

文章编号: 0254 - 5357(2010)06 - 0757 - 06

环境样品中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药同时检测的分析方法

贺行良^{1,2,3}, 徐婷婷^{1,3}, 张媛媛^{1,3}, 王江涛², 夏宁^{1,3*}

- (1. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071;
2. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;
3. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 系统地综述了土壤、沉积物等环境样品中多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药同时测定的分析方法, 对快速同时提取技术、同步分离与净化技术、仪器同步测定技术分别进行了总结与评述, 并对三类化合物同时测定技术的发展进行展望。

关键词: 多环芳烃; 多氯联苯; 有机氯农药; 同时测定

中图分类号: S151.93; O625.1; O625.21; S482.32 文献标识码: A

Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Environmental Samples

HE Xing-liang^{1,2,3}, XU Ting-ting^{1,3}, ZHANG Yuan-yuan^{1,3}, WANG Jiang-tao², XIA Ning^{1,3*}

- (1. Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao 266071, China;
2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education; Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
3. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

Abstract: Methods for simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in environmental samples are systematically reviewed. And the efficient sample preparation techniques, simultaneous separation and purification techniques for analytes and instrument analysis techniques were also presented respectively. Some prospects for the future developments of simultaneous determination techniques for these pollutants are also presented.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; polychlorinated biphenyls; organochlorine pesticides; simultaneous determination

收稿日期: 2009-12-03; 修订日期: 2010-03-10

基金项目: 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室基金资助(RME200918)

作者简介: 贺行良(1982-), 男, 安徽宿松县人, 硕士研究生, 研究实习员, 从事海洋环境有机地球化学研究工作。
E-mail: qdhl2008@126.com。

通讯作者: 夏宁(1964-), 女, 上海人, 研究员, 主要从事海洋沉积物标准物质与分析方法研究工作。
E-mail: chem266@163.com。

多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)是毒性较高的持久性有机污染物(POPs),可长期存在于环境中,通过食物链积聚,对人类健康及环境造成不利影响。在当今大规模环境地质调查任务中,样品采集数量多,且有机污染物因其挥发性、易降解性等不稳定因素,故其分析需特别注重时效性:一般水样采集后最好在7~14 d内完成前处理,40 d内完成上机分析^[1]。而当前国内外关于PAHs、PCBs和OCPs的标准分析方法大都是对三类化合物进行分别提取、净化与测定^[2-6]。这些方法不仅分析周期长,影响样品测试的时效性,而且实验消耗大,增加测试成本,难以满足当前日益增长的海洋环境地质调查大批样品的分析测试需求,进而在很大程度上制约着环境地质调查事业的开展规模。

以痕量和超痕量水平存在于环境中的PAHs、PCBs和OCPs,在进行样品分析时,有大量的基质干扰,而且三类化合物之间也存在相互干扰,难以直接测定^[7]。为实现准确定量,单一利用样品纯化手段或仪器分析技术来消除干扰,要么仪器配置要求过高,要么分析流程过于繁琐,因此分析测试中有必要将样品纯化步骤与高分辨、专属性的检测仪器妥善结合起来。发展快速、同时、高效的样品预处理技术及仪器联测技术是分析化学家们一直追求的目标,将势必从实用性、快速性、有效性上突破传统测试技术的制约。本文从样品预处理方法和仪器分析技术出发,对近年来国内外有关快速同时测定PAHs、PCBs和OCPs的分析方法进行总结与评述。同时,在前人研究基础上,对三类化合物的同时分离进行了探讨性研究。

1 快速同时提取技术

样品的前处理在有机污染物分析中是最费时、最关键的环节,如何快速准确地获得目标待测化合物,一直是国内外学者所关注的问题。传统的萃取方法,如索氏提取由于其耗时长、溶剂用量多等缺点已被许多实验室所淘汰,超声波提取也存在类似的缺点,因此先后出现了超临界流体萃取(SFE)、微波辅助萃取(MAE)、加速溶剂萃取(ASE或PLE)等快速提取技术^[8]。不同提取方法的特点比较列于表1。近年来,为了实现土壤和底泥中PAHs、PCBs和OCPs的快速同时提取,提高萃取效率和回收率,缩短样品前处理的时间,微波辅助萃取和加速溶剂萃取技术得到了广泛应用,而超临界流体萃取因其设备昂贵应用较少。

表1 不同提取方法的特点比较^[8-9]

Table 1 The characteristics of different extraction methods

提取方法	索氏抽提	超声波提取	SFE	MAE	ASE
样品量	10~30 g	30 g	1~10 g	2~5 g	10~30 g
提取时间	4~48 h	0.5~1 h	0.5~1 h	20 min(加冷却与降压时间30 min)	12~20 min
提取剂用量	150~300 mL	100×3 mL	10~20 mL	25~45 mL	15~45 mL
提取方法	加热	超声波	加温加压	加温加压	加温加压
操作规程	可批量提取	可批量提取	逐个提取	可批量提取 14个样品	逐个提取
自动化水平	低	低	低~高	中等	高
可否在线净化	否	否	否	否	可以
提取效率	低	低	高	高	高

微波辅助萃取是指利用微波加热来加速溶剂对固体样品中目标萃取物的萃取过程,具有加热均匀、选择性和萃取效率高、不破坏被测物质、消耗溶剂少及无污染等特点^[10]。另外,土壤和沉积物中水分含量对MAE萃取效率有较大影响,适当增加样品中水分含量可以提高萃取效率,在水分质量分数为20%~30%时萃取效率最高,因而该方法不需样品干燥步骤,可以用于现场湿样分析^[11]。

加速溶剂萃取是全自动萃取方法,利用提高温度和增加压力来提高萃取效率,可实现在线净化,其结果大大加快了萃取的时间,明显降低了萃取溶剂的用量,并且避免了使用索氏提取、超声波萃取所带来的多次清洗的问题^[12]。

目前,国内外有关利用MAE和ASE技术同时提取土壤、沉积物等样品中PAHs、PCBs和OCPs的报道较少,且主要集中在其中两类化合物的同时提取。因此深入研究三类化合物的同时快速提取技术,有利于提高实验效率,降低分析成本。表2归纳了近年来ASE和MAE技术同时提取三类化合物的部分应用实例。

表2 ASE和MAE技术同时提取三类化合物的部分应用实例

Table 2 The partial application of simultaneous extraction of three kinds of compounds with ASE and MAE

样品类型	目标提取物	检测的化合物数目(个)	萃取方法	提取溶剂(体积比)	回收率R/%	参考文献
土壤	PAHs、OCPs	26	ASE	二氯甲烷-丙酮(1:1)	70~112	[13]
土壤	OCPs、PCBs	20	ASE	正己烷-丙酮(1:1)	71~98	[14]
鱼	OCPs、PCBs	15	ASE	正己烷-二氯甲烷(1:1) 正己烷-丙酮(4:1)	80~120	[15]
蔬菜	PAHs、OCPs	31	ASE	二氯甲烷-丙酮(1:1)	42~124	[16]
土壤	PAHs、OCPs	26	MAE	正己烷-丙酮(1:1)	61~126	[13]
沉积物	OCPs、PCBs	26	MAE	正己烷-丙酮(1:1)	85~100	[17]
沉积物	PAHs、PCBs	22	MAE	丙酮	-	[18]
土壤、沉积物	PAHs、OCPs、PCBs	33	ASE	乙腈-甲醇(9:1)	-	[19]

2 净化与分离技术

目前,环境样品中 PAHs、OCPs 和 PCBs 的提取方法并不具专属性,因此在一次提取过程中,三类化合物在一定程度上会被同时萃取出,并且大量的干扰杂质也是共萃物。另外,仪器分析时,三类化合物之间可能存在一定的相互干扰,如气相色谱-电子捕获检测法分析 OCPs 和 PCBs 时,PCBs 的测定会受到部分 OCPs 的干扰^[7]。因此,有必要对萃取液进行有效的分类分离,否则会影响某些化合物的准确定量,甚至会因杂质沾污而造成仪器检测器损坏。但现有的国内外标准方法中,对三类化合物的净化方式各有不同。例如 US EPA 3630C 建议测定 PAHs 时使用活化硅胶填料,净化 PCBs 和 OCPs 时使用 3.3% 的水去活化硅胶^[20]。故有关环境样品中 PAHs、OCPs 和 PCBs 净化分离的前处理过程,一直是分析方法中至关重要的步骤。本文总结了三类化合物共萃液的净化与分类分离技术,力争实现一次净化过程中,即可分别获取三类化合物的净化液,缩短净化流程。因受仪器分析技术的限制,目前三类化合物的仪器同步分析主要集中在 OCPs 和 PCBs、PAHs 和 PCBs 两种组合上,PAHs、OCPs 和 PCBs 的仪器同步分析报道较少,且同步分析的目标化合物种类、数量有限,仪器配备要求较高。在获得三类化合物的净化液后,根据本实验室仪器配备状况、技术水平与分析要求,可任意搭配组合三类化合物的净化液,进行其中两类或三类化合物的同步仪器分析,提高分析效率。

环境样品中 OCPs 和 PCBs 的净化方法,通常有浓硫酸净化法和层析柱净化法。浓硫酸净化法具有较好的去除干扰物(如色素、脂类等)功能;但该法操作繁琐,会使部分 OCPs 完全损坏或回收率偏低,如狄氏剂、异狄氏剂、硫丹 II、甲氧 DDT 等^[21]。层析柱净化分离法不破坏 OCPs 和 PCBs,欲测定环境样品中种类齐全的 OCPs 和 PCBs,还是采用层析柱净化分离法更适宜些。

徐恒振等^[22]研究了 Florisil 层析柱和活性炭层析柱分离沉积物提取液中 20 种 OCPs 和 10 种 PCBs 的方法,通过比较 Florisil 和活性炭的活化温度、活化时间、粒径以及淋洗剂的类型对 OCPs 和 PCBs 分离效果的影响,发现仅用 10 mL 正己烷作为淋洗剂,即可较好地洗脱分离 2.0 g Florisil(粒径为 60~100 目,活化温度为 200℃,活化时间为 30 min,加 5% 的水失活)层析柱(柱长/柱径:230 mm/8 mm)上吸附的 OCPs 和 PCBs。其 PCBs 的回收率大于 90%,

OCPs 的回收率约为 5%;依次用 20 mL 丙酮、95% 的丙酮-二氯甲烷混合液为淋洗剂,可以分离 2.0 g 活性炭(粒径 35~200 目,活化温度 350℃,活化时间 1 h)层析柱(柱长/柱径:230 mm/8 mm)上吸附的 OCPs 和 PCBs,其 OCPs 的回收率约为 80%,PCBs 的回收率约为 30%。经海洋沉积物提取液中 OCPs 和 PCBs 的分离结果证实,该方法可以分离海洋沉积物样品中的 OCPs 和 PCBs。

黄园英等^[14]利用 Biobeads S-X3 柱(250 mm × 20 mm)填料的自动凝胶渗透色谱和氟罗里硅土及石墨碳黑填料的层析柱(30 cm × 1.0 cm i. d.)较好地净化了土壤基质提取液中的 6 种 PCBs 和 14 种 OCPs。其层析柱自下而上依次装入少量的玻璃纤维(用丙酮-正己烷混合液抽提),1 cm 无水 Na₂SO₄、3 g Florisil、0.5 g Carb、1 cm 无水 Na₂SO₄。上样后,用 25 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比 2:8)进行溶剂淋洗。该净化方法所得替代物的回收率为 80%~93%,狄氏剂和异狄氏剂回收率分别为 80% 和 97%,克服了磺化法狄氏剂、异狄氏剂、异狄氏醛、硫丹 II 和甲氧 DDT 等回收率低的缺点^[21],实现了目标化合物同步净化。

Jang 等^[23]研究了硅胶层析柱同时分离净化 PAHs 与 PCBs 的方法。该方法利用完全活化的硅胶填料层析柱(50 cm × 1.1 cm i. d.),用 60~65 mL 正戊烷淋洗即可将提取液中 PCBs 从 PAHs 组分中分离(萘和芘除外)。另外,经美国 NIST 有证标准物质(SRM 1649 和 SRM 1939)验证,该方法可同时排除样品基体中的大部分干扰杂质。该研究同时还指出,用正戊烷淋洗时,PAHs 与 PCBs 在硅胶柱上的洗脱行为如下:高氯代的 PCBs 较低氯代的 PCBs 先流出;低分子质量的 PAHs 较高分子质量的 PAHs 先流出,故萘、芘与高氯代 PCBs 被共洗脱。另外,硅胶柱色谱分离 PAHs 与 PCBs 的选择性与硅胶去活化程度有较大关系,硅胶填料去活化度越高,对高分子质量 PAHs 的保留作用较低分子质量的 PAHs 更弱,即去活化程度越高,PAHs 与 PCBs 两个组分的选择性洗脱将更困难。

方杰等^[24]建立了凝胶渗透色谱和铝硅胶柱前处理,气相色谱-离子阱质谱法测定海洋贝类体内 20 种 OCPs、28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 的多残留分析方法。该方法将提取液经 GPC 凝胶渗透色谱初步净化,正己烷溶剂转换后加入碱性氧化铝/硅胶复合柱(35 cm × 1.0 cm i. d.)做进一步净化和组分分离,分别用正戊烷和正戊烷-二氯甲烷(体积比 1:1)

洗脱得到 F1 和 F2 两组淋洗组分。F1 含有 PCBs 和 3 种 OCPs, F2 含有 PAHs 和其余的 17 种 OCPs, 实现了样品提取液的凝胶渗透色谱初步净化、铝硅胶柱色谱的组分分离和进一步去除干扰物质。样品加标回收率和相对标准偏差分别为: PCBs 84.1% ~ 120.2%、5.6% ~ 15.9%, PAHs 62.5% ~ 123.1%、8.7% ~ 20.5%, OCPs 77.3% ~ 127.5%、3.1% ~ 18.7%。

总之, 对环境样品提取液中三类化合物的绝对分离与净化还未见报道, 目前相关研究工作多停留在 OCPs 与 PCBs、PAHs 与 PCBs 的净化分离。仅就三类化合物而言, 这些研究所关注的目标组分覆盖面并不广泛, 而是各有侧重。一般是侧重某一类有机污染物时, 涉及另两类化合物的种类就相当少。

本文在前人的研究基础上, 对当前关注较多的 21 种 OCPs、28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 的同步净化-分类分离技术作了初步研究。图 1 是 65 种化合物的混合标准溶液在“3% 去活化硅胶(2 g) + 3% 去活化氧化铝(1 g)”层析柱(15 cm × 1.0 cm i. d.) 上用正己烷淋洗的洗脱曲线。从图 1 可见, 前 10 mL 正己烷即可将 28 种 PCBs 与多数 OCPs 和 PAHs 组分分离。在前 10 mL 正己烷的洗脱液中包含了全部 PCBs, 仅有 2 个 PAHs 组分(80% 萘、20% 苊)和 4 个 OCPs 组分(30% ~ 90% 的 *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、七氯和艾氏剂)共流出, 与徐恒振等^[22]和 Jang 等^[23]研究成果类似。详细实验数据将另文发表。

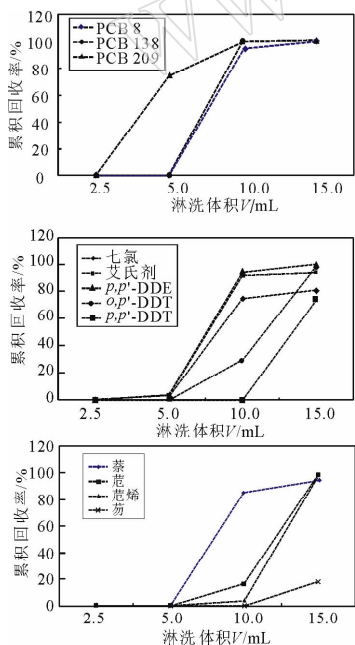


图 1 65 种化合物中几种代表性物质的淋洗曲线
Fig. 1 Elution order and cumulative recovery of several typical composition from 65 compounds

3 仪器同时检测技术

PAHs 的仪器分析技术主要有高效液相色谱-紫外/荧光检测法(HPLC-PDA/FLD)、气相色谱-火焰离子化检测法(GC-FID)和气相色谱-质谱法(GC-MS)^[25]; PCBs 和 OCPs 主要使用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)和气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)^[25]。

表 3 归纳了近年来仪器同步分析 PAHs、OCPs 和 PCBs 的部分应用。

表 3 仪器同步分析 PAHs、OCPs 和 PCBs 的部分应用

仪器方法	仪器主要工作参数	同步分析物	参考文献
GC-ECD	色谱柱: DB-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 程序升温: 初始 80°C, 20°C/min 升至 160°C; 再 4°C/min 升至 250°C(1.0 min); 最后 20°C/min 升至 270°C(2.5 min)	20 种 OCPs, 10 种 PCBs	[22]
GC-ECD	色谱柱: DB-5 MS(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 程序升温: 初始 70°C(1.0 min), 25°C/min 升至 190°C(6.0 min); 再 5°C/min 升至 220°C(6.0 min); 最后 15°C/min 升至 270°C(15 min)	16 种 OCPs, 13 种 PCBs	[26]
GC-ECD	色谱柱: DB-XLB(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 程序升温: 初始 90°C(1 min), 50°C/min 升至 210°C(5 min); 再 1°C/min 升至 235°C; 2°C/min 升至 245°C; 最后 5°C/min 升至 320°C(2 min)	28 种 OCPs, 20 种 PCBs	[27]
GC-ECD	色谱柱: DB-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 程序升温: 初始 100°C(2 min), 4°C/min 升至 220°C(5 min); 再 3°C/min 升至 280°C; 最后 50°C/min 升至 300°C	14 种 OCPs, 6 种 PCBs	[14]
GC-MSD (SIM)	色谱柱: DB-5MS(50 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 程序升温: 初始 100°C(1.0 min), 7°C/min 升至 210°C; 再 2°C/min 升至 260°C; 最后 30°C/min 升至 300°C(1 min) 质谱: EI 源(70 eV), 离子源温度 200°C, 传输线温度 260°C	14 种 OCPs, 8 种 PCBs	[28]
GC-QqQ-MS/MS ^①	色谱柱: DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) VF-5ht 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.1 μm) 程序升温: 初始 100°C(1.0 min), 10°C/min 升至 160°C(2.0 min); 再 8°C/min 升至 240°C; 最后 20°C/min 升至 290°C(1 min) 质谱: EI 源(70 eV), 离子源温度 230°C, 传输线温度 280°C, 腔体温度 40°C, 碰撞能量 10~45 eV	17 种 OCPs, 19 种 PCBs	[29], [30]
GC-MSD (SIM)	色谱柱: HP-1MS(30 m × 0.25 mm × 0.10 μm) 程序升温: 初始 40°C(4.0 min), 5°C/min 升至 270°C; 再 15°C/min 升至 300°C(5 min) 质谱: EI 源(70 eV), 离子源温度 230°C, 传输线温度 300°C	13 种 PAHs, 8 种 PCBs	[31]
GC-MSD	色谱柱: HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.10 μm) 程序升温: 初始 70°C(2 min), 30°C/min 升至 200°C(1 min); 再 3°C/min 升至 280°C(2 min) 质谱: 全扫描测定, 选择离子定量	16 种 OCPs, 14 种 PAHs, 5 种 PCBs	[32]

① GC-QqQ-MS/MS 为串联四极杆质谱。

这些联测方法多集中于 OCPs 和 PCBs 的 GC - ECD 联测,且同测组分较过去^[33-35]数量越来越多。这是因为随着色谱柱技术的发展,越来越多的 PCBs 和 OCPs 组分可在同一色谱柱上得到较好的分离度,且均属氯代有机化合物,具有较大的电负性,在 ECD 检测器上有较好的响应,可获得较低的检出限。有关 PAHs 与 OCPs 或(和)PCBs 的同时检测技术,俞是聃^[31]和 Erkuden Pérez - Carrera 等^[32]分别有所研究,主要采用 GC - MSD 技术。GC - MSD 技术定性能力强于气相色谱(或液相色谱),但利用该技术时,要么同时测定的组分较少,要么难以获得较低的检出限。有研究报道,高效液相色谱 - 光电二极管阵列/荧光检测器(HPLC - PDA/FLD)测定土壤中 PAHs 的检出限为 0.005 ~ 1.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[36],GC - FID 法测定 PAHs 检出限为 0.04 ~ 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[37],GC - ECD 法测定 PCBs 检出限为 0.027 ~ 0.087 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[38],OCPs 为 0.003 ~ 0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[39]。而 GC - MSD 法测定三类化合物的检出限差距悬殊,有文献报道 PAHs 的检出限为 0.05 ~ 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[40],也有报道为 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[41]; PCBs 和 OCPs 的检出限为 0.25 ~ 0.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[28],也有报道为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[25]。总之,GC - MSD 法较色谱法的检出限至少高出 1 ~ 2 个数量级,但在检出限要求不十分高时,GC - MSD 技术也不失为一种良好的选择,对待测组分的定性判别能力较色谱技术强,尤其适用于多组分的同时检测^[32]。随着分析仪器技术的不断突破与革新,尤其是多级串联质谱技术(GC - MS/MS)的应用^[29-30],PAHs、PCBs 和 OCPs 的同时检测技术必将会得到长足发展,且所联测的化合物种类也将会越来越多。

4 展望

作为《斯德哥尔摩公约》缔约方,我国对环境保护问题日益重视,在全国范围内环境地质调查工作已全面铺开,这些调查对持久性有机污染物提出了更严格的要求。环境样品中痕量和超痕量水平有机污染物的现有分析方法,大都实验消耗大,分析周期长,不仅容易带来二次污染,而且严重制约样品测试的时效性,因此针对环境样品中 PAHs、PCBs 和 OCPs 等持久性有机污染物的测定,发展快速、同时、高效的样品预处理及仪器联测技术,不仅对于标准方法的改进和实验效率的提高有举足轻重的实际意义,而且能为国家环境地质大调查事业提供更好的技术支撑。

5 参考文献

- [1] 中国地质调查局. DD2005 - 03,生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S].
- [2] US EPA. Method 8082a, Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography[S]. 2007.
- [3] US EPA. Method 8081b, Organochlorine pesticides (OCPs) by gas chromatography[S]. 2007.
- [4] US EPA. Method 8100, Polynuclear aromatic hydrocarbons[S]. 2007.
- [5] US EPA. Method 8310, Polynuclear aromatic hydrocarbons[S]. 2007.
- [6] GB/T 14550-2003,土壤中六六六和滴滴涕测定;气相色谱法[S].
- [7] 康跃惠,盛国英,傅家谟,麦碧娴. 沉积物内多氯联苯测定中有机氯农药的排除及质量控制和质量保证研究[J]. 分析化学,1999,27(11):1258 - 1263.
- [8] 周俊丽,吴莹,张经. 快速萃取在海洋有机物分析中的应用[J]. 海洋科学,2004,28(4):70 - 75.
- [9] 戴安中国有限公司. ASE 加速溶剂萃取技术专辑[Z]. 2008:5.
- [10] 宋冠群,林金明. 环境样品中多环芳烃的前处理技术[J]. 环境科学学报,2005,25(10):1287 - 1296.
- [11] Budzinski H, Letellier M, Garrigues P, Le Menach K. Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect [J]. *Journal of Chromatography A*, 1999,837(1 - 2):187 - 200.
- [12] Berset J D, Ejem M, Holzer R, Lischer P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority PAHs in background contaminated soil samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999,383(3):263 - 275.
- [13] Wang W T, Meng B J, Lu X X, Liu Y, Tao S. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007,602(2):211 - 222.
- [14] 黄园英,佟玲,张玲金,吴淑琪,汪雨. 用 ASE 提取和 GPC 净化气相色谱法快速测定土壤中痕量有机氯代化合物[J]. 生态环境,2008,17(3):184 - 189.
- [15] Petr Suchan, Jana Pulkrabová, Jana Hajlová, Vladimír Kocourek. Pressurized liquid extraction in determination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in fish samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004,520(1 - 2):193 - 200.
- [16] 崔艳红,巨天珍,曹军,陶澍. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化合物[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3):364 - 367.

- [17] 徐恒振, 王晓芳, 翟立斐, 周传光, 王艳洁, 马新东, 林忠胜, 姚子伟. 微波辅助萃取海洋沉积物中16种有机氯农药和10种多氯联苯[EB/OL]. <http://www.paper.edu.cn> (中国科技论文在线).
- [18] Bartolomé L, Cortazar E, Raposo J C, Usobiaga A, Zuloaga O, Etxebarria N, Fernández L A. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1068(2): 229-236.
- [19] Dabrowska H, Dabrowski, Biziuk M, Gaca J, Namieśnik J. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1003(1-2): 29-42.
- [20] US EPA. Method 3630C, Silica gel cleanup[S]. 2007.
- [21] 曲健, 郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J]. *环境监测管理与技术*, 2008, 20(5): 59-61.
- [22] 徐恒振, 谢飞, 周传光, 姚子伟. 沉积物中10种多氯联苯和20种有机氯农药的分离[EB/OL]. <http://www.paper.edu.cn> (中国科技论文在线).
- [23] Jang J K, Li A. Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(6): 1439-1445.
- [24] 方杰, 王凯雄. 气相色谱-离子阱质谱法测定海洋贝类中多残留有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃[J]. *分析化学*, 2007, 35(11): 1607-1613.
- [25] 李国刚. 空气和土壤中持久性有机污染物监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 1-77, 140-165.
- [26] 李樱, 储晓刚, 仲维科, 李淑娟, 何友昭. 凝胶渗透色谱-气相色谱同时测定糙米中拟除虫菊酯、有机氯农药和多氯联苯的残留量[J]. *色谱*, 2004, 22(5): 551-554.
- [27] 解天民. 环境分析化学实验室技术与运营管理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 105-108.
- [28] 佟玲, 黄园英, 张玲金, 吴淑琪. 气相色谱-质谱法测定土壤中有机氯农药及多氯联苯[J]. *理化检验: 化学分册*, 2009, 45(7): 858-861.
- [29] 谢振伟, 杨坪, 廖肿, 任朝辉, 郭重华, 吴小清, 廖激. 串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(5): 20-24.
- [30] 杨坪, 廖激, 廖肿, 谢振伟, 任朝辉. 浅谈串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)在土壤样品有机污染物分析中的应用[J]. *四川环境*, 2008, 27(2): 5-10.
- [31] 俞是聃. 圆盘膜萃取、色质联用仪及选择离子法(SIM)测定河水中多环芳烃, 多氯联苯, 酞酸酯等半挥发有机物[J]. *分析测试技术与仪器*, 2006, 12(3): 161-165.
- [32] Pérez-Carrera E, León León V M, Parra A G, González-Mazoá E. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction thermal desorption gas chromatography mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1170(1-2): 82-90.
- [33] 张俊增, 王秀凤, 王兆文. 气相色谱法测定黄河底泥中多氯联苯及有机氯农药[J]. *上海环境科学*, 2001, 20(6): 299-301.
- [34] 安琼, 董元华, 倪俊, 王辉, 靳伟. 气相色谱法测定禽蛋中微量有机氯农药及多氯联苯的残留[J]. *色谱*, 2002, 20(2): 167-171.
- [35] 王建华, 张艺兵, 林黎明, 管恩平. 毛细管气相色谱法同时测定水产品中的多氯联苯和有机氯农药残留[J]. *分析化学*, 2003, 12(2): 13-15.
- [36] 钱蜀, 赵云芝, 程小艳, 郭重华, 任朝辉. UPLC-DAD-FLD测定土壤中多环芳烃[J]. *四川环境*, 2009, 28(4): 31-36.
- [37] 邹辉, 罗岳平, 陈一清, 杜宁宁. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中16种多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2008, 27(Z1): 37-39.
- [38] 邵超英, 张琢, 施伟华, 温晓华, 何中发. 微波辅助萃取-气相色谱测定土壤中多氯联苯[J]. *分析试验室*, 2009, 28(9): 119-122.
- [39] 董冀川, 杨琼. 气相色谱法同时分析测定土壤中15种有机氯农药残留[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 7-10.
- [40] 梁柱, 余雯静, 孙欣阳. 加速溶剂萃取-色谱质谱联用法测定土壤中的多环芳烃[J]. *化学分析计量*, 2009, 18(3): 45-48.
- [41] 梁鸣, 姜晓黎, 翁若荣, 糖熙, 吕水源. 气相色谱质谱法测定-电子电气衬料中多环芳烃和多氯联苯[J]. *分析试验室*, 2009, 28(Z1): 36-41.