

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

吴银菊^{1,2}, 瞿白露², 侯玉兰², 于海斌¹, 许人骥¹, 郑晓燕^{1*}

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 湖南省长沙生态环境监测中心, 湖南 长沙 410000)

摘要:我国水产品中多氯联苯(PCBs)的检测方法,主要以6种指示性PCBs和12种二噁英类共平面PCBs为主,仅涵盖有限的PCBs。为更全面地获得生物体中PCBs的浓度水平,深入探讨PCBs在生物体内的代谢和富集特征,进而准确评价PCBs对人类的暴露水平及风险,以鱼和贝类作为生物样品代表,建立了加速溶剂提取-同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱(ASE-ID-HRGC-HRMS)测定生物样品中82种PCBs的方法。比较了振荡提取和加速溶剂提取两种提取方式的回收率和重复性,最终采用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)对PCBs进行加速溶剂提取。考察了各流分淋洗液对PCBs的回收率,确定了样品提取液经8g 44%酸性硅胶层析柱(内径15mm),90mL正己烷洗脱的净化方式。样品提取液净化浓缩后进行HRGC-HRMS分析,色谱柱采用DB-5MS超低流失石英毛细管柱(60m×0.25mm×0.25μm)。通过优化后的升温程序对化合物进行分离,以保留时间和两个特征离子精准定性,采用同位素内标法定量。结果表明,在0.1~200μg/L范围内,平均相对响应因子(RRF)的相对标准偏差值(RSD, n=7)均≤20%,相关系数(r^2)>0.99。生物样品中PCBs的方法检出限为0.02~3pg/g;鱼类中PCBs平均加标回收率为71.3%~141%,RSD(n=7)为2.1%~14%;贝类中PCBs平均加标回收率为76.9%~143%,RSD为1.4%~11%。该方法灵敏、准确、可靠,可以更加全面具体地分析鱼和贝类等水产品受PCBs的污染情况,为国内外开展生物监测提供有效的技术支持,从而服务于相关生态环境管理及履行《斯德哥尔摩公约》。

关键词:加速溶剂提取;同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱;环境监测;多氯联苯;鱼;贝

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2022)05-0452-09

Determination of 82 polychlorinated biphenyls in biological samples using accelerated solvent extraction-isotope dilution-high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry

WU Yinju^{1,2}, QU Bailu², HOU Yulan², YU Haibin¹, XU Renji¹, ZHENG Xiaoyan^{1*}

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. Hunan Changsha Eco-Environment Monitoring Center, Changsha 410000, China)

Abstract: In China, the detection methods for polychlorinated biphenyls (PCBs) in aquatic products are mainly effective for 6 indicative PCBs and 12 coplanar dioxin-like PCBs, which only account for a limited proportion of PCBs in organisms. In this study, to obtain the detailed concentration levels of PCBs in organisms, elucidate the metabolism and enrichment characteristics of PCBs in organisms, and accurately evaluate the exposure level and risks of PCBs to humans, an improved method for the simultaneous determination of 82 PCBs in fish and shellfish samples was developed using isotope dilution-high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (ID-HRGC-HRMS). The recovery and reproducibility of two extraction methods, i. e., oscillatory extraction and accelerated solvent extraction (ASE), were

收稿日期:2021-11-05

* 通讯联系人.E-mail:zhengxy@cnemc.cn.

基金项目:国家自然科学基金项目(41101476).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 41101476).

compared. Finally, ASE was chosen for subsequent experiments. Specifically, after adding 1 ng ^{13}C -labeled extraction internal standards, the samples were extracted under pressure by ASE using a mixture of *n*-hexane-dichloromethane (1 : 1, v/v). The experimental conditions employed for this were a pressure of 10.3 MPa, heating temperature of 100 °C, heating time of 5 min, static time of 8 min, flush volume of 60%, purging time of 120 s, and 34 mL cells. Subsequently, the extracts were loaded on an 8 g acid silica gel (44%) column (inner diameter: 15 mm) and eluted with 90 mL of *n*-hexane. After purification and concentration, the analytes were determined by HRGC-HRMS with a fused-silica capillary column (DB-5MS, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The temperature program was optimized to separate the most target compounds at the baseline. Specifically, the initial oven temperature was 120 °C, which was held for 1 min, following by heating to 180 °C at 30 °C/min, heating to 210 °C at 2 °C/min and holding for 1 min, and further heating to 310 °C at 2.5 °C/min and holding for 1 min. The injector and ion source temperatures were 270 °C and 280 °C, respectively. With a static resolution of 10 000, the HRMS instrument was operated in the selected-ion monitoring mode at an electron energy of 35 eV. The 82 PCBs were qualified by their retention time and two characteristic ions, and thereafter quantified using the mean relative corresponding factor (RRF). The results showed that the relative standard deviation (RSD) of the RRF obtained from six-point calibration standard solutions was less than 20%. The linearity ranges were from 0.1 to 200 μg/L, and the correlation coefficients (r^2) were greater than 0.99. Under optimum conditions, the method detection limits (MDLs) for the PCBs of biological samples were in the range of 0.02–3 pg/g. To validate the method, the fish and shellfish samples were spiked with a low level (0.4 ng) and high level (3.6 ng) of native PCB standards. The spiked recoveries using low-concentration native PCBs were 71.3%–139% in fish and 76.9%–143% in shellfish, and the RSDs ($n = 7$) were 2.1%–14% and 4.5%–14%, respectively. The spiked recoveries using high-concentration native PCBs were 77.6%–141% and 82.2%–131%, respectively, and the RSDs ($n = 7$) were 1.4%–9.4% and 1.7%–11%, respectively. An analysis of fresh fish and shellfish samples showed that the contents of a single PCB ranged from “not detected” to 54.1 pg/g, where 12 coplanar dioxin-like PCBs were detected in the range of 12.6 pg/g to 74.5 pg/g, six indicative PCBs in the range of 30.9 pg/g to 62.1 pg/g, and 82 PCBs in the range of 174 pg/g to 672 pg/g. It was concluded that this method could be successfully applied for the determination of PCBs in biological samples with good accuracy and precision. This comprehensive analytical method of PCBs in aquatic products provides effective technical support for biological monitoring; it will also aid in ecological and environmental management and the implementation of the Stockholm Convention policies.

Key words: accelerated solvent extraction (ASE); isotope dilution-high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry (ID-HRGC-HRMS); environmental monitoring; polychlorinated biphenyls (PCBs); fish; shellfish

引用本文:吴银菊,瞿白露,侯玉兰,于海斌,许人骥,郑晓燕.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.色谱,2022,40(5):452–460.

WU Yinju, QU Bailu, HOU Yulan, YU Haibin, XU Renji, ZHENG Xiaoyan. Determination of 82 polychlorinated biphenyls in biological samples using accelerated solvent extraction-isotope dilution-high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(5): 452–460.

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是联苯苯环上氢原子被氯原子取代的化合物的总称,其分子式为 $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ 。根据氯原子取代数和取代位置的不同,PCBs 共有 209 种同类物,国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 已对 PCBs 及其衍生物进行了系统的命名和编号。通常情况下,PCBs 是一种无色或浅黄色的油状物质,有非常稳定的物理化学性质,属半挥发或不挥发物质,蒸气压低,难溶于水,其作为优质工业添加剂,在石油产品、塑料、农药加工等行业大量使用。但 PCBs 在环境中难降解,残留时间长,易溶于脂肪,可在食物链中积累,且具有致畸性、致癌性、致突变性,是首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的 12 种优先控制污染物之一^[1]。

膳食摄入是普通人群暴露 PCBs 的主要途径,占人体总暴露量的 90% 以上^[2]。在各类膳食中,鱼类、贝类及其他水产品含有较高的 PCBs^[3,4]。我国水产品资源丰富,鱼、虾、贝类等水产品是餐桌常见食品,其受污染程度直接影响人体健康。同时,生物体内 PCBs 含量的高低往往能反映其所处环境的污染水平。实际销售的工业品中仅测定出 130 余种 PCBs 同类物^[2]。全球环境监测系统/食品规划部分 (GEMS/FOOD) 认为,将食品中 PCBs 浓度用相应的工业品 PCBs 进行量化,可能会导致严重的定性和定量错误;分析特定的 PCBs 同类物能提供与暴露评估相关的更有意义的信息^[5]。

目前,GEMS/FOOD 要求分析的 PCBs 同类物包括 12 种二噁英类 PCBs (PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169 和 PCB189)、6 种“指示性 PCBs” (PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153 和 PCB180) 以及另外 41 种非二噁英类 PCBs^[3]。有关 PCBs 在生物体中的测定国内外均有报道^[6-11],主要以指示性 PCBs 和二噁英类 PCBs 为主。目前,国内颁布的动物源性食品中 PCBs 的标准分析方法,主要关注的是指示性 PCBs、1 种二噁英类 PCB 和另外 16 种非二噁英类 PCBs,分析方法为气相色谱-电子捕获检测 (GC-ECD) 和气相色谱-质谱法 (GC-MS),定量方法为内标法和同位素稀释法 (ID)^[12]。ECD 虽然对 PCBs 有很高的灵敏度,但其是通过化合物的电负性产生的响应及标准物质的保留时间进行定性,在同样的保留时间有可能有其他物质共流出,在定性方面存

在明显不足。GC-MS 和 GC-MS/MS 虽然通过化合物的特征离子碎片增加了定性的准确性,但要准确区分具有相同整数质荷比离子的干扰物仍存在难度,而且灵敏度较低。而 HRGC-HRMS 可对选择离子的质量数精确到小数点后 4 位,可准确区分具有相同整数质荷比离子的干扰物,提高了定性定量的准确性及抗干扰能力。同位素稀释法被认为最高计量标准的化学测量方法,对痕量物质的检测灵敏度高,选择性强,准确度高。同位素稀释法和 HRGC-HRMS 结合对生物样品中痕量 PCBs 进行测定,在定量和定性方面有其独有的优势。

结合环境监测实际情况,本文以鱼和贝类为水产品代表,通过探讨研究样品提取方式、提取溶剂、样品净化及仪器条件等一些关键技术问题,建立了加速溶剂提取仪 (ASE) 提取样品,酸性硅胶柱净化,同位素稀释-高分辨气相色谱-高分辨质谱测定生物中 82 种 PCBs 的方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和材料

气相色谱仪 (Agilent 7890A, Agilent 公司,美国);高分辨质谱仪 (AutoSpec Premier, Waters 公司,美国),配有 Masslynx 4.1 软件,可根据谱图直接计算每个样品的方法检出限;加速溶剂提取仪 (ASE350, Thermo 公司,美国);旋转蒸发仪 (N-1200B, Eyela 公司,日本);氮吹仪 (N-EVAP™ 112, Organomation Associates 公司,美国);高速组织匀浆机 (上海标本模型厂,DS-1);实验所用玻璃器皿使用前均用丙酮和正己烷各洗 3 次,使用后用有机溶剂涮洗,再用碱性洗涤液超声清洗或洗瓶机清洗,空白检测无残留。

二氯甲烷、正己烷和丙酮均为农残级 (J. T. Baker 公司,美国);壬烷 (色谱纯,百灵威公司,德国);超纯水为二次去离子水;浓硫酸 (优级纯,北京化工厂);无水硫酸钠 (优级纯,天津市津科精细化工研究所),450 °C 下烘 4 h;硅胶 (层析柱用,Merck 公司,德国),粒径为 0.063~0.100 mm,550 °C 下烘 12 h,180 °C 下平衡 1 h,冷却后装入密封的玻璃瓶中,并存放于干燥器中。44% 酸性硅胶,为 44 g 浓硫酸与 56 g 活化硅胶充分混匀^[13]。

PCBs 标准系列 (Wellington 公司,加拿大):包括 PCBs 校准溶液系列 (PCB-CVS-H,天然化合物质量浓度依次为 0.1、0.5、2.0、10.0、40.0 和 200 ng/mL,相应的¹³C 同位素提取内标和进样内标浓度

均为50 ng/mL;壬烷),以及配套的82种天然化合物(PCB-PAR-H, 500 ng/mL;壬烷)、 ^{13}C 同位素提取内标(PCB-LCS-H, 1 000 ng/mL;壬烷)和 ^{13}C 同位素进样内标(PCB-ISS-H, 1 000 ng/mL;壬烷)均为直接购买的标准溶液。具体化合物信息见附表1(详见<https://www.chrom-China.com>)。

1.2 样品前处理

1.2.1 提取

取市售鱼和赤贝食用部分用高速组织匀浆机捣碎,均质后密封于具塞玻璃瓶中, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存于冰箱。提取前解冻至室温。

准确称取5.00 g样品于小烧杯中,并加入20 g无水硫酸钠搅拌均匀后,转入底部铺有滤膜的34 mL提取池中,然后用约5 g无水硫酸钠分3次清洗小烧杯,一并转入提取池中。加入10 μL 100 ng/mL提取内标PCB-LCS-H(绝对含量为1 ng),用正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)加速溶剂提取。提取条件为:静提取时间8 min,压力10.3 MPa,提取温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热时间5 min,循环3次,吹扫时间120 s,淋洗体积60%。

1.2.2 净化

将提取液旋转蒸发至1 mL左右,过酸性硅胶层析柱。层析柱内径为15 mm,自下而上填充1 cm无水硫酸钠、8 g 44%酸性硅胶、1 cm无水硫酸钠,边填充边轻轻敲打,使填料填充均匀密实。使用前用70 mL正己烷预淋洗,活化。将样品完全转移至活化后的层析柱上净化,用90 mL正己烷洗脱。洗脱液旋转蒸发浓缩至1~2 mL后,氮吹浓缩,溶剂转换成壬烷,定容20 μL ,加入1 ng进样内标PCB-ISS-H,待上机分析。

1.3 色谱-质谱条件

毛细管色谱柱:DB-5MS(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样口温度: $270\text{ }^{\circ}\text{C}$;传输线温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;柱流速:1.0 mL/min,恒流模式;进样方式:不分流进样;升温程序:初始温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 min;载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$;进样体积:1.0 μL 。

双聚焦磁质谱,静态分辨率为10 000,动态分辨率 $>8\ 000$ (分辨率采用单峰5%峰谷定义),并至少可稳定12 h以上。离子源温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;电子能量:35 eV;捕集电流:650 μA ;加速电压:7 950 V;光电

倍增管电压:350 V^[13,14];选择离子监测(SIM)模式。各PCBs在HRGC-HRMS上的窗口划分、特征离子、定量特征离子理论丰度比、保留时间、保留时间参考和定量参考见表1。

1.4 定性定量方法

在给定性谱-质谱条件下,获得样品色谱图和质谱图,根据保留时间和特征离子丰度比进行定性,以平均相对响应因子法(RRF)进行定量。由校准溶液测定化合物的RRF,并计算平均值。其中,35种PCBs使用各自 ^{13}C 标记的提取内标定量,其余采用保留时间接近的 ^{13}C 标记的提取内标定量;除了一氯联苯、七氯联苯和十氯联苯提取内标分别采用二氯联苯(^{13}C -PCB9)、六氯联苯(^{13}C -PCB162)和九氯联苯(^{13}C -PCB206)进样内标定量,其余提取内标均用相同氯代水平的进样内标定量。化合物信息及其氯代水平详细见表1和附表1。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离和质谱条件的选择

PCBs的同类物属于非极性物质,因此本实验选择非极性固定液的石英毛细管柱DB-5MS(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),考察了不同升温程序对82种目标物分离情况的影响。发现采用1.3节所述的升温程序时,色谱分离效果良好,如图1所示的八氯联苯PCB194和PCB205,两者可实现基线分离。82种PCBs标准溶液(200 ng/mL)总离子流色谱图见图2。其中PCB4与PCB10、PCB28与PCB31、PCB153与PCB168、PCB180与PCB193在DB-5MS色谱柱的分配系数相同,且质谱碎片离子一致,无法实现分离并定性,因此被视为共流出,定量结果为两者的总和。

根据优化好的升温程序条件,参考文献[14],对PCBs的特征碎片离子进行窗口划分,总共划分了7个监测窗口(见表1)。第一个窗口监测一氯联苯,第二个窗口监测二氯联苯和三氯联苯,第三个窗口监测部分三氯联苯、四氯联苯和五氯联苯,第四个窗口监测四氯联苯、五氯联苯和六氯联苯,第五个窗口监测五氯联苯、六氯联苯和七氯联苯,第六个窗口监测六氯联苯、七氯联苯和八氯联苯,第七个窗口监测八氯联苯、九氯联苯和十氯联苯。选择的质谱质量轴参考物为全氟代煤油(PFK),每个窗口PFK锁定离子接近或在该窗口分析物碎片离子范围内,且峰响应较强^[13]。

表 1 多氯联苯的扫描窗口、特征离子、理论丰度比、保留时间、保留时间参考和定量参考
 Table 1 Scan windows, characteristic ions, theoretical ratios, retention time, retention time references and quantitation references of the polychlorinated biphenyls (PCBs)

Scan window/ min	Compound	Qualitative ion	Quantitative ions	Theoretical ratio	t_R /min	Retention time/ quantitation references
10.00–12.80	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB1 *	–	200.0795 ^a , 202.0766 ^b	3.13	10.76	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/9
	PCB1	–	188.0393 ^a , 190.0363 ^b	3.13	10.76	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB1/9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB3 *	–	200.0795 ^a , 202.0766 ^b	3.13	12.41	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/9
	PCB3	–	188.0393 ^a , 190.0363 ^b	3.13	12.42	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB3/3
	PFK	218.9856	–	–	–	–
12.80–19.10	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB4 *	–	234.0406 ^a , 236.0376 ^b	1.56	13.19	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/9
	PCB4/10	225.9944 ^c	222.0003 ^a , 223.9974 ^b	1.56	13.20	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB4/4
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9 **	–	234.0406 ^a , 236.0376 ^b	1.56	14.38	–
	PCB6	225.9944 ^c	222.0003 ^a , 223.9974 ^b	1.56	14.90	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB4/4
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB8 *	–	234.0406 ^a , 236.0376 ^b	1.56	15.24	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/9
	PCB8	225.9944 ^c	222.0003 ^a , 223.9974 ^b	1.56	15.26	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB8/8
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB19 *	–	268.0016 ^a , 269.9986 ^b	1.04	16.22	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/37
	PCB19	–	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	16.23	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB19/19
	PCB18	–	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	17.50	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB19/19
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB15 *	–	234.0406 ^a , 236.0376 ^b	1.56	17.87	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB9/9
	PCB15	225.9944 ^c	222.0003 ^a , 223.9974 ^b	1.56	17.90	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB15/15
	PCB16	–	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	18.62	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB19/19
PFK	242.9856	–	–	–	–	
19.10–26.10	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB54 *	–	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	19.48	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB37/79
	PCB54	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	19.51	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB54/54
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28 *	–	268.0016 ^a , 269.9986 ^b	1.04	20.51	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB37/37
	PCB28/31	259.9554 ^c	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	20.53	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28/28
	PCB33	259.9554 ^c	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	21.10	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28/28
	PCB22	259.9554 ^c	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	21.65	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB28/28
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52 *	–	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	22.77	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB79/79
	PCB52	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	22.79	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52/52
	PCB49	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	23.07	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52/52
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB104 *	–	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	23.77	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB37/111
	PCB104	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	23.80	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB104/104
	PCB44	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	24.16	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52/52
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB37 **	–	268.0016 ^a , 269.9986 ^b	1.04	24.63	–
	PCB37	259.9554 ^c	255.9613 ^a , 257.9584 ^b	1.04	24.64	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB37/28
	PCB41	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	25.02	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52/52
	PCB40	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	25.55	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB52/52
	PFK	280.9825	–	–	–	–
26.10–33.85	PCB74	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	26.79	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70/70
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70 *	–	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	27.08	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB79/79
	PCB70	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	27.09	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70/70
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB95 *	–	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	27.17	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB111/111
	PCB95	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	27.20	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB95/95
	PCB66	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	27.27	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70/70
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB155 *	–	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	28.09	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB79/162
	PCB155	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	28.11	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB155/155
	PCB60	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	28.51	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB70/70
	PCB84	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	28.70	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101/101
	PCB90	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	28.83	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101/101
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101 *	–	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	28.90	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB111/111
	PCB101	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	28.91	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101/101
	PCB99	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	29.25	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB95/95
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB79 **	–	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	29.51	–

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Scan window/ min	Compound	Qualitative ion	Quantitative ions	Theoretical ratio	t_R /min	Retention time/ quantitation references
	PCB119	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	29.65	¹³ C ₁₂ -PCB101/101
	PCB97	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	30.36	¹³ C ₁₂ -PCB95/95
	¹³ C ₁₂ -PCB111 **	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	30.67	—
	PCB87	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	30.83	¹³ C ₁₂ -PCB123/123
	¹³ C ₁₂ -PCB81 *	—	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	30.94	¹³ C ₁₂ -PCB79/79
	PCB81	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	30.96	¹³ C ₁₂ -PCB81/81
	PCB85	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	31.10	¹³ C ₁₂ -PCB123/123
	PCB110	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	31.47	¹³ C ₁₂ -PCB123/123
	¹³ C ₁₂ -PCB77 *	—	301.9626 ^a , 303.9597 ^b	0.77	31.68	¹³ C ₁₂ -PCB79/79
	PCB77	293.9165 ^c	289.9224 ^a , 291.9194 ^b	0.77	31.70	¹³ C ₁₂ -PCB77/77
	PCB151	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	32.26	¹³ C ₁₂ -PCB114/155
	PCB135	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	32.53	¹³ C ₁₂ -PCB155/155
	PCB149	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	33.13	¹³ C ₁₂ -PCB114/155
	¹³ C ₁₂ -PCB123 *	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	33.16	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB123	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	33.18	¹³ C ₁₂ -PCB123/123
	¹³ C ₁₂ -PCB118 *	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	33.44	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB118	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	33.47	¹³ C ₁₂ -PCB118/118
	PFK	330.9792	—	—	—	—
33.85–39.40	¹³ C ₁₂ -PCB114 *	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	34.18	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB114	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	34.20	¹³ C ₁₂ -PCB114/114
	¹³ C ₁₂ -PCB188 *	—	405.8428 ^b , 407.8398 ^c	1.05	34.28	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB188	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	34.32	¹³ C ₁₂ -PCB188/188
	¹³ C ₁₂ -PCB153 *	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	34.97	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB153/168	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	35.00	¹³ C ₁₂ -PCB153/153
	¹³ C ₁₂ -PCB105 *	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	35.28	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB105	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	35.31	¹³ C ₁₂ -PCB105/105
	PCB141	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	35.91	¹³ C ₁₂ -PCB138/138
	PCB137	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	36.32	¹³ C ₁₂ -PCB153/153
	¹³ C ₁₂ -PCB138 *	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	36.90	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB138	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	36.93	¹³ C ₁₂ -PCB138/138
	PCB158	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	37.02	¹³ C ₁₂ -PCB138/138
	PCB178	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	37.33	¹³ C ₁₂ -PCB167/188
	PCB129	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	37.41	¹³ C ₁₂ -PCB138/138
	¹³ C ₁₂ -PCB126 *	—	337.9207 ^b , 339.9178 ^c	1.55	37.69	¹³ C ₁₂ -PCB111/111
	PCB126	323.8834 ^a	325.8804 ^b , 327.8775 ^c	1.55	37.72	¹³ C ₁₂ -PCB126/126
	PCB187	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	37.96	¹³ C ₁₂ -PCB167/188
	PCB183	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	38.37	¹³ C ₁₂ -PCB167/188
	¹³ C ₁₂ -PCB162 **	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	38.56	—
	PCB128	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	38.83	¹³ C ₁₂ -PCB167/167
	¹³ C ₁₂ -PCB167 *	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	38.99	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB167	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	39.02	¹³ C ₁₂ -PCB167/167
	PFK	354.9792	—	—	—	—
39.40–46.10	PCB174	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	39.67	¹³ C ₁₂ -PCB180/180
	PCB177	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	40.02	¹³ C ₁₂ -PCB180/180
	¹³ C ₁₂ -PCB202 *	—	439.8038 ^b , 441.8008 ^c	0.89	40.15	¹³ C ₁₂ -PCB194/194
	PCB202	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	40.18	¹³ C ₁₂ -PCB202/202
	PCB171	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	40.37	¹³ C ₁₂ -PCB180/180
	¹³ C ₁₂ -PCB156 *	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	40.57	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB156	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	40.60	¹³ C ₁₂ -PCB156/156
	PCB201	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	40.76	¹³ C ₁₂ -PCB202/202
	¹³ C ₁₂ -PCB157 *	—	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	40.91	¹³ C ₁₂ -PCB162/162

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Scan window/ min	Compound	Qualitative ion	Quantitative ions	Theoretical ratio	t_R /min	Retention time/ quantitation references
46.10–60.00	PCB157	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	40.93	¹³ C ₁₂ -PCB157/157
	¹³ C ₁₂ -PCB180 *	–	405.8428 ^b , 407.8398 ^b	1.05	41.69	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB180/193	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	41.72	¹³ C ₁₂ -PCB180/180
	PCB191	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	42.03	¹³ C ₁₂ -PCB180/180
	PCB200	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	42.49	¹³ C ₁₂ -PCB202/202
	¹³ C ₁₂ -PCB169 *	–	371.8817 ^b , 373.8788 ^c	1.24	43.25	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB169	363.8356 ^d	359.8415 ^b , 361.8385 ^c	1.24	43.27	¹³ C ₁₂ -PCB169/169
	¹³ C ₁₂ -PCB170 *	–	405.8428 ^b , 407.8398 ^b	1.05	43.66	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB170	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	43.67	¹³ C ₁₂ -PCB170/170
	PCB199	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	44.16	¹³ C ₁₂ -PCB202/202
	PCB203	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	44.58	¹³ C ₁₂ -PCB202/202
	¹³ C ₁₂ -PCB189 *	–	405.8428 ^b , 407.8398 ^b	1.05	45.74	¹³ C ₁₂ -PCB162/162
	PCB189	397.7966 ^d	393.8025 ^b , 395.7995 ^c	1.05	45.76	¹³ C ₁₂ -PCB189/189
	PFK	380.9760	–	–	–	–
	¹³ C ₁₂ -PCB208 *	–	473.7648 ^b , 475.7619 ^c	0.77	46.46	¹³ C ₁₂ -PCB206/206
	PCB208	465.7187 ^d	461.7246 ^b , 463.7216 ^c	0.77	46.47	¹³ C ₁₂ -PCB208/208
	PCB207	465.7187 ^d	461.7246 ^b , 463.7216 ^c	0.77	47.09	¹³ C ₁₂ -PCB208/208
	¹³ C ₁₂ -PCB194 **	–	439.8038 ^b , 441.8008 ^c	0.89	48.07	–
	PCB194	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	48.08	¹³ C ₁₂ -PCB194/205
	¹³ C ₁₂ -PCB205 *	–	439.8038 ^b , 441.8008 ^c	0.89	48.32	¹³ C ₁₂ -PCB194/194
	PCB205	431.7576 ^d	427.7635 ^b , 429.7606 ^c	0.89	48.34	¹³ C ₁₂ -PCB205/205
	¹³ C ₁₂ -PCB206 **	–	473.7648 ^b , 475.7619 ^c	0.77	50.44	–
	PCB206	465.7187 ^d	461.7246 ^b , 463.7216 ^c	0.77	50.47	¹³ C ₁₂ -PCB206/208
¹³ C ₁₂ -PCB209 *	511.7199 ^d	507.7258 ^b , 509.7229 ^c	1.16	52.44	¹³ C ₁₂ -PCB206/206	
PCB209	499.6797 ^d	495.6856 ^b , 497.6826 ^c	1.16	52.48	¹³ C ₁₂ -PCB209/209	
PFK	454.9728	–	–	–	–	

* and ** indicate extraction internal standard and injection internal standard, respectively. a, b, c and d represent the corresponding characteristic ion fragment types are M, M+2, M+4 and M+6, respectively. PFK (perfluorokerosene) means the lock mass in each function. –: no data.

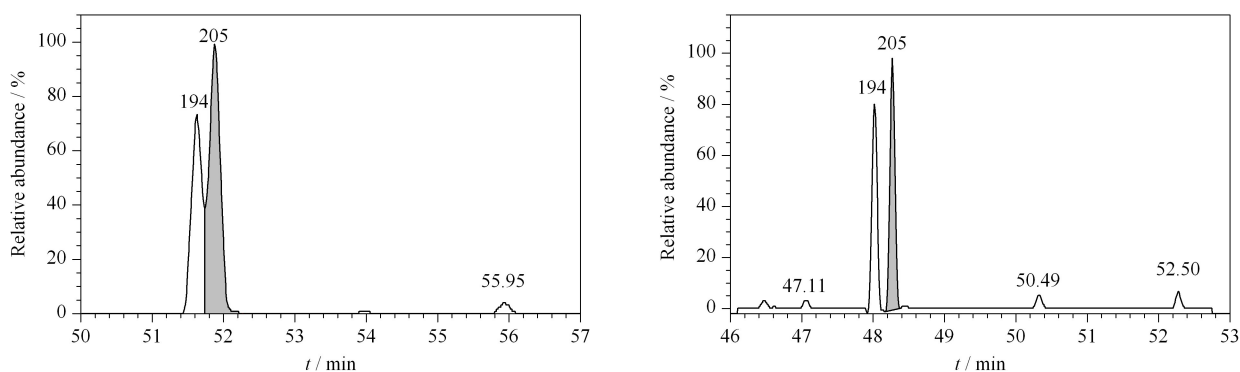


图 1 PCB194 和 PCB205 的分离

Fig. 1 Separation of PCB194 and PCB205

Temperature program 1: start at 120 °C, hold for 1 min, up to 150 °C at 30 °C/min, up to 300 °C at 2.5 °C/min, hold for 1 min; temperature program 2: start at 120 °C, hold for 1 min, up to 180 °C at 30 °C/min, up to 210 °C at 2 °C/min, hold for 1 min, up to 310 °C at 2.5 °C/min, hold for 1 min.

2.2 实验条件

2.2.1 洗脱体积的确认

参照 EPA 1688A 方法,采用 8 g 酸性硅胶层析柱净化样品。由于同位素标记的化合物的物化性质

与其天然化合物相同,因此在确认洗脱体积时,直接使用相应的¹³C 标记化合物^[14]。酸性硅胶层析柱填充时需紧实,可有效提高净化效果。层析柱经 70 mL 正己烷预淋洗后,加入 1 ng 提取内标,然后依次

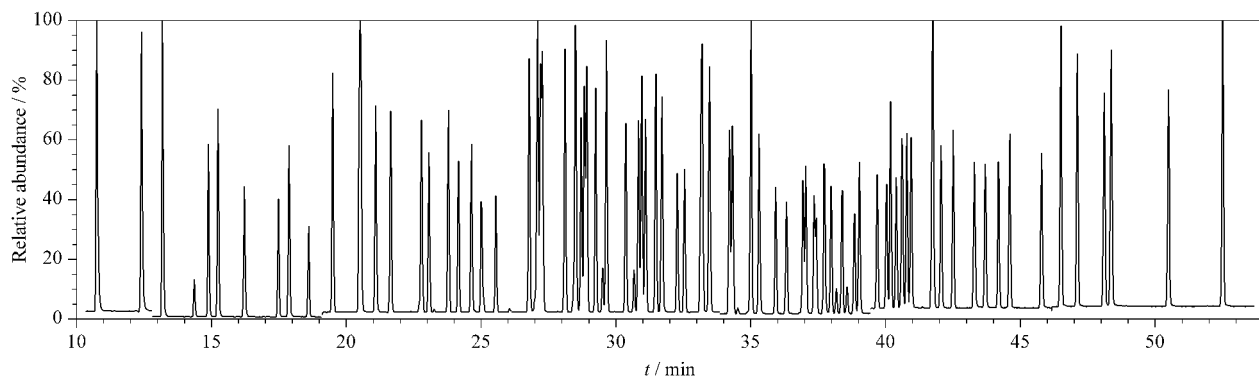


图 2 PCBs 标准溶液(200 ng/mL)的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of the standard solution of PCBs (200 ng/mL)

用 10、20、20、20、20 mL 正己烷洗脱,并分别收集各流分,共 5 个流分。发现化合物大部分集中在流分 1 和 2 中,而流分 5 中化合物回收率为 0~0.4%,因此选择正己烷的洗脱体积为 90 mL。

2.2.2 样品提取方式的确定

EPA 1688A 方法推荐使用索式提取装置提取样品 18~24 h^[14]。索氏抽提法是传统固体样品中微量、痕量有机污染物的提取方法,至今仍被广泛使用,在分析 PCBs 方面的报道也有很多,如沉积物、土壤和动植物组织等^[15,16]。但是索氏抽提法溶剂消耗量大且耗时长,鉴于此,我们考虑采用水平振荡法和加速溶剂提取法提取样品。

各取 3 份贝类样品,加入 1 ng 提取内标后,分别用水平振荡法和加速溶剂提取法进行提取。水平振荡法提取条件:30 mL 正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)振荡提取 2 次,每次 40 min,频次 200 次/min。加速溶剂提取法条件为 1.2.1 节所述。经过实验发现,振荡提取的回收率虽然在可接受范围内,但由于振荡加速溶剂挥发使瓶内压力增加,瓶塞易松动或冲开溅出溶剂,操作难度较大,导致回收率不易控制,且超过一半提取内标回收率的 RSD \geq 30%,重复性差。加速溶剂提取法实现了样品全自动加压加热溶剂提取,不仅解放人力,节约试剂,而且易于操作,回收率易于控制且重复性好,提取内标回收率为 44.5%~135%,RSD 为 1.3%~19% (见附表 2),达到 EPA 1688A 方法回收率(¹³C-PCB1、¹³C-PCB3 回收率为 15%~150%,其余物质为 25%~150%)和 RSD \leq 50%的要求。因此,最终选择加速溶剂提取法进行样品提取。

2.2.3 提取溶剂的选择

实验在文献^[9,17,18]基础上,确定 ASE 的提取条件

为:静提取时间 8 min,压力 10.3 MPa,提取温度 100 ℃,加热时间 5 min,循环 3 次,吹扫时间 120 s,淋洗体积 60%。在此条件下,对提取溶剂进行了选择。

多氯联苯为弱极性物质,根据相似相溶原理,多采用二氯甲烷、正己烷、丙酮或其混合溶剂为提取溶剂。按 1.2.1 ASE 提取条件和 1.2.2 净化条件,研究了正己烷-丙酮(1:1, v/v)和正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)对 PCBs 的提取效率。结果发现两者对 PCBs 的提取效率分别为 35.9%~136%和 33.1%~128%,均满足 EPA 1688A 的要求。考虑到水产品中含有大量油脂,干扰组分复杂,丙酮是强极性溶剂,提取目标物的同时也会提取更多杂质,加重样品的净化负担。因此,选择正己烷-二氯甲烷(1:1, v/v)为提取溶剂。

2.3 平均相对响应因子、相关系数和方法检出限

将 PCBs 系列标准溶液(0.1、0.5、2.0、10.0、40.0 和 200 ng/mL)进样,采用同位素稀释法计算目标物和提取内标的 RRF 及其 RSD。结果表明,线性相关系数(r^2)均 $>$ 0.99(见附表 3),RRF 的 RSD \leq 20%,表明各 PCBs 的 RRF 结果稳定,可进行定量计算。按照 HJ 168-2020 要求,计算方法检出限(MDL),按照样品分析的全流程,以鱼/贝类的实际样品为基质空白,重复测定 7 次,按公式 MDL = $t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限($n=7$ 时, $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$; S 为标准偏差),分别得到鱼类和贝类的 MDL。未检出的物质采用仪器软件以 3 倍信噪比计算检出限。最终确定生物样品的方法检出限为 0.02~3 pg/g,结果见附表 3。

2.4 方法回收率和精密度

在优化后的实验条件下,分别取鱼肉和赤贝作加标回收试验,加入低(0.4 ng)、高(3.6 ng)水平的

天然化合物 PCB-PAR-H, 每个水平重复测定 7 次, 验证方法的回收率和精密度。从附表 4 可见, 低水平加标时, 鱼和贝类平均回收率分别为 71.3% ~ 139% 和 76.9% ~ 143%, RSD 分别为 2.1% ~ 14% 和 4.5% ~ 14%; 高水平加标时, 鱼和贝类平均回收率分别为 77.6% ~ 141% 和 82.2% ~ 131%, RSD 分别为 1.4% ~ 9.4% 和 1.7% ~ 11%。表明方法的准确度和精密度均能达到满意结果。

2.5 实际样品测定

采用本文方法对北京市某农贸市场市售新鲜鱼、新鲜赤贝各 1 种进行了分析测定。新鲜鱼中 PCBs 单体含量范围为未检出 ~ 13.8 pg/g, 12 种类二噁英类 PCBs 含量为 12.6 ~ 17.5 pg/g, 6 种指示性 PCBs 含量为 30.9 ~ 46.7 pg/g, 82 种 PCBs 总含量为 174 ~ 251 pg/g, 回收率为 42.1% ~ 121%; 新鲜赤贝中 PCBs 单体含量范围为未检出 ~ 54.1 pg/g, 12 种类二噁英类 PCBs 含量为 30.4 ~ 74.5 pg/g, 6 种指示性 PCBs 含量为 51.8 ~ 62.1 pg/g, 82 种 PCBs 总含量为 282 ~ 672 pg/g, 提取回收率为 38.2% ~ 113%。

3 结论

本文利用加速溶剂提取结合酸性硅胶柱净化的样品前处理技术和同位素稀释法定量方式, 采用 HRGC-HRMS 进行测定, 建立了生物样品中 82 种多氯联苯的检测方法。该方法使用 ASE 进行样品提取, 操作简单; 采用酸性硅胶柱净化, 去除生物样品中脂肪的同时对样品进行净化, 有效去除干扰物; 利用同位素稀释法定量, 保证了方法的准确性。该方法前处理简单, 回收率好, 灵敏度高, 重复性佳, 可为国内外更加全面具体分析鱼和贝类等水产品受 PCBs 污染情况和开展生物监测提供有效的技术支持。同时, 该方法也可以更好地服务于相关生态环境管理及履行《斯德哥尔摩公约》。

参考文献:

[1] Secretariat of the Stockholm Convention. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. (2020-09-01)

- [2021-05-14]. <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [2] World Health Organization. Safety Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants, Supplement 1: Non-dioxin-like Polychlorinated Biphenyls. (2015-06-25) [2021-05-12]. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/246225/9789241661713-eng.pdf;sequence=1>
- [3] Nakatani T, Yamamoto A, Ogaki S. Arch Environl Con Tox, 2011, 60(3): 543
- [4] Sirot V, Tard A, Venisseau A, et al. Chemosphere, 2012, 88(4): 492
- [5] Division of Food and Nutrition. Global Environment Monitoring System: Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food): Compilation of Analytical Quality Assurance Study Reports-1994. (1995-02-01) [2021-05-14]. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/58537/WHO_FNU_FOS_95.2.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [6] Dam G T, Pussente I C, Scholl G, et al. J Chromatogr A, 2016, 1477(16): 76
- [7] Krasnova V V, Chernetsky A D, Panova E M, et al. Oceanology, 2021, 61(1): 80
- [8] Liedtke T L, Conn K E. Sci Total Environ, 2021, 764: 142819
- [9] Jiang F, Yu T T, Li M, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(7): 853
江丰, 余婷婷, 李珉, 等. 色谱, 2020, 38(7): 853
- [10] Cao Y P, Jiang D F, Li F H, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(7): 685
曹艳平, 姜大峰, 李凤华, 等. 色谱, 2018, 36(7): 685
- [11] Xie C X, Bai C L, Pan D, et al. Environment Chemistry, 2020, 39(11): 3030
解春宵, 白春蕾, 潘丁, 等. 环境化学, 2020, 39(11): 3030
- [12] GB 5009.190-2014
- [13] Zheng X Y, Yu J Z, Xu X Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(10): 1071
郑晓燕, 于建钊, 许秀艳, 等. 色谱, 2015, 33(10): 1071
- [14] United States Environmental Protection Agency. Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS (Method 1668C). (2010-04-01) [2021-05-14]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/method_1668c_2010.pdf
- [15] HJ 734-2015
- [16] GB 28643-2012
- [17] Shao Y, Yang G S, Han S, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(5): 698
邵阳, 杨国胜, 韩深, 等. 分析化学, 2016, 44(5): 698
- [18] Wang D W, Zhao S M, Jin W, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(6): 861
王道玮, 赵世民, 金伟, 等. 分析化学, 2013, 41(6): 861