

固相微萃取-气相色谱法联用分析饮用水源水中的16种多环芳烃

罗世霞, 朱淮武, 张笑一

(贵州师范大学理学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要:采用固相微萃取(SPME)与气相色谱联用方法,准确、快速地分析了饮用水源水中16种多环芳烃(PAHs)。对SPME的萃取条件进行了优化,选用100 μm PDMS萃取涂层,在搅拌速度为1 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度为35 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取30 min,不调节萃取体系的pH值、不需向样品溶液中加入盐。整个分析方法将采样、萃取、进样、分析融于一身,具有易于操作、高效且精确等特点。应用本方法对贵阳市红枫湖饮用水源水中的16种PAHs进行了测定,方法的相对标准偏差小于16.36%,回收率为82.65%~115.35%。

关键词:固相微萃取;气相色谱;多环芳烃;饮用水源水

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)01-0395-06

Solid-phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography for the Analysis of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water Sources

LUO Shi-xia, ZHU Huai-wu, ZHANG Xiao-yi

(School of Physics and Chemistry, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: A rapid method for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water sources has been developed using solid-phase microextraction (SPME) coupled with gas chromatography (GC). SPME is a very efficient and simple, solventless sample preparation method which integrates sampling, extraction, concentration and sample introduction in a single step, considerably simplifying the sample preparation procedure. Extraction conditions for SPME such as the extraction time, agitation speed, extraction temperature, ionic strength and pH values were optimized. Under the optimized conditions, each water sample was stirred at 1 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ without addition of sodium chloride or pH adjustment, the extraction was carried out at 35 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes using 100 μm polydimethylsiloxane (PDMS) fibers as the solid phase. The proposed method was applied for the analysis of 16 PAHs in Guiyang Hongfeng Lake as the drinking water source, the concentrations of 16 PAHs were determined with a relative standard deviation less than 16.36% and a recovery rate of 82.65%~115.35%.

Keywords: SPME; GC; PAHs; drinking water sources

PAHs 是一类广泛存在于环境中具有“致癌、致畸和致基因突变”的三致特性的持久性有机污染物,已被世界各国列为优先控制的环境污染物^[1]。目前,世界各地各种环境介质都普遍受到了 PAHs 污染,而饮用水源水的质量更是直接关系到人们的身体健康,因此检测饮用水源水中的 PAHs 具有重要的现实意义。

SPME 是 20 世纪 90 年代初由加拿大 Watrlow 大

学 J Pawliszyn 所在科研小组研制的真正无溶剂的样品前处理技术^[2],它集萃取、富集、解析于一身,具有简便、快速、不需任何有机溶剂、操作成本低、灵敏度高、便于实现自动化及易于与色谱、电泳等高效分离检测手段联用等优点^[3-7],已在环境污染物检测、化学分析、食品医药、农药分析等领域得到了迅速的发展^[8-11]。将 SPME 用于饮用水源水中 PAHs 的分析,可提高环保部门对 PAHs 监测工作的时效监控性。

SPME 与液相色谱联用已有深入研究^[12,13],而在 SPME 与气相色谱联用分析水样中 PAHs 的研究进程中,对各影响因子的评价均还比较粗略,并且利用非平衡 SPME 分析饮用水源水中 PAHs 的研究还少有

收稿日期:2007-03-07

基金项目:贵州省科学技术基金(黔科合J字(2006)2011号);贵州师范大学青年教师科研基金(校科青2005-1-04)

作者简介:罗世霞(1979—),女,贵州人,硕士,讲师,主要从事环境化学方面的研究。E-mail:chemlsx@163.com

通讯作者:朱淮武 E-mail:zhuhuaiwu@163.com

报道^[14,15]。根据 Ai 提出的非平衡 SPME 的动态吸附模型^[16,17],作者在实验室中对 SPME 试验条件进行了优化,准确、快速地分析了饮用水源水中 16 种 PAHs,其中,用 GC 的标准物质的保留时间直接对照进行定性分析,用外标法进行定量分析。结果表明,该方法不仅易于操作、节省时间和成本,并且精确、高效,用于饮用水源水中 PAHs 的测定结果令人满意。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

16 组分 PAHs 单标及混合标准溶液(甲醇介质, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 美国 Supelco 公司);氯化钠(AR);实验用水为去有机质的二次蒸馏水。

GC-14C 气相色谱仪(日本岛津公司),配 FID 检测器、OV01 弹性石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 μm);威玛龙色谱数据工作站(南宁市威玛龙色谱科技有限公司);SPME 装置,包括 7 μm 和 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头、手柄、加热/搅拌器、磁搅拌子、专用温度计、4 mL 萃取瓶(美国 Supelco 公司)。

1.2 气相色谱条件

载气为高纯氮气;尾吹流速 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; H_2 压力 60 kPa;空气压力 43 kPa;柱前压 150 kPa;色谱进样口采用分流模式,进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$;柱温采用程序升温:在 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,最后以 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min。

1.3 饮用水源水样

饮用水源水样采自贵阳市重要的饮用水源地——红枫湖。根据红枫湖的环境特征,在南湖、北湖区共布设了 8 个采样点。对采集到的水样先用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,再进行 SPME 萃取(所用 0.45 μm 微孔滤膜须事先用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸、重蒸水分别浸泡 12 h 以除去有机杂质)。

1.4 实验方法

在萃取瓶中加入磁转子和 4 mL 水样,并用带聚四氟乙烯胶垫的瓶盖封闭,启动搅拌并加热,然后从瓶盖的上方直接插入不锈钢针管,推出萃取头,使其浸入溶液中。一段时间平衡后,萃取完成,收回萃取头,拔出针管并将针管迅速插入 GC 进样口,推出萃取头,热解吸 3 min 后缩回萃取头并拔出。在 GC 中进行色谱分析,其 16 组分 PAHs 混标的色谱图见图 1。

2 SPME 定量分析依据

固相微萃取在平衡时的定量公式为^[18]:

$$n = \frac{K_{fs}V_sV_f}{K_{fs}V_f + V_s} C_0 \quad (1)$$

式中: n 为萃取涂层上吸附的待测物量; K_{fs} 为待测物在涂层与样品间的分配系数; V_f 、 V_s 分别为萃取涂层和样品的体积; C_0 为待测物的初始浓度。根据这一理论模型,对于固定的萃取体系中的待测物而言, K_{fs} 、 V_f 和 V_s 是固定不变的。因此,当萃取体系达到平衡时,萃取涂层上吸附待测物的含量与待测物在样品中的初始浓度成正比。

在充分搅拌的萃取体系中,Ai 提出的非平衡固相微萃取动态吸附模型表明^[16,17],非平衡状态下,进行固相微萃取的定量分析是可行的,其定量公式为:

$$n = [1 - \exp(-at)] \frac{K_{fs}V_sV_f}{K_{fs}V_f + V_s} C_0 \quad (2)$$

式中: a 是取决于待测物的质量迁移速率、平衡常数、涂层和样品体积等的物理常数; t 是萃取时间。与式(1)相比,萃取体系达到平衡前萃取涂层上待测物的含量不但与初始浓度(C_0)有关,还与采样时间和质量迁移速率有关。如果固定采样时间和保持搅拌条件不变,则萃取涂层上待测物的含量正比于样品中待测物的初始浓度。因此本文根据 Ai 提出的非平衡固相微萃取理论来进行饮用水源水中 16 种 PAHs 的定量分析是可行的。

3 结果与讨论

3.1 固相微萃取条件的优化

SPME 测定样品时,萃取量不仅取决于萃取头上纤维涂层的极性和厚度,还与其操作条件密切相关,诸如萃取时间、搅拌条件、萃取温度、pH 值、离子强度等都对萃取能力、萃取灵敏度及选择性起着决定性的作用。

3.1.1 萃取涂层的选择

PAHs 是一类非极性化合物,根据萃取原理,通常非极性或弱极性的萃取涂层对其有较强的吸附,本文选用非极性的 PDMS 作为萃取涂层的纤维材料。同种纤维材料的萃取涂层也会因其厚度的不同而使 SPME 的萃取效率受到影响,本文比较了 100 μm PDMS 和 7 μm PDMS 两种涂层厚度对 PAHs 萃取效率的影响。结果表明,两种厚度的萃取头都可以有效地吸附 16 种 PAHs,但是 100 μm PDMS 的萃取效果

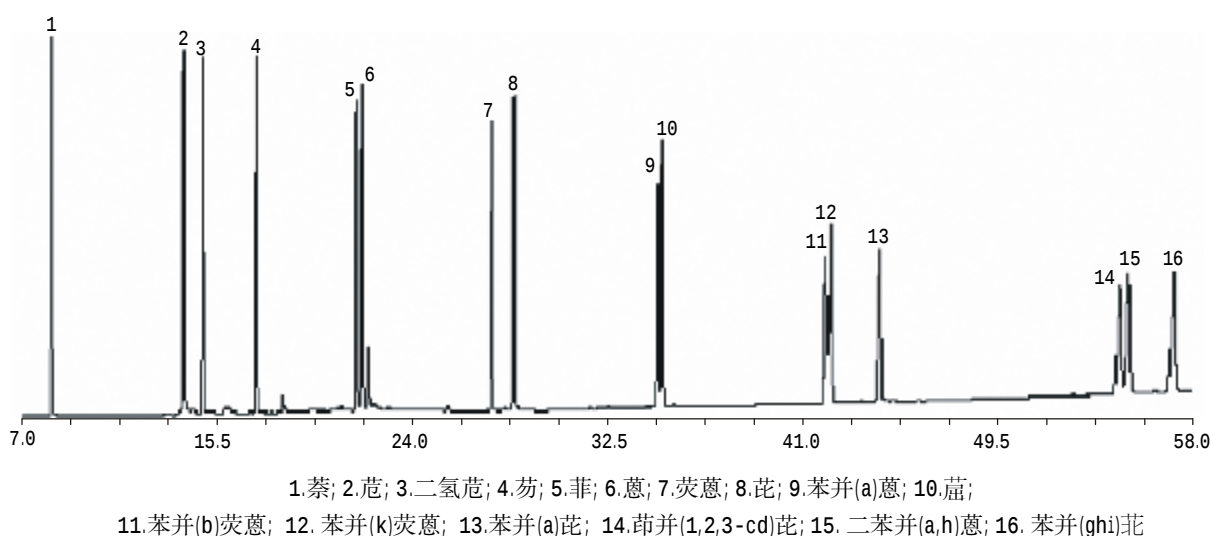


图 1 16 组分 PAHs 的标准谱图

Figure 1 Standard chromatogram of 16 PAHs

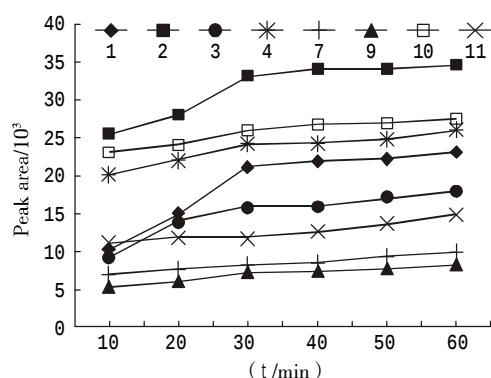
1. Naphthalene; 2. Acenaphthylene; 3. Acenaphthene; 4. Fluorene; 5. Phenanthrene; 6. Anthracene; 7. Fluoranthene; 8. Pyrene;
9. Benzo(a)anthracene; 10. Chrysene; 11. Benzo(b)fluoranthene; 12. Benzo(k)fluoranthene;
13. Benzo(a)pyrene; 14. Indeno(1,2,3-cd)pyrene; 15. Dibenzo(a,h)anthracene; 16. Benzo(g,h,i)perylene

更好, 其响应峰面积大于 $7 \mu\text{m}$ PDMS 萃取涂层的响应峰面积, 因此本文选用 $100 \mu\text{m}$ PDMS 萃取涂层。

3.1.2 萃取时间的选择

图 2 为不同萃取时间段中 16 种 PAHs (仅列出部分有代表性的曲线, 下同) 被萃取的效率, 可见随着萃取时间的延长, 16 种 PAHs 被萃取的效率均呈逐渐上升趋势, 但时间越长萃取量增加越缓慢。在分析的 60 min 内大多数 PAHs 均未达到萃取平衡, 但依据 SPME 的非平衡理论, 并且综合考虑实际应用的分析速度和灵敏度后, 本文选择 30 min 作为萃取时间。

3.1.3 搅拌条件的选择



(图 2~图 5 中的 PAHs 编号同图 1, 各图中仅列出部分 PAHs 的变化曲线)

图 2 萃取时间对 PAHs 萃取效率的影响

Figure 2 Effect of extraction time on the extraction efficiency of PAHs

通常情况下, 搅拌可加快分析物质量传递与扩散的速度, 从而缩短萃取平衡时间。根据固相微萃取的搅拌装置 (本文所用装置具有可调的低、中、高 3 档搅拌速度), 分别试验了不搅拌、低速搅拌 ($370 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)、中速搅拌 ($900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 和高速搅拌 ($1100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 对萃取效果的影响, 结果如图 3。由图 3 可见, 16 种 PAHs 萃取量均随着搅拌速度的增大而增加, 因此选择 $1100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高速搅拌进行萃取实验。

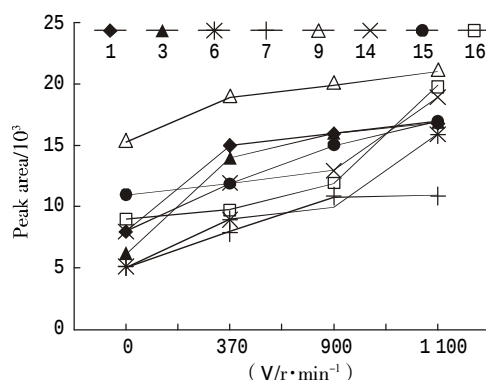


图 3 搅拌速度对 PAHs 萃取效率的影响

Figure 3 Effect of agitation speed on the extraction efficiency of PAHs

3.1.4 萃取温度的选择

SPME 萃取过程中, 萃取温度与分配系数 k_{fs} 密切相关。通过加热适当地升高样品的温度, 可提高分子运动速度, 从而加快待测物的扩散速度, 有利于待测

物向萃取涂层迁移,并可大大缩短萃取涂层相与水相之间平衡的时间,提高分析速度;但萃取涂层的吸附是一个放热的过程,过高的温度会使待测物在萃取涂层相和水相之间的分配系数 k_{fs} 下降,导致萃取涂层对待测物的吸附能力降低。因此需要综合考虑温度对 SPME 萃取效率的影响。分别在 25、35、45、55、65 °C 下,试验了萃取温度对萃取效率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,16 种 PAHs 的最佳萃取温度各有差异。萘的萃取量随温度上升呈下降趋势,荧蒽、蒾的萃取量受温度的影响不大。芘、芴、菲、蒽、芘和二氢芘从 25 °C 升到 35 °C 时,萃取量增加很快,35 °C 到 45 °C 之间,它们的萃取量属于平稳阶段,但温度高于 45 °C 以后,它们的萃取效率却呈下降趋势。苯并(k)荧蒽、苯并(a)蒽等 7 个 PAHs 的萃取量一直随温度的升高而有不同程度的增加。故综合考虑后选定 35 °C 为本实验的萃取温度。

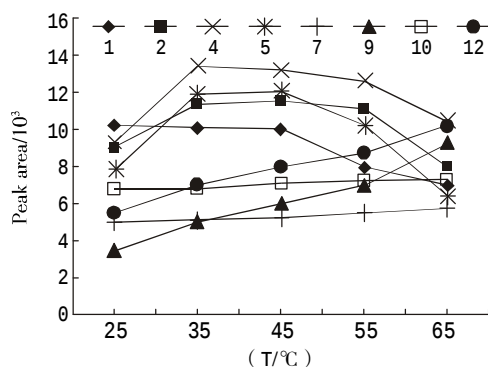


图 4 萃取温度对 PAHs 萃取效率的影响

Figure 4 Effect of extraction temperature on the extraction efficiency of PAHs

3.1.5 萃取体系 pH 值的选择

SPME 实验所用 PDMS 萃取头的涂层纤维属于非离子型聚合物,对于吸附中性物质更有效。本文分析的 16 种 PAHs 属于中性化合物,水样的 pH 值对其影响不显著,因此用 SPME 分析饮用水源水中的 PAHs 时不需调节体系的 pH 值,从而整个分析实验更易于操作。

3.1.6 萃取体系离子强度的选择

SPME 实验中,通常向溶液中加入 NaCl 等无机盐以增强体系的离子强度,降低有机物在水相中的溶解度,从而增加吸附量,提高萃取效率^[18]。但加入无机盐的同时也会增大溶液粘度,从而减小有机物的扩散速度,导致萃取量减少。这两方面因素在体系中相互影响,相互竞争。图 5 显示了不同浓度的 NaCl 溶液体

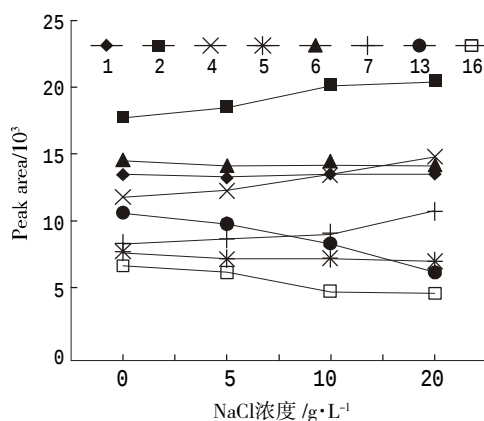


图 5 离子强度对 PAHs 萃取效率的影响

Figure 5 Effect of ionic strength on the extraction efficiency of PAHs

系对 16 种 PAHs 的影响。从图中可以看出,离子强度对萘、菲、蒽、二氢芘的影响不明显,芘、芴、荧蒽的萃取量随离子强度的增加而稍有增加,其他 PAHs 的萃取效率却随离子强度的增加而呈下降趋势。显然离子强度对于 PAHs 的 SPME 实验存在着一定的不利因素,因此本文的 SPME 实验不加入盐。

通过以上对 SPME 实验影响因素的选择,得到的优化萃取条件为:采用 100 μm PDMS 为萃取涂层;萃取时间为 30 min;搅拌速度为 1 100 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$;萃取温度 35 °C;不调节萃取体系的 pH 值;不向样品溶液中加入盐。

3.2 线性范围、精密度和准确度试验

在优化的萃取条件下,用 GC 的外标法进行定量分析,测定 PAHs 质量浓度与峰面积的线性关系,并对同一浓度的基质加标溶液平行测定 5 次,考察方法的精密度和准确度。实验后计算其相对标准偏差和回收率,结果见表 1。由表 1 可见,该方法线性关系良好,相关系数为 0.989 9~0.999 6,线性范围为 0.01~30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,且具有良好的精密度和准确度,5 次平行测定 PAHs 浓度的相对标准偏差(RSD)小于 16.36%,16 种 PAHs 的回收率为 82.65%~115.35%。

3.3 水样分析

按上述选定的实验条件,将 SPME 与 GC 联用分析饮用水源水样品中 PAHs 的含量,所得实验结果如表 2 所示。由表 2 可见,各采样点水样中检出的 16 种 PAHs 总量为 0.167 1~0.336 4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,单个组分的检出浓度范围为 ND~0.079 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。作为饮用水源,除了在 8 号采样点检出苯并(a)芘的浓度已超出我国地面水环境质量标准中生活饮用水地表水源地的

表 1 方法的线性范围、精密度和准确度

Table 1 The linear range, precision and accuracy of analytical results

PAHs	相关系数 (<i>r</i>)	线性范围/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD/%	回收率/%
萘	0.998 9	0.01~30	15.35	82.65
苊	0.999 1	0.01~30	6.41	84.78
二氢苊	0.999 0	0.01~30	4.67	89.00
芴	0.999 6	0.01~30	5.63	104.38
菲	0.997 8	0.01~30	10.22	101.30
蒽	0.998 1	0.01~30	11.43	92.15
荧蒽	0.997 9	0.01~30	12.91	101.20
芘	0.9991	0.01~30	8.83	86.83
苯并(a)蒽	0.997 2	0.01~30	10.33	86.03
蒎	0.998 4	0.01~30	11.65	91.18
苯并(b)荧蒽	0.996 1	0.01~30	16.36	98.68
苯并(k)荧蒽	0.996 5	0.01~30	7.45	86.30
苯并(a)芘	0.999 6	0.01~30	5.53	95.43
茚并(1,2,3-cd)芘	0.999 4	0.01~30	5.36	84.75
二苯并(a,h)蒽	0.989 9	0.01~30	11.24	115.35
苯并(ghi)芘	0.995 5	0.01~30	11.18	85.08

表 2 饮用水源水样分析结果($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)Table 2 Concentration of 16 PAHs in drinking water source samples($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

PAHs	采 样 点 ^①							
	1	2	3	4	5	6	7	8
萘	0.039 0	0.057 0	ND ^②	0.017 0	0.001 1	0.039 0	0.051 0	0.058 0
苊	ND	0.015 0	0.003 1	0.007 9	0.001 8	ND	0.003 4	0.012 0
二氢苊	0.012 0	0.038 0	0.024 0	0.019 0	ND	0.006 7	0.027 0	0.014 7
芴	0.005 8	0.004 5	0.032 0	0.067 0	ND	0.007 4	0.017 0	0.029 0
菲	0.018 0	0.025 0	0.079 0	0.041 0	0.035 0	0.051 0	ND	0.054 0
蒽	ND	0.021 0	0.011 0	ND	0.031 0	0.042 0	0.006 7	ND
荧蒽	0.068 0	0.049 0	0.017 0	0.007 5	0.007 7	0.038 0	0.028 0	0.054 0
芘	0.005 7	ND	0.002 4	0.007 3	0.007 1	0.001 7	0.001 9	0.007 3
苯并(a)蒽	0.001 7	0.003 5	0.007 5	0.004 1	0.005 8	0.002 7	0.009 9	0.009 4
蒎	0.002 1	ND	ND	0.003 8	0.055 0	0.003 0	0.027 0	0.005 2
苯并(b)荧蒽	0.005 9	ND	ND	ND	0.001 3	0.005 9	0.004 6	0.021 0
苯并(k)荧蒽	0.003 1	0.005 4	0.002 1	ND	0.005 6	ND	ND	0.006 7
苯并(a)芘	ND	0.002 8	0.002 1	0.002 5	ND	0.002 3	0.002 6	0.003 9
茚并(1,2,3-cd)芘	0.001 7	ND	0.004 4	0.001 9	0.003 7	ND	0.029 0	0.028 0
二苯并(a,h)蒽	0.001 2	0.003 1	ND	0.001 8	0.008 5	ND	0.001 3	0.006 2
苯并(ghi)芘	0.002 9	0.017 0	0.005 7	0.037 0	0.008 7	ND	0.021 0	0.027 0
16 种 PAHs 总量	0.167 1	0.241 3	0.190 3	0.217 8	0.172 3	0.199 7	0.230 4	0.336 4

注:① 采样点:1.羊昌河入口;2.西郊水厂;3.东苗冲;4.红枫湖大桥;5.风景区码头;6.兴隆半岛;7.太阳岛;8.电厂大坝进水口。② ND(not detected):未检出。

苯并(a)芘限值^[9],其余的 15 种 PAHs 的检出浓度均在国家规定的生活饮用水的标准以内。

参考文献:

- [1] 杨若明. 环境中有毒有害化学物质的污染与监测 [M]. 北京:中央民族大学出版社, 2001. 21-178.
- [2] Arthur C L, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal des-

orption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem, 1990, 62(19): 2145-2148.

- [3] Vas G, Vekey K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis[J]. J Mass Spectrom, 2004, 39: 233-254.

- [4] Gouhua X, Koziel J A, Pawliszyn J. Air sampling of aromatic hydrocarbons in the presence of ozone by solid-phase microextraction[J]. J Chro-

- matogr A, 2004, 1025: 57-62.
- [5] Parkinson D R, Bruheim I, Christ I, et al. Full automation of derivatization solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry with a dual-arm system for the determination of organometallic compounds in aqueous samples [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1025: 77-84.
- [6] Zini C A, De Assis T F, Ledford E B Jr, et al. Correlations between pulp properties of eucalyptus clones and leaf volatiles using automated solid-phase microextraction[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51 (27):7848-7853.
- [7] Fidalgo N U, Montes M B, Blanco E G, et al. Determination of organophosphorus pesticides in spiked river water samples using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with EI-MS and ICP-MS detection [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2005, 20(9): 876-882.
- [8] Sarrion M N, Santos F J, Galceran M T. Determination of chlorophenols by solid-phase microextraction and liquid chromatography with electrochemical detection[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 947: 155-165.
- [9] Liu Z, Pawliszyn J. Coupling of solid-phase microextraction and capillary isoelectric focusing with laser-induced fluorescence whole column imaging detection for protein analysis[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(1): 165-171.
- [10] Carpinteiro J, Quintana J B, Rodriguez I, et al. Applicability of solid-phase microextraction followed by on-fiber silylation for the determination of estrogens in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1056: 179-185.
- [11] Criado M R, Pereiro I R, Torrijos R C. Selective determination of polychlorinated biphenyls in waste oils using liquid-liquid partition followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1056: 263-266.
- [12] 陶敬奇, 王超英, 李碧芳, 等. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃[J]. *色谱*, 2003, 21(6): 599-602.
- [13] 田宏哲, 杨丙成, 观文娜, 等. 微柱固相萃取-毛细管液相色谱在线联用技术 [J]. *分析化学*, 2006, 34(6): 759-763.
- [14] 王翊如, 王小如, Frank S C Lee. 非平衡体系中固相微萃取技术的定量分析研究——快速监测水中痕量的有机污染物 [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(5): 699-703.
- [15] 李庆玲, 徐晓琴, 黎先春, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用测定海水和沉积物间隙水中的多环芳烃 [J]. *中国科学 B 辑*, 2006, 36(3): 202-210.
- [16] Ai J. Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situations [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(6): 1230-1236.
- [17] Ai J. Headspace solid phase microextraction dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(16): 3260-3266.
- [18] 江桂斌, 等. 环境样品前处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10.
- [19] GB3838—2002.地表水环境质量标准[S].