影响。发现当涡旋振荡时间大于2 min后,萃取效率基本达到稳定状态。这是由于萃取溶剂被分散成了大量细微的小液滴,液滴可与水相充分接触,从而使目标化合物能够快速地在两相中达到平衡,体现了分散液液微萃取快速省时的优势。

综上所述,优化后的萃取条件为:以10 μL 十二醇为萃取溶剂,500 μL 甲醇为分散溶剂,NaCl用量为6%,涡旋振荡时间2 min。

在优化条件下,以乙腈-水为流动相在多环芳烃专用柱上进行梯度洗脱,15种多环芳烃和6种氯代多环芳烃均可达到基线分离,见图1。

2.2 方法的线性范围、检出限及定量限

在优化萃取条件下, 采用本方法对 5 mL 含 6 种氯代多环芳烃和 15 种多环芳烃的去离子水系列混标溶液进行测定。以待测物峰面积(A)为纵坐标, 对应质量浓度(C , $\mu\text{g/L}$)为横坐标, 绘制校正曲线, 得到 6 种氯代多环芳烃和 15 种多环芳烃的线性方程、相关系数及线性范围; 以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算方法的检出限(LOD), 以 $S/N=10$ 计算定量下限(LOQ)。结果显示, 芴、菲、芘、蒽、9, 10-二氯蒽、苯并[a]芘和二苯并[a, h]蒽在 0.006 4~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 蒽和苯并[k]荧蒽在 0.006 4~4 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 其余目标化合物在 0.032~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数(r)均不低于 0.999; LOD 为 0.000 7~0.009 $\mu\text{g/L}$, LOQ 为 0.002 2~0.028 $\mu\text{g/L}$ (表 2)。完全满足饮用水日常检测要求。

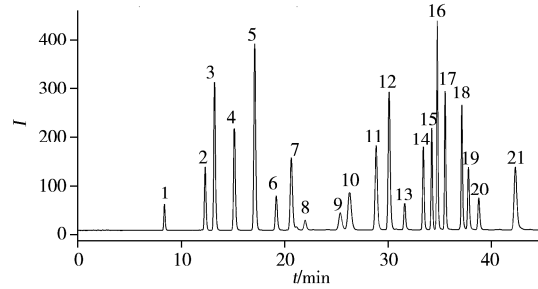


图 1 多环芳烃和氯代多环芳烃高效液相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of Cl-PAH and PAH
the number 1-21 were the same as those in Table 1

表 2 目标化合物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量下限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients(r), LODs and LOQs of target compounds

No.	Compound	Linear range/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Regression equation	r	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	Na(萘)	0.032~20	$A = 53.593C - 6.23$	0.999	0.003	0.01
2	Ace(蒽)	0.032~20	$A = 90.744C - 10.82$	0.999	0.005	0.015
3	Fl(芴)	0.006 4~20	$A = 256.753C - 20.05$	0.999	0.000 9	0.003
4	Phe(菲)	0.006 4~20	$A = 185.995C + 2.32$	0.999	0.002	0.006
5	Ant(蒽)	0.006 4~4	$A = 304.344C + 3.95$	0.999	0.000 9	0.003
6	Fu(荧蒽)	0.032~20	$A = 62.615C - 1.92$	0.999	0.004	0.012
7	Py(芘)	0.006 4~20	$A = 150.773C - 5.16$	0.999	0.001 5	0.005
8	9-ClPhe(9-氯菲)	0.032~20	$A = 20.599C - 6.20$	0.999	0.009	0.028
9	9-ClAnt(9-氯蒽)	0.032~20	$A = 75.529C - 5.52$	0.999	0.008	0.024
10	2-ClAnt(2-氯蒽)	0.032~20	$A = 160.929C - 3.21$	0.999	0.005	0.015
11	BaA(苯并[a]蒽)	0.032~20	$A = 185.411C - 17.33$	0.999	0.005	0.016
12	Chr(蒽)	0.006 4~20	$A = 285.462C + 0.07$	1.000	0.000 9	0.002 8
13	1-ClPy(1-氯芘)	0.032~20	$A = 65.699C - 0.05$	0.999	0.005	0.016
14	BbF(苯并[b]荧蒽)	0.032~20	$A = 163.121C - 17.99$	0.999	0.003	0.012
15	9, 10-DClAnt(9, 10-二氯蒽)	0.006 4~20	$A = 195.160C - 17.33$	0.999	0.001	0.003
16	BkF(苯并[k]荧蒽)	0.0064~4	$A = 317.014C + 0.06$	0.999	0.000 7	0.002 2
17	BaP(苯并[a]芘)	0.0064~20	$A = 283.386C - 9.33$	0.999	0.001	0.003
18	DahA(二苯并[a, h]蒽)	0.0064~20	$A = 222.818C - 30.63$	0.999	0.002	0.008
19	BghiP(苯并[ghi]芘)	0.032~20	$A = 114.238C - 23.74$	0.999	0.003	0.01
20	Ipy(茚并[1, 2, 3-cd]芘)	0.032~20	$A = 63.259C - 12.91$	0.999	0.007	0.023
21	6-ClBaP(6-氯苯并[a]芘)	0.032~20	$A = 55.653C - 6.230$	0.999	0.005	0.015

* A : peak area, C : concentration($\mu\text{g/L}$)

2.3 实际样品测定及方法的回收率与精密度

用建立的凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取高效液相色谱分析方法对实验室自来水样进行了测定。结果显示, 自来水中检出萘(0.014 $\mu\text{g/L}$)、蒽(0.011 $\mu\text{g/L}$)、芴(0.010 $\mu\text{g/L}$)、菲(0.009 $\mu\text{g/L}$)、芘(0.006 $\mu\text{g/L}$)和苯并[k]荧蒽(0.004 $\mu\text{g/L}$) 6 种化合物, 其余目标化合物未检出; 在自来水中添加高、中、低 3 个浓度水平的 6 种 Cl-PAHs 和 15 种 PAHs 混合标准溶液, 每个浓度水平平行测定 3 次, 结果见表 3。21 种目标化合物的加标回收率为 70.6%~98.7%, 相对标准偏差(RSD)为 2.0%~10%。

表3 实际样品测定结果、方法的回收率及精密度($n=3$)Table 3 Determination results in real water samples and recoveries and precisions of methods($n=3$)

Compound	Original/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Added/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	R/%	RSD/%
Na(萘)	0.014	0.1, 1.0, 10.0	78.7, 85.6, 88.0	8.1, 6.2, 5.3
Ace(蒽)	0.011	0.1, 1.0, 10.0	77.8, 89.0, 87.5	7.6, 5.6, 2.0
Fl(芴)	0.010	0.1, 1.0, 10.0	88.7, 96.6, 95.8	5.4, 4.4, 4.0
Phe(菲)	0.009	0.1, 1.0, 10.0	86.0, 88.6, 93.7	4.2, 3.9, 3.6
Ant(蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	87.4, 97.5, 95.7	4.7, 2.6, 2.8
Fu(荧蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	78.1, 85.2, 89.8	8.8, 5.9, 4.5
Py(芘)	0.006	0.1, 1.0, 10.0	94.7, 97.4, 83.5	7.1, 2.7, 3.4
9-ClPhe(9-氯菲)	nd	0.1, 1.0, 10.0	70.6, 77.7, 83.8	10, 7.8, 6.4
9-ClAnt(9-氯蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	74.1, 84.0, 88.8	8.5, 5.8, 6.8
2-ClAnt(2-氯蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	80.3, 91.7, 88.0	7.4, 5.6, 3.6
BaA(苯并[a]蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	80.3, 88.5, 91.6	7.2, 4.9, 3.7
Chr(蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	88.0, 95.2, 96.3	5.2, 4.2, 4.5
1-ClPy(1-氯芘)	nd	0.1, 1.0, 10.0	75.5, 84.2, 85.4	8.6, 8.0, 4.1
BbF(苯并[b]荧蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	79.5, 80.3, 86.5	8.4, 7.8, 4.6
9, 10-DClAnt(9, 10-二氯蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	81.1, 88.7, 92.9	6.0, 4.8, 4.1
BkF(苯并[k]荧蒽)	0.004	0.1, 1.0, 10.0	93.3, 97.3, 98.7	4.9, 2.9, 2.4
BaP(苯并[a]芘)	nd	0.1, 1.0, 10.0	91.8, 95.7, 97.6	5.7, 2.2, 2.4
DahA(二苯并[a, h]蒽)	nd	0.1, 1.0, 10.0	87.5, 95.1, 94.8	5.5, 4.5, 2.1
BghiP(苯并[ghi]芘)	nd	0.1, 1.0, 10.0	81.0, 86.1, 83.1	7.5, 5.9, 8.3
Ipy(芘并[1, 2, 3-cd]芘)	nd	0.1, 1.0, 10.0	72.1, 75.6, 82.9	7.4, 7.6, 3.6
6-ClBaP(6-氯苯并[a]芘)	nd	0.1, 1.0, 10.0	78.3, 79.5, 85.1	7.7, 5.9, 4.4

* nd: not detected

3 结论

本文建立了凝固漂浮有机液滴-分散液液微萃取/高效液相色谱荧光检测技术测定自来水中6种氯代多环芳烃和15种多环芳烃的分析方法, 21种化合物的回收率为70.6%~98.7%, 相对标准偏差为2.0%~10%, 检出限为0.0007~0.009 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量下限为0.0022~0.028 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。方法简便、快速、成本低廉且环境友好, 可用于自来水中6种氯代多环芳烃和15种多环芳烃的分析检测。

参考文献:

- [1] Luo Y, Zhang B Q, Ren X Q, Wang F D, Geng N B, Zhang H J, Chen J P. *Asian J. Ecotoxicol.* (罗云, 张保琴, 任晓倩, 王菲迪, 耿柠波, 张海军, 陈吉平. 生态毒理学报), **2017**, 12(3): 120-134.
- [2] Ma J, Horii Y C, Cheng J P, Wang W H, Wu Q, Ohura T, Kannan K. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43: 643-649.
- [3] Fujima S, Ohura T, Amagai T. *Chemosphere*, **2006**, 65: 1983-1989.
- [4] Fernando S, Jobst K J, Taguchi V Y, Helm P A, Reiner E J, McCarry B E. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48: 10656-10663.
- [5] Ma J, Wu M H, Xu G, Wang W H, Cheng J P. *J. Shanghai Univ. : Nat. Sci. Ed.* (马静, 吴明红, 徐刚, 王文华, 程金平. 上海大学学报: 自然科学版), **2010**, 16(5): 536-540.
- [6] Bourdat-Deschamps M, Daudin J J, Barriuso E. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1167: 143-153.
- [7] Xiang X Y, Lin X H, He L F, Hu Z B, Lin J Q. *J. Instrum. Anal.* (项小燕, 林锡煌, 何立芳, 胡志彪, 林金清. 分析测试学报), **2017**, 36(1): 96-100.
- [8] Arghavani-Beydokhti S, Rajabi M, Bazregar M, Asghari A. *Anal. Methods*, **2017**, 9: 1732-1740.
- [9] Teresa P M, Carmen C M, Carmen M M, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 6356-6364.
- [10] Wang J C, Fan Y, Lu X B, Zhang H J, Chen J P. *Environ. Chem.* (王金成, 樊云, 卢宪波, 张海军, 陈吉平. 环境化学), **2018**, 37(9): 1987-1993.
- [11] Wang X L, Kang H Y, Wu J F. *J. Sep. Sci.*, **2016**, 39: 1742-1748.
- [12] Zhang J H, Yuan W T, Gao Z Q, Sun C, Yang S G, He H, Zhang L M. *Chin. J. Anal. Chem.* (张晶华, 原文婷, 高占啟, 孙成, 杨绍贵, 何欢, 张利民. 分析化学), **2018**, 46(10): 1604-1609.
- [13] Liu Q Z, Xu X, Wang L, Lin L H, Wang D H. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, 181: 241-247.
- [14] Qiao M, Cao W, Liu B C, Zhao X, Qu J H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409: 3465-3473.
- [15] Tillner J, Hollard C, Bach C, Rosin C, Munoz J F, Dauchy X. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1315: 36-46.
- [16] Wang J C, Zhang H J, Chen J P, Zhang L. *Chin. J. Chromatogr.* (王金成, 张海军, 陈吉平, 张玲. 色谱), **2014**, 32(9): 913-918.

(责任编辑: 周启动)