

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2022.04.014

液液萃取–气相色谱–质谱法测定环境水体中18种多氯联苯

杨小莉¹, 肖洁², 张春红¹, 谭娟娟¹, 杨小丽^{1*}, 杨红梅¹

YANG Xiao-Li¹, XIAO Jie², ZHANG Chun-Hong¹, TAN Juan-Juan¹, YANG Xiao-Li^{1*}, YANG Hong-Mei¹

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205;

2. 湖北省地质局第六地质大队, 湖北 孝感 432000

1. Wuhan Center, China Geological Survey (Central South China Innovation Center for Geosciences, Wuhan 430205, Hubei, China;

2. Sixth Geological Team of Hubei Geological Bureau, Xiaogan 432000, Hubei, China

摘要:为准确、快速检测环境水体中多氯联苯(PCBs),建立了液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定18种PCBs的分析方法。通过对样品前处理流程、气相升温程序、载气流速、进样口温度等参数的优化,采用HP-5MS UI色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)对目标物进行分离,在电子轰击电离源下以选择离子监测模式(SIM)进行检测。结果表明18种PCBs在5~100 μg/L范围内呈良好线性关系,线性相关系数 R^2 均大于0.995。空白中低、中、高三个不同添加浓度下的样品平均加标回收率为78.1%~101%,相对标准偏差(RSD, $n=6$)为0.272%~3.28%,方法检出限(MDL)在0.44~0.96 ng/L之间。本方法选择性好、灵敏度高、重现性好,应用于实际样品检测的加标回收率在70.8%~104%之间,能够满足环境水体样品中18种多氯联苯同时检测的分析要求。

关键词:液液萃取;气相色谱-质谱;水体;多氯联苯

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

文章编号:2097-0013(2022)04-0715-07

Yang X L, Xiao J, Zhang C H, Tan J J, Yang X L and Yang H M. 2022. Determination of Polychlorinated Biphenyls in Water by Gas Chromatography–Mass Spectrometer Combined with Liquid–liquid Extraction. *South China Geology*, 38(4): 715–721.

Abstract: In order to accurately and rapidly detect polychlorinated biphenyls (PCBs) in environmental water, a method was established for the simultaneous determination of eighteen kinds of PCBs by Gas Chromatography–Mass Spectrometer combined with liquid–liquid extraction. Through the optimization of parameters such as sample pretreatment process, gas temperature program, the flow rate of carrier gas, inlet temperature, etc., the gas chromatographic separation was carried out on HP-5MS UI chromatographic column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), and selected ion monitoring mode (SIM) was used for detecting the targets under the electron ionization ion source. The results showed that the value of 18 kinds of PCBs linearly ranged from 5 to 100 mg/L, R^2 value being over 0.995. Average recoveries of eighteen analytes in the blank water samples, which were spiked at three concentration levels, were between 78.1% and 101% with RSD ($n=6$) of 0.272%~3.28%. The MDL ranged from 0.44 to 0.96 ng/L. This method was used in the detecting of practical samples, and the recoveries were between 70.8% and 104%. Thus, it can be seen that the method provides good selec-

收稿日期:2022-10-6;修回日期:2022-10-24

基金项目:珠海市财政项目(440401-2022-02369(MZCD-2201-008))

第一作者:杨小莉(1984—),女,硕士,高级工程师,研究方向为岩石矿物及环境水质分析,E-mail:362220738@qq.com

通讯作者:杨小丽(1979—),女,硕士,正高级工程师,研究方向为岩石矿物及生态环境分析,E-mail:nnbxxxyy@163.com

tivity, high sensitivity and good reproducibility, and it is suitable for the simultaneous determination of eighteen polychlorinated biphenyls in environmental water.

Key words: liquid liquid extraction; gas chromatography-mass spectrometry; water body; PCBs

多氯联苯(PCBs)是联苯上氢原子被不同个数氯原子取代后形成的氯代联苯化合物,曾作为优质工业添加剂(阻燃剂、增塑剂、绝缘材料等)被大量生产并应用于印刷、化工、电力、农业等领域(刘腾飞等,2018),其物理、化学性质稳定,在环境中极难降解,残留时间长,且具有致畸性、致癌性、致突变性,易溶于脂肪,并通过土壤、水、大气等在食物链中累积,对生态环境和人体健康产生危害。联合国环境规划署签署的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》将PCBs列为12种优先控制的污染物之一(吴银菊,2022)。

虽然从20世纪70年代末,PCBs已被禁止用于商业、工业用途,但近年来仍有学者从土壤(叶新荣等,2013;田福林等,2017;吴亮等,2019;车凯等,2021)、沉积物(陈秋兰等,2017;朱芸等,2019;刘星等,2020)、固体废弃物(卢益等,2012)、自然水体(张付海等,2019;程加德等,2020;黄智峰等,2022;黄樯等,2022)、大气(迭庆杞等,2014;马文鹏等,2016;夏晓阳等,2017)、食品(曹艳平,2018;江丰,2020;吴银菊等,2022)中广泛检出PCBs。环境介质中PCBs的普遍污染导致人体的高暴露风险,蒙华俊等(2020)、李想等(2022)在电子垃圾拆解地的人体指甲、血液中也检出了PCBs,进一步证明环境暴露及食物链作用会使PCBs在人体内累积。

污染物常通过各种环境作用汇集于水中,对人体健康和生态环境安全造成严重威胁。为了更好地履行“斯德哥尔摩公约”,我国出台的《GB/T 14848-2017地下水质量标准》(国家质量监督检验检疫总局,2017)、《GB 3838-2002地表水环境质量标准》(国家环境保护总局和国家质量监督检验检疫总局,2002)也将多氯联苯列为需要实施监测的管控对象。因此,建立准确、快速测定环境水体中PCBs的方法对水体环境污染现状的判别、风险评估及污染源的追溯具有重要科学意义。

目前,用于水质PCBs的检测方法主要有气相色谱-电子捕获检测法(GC-ECD)(马晗宇,2010;胡

红美,2016;叶凯,2020)、气相色谱-质谱法(GC-MS)(黄樯等,2022)、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)(邵阳,2016;彭婕等,2020)、高分辨质谱法(宋淑玲等,2013;黄智峰等,2022)等,其中GC-MS法具有很强的选择性和较高的灵敏度,且仪器价格相对较低,被广泛应用于低浓度有机物的准确定量分析。

由于GC-MS上机测试样品为有机溶液,不能直接测定水溶液,且PCBs在水体中含量一般较低,在上机测定之前需进行萃取分离、富集前处理。前处理方法主要有液液萃取(LLE)(马晗宇,2010;胡红美等,2016)、固相萃取(SPE)(叶凯等,2020)、固相膜萃取(SPDE)(宋淑玲等,2013)、固相微萃取(SPME)(Joshi et al., 2014)、顶空固相微萃取(HS SPME)(Liu Y L et al., 2014)、分散固相萃取(DSPE)(Zhang J B et al., 2015)等。本文采用传统的液-液萃取前处理方法,气相色谱-质谱法定量检测,实现了对水体中6种指示性多氯联苯(PCB28、PCB52、PCB101、PCB153、PCB138),12种二噁英类PCBs(PCB81、PCB77、PCB123、PCB118、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB180、PCB169、PCB189)的同时分离测定,该方法灵敏度高、检出限低、精密度高。将该方法应用于实际地下水和地表水样品的分析,得到的目标物加标回收率满足检测要求,证明该方法可用于批量水质样品中PCBs的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

气相色谱-质谱仪(7890-5977B,美国Agilent公司);全自动定量浓缩仪(AutoVap S12,美国ATR公司);分液漏斗振荡器(MMV-1000W,日本东京理化公司);超纯水仪(美国Millipore公司)。

18种PCBs混合标液:2,4,4'-三氯联苯(PCB28)、2,2',5,5'-四氯联苯(PCB52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB101)、2,3',4,4',5-五氯联苯

(PCB118)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB153)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB138)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB180)、3,4,4',5-四氯联苯(PCB81)、3,3',4,4'-四氯联苯(PCB77)、2',3,4,4',5-五氯联苯(PCB123)、2,3,4,4',5-五氯联苯(PCB114)、2,3,3',4,4'-五氯联苯(PCB105)、3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB126)、2,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB167)、2,3,3',4,4',5-六氯联苯(PCB156)、2,3,3',4,4',5'-六氯联苯(PCB157)、3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB169)、2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯(PCB189),质量浓度为100 mg/L,购于美国AccuStandard公司。

替代物标准溶液:PCB 28-2',3',5',6'-d₄, PCB 114-2',3',5',6'-d₄,质量浓度为100 mg/L,购于美国O2si公司。

内标标准溶液:萘-d₆,萘烯-d₆,菲-d₈,蒎-d₈,茚-d₁₀,质量浓度为2000 mg/L,购于美国O2si公司。

丙酮、正己烷:HPLC级,CNW,上海安谱科技股份有限公司。

氯化钠、无水硫酸钠:分析纯,上海安谱科技股份有限公司,450℃灼烧4小时,冷却后储于磨口瓶中密封保存。

1.2 仪器条件

1.2.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5MS UI色谱柱 UI (30 m × 0.25 mm×0.25μm,美国安捷伦公司);进样口温度:280℃;载气:高纯氮气;柱流量:1.2 mL/min,恒流模式;进样方式:不分流;进样量:1 μL。升温程序见表1。

表1 气相色谱升温程序

Table 1 Procedure of the gas temperature program

	速率 (℃/min)	温度 (℃)	保持时间 (min)	运行时间 (min)
初始值		60	1	1
梯度1	30	180	0	5
梯度2	5	215	3	15
梯度3	25	240	3	19
梯度4	20	300	3	25

1.2.2 质谱条件

离子源:电子轰击源(EI);离子源温度:230℃;传输线温度:280℃;扫描方式:选择离子扫描

(SIM)模式;电离能量:70 eV;溶剂延迟时间:3 min;质量范围:45~550 amu。18种PCBs、2种替代物及5种内标物的保留时间、定量离子及定性离子见表2。

1.3 样品前处理

取待测水样1000 mL,采用0.45μm滤膜过滤后置于分液漏斗中(分液漏斗分别经蒸馏水、丙酮及正己烷润洗),称取20 g氯化钠加入分液漏斗,并加入替代物标准溶液,量取50 mL正己烷加入分液漏斗进行自动液-液萃取。静置分层,收集有机相于250 mL接收瓶。重复萃取两次,合并有机相。加入无水硫酸钠脱水干燥。将有机相转移至氮吹管,氮吹浓缩,并加入内标,精确定容至1.0 mL,转移至样品瓶,待测。

1.4 标准溶液配制

18种PCBs混合标液经正己烷稀释100倍得中间储备溶液。再依次用正己烷配制各质量浓度分别为5、10、20、40、60、80、100 μg/L混合标准工作液,并加入内标,待用。

2 结果与讨论

2.1 方法的优化

2.1.1 萃取方式的选择

前文提到直接采集的水质样品不能直接通过GC-MS来分离测定目标物,而必须经过萃取、富集。固相萃取、固相膜萃取虽然可以富集大体积水样,但固相萃取柱/膜的活化、吸附、解吸过程耗时较长,且当水样中含较多悬浮物时,萃取装置容易被堵塞,因此萃取前需先过滤水样,增加前处理时间,容易造成损失,且商品化萃取柱填充材料以及膜介质材料中的干扰物质可能会随洗脱剂洗脱下来影响测定结果。固相微萃取成本较高,萃取涂层易磨损,萃取后样品需要解析,使用寿命较短,多次使用还存在交叉污染问题,重现性也较差。水样直接分散固相萃取也需分散、吸附、分离、解吸等操作,且找到一种合适的吸附材料是提高萃取效率的关键(胡红美等,2016)。因此,从成本、效率又兼顾操作便利来考虑,本研究选择经典的液-液萃取(LLE)方法,该方法虽然溶剂用量相对较大,但对非

表2 质谱参数条件设置
Table 2 Parameters setting of GC-MS

出峰顺序	组分名称	保留时间(min)	类别	定量内标	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	萘-d8	4.789	内标 1	-	136	137
2	萘烯-d10	6.486	内标 2	-	164	162
3	菲-d10	9.051	内标 3	-	188	94
4	PCB 28-d4	10.068	替代物 1	内标 3	264	266
5	PCB 28	10.088	目标物	内标 3	256	258,186
6	PCB 52	10.930	目标物	内标 3	292	290,220
7	PCB 101	13.445	目标物	内标 3	326	328,254
8	PCB 81	14.460	目标物	内标 3	292	290,220
9	PCB 77	14.868	目标物	内标 3	292	290,220
10	PCB 123	15.734	目标物	内标 3	326	328,324
11	PCB 118	15.799	目标物	内标 3	326	328,324
12	PCB 114-d4	16.083	替代物 2	内标 4	326	328,324
13	PCB 114	16.104	目标物	内标 4	326	328,324
14	PCB 153	16.418	目标物	内标 4	360	362,290
15	PCB 105	16.531	目标物	内标 4	326	328,324
16	PCB 138	17.239	目标物	内标 4	360	362,290
17	PCB 126	17.513	目标物	内标 4	326	328,324
18	PCB 167	18.179	目标物	内标 4	360	362,358
19	蒽-d12	18.690	内标 4	-	240	241
20	PCB 156	19.031	目标物	内标 5	360	362,358
21	PCB 157	19.241	目标物	内标 5	360	362,358
22	PCB 180	19.612	目标物	内标 5	394	396,324
23	PCB 169	20.192	目标物	内标 5	360	362,358
24	PCB 189	21.034	目标物	内标 5	394	396,324
25	茛-d12	22.710	内标 5	-	264	260

水溶性的物质回收率通常较高,稳定性好,所需仪器设备更为简单经济,且在大体积富集浓缩方面具有优势(杨小莉等,2022)。

2.1.2 仪器条件的优化

根据 PCBs 为弱极性化合物的特点,选用弱极性、低流失的 HP-5MS UI 毛细管柱进行色谱分离,并根据目标物灵敏度、分离度和分析时间,调整升温程序、载气流速、进样口温度等参数,最终确定色谱分离条件(见表 1)。

在选定的色谱条件下,选用 1.4 中最高浓度的混合标准溶液进样,利用 GC-MS 全扫描方式,在 m/z 45~450 范围内,分别得出 18 种目标物、2 种替代物、5 种内标物的总离子流(TIC)色谱图,并根据 NIST 标准谱库进行检索,确定各目标物的保留时间,并在扣除背景后的质谱图中选择响应丰度高、

相对分子质量大且基质干扰少的特征离子分时段分别监测。从而得到在 SIM 模式下,18 种 PCBs 目标物及替代物、内标物分离检测图谱(图 1)。从图 1 可见,18 种目标物均得到了良好的分离,且具有较高的灵敏度。

2.2 方法性能评价

2.2.1 线性范围、检出限和定量限

将 1.4 节中配置的标准系列按照 1.2 节样品分析条件进行测定,以目标物与内标色谱峰面积的相对响应为纵坐标,目标物与内标相对浓度为横坐标,采用内标法建立标准曲线,得到 18 种 PCBs 线性范围、回归方程、检出限和定量下限、RSD(以平均相对响应因子拟合)(表 3)。由表 3 可以看出,PCBs 在 5 ~ 100 μg/L 范围内呈良好线性关系,相关系数 R²均不小于 0.995。

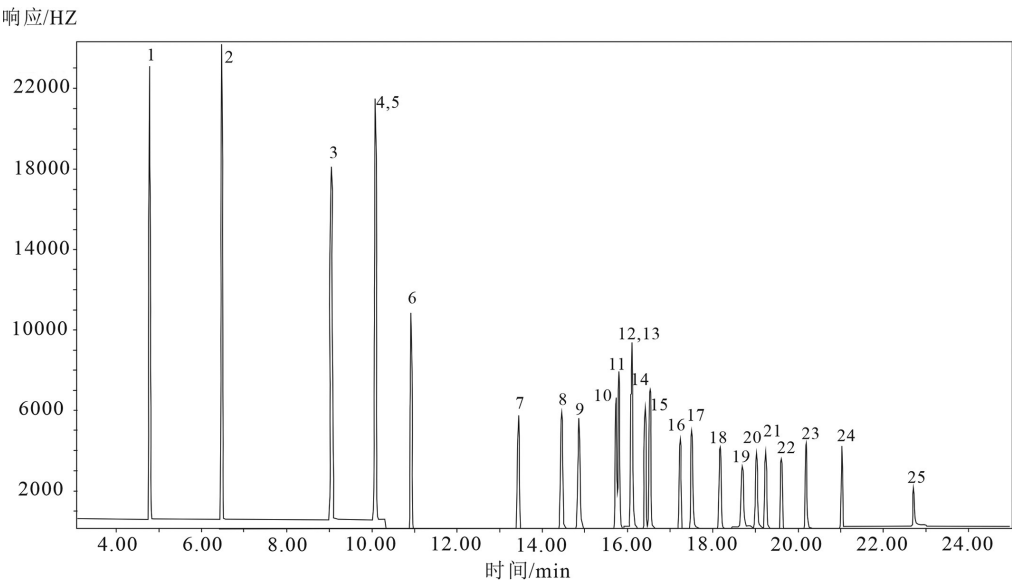


图 1 18 种 PCBs 及内标、替代物的 SIM 色谱图

Fig. 1 SIM chromatogram of PCBs/ internal standards/substitute

出峰顺序:1-萘-d₈(内标);2-苊-d₁₀(内标);3-菲-d₁₀(内标);4-PCB 28-d₄(替代);5-PCB 28;6-PCB 52;7-PCB 101;8-PCB 81;9-PCB 77;10-PCB 123;11-PCB 118;12-PCB 114;13-PCB114-d₄(替代);14-PCB 153;15-PCB 105;16-PCB 138;17-PCB 126;18-PCB 167;19-蒽-d₁₂(内标);20-PPCB 156;21-PCB 157;22-PCB 180;23-PCB 169;24-PCB 189;25-芘-d₁₂(内标).

通过在空白样品中添加 PCBs 混合标准溶液,制备模拟超低浓度样品,按照 1.3 节前处理,采用 1.2 节色谱、质谱条件上机检测,计算方法检出限。计算公式为:

$$MDL=t_{(n-1,0.99)}\ast S$$

其中,MDL 为方法检出限;S 为样品平行测定的标准偏差;t 为自由度 n-1,置信度为 99% 时的 t 分布;n 为平行分析的样品数量。计算得到 PCBs 方法检出限为 0.44~0.96 ng/L,取 4 倍方法检出限作为方法定量下限(表 3)。结果表明,本方法 18 种 PCBs 检出限均低于标准方法(HJ 715-2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法)(环境保护部,2014)检出限。

2.2.2 精密度及加标回收率

通过在未检出目标物的水质样品中添加一定浓度 PCBs 混合标准溶液,制成浓度分别为 10ng/L、50ng/L、100 ng/L 的平行样品各 6 份,按照前处理流程富集浓缩后分别上机检测,验证方法精密度及加标回收率,结果见表 4。由表 4 可知:18 种 PCBs 相对标准偏差(RSD,n=6)为 0.272%~3.28%,加标回收率为 78.1%~101%,目标化合物的 RSD 均小于 4%、加标回收率均大于 78%。结果表明,方法的准确性和重复性良好。

表 3 18 种 PCBs 的线性方程、检出限和定量下限

Table 3 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limit of PCBs

目标物	线性范围 (μg/L)	回归方程	检出限 (ng/L)	定量下限 (ng/L)
PCB28	5~100	y=0.44200x	0.96	3.84
PCB52	5~100	y=0.27697x	0.86	3.44
PCB101	5~100	y=0.22430x	0.93	3.72
PCB81	5~100	y=0.27281x	0.92	3.68
PCB77	5~100	y=0.27607x	0.81	3.24
PCB123	5~100	y=0.68167x	0.91	3.64
PCB118	5~100	y=0.78310x	0.90	3.60
PCB114	5~100	y=0.25395x	0.91	3.64
PCB153	5~100	y=0.53511x	0.92	3.68
PCB105	5~100	y=0.68606x	0.73	2.92
PCB138	5~100	y=0.44786x	0.92	3.68
PCB126	5~100	y=0.58319x	0.86	3.44
PCB167	5~100	y=0.51390x	0.85	3.40
PCB156	5~100	y=1.31705x	0.89	3.56
PCB157	5~100	y=1.26709x	0.86	3.44
PCB180	5~100	y=0.84437x	0.82	3.28
PCB169	5~100	y=1.15764x	0.44	1.76
PCB189	5~100	y=0.85748x	0.49	1.96

表 4 精密度及加标回收率实验

Table 4 Recoveries and RSD (n=6) of the samples

目标物	10 ng/L		50 ng/L		100 ng/L	
	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %
PCB28	2.40	83.3	0.498	87.4	0.771	90.2
PCB52	2.29	80.4	0.465	84.6	0.272	87.2
PCB101	2.14	88.8	0.840	88.9	0.404	90.4
PCB81	1.87	86.0	0.701	91.9	0.453	94.5
PCB77	2.00	85.0	0.532	91.8	0.918	94.9
PCB123	2.48	80.3	1.79	87.0	1.79	87.3
PCB118	2.16	78.1	1.63	82.9	1.82	90.2
PCB114	2.54	91.2	0.586	93.0	0.886	95.2
PCB153	2.60	82.4	1.45	86.6	1.07	88.9
PCB105	1.72	78.6	1.89	86.9	1.74	90.1
PCB138	2.60	82.4	1.45	86.6	1.07	88.9
PCB126	2.33	83.9	1.36	90.0	0.894	93.9
PCB167	2.40	83.8	1.54	88.2	0.659	90.4
PCB156	2.20	80.2	1.81	86.0	1.39	91.2
PCB157	2.16	79.2	1.70	86.3	1.80	91.2
PCB180	3.28	78.8	1.67	85.4	1.47	91.1
PCB169	2.32	88.4	1.48	97.8	1.75	101
PCB189	2.13	87.4	1.48	93.9	1.65	96.6

2.2.3 实际样品的检测

按照试验方法对不同地区采集的 13 份水样处理后进行测定,结果均未检出 PCBs。在其中两份样品中加入一定浓度的 18 种 PCBs 混合标准溶液,样品的加标回收率在 70.8%~104%之间,满足水质环境标准 HJ 715-2014(环境保护部,2014)对回收率的要求(大于 70%),表明该方法适用于水体中 18 种多氯联苯的同时检测。

3 结论

采用液液萃取-气相色谱质谱法建立了水体中 18 种多氯联苯的分析方法,经优化色谱、质谱等条件,18 种多氯联苯及内标化合物出峰尖锐,分离度较好。该方法灵敏度高,检出限低,高效快速且准确度好,适合水体中不同含量多氯联苯的同时测定。

参考文献:

曹艳平,姜大峰,李凤华,陈金东,李蔚,焦燕妮. 2018. 气相色谱-三重四极杆质谱同位素内标法测定鱼样中 20 种多氯联苯 [J]. 色谱, 36(7):685-692.

车凯,郑宇超,范辉,魏明磊,刘克成,周慧波,谌杨. 2021. 超声波萃取-气相色谱-质谱法同时测定土壤中 16 种多环芳烃和 18 种多氯联苯 [J]. 中国测试, 47(5):68-75.

陈秋兰,孙广大,陈茜茜,游明华. 2017. 全自动固相萃取-气相色谱/串联质谱法测定沉积物中的多氯联苯 [J]. 分析试验室, 36(9):1062-1066.

程加德,任晓鸣,邱阳,王菲,陈燕,汪玲玲. 2020. 太湖上游多氯联苯的分布、来源及风险评价 [J]. 生态环境学报, 29(12):2433-2440.

迭庆杞,聂志强,何洁,刘锋,黄启飞,田书磊. 2014. 珠江三角洲地区大气和土壤中多氯联苯分布特征研究 [J]. 环境工程技术学报, 4(6):520-524.

国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 2002. GB3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社, 1-9.

国家质量监督检验检疫总局. 2017. GB/T14848-2017 地下水质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社, 1-16.

胡红美,郭远明,郝青,孙秀梅,金衍健,钟志,张小军. 2016. 自动液液萃取-分散固相萃取净化-气相色谱法测定水体中的多氯联苯 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 42(1):99-106.

环境保护部. 2014. HJ 715-2014 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法 [S].

黄樯,陈明俊,李泽甫,江晓波,王鹏程,王春艳. 2022. 沱江流域上游区域水环境中多氯联苯分布、来源及风险评价 [J]. 环境污染与防治, 44(4):481-487.

黄智峰,郑丙辉,尹大强,崔婷婷,赵兴茹. 2022. 洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估 [J]. 环境科学, 43(1):364-368.

江丰,余婷婷,李珉,荣茂,韩莉,宋哲,朱晓玲. 2020. 加速溶剂萃取同步净化-同位素内标-气相色谱-高分辨质谱测定水产品中 32 种多氯联苯 [J]. 色谱, 38(7):853-860.

李想,王丽梅,宋璐璐,万政策,寇婧,张明烨. 2022. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定武汉市普通人群血清中 35 种有机氯农药与多氯联苯 [J]. 色谱, 40(5):461-468.

刘星,孙禾琳,蒋培宇,王卫平,姚子伟. 2020. 加速溶剂萃取-同位素内标-气相色谱三重四极杆质谱仪检测海洋沉积物中 28 种多氯联苯 [J]. 环境化学, 39(7):

- 2029-2033.
- 刘腾飞, 杨代凤, 章雪明, 毛健, 董明辉. 2018. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定茶叶中18种多氯联苯[J]. 色谱, 36(10):1028-1037.
- 卢益, 郭志顺, 孙静, 朱明吉. 2012. 三重四极杆质谱技术测定固体废弃物中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 24(4):48-51.
- 马晗宇, 刘菲, 刘玉龙. 2010. 气相色谱法测定地下水中有有机氯农药和多氯联苯[J]. 岩矿测试, 29(5):527-530.
- 马文鹏, 牛少敏, 王婷, 王斐, 白昭. 2016. 高分辨气质联用法测定环境空气中的12种多氯联苯类化合物[J]. 安徽农学通报, 22(19):75-76.
- 蒙华俊, 陈希超, 蔡凤珊, 庄僖, 郑晶, 张华, 王俊丽. 2020. 液液萃取-固相萃取-气质联用测定指甲中的多溴联苯醚与多氯联苯[J]. 环境化学, 39(4):1055-1064.
- 彭婕, 居小倩, 伍刚, 甘金华, 何力. 2020. 气相色谱-串联质谱法测定稻田水产品中26种持久性有机污染物[J]. 中国渔业质量与标准, 10(4):45-56.
- 邵阳, 杨国胜, 韩深, 马玲玲, 罗敏, 刘韦华, 徐殿斗. 2016. 加速溶剂萃取-硅胶萃取净化-气相色谱/质谱法检测地表水中有机氯农药和多氯联苯[J]. 分析化学, 44(5):698-706.
- 宋淑玲, 郭晓辰, 胡小键, 李鸿枝. 2013. 气相色谱-高分辨质谱联用测定地下水中16种典型痕量含氯持久性有机污染物[J]. 岩矿测试, 32(2):319-324.
- 田福林, 刘成雁, 王志嘉, 赵海波. 2017. 气相色谱-串联质谱法测定土壤中多环芳烃和多氯联苯[J]. 分析科学学报, 33(2):212-216.
- 吴亮, 岳中慧, 张皓, 范鹏飞, 朱姝, 张鑫. 2019. ASE-GC-MS法同时测定农用地土壤中的多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药[J]. 化学分析计量, 28(4):7-12+17.
- 吴银菊, 瞿白露, 侯玉兰, 于海斌, 许人骥, 郑晓燕. 2022. 加速溶剂提取-同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定生物样品中82种多氯联苯[J]. 色谱, 40(5):452-460.
- 夏晓阳, 税勇, 黄宁宝, 张晓岚, 余应新. 2017. 不同粒径空调灰尘中的多氯联苯分布特征[J]. 上海大学学报(自然科学版), 23(3):473-482.
- 杨小莉, 杨梅, 邵鑫, 张春林, 杨小丽. 2022. 液液萃取-超高效液相色谱法测定水中16种多环芳烃[J]. 华南地质, 38(3):563-569.
- 叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕. 2020. 岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评估[J]. 环境科学, 41(12):5448-5457.
- 叶新荣, 陈立红, 张荣保, 卢冰. 2013. 气相色谱法分析南极贼鸥粪土层中的多氯联苯和有机氯农药[J]. 环境化学, 32(9):1805-1806.
- 张付海, 胡雅琴, 田丙正, 赵彬, 张敏. 2019. 全自动固相萃取-GC-MS/MS法测定水中多氯联苯[J]. 环境监测管理与技术, 31(4):49-52.
- 朱芸, 李世刚, 周圆, 于雅东. 2019. 加速溶剂萃取-气相色谱质谱法同时测定土壤及沉积物中34种有机氯农药及18种多氯联苯类化合物[J]. 环境监控与预警, 11(3):30-35.
- Joshi M D, Ho T D, Cole W T S, Anderson J L. 2014. Determination of polychlorinated biphenyls in ocean water and bovine milk using crosslinked polymeric ionic liquid sorbent coatings by solid-phase microextraction[J]. Talanta, 118:172-179.
- Liu Y L, Chen X F, Wang X, Zhou J B, Zhao R S. 2014. Sensitive determination of polychlorinated biphenyls in environmental water samples by headspace solid-phase microextraction with bamboo charcoal iron oxide black fibers prior to gas chromatography with tandem mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 37(12):1496-1502.
- Zhang J B, Gan N, Pan M Y, Lin S C, Cao Y T, Wu D Z, Long N B. 2015. Separation and enrichment of six indicator polychlorinated biphenyls from real waters using a novel magnetic multiwalled carbon nanotube composite absorbent[J]. Journal of Separation Science, 38(5):871-882.