技术与应用

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2020.08026

吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定 饮用出厂水中 6 种卤乙腈

詹 未, 韩志宇*, 李 勇, 刘 非, 张 永 (北京市疾病预防控制中心,北京市预防医学研究中心,北京 100013)

摘要:目前卤乙腈作为我国非受监管的消毒副产物广泛存在于饮用出厂水中,可产生多种毒性,缺乏相关标准检测 依据。研究建立了吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质谱同时测定饮用出厂水中氯乙腈、二氯乙腈、三氯乙腈、溴乙 腈、溴氯乙腈、二溴乙腈的分析方法。吹扫捕集技术应用于卤乙腈的测定,实现了样品经采集后全程自动测定,有 害试剂零消耗。同时吹扫捕集法相比固相微萃取法,样品制备的速度更快,成本更低。实验考察了样品 6 h 内目标 组分的稳定性;比较了 7#(2,6-二苯基对苯醚)、10#(2,6-二苯基对苯醚/硅胶/碳分子筛)、11#(疏水活性炭)、12# (疏水活性炭)捕集阱对目标组分响应的影响;考察了 4 种型号色谱柱(VF-5、Rxi-624、DB-VRX、HP-INNOWAX)对 色谱峰形的影响。实验条件经优化,确定了吹扫捕集采用 10#捕集阱,将 25 mL 水样于 35 ℃吹扫 11 min,于 190 ℃ 解析 1 min。气相色谱分流进样,分流比 1:10,使用 Rxi-624Sil MS 色谱柱(60 m×0.25 mm×1.40 µm)程序升温分 离,线速度 30 cm/s,在 MRM 模式下检测,外标法定量。结果表明,6 种卤乙腈的基质效应为 0.85~1.09,在各自范 固内线性良好,*r*>0.9991,方法检出限为 0.8~120.0 ng/L,定量限为 1.5~300.0 ng/L, 3 水平平均加标回收率为 84.2%~106%,相对标准偏差(RSD)为 1.81%~10.7%。对 38 份出厂水样品进行测定,卤乙腈总检出率为 92.1%, 含量为 0.010 1~1.28 µg/L。该方法高效、灵敏、环保,为针对卤乙腈类新兴消毒副产物开展监测及健康风险评估 提供了优质的技术选择。

Simultaneous determination of six haloacetonitriles in finished water for drinking by purge and trap-gas chromatographytriple quadrupole mass spectrometry

ZHAN Wei, HAN Zhiyu^{*}, LI Yong, LIU Fei, ZHANG Yong (Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing Research Center for Preventive Medicine, Beijing 100013, China)

Abstract: Haloacetonitriles (HANs) are widely used in finished water as unregulated disinfection by-products. HANs may pose much threat to human health, and there is no relevant standard examination method for these compounds. A method was established for the simultaneous determination of six HANs (chloroacetonitrile (CAN), dichloroacetonitrile (DCAN), trichloroacetonitrile (TCAN), bromoacetonitrile (BAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), and dibromoacetonitrile (DBAN)) in finished water by using purge and trap-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). The purge and trap technology helps realize automatic determination of samples after collection, without using any harmful reagent. The cost and analytical efficiency of this method were superior to those of solid phase microextraction (SPME). Considering the instability of HANs, the analysis must be carried out as soon as

基金项目:北京市疾病预防控制中心、北京市预防医学研究中心科研培育专项(2020-BJYJ-03).

收稿日期:2020-09-11

^{*} 通讯联系人.Tel:(010)64407148,E-mail:13910683624@139.com.

Foundation item: Cultivation Fund of Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing Research Center for Preventive Medicine (No. 2020-BJYJ-03).

possible after sampling, in order to avoid significant changes in their concentration during storage. In particular, the use of an appropriate quenching agent was critical to sample collection. In this study, ascorbic acid was chosen as the quenching agent. The stabilities of the spiked samples at the levels of 0.1 (TCAN), 0.2 (CAN), 1.0 (DCAN), 1.0 (BAN), 1.0 (BCAN), 4.0 (DBAN) μ g/L were tested. The effect of sample storage time (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, and 6 h) on the responses of the target component was evaluated. The stability results showed that within 6 h, the relative standard deviations of the responses for the six HANs ranged from 2.32% to 6.98%. To validate the method, first, different traps, viz. 7# (Tenax), 10# (Teanx/silica gel/ cms), 11# (VOCARB), and 12# (BTEXTRAP) were optimized. Second, various chromatographic columns (VF-5, Rxi-624, DB-VRX, and HP-INNOWAX) were compared to investigate their influence on the peak shape. Under the optimal detection conditions, the six HANs in finished water were extracted with the 10# trap. The volume of the water sample was used 25 mL. with purging at 35 $^{\circ}$ C for 11 min, and desorbed at 190 $^{\circ}$ C for 1 min. Chromatographic separation was performed on a Rxi-624Sil MS chromatographic column (60 m×0.25 mm×1.40 μ m). Gas chromatographic conditions were obtained under the following conditions: split ratio, 1:10; linear velocity, 30 cm/s. The triple quadrupole mass spectrometer was operated in the electron impact (EI) mode. The target compounds were detected in the multiple reaction monitoring (MRM) mode. Quantitation was carried out using the external standard method. The results showed that the matrix effects of the six HANs ranged from 0.85 to 1.09. Good linearities were obtained in the range of the standard curves. The correlation coefficients (r) were greater than 0.999 1. The limits of detection (LODs, S/N=3) were 0.8-120.0 ng/L. The limits of quantification (LOQs, S/N=10) were 1.5-300.0 ng/L. The average recoveries of the six HANs ranged from 84.2% to 106%, and the RSDs were in the range of 1.81% - 10.7%. In August 2020, 38 samples of finished water were tested. All of the six HANs were found in the finished water. The concentrations of the HANs were in the range of 0.010 1–1.28 μ g/L, and the total detection rate was 92.1%. The detection rates of the individual components followed the order DCAN >BCAN>CAN>TCAN>BAN>DBAN. The developed method is efficient, sensitive, and environmentally friendly. It provides a high-quality technical choice for monitoring and health risk assessment of the emerging disinfection by-products of HANs.

Key words: gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS); purge and trap; disinfection by-products; haloacetonitriles (HANs); finished water

饮用水消毒是保障饮水安全的重要手段。卤乙 腈(HANs)是含氮类消毒副产物中浓度水平最高的 一类,其神经毒性、遗传毒性、细胞毒性已被相继报 道^[1-3];二氯乙腈(DCAN)可引发皮肤癌,三氯乙腈 (TCAN)和溴氯乙腈(BCAN)可引发肺癌^[4]。国际 癌研究机构(IARC)分别将二溴乙腈(DBAN)列入 Ⅱ B 类,二氯乙腈和三氯乙腈列入Ⅲ类致癌物清单。 卤乙腈广泛存在于饮用出厂水中,液氯、氯胺、 二氧化氯、臭氧等多种消毒方式均会导致卤乙腈的 产生^[5],且因其亲水性的结构使得在水质处理工艺 中较难去除^[6]。卤乙腈较三卤甲烷、卤乙酸毒性更 强,且可能产生蓄积效应^[7]。世界卫生组织(WHO)

引用本文: 詹未, 韩志宇, 李勇, 刘非, 张永. 吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定饮用出厂水中 6 种卤乙腈. 色谱, 2021, 39 (7): 758-763.

ZHAN Wei, HAN Zhiyu, LI Yong, LIU Fei, ZHANG Yong. Simultaneous determination of six haloacetonitriles in finished water for drinking by purge and trap-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39 (7):758–763.

《饮用水水质准则》(第四版)中规定了二氯乙腈(20 μg/L)和二溴乙腈(70μg/L)的限值要求^[8]。日本 则对二氯乙腈和二溴乙腈做出了较《饮用水水质准 则》更加严格的限值要求^[9]。但目前该类消毒副产 物在我国仍处于非受监管状态,缺乏相关的标准 规范。

饮用水样品中卤乙腈的前处理方法有液液萃取 法^[10,11]、液液微萃取法^[12-14]、固相萃取法^[15]、静态 顶空法[16-18]。但以上方法均存在不足之处,其中液 液萃取法与固相萃取法均需消耗有害试剂:液液微 萃取法步骤繁琐目难以实现自动化连续进样:静态 顶空法灵敏度较低。寻求应用高自动化、环境友好 的样品前处理技术是目前的研究趋势。因此近年来 固相微萃取法被相继报道^[19-22]。与固相微萃取法 相比,吹扫捕集法同为绿色化学技术,且普及性更 强,样品制备的速度更快,成本更低。但目前将吹扫 捕集法应用于卤乙腈检测的相关报道较少。仪器方 法选择方面,现阶段的文献报道有气相色谱法 (GC)^[17,23,24]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[11-14,16,18-21]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/ MS)^[15,25]、柱后荧光衍生液相色谱法^[26]。GC可使 用氢离子火焰检测器(FID)^[23]、电子捕获检测器 (ECD)^[10,17]、卤素特殊检测器(XSD)^[24]检测卤乙 腈。其中 ECD 和 XSD 较四极杆质谱检测器具有更 高的灵敏度。但 GC 仅凭保留时间定性分析, 检测 特异性不足,易受干扰。综合评判,GC-MS/MS 可 兼具特异性检测和灵敏度的优势。

本研究采用吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质 谱法同时测定饮用出厂水中最典型的6种卤乙腈 (氯乙腈(CAN)、二氯乙腈、三氯乙腈、溴乙腈 (BAN)、溴氯乙腈、二溴乙腈)。配合优化后的25 mL吹扫捕集样品制备系统,实现样品经采集后全 程自动测定,有害试剂零消耗。在对38份出厂水样 品的检测中,6种目标组分均有检出,方法表现出优 越的适用性,应用前景广阔。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

GC-MS-TQ 8040 气相色谱-质谱仪(日本 Shimadzu 公司)、Eclipse 4660 吹扫捕集仪(美国 OI Analytical 公司)、Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)、XPE-105 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。 二氯乙腈、三氯乙腈、溴氯乙腈、二溴乙腈标准 溶液(5.0 mg/mL)均购自美国 AccuStandard 公 司;氯乙腈(纯度>98%)、溴乙腈(纯度>97%)均购 自日本 TCI 公司;抗坏血酸(分析纯,北京化学试剂 公司)。

样品采自本地市、区两级所辖自来水厂。

1.2 标准溶液的配制

谱

准确称取氯乙腈、溴乙腈标准品 0.0100g,以 丙酮稀释定容至 10 mL, 配制 1000 mg/L 的氯乙 腈、溴乙腈单标准储备液。分别准确移取氯乙腈和 溴乙腈储备液 0.05 mL 和 0.25 mL,以丙酮稀释定 容至 100 mL,即得 2 种卤乙腈混合标准使用液。准 确移取混合标准使用液 5、10、20、40、80、100 μL,以 超纯水定容至 50 mL,获得系列标准溶液后,立即测定。

分别准确移取 5.0 mg/mL 的三氯乙腈、二氯乙 腈、溴氯乙腈、二溴乙腈储备液 5、50、50、200 μL,以 丙酮稀释定容至 100 mL,即得 4 种卤乙腈混合标准 使用液。准确移取混合标准使用液 2、5、10、20、40、 80 μL,以超纯水定容至 50 mL,获得系列标准溶液 后,立即测定。

1.3 样品的采集

样品采集时应尽可能充满顶空瓶。对于出厂水 样品,每40 mL 样品加入 30 mg 抗坏血酸去除残留 消毒剂干扰。样品采集后可直接上机测定,并于 6 h 内完成。

1.4 仪器分析条件

1.4.1 吹扫捕集条件

捕集阱:10#(含有2,6-二苯基对苯醚/硅胶/碳 分子筛),吹扫体积:25 mL,吹扫温度:35 ℃,吹扫时 间:11 min,解吸温度:190 ℃,解吸时间:1 min,吹 扫流量:40 mL/min。

1.4.2 色谱-质谱条件

色谱柱: Rxi-624Sil MS 柱(60 m×0.25 mm× 1.40 µm),进样口温度:220 ℃,载气:高纯氦气,线 速度:30 cm/s,分流比:1:10。升温程序:初温 40 ℃,保持 5 min,以 6 ℃/min 升温至 110 ℃,保持 4 min,以 10 ℃/min 升温至 190 ℃,再以 20 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 5 min。

离子源:电子轰击电离(EI)源;离子源温度: 230℃,接口温度:230℃,扫描间隔0.3s,检测器电 压:调谐电压+0.6 kV,扫描模式:多反应监测 (MRM)模式,溶剂延迟:12 min。6种卤乙腈的保 留时间和质谱参数见表1。

• 761 •

Compound	Retention time/min	CAS No.	Quantitative ion pair (m/z)	Qualitative ion pair (m/z)	Collision energies/V
Trichloroacetonitrile (TCAN)	14.516	545-06-2	108.0>73.0	108.0>47.0	25, 20
Chloroacetonitrile (CAN)	17.112	107-14-2	75.0>48.0	75.0>40.1	8,15
Dichloroacetonitrile (DCAN)	18.829	3018-12-0	74.0>47.0	82.0>47.0	15, 25
Bromoacetonitrile (BAN)	21.565	590-17-0	119.0>40.1	121.0>40.1	10, 10
Bromochloroacetonitrile (BCAN)	23.529	83463-62-1	74.0>47.0	154.9>74.0	15, 8
Dibromoacetonitrile (DBAN)	27.102	3252-43-5	199.0>117.9	120.0>92.9	8,25

表 1 6 种卤乙腈的保留时间和质谱参数 Table 1 Retention time and MS parameters of the six haloacetonitriles (HANs)

2 结果与讨论

2.1 吹扫捕集条件的优化

2.1.1 捕集阱型号的选择

捕集阱是影响目标组分检测的核心因素之一。 采用控制单一变量的方法,分别考察7#(2,6-二苯 基对苯醚)、10#(2,6-二苯基对苯醚/硅胶/碳分子 筛)、11#(疏水活性炭)、12#(疏水活性炭)捕集阱对 典型样品(均未检出二溴乙腈)的测定结果。以10# 捕集阱响应值为分母,与各型号捕集阱响应值做比, 比值结果见图1。其中,11#捕集阱不适宜溴乙腈、 溴氯乙腈的检测,12#捕集阱不适宜三氯乙腈、溴乙 腈、溴氯乙腈的检测。7#捕集阱虽然对氯乙腈和二 氯乙腈的捕集效果更佳,但综合考虑氯乙腈和二氯 乙腈的灵敏度均较高,优先选择更有利溴乙腈和溴 氯乙腈检测的10#捕集阱。

2.1.2 解吸时间与解吸温度的选择

本研究采用 10#捕集阱,其产品手册明确给出 推荐的解吸温度为 190 ℃,推荐解吸时间为 0.5~ 4.0 min。故确定解吸温度为 190 ℃。实验对比 1、 2、3、4 min 的解吸时间对目标组分响应的影响。结



The bar graph indicates the ratios of the responses for various traps to that of the 10# trap.

果表明,随解吸时间的增加,6种卤乙腈的响应值无 上升趋势,其峰面积相对标准偏差均小于3.1%。因 此确定解吸时间为1 min。

2.2 气相色谱-质谱条件的优化

2.2.1 气相色谱条件的选择

色谱柱是影响目标组分峰形的关键因素,尖锐 对称的色谱峰有利于准确积分,提高定量准确性。 实验分别考察弱极性的 VF-5 柱(60 m×0.25 mm× 0.25 μm),中等极性 DB-VRX 柱(60 m×0.25 mm× 1.40 μm)、Rxi-624 柱(60 m×0.25 mm×1.40 μm),极性 HP-INNOWAX 柱(30 m×0.25 mm× 0.25 μm)对卤乙腈检测的影响。VF-5 柱对 6 种卤 乙腈普遍存在拖尾现象。DB-VRX 柱对氯乙腈、溴 乙腈存在拖尾现象,响应较弱。Rxi-624 柱和 HP-INNOWAX 柱均对 6 种卤乙腈检测效果良好,HP-INNOWAX 柱对改善氯乙腈和溴乙腈的峰形更为有 利,但鉴于其使用上限温度较低,综合柱流失等因 素,故本研究选择 Rxi-624 色谱柱。6 种卤乙腈的总 离子流色谱图见图 2。

2.2.2 质谱参数的选择

实验首先进行全扫描,查找目标组分,确定一级 质谱信息。其次进行产物离子扫描,前体离子经诱导 碰撞,获得二级质谱信息。通常选择一级质谱信息中



图 2 6 种卤乙腈的总离子流色谱图 Fig. 2 Total ion current chromatogram of the six HANs

的基峰作为前体离子。以二溴乙腈为例,分别以基峰 (*m*/*z*=120.0)和*m*/*z*为199.0的碎片离子为前体离 子,对比二级质谱信息发现,虽然*m*/*z*为199.0的前 体离子的强度只有基峰的40%左右,但能够获得更强 的二级质谱信息。确定二溴乙腈定量离子对*m*/*z*为 199.0>117.9,定性离子对*m*/*z*为120.0>92.9。

2.2.3 SIM 与 MRM 采集模式的比较

鉴于 GC-MS/MS 设备较为昂贵,普及程度尚不 如 GC-MS。本研究同时应用 SIM 模式对加标样品 进行测定,并与 MRM 模式进行比较(见图 3)。 MRM 在检测灵敏度、特异性和基线状态等方面具 有优势。





Fig. 3 Total ion current chromatograms of the six HANs in a spiked sample in SIM and MRM modes

Detected ions in SIM mode: TCAN, m/z 108.0, 110.0, 73.0; CAN, m/z 75.0, 77.0, 48.0; DCAN, m/z 74.0, 84.0, 82.0; BAN, m/z 119.0, 121.0, 81.0; BCAN, m/z 74.0, 155.0, 76.0; DBAN, m/z 120.0, 199.0, 118.0. Spiked concentration (μ g/L): 0.1 for TCAN, 0.2 for CAN, 1.0 for DCAN, 1.0 for BAN, 1.0 for BCAN, and 4.0 for DBAN.

2.3 基质效应评价

谱

基质效应=基质匹配校准曲线的斜率/溶剂校 准曲线的斜率,比值越接近 1,则基质效应越小;若 比值为 0.8~1.2,则表明基质效应不明显^[27]。实验 分别以阴性出厂水样品和超纯水建立相应的标准曲 线,经计算,6 种卤乙腈的基质效应为 0.85~1.09。 故本研究采用外标法定量,以超纯水为溶剂配制系 列标准溶液。

2.4 样品采集和稳定性

针对含有消毒副产物样品饮用水的采集需选择 适宜的淬灭剂终止残留消毒剂的影响。参考 Kristiana 等^[28]研究结果,本研究选择抗坏血酸作为淬 灭剂。

实验过程发现,卤乙腈在水体系中稳定性较差, 主要表现为三氯乙腈的衰减;二溴乙腈衰减并能产 生溴乙腈;溴氯乙腈衰减并能产生氯乙腈。因此样 品采集后应尽快测定,避免定量分析时各组分间可 能的相互干扰。配制加标样品,质量浓度为0.1(三 氯乙腈)、0.2(氯乙腈)、1.0(二氯乙腈)、1.0(溴乙 腈)、1.0(溴氯乙腈)、4.0(二溴乙腈) μg/L,分别 于0、0.5、1、2、3、4、6 h进行测定。结果显示,6 种卤 乙腈峰面积的 RSD 为2.32%~6.98%,样品采集后 6 h 内完成测定可保证结果的准确性。

2.5 方法学评价

2.5.1 标准曲线、检出限与定量限

以各组分浓度为横坐标(X, μ g/L)、定量离子 峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,相关系数(r) ≥ 0.9991。以定量离子的信噪比(S/N)为3和10时 的浓度分别确定方法的检出限和定量限,分别为 0.8~120.0 ng/L和1.5~300.0 ng/L(见表2)。

2.5.2 回收率与精密度

以空白饮用出厂水为样品,添加低、中、高3个水平的混合标准溶液,进行加标回收及精密度试验(*n*=5)。6种卤乙腈的回收率为84.2%~106%,相对标准偏差为1.81%~10.7%(见表3)。

Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients (r) , LODs and LOQs of the six HANS					
Compound	Linear range/(μ g/L)	Linear equation	r	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)
TCAN	0.01-0.4	$Y = 1.23 \times 10^{6} X - 1.75 \times 10^{3}$	0.9996	0.8	1.5
CAN	0.05 - 1.0	$Y = 2.03 \times 10^5 X + 2.10 \times 10^3$	0.9999	10.0	25.0
DCAN	0.10-4.0	$Y = 7.37 \times 10^4 X - 4.55 \times 10^3$	0.9996	8.0	20.0
BAN	0.25-5.0	$Y = 1.16 \times 10^4 X + 1.88 \times 10^3$	0.9991	100.0	200.0
BCAN	0.10-4.0	$Y = 3.49 \times 10^4 X + 8.58 \times 10^2$	0.9998	20.0	50.0
DBAN	0.40-16	$Y = 2.45 \times 10^3 X + 6.38 \times 10^2$	0.9999	120.0	300.0

表 2 6 种卤乙腈的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限

 $Y_{\rm 2}$ peak area; $X_{\rm 2}$ mass concentration, $\mu g/L$

表 3 6种卤乙腈的平均回收率和相对标准偏差(n=5) Table 3 Average recoveries and RSDs of the six HANs (n=5)

Compound	Spiked levels/ (µg/L)	Recoveries/%	RSDs/%
TCAN	0.05, 0.1, 0.30	95.3, 88.0, 84.2	7.86, 9.90, 7.67
CAN	0.1, 0.2, 0.60	98.8, 100, 99.5	7.08, 6.11, 5.33
DCAN	0.5, 1, 3.0	97.0, 104, 102	4.44, 6.24, 1.81
BAN	0.5, 1, 3.0	94.6, 91.8, 94.6	5.76, 4.05, 8.44
BCAN	0.5, 1, 3.0	97.5, 105, 96.8	7.24, 7.22, 4.23
DBAN	2,4,12	104, 106, 103	9.69, 4.30, 10.7

2.5.3 实际样品测定

应用本研究建立的方法,于 2020 年 8 月对本市 38 份市政饮用出厂水开展检测,6 种卤乙腈均有检 出。单份样品中若以其中任意卤乙腈的检出为标 准,样品总检出率为 92.1%。各组分检出率依次为 二氯乙腈>溴氯乙腈>氯乙腈>三氯乙腈>溴乙腈>二 溴乙腈,具体样品测定结果见表 4。卤乙腈检出含 量远低于 WHO 中二氯乙腈(20 μg/L)和二溴乙腈 (70 μg/L)的限值要求^[8]。

表 4 38 份出厂水中 6 种卤乙腈的检测结果 Table 4 Test results of the six HANs in 38 finished water

Compound	Number of positive samples	Detection rate/%	Content/ (µg/L)
TCAN	22	57.9	0.0101-0.0484
CAN	31	81.6	0.0576-0.104
DCAN	35	92.1	0.115-1.28
BAN	12	31.6	0.292-0.392
BCAN	34	89.5	0.114-0.445
DBAN	10	26.3	0.418-0.484

3 结论

本研究采用吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质 谱法对饮用出厂水中6种典型卤乙腈开展检测。方 法符合绿色化学理念,满足大批量检测要求,高效便 捷,具有较高的推广价值。同时该项技术可与常见 挥发性有机物联合检测,为饮用水监测领域开发高 通量的实用性方法奠定基础。

参考文献:

[1] Li F, Dong Y, Tian W H, et al. Journal of Environment and Health, 2018, 35(6): 560

李芳, 董颖, 田圩虹, 等. 环境与健康杂志, 2018, 35(6): 560

- [2] Lu G, Qin D, Wang Y, et al. Ecotox Environ Safe, 2018, 163: 417
- [3] Muellner M, Wagner E, Mccalla K, et al. Environ Sci Technol, 2007, 41(2): 645
- [4] Yang K D, Lu W Q. Modern Environmental Hygiene. 3rd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2019

杨克敌,鲁文清.现代环境卫生学.3版.北京:人民卫生出版 社,2019

- [5] Yu Y, Wei X, Zhang Z Y. Journal of Environment and Health, 2014, 31(8): 741
 于洋,韦霄,张志勇.环境与健康杂志, 2014, 31(8): 741
- [6] Zhang Y, Han X M. Journal of Safety and Environment, 2017, 17(3): 1183
 张颖,韩雪梅,安全与环境学报, 2017, 17(3): 1183
- [7] Lin T, Zhou D, Dong J, et al. Ecotox Environ Safe, 2016, 133: 97
- [8] Word Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality. 4th ed. Geneva: Word Health Organization, 2017
- [9] Li Y N, He K, Wang T, et al. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1820
 - 李悦宁, 贺凯, 王婷, 等. 环境化学, 2018, 37(8): 1820
- [10] Xi Y, Yu J, Zhao Y J, et al. Practical Preventive Medicine, 2019, 26(3): 301
 奚晔, 于娟,赵宜静,等. 实用预防医学, 2019, 26(3): 301
- [11] Carter R A A, Liew D S, West N, et al. Chemosphere, 2019, 220: 314
- [12] Ma H, Li Y, Zhang H, et al. J Chromatogr A, 2014, 1358: 14
- [13] On J, Pyo H, Myung S. Sci Total Environ, 2018, 639: 208
- [14] Guo Y, Ding E, Ding W. J Chin Chem Soc, 2017, 64(10): 1227
- [15] Roumiguières A, Kinani A, Bouchonnet S, et al. J Chromatogr A, 2018, 1579: 89
- [16] Montesinos I, Gallego M. J Chromatogr A, 2013, 1310: 113
- [17] Jing E D, Xu X Y, Zhang R. China Water & Wastewater, 2018, 34(12):115
 景二丹,许小燕,张荣.中国给水排水,2018,34(12):115
- [18] Li H Q, Cai Y, Zhang L M, et al. the Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(5): 37
 李海清,蔡烨,张利明,等.环境监测管理与技术, 2014, 26 (5): 37
- [19] Kristiana I, Joll C, Heitz A. J Chromatogr A, 2012, 1225: 45
- [20] Pei S F, Jin C L, Zhang Y. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(11): 1295
 裴赛峰,金成龙,张昀. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(11): 1295
- [21] Luo Q, Chen X, Wei Z, et al. J Chromatogr A, 2014, 1365: 45
- [22] Kermani F, Tugulea A, Hnatiw J, et al. Water Qual Res J Can, 2013, 48(1): 85
- [23] González-Hernández P, Hernández-Padrón M, Pino V. Environ Technol, 2017, 38(7): 911
- [24] Andersson A, Ashiq M, Shoeb M, et al. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26(8): 7305
- [25] Liu Y, Duan J, Li W, et al. Anal Lett, 2015, 48(1): 188
- [26] Jung S, Choi Y. Bull Korean Chem Soc, 2013, 34(6): 1783
- [27] Tan L, Dong Y L, Wang G L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(9): 880
 覃玲,董亚蕾,王钢力,等.色谱, 2018, 36(9): 880
- [28] Kristiana I, Lethorn A, Joll C, et al. Water Res, 2014, 59: 90