

水中烷基汞检测技术的研究进展

杨丽莉,王美飞,胡恩宇,戴维

(南京市环境监测中心站,江苏 南京 210013)

摘要:简述了水中烷基汞的分析测定技术,包括富集材料的种类和性能,水样富集处理方法,色谱和毛细管电泳分离技术,光谱、质谱及其他多种检测技术的联合应用等,并对水中烷基汞的分析检测技术发展进行了展望。

关键词: 烷基汞;水样;检测技术

中图分类号: R114

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2018)01-0029-05

Development on Determination of Methylmercury in Water Samples

YANG Li-li, WANG Mei-fei, HU En-yu, DAI Wei

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: This paper has summarized the major determination methods for alkylmercury in water samples, including the kinds and performance of the enrichment materials, the pretreatment methods, the separation technologies like chromatography and capillary electrophoresis, and the hyphenated technologies which coupled with spectrum and mass spectrum. On this base, we provide an outlook of the determination method in the future.

Key words: Alkylmercury; Water sample; Determination technology

汞(Hg)是唯一室温下为液态的金属,汞及其化合物是环境中广泛存在的污染物。自从日本“水俣病”发生以后,汞污染问题一直被世界各国关注。2017年《水俣公约》正式生效,我国作为签约国作出相应承诺,在今后将更严厉控制汞排放。

环境中的汞以多种形态存在,无论哪种形态都具有毒性,有机汞(主要是烷基汞)因其脂溶性强,会吸收富集在生物体内并通过食物链放大最终损害人体健康而毒性更强。汞可以多种形态共存于水体中,我国现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[1]和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)^[2]等对总汞和烷基汞分别提出了限值要求,烷基汞的标准限值更低,一般低于总汞几个数量级。由于环境中烷基汞浓度很低和仪器检测灵敏度的限制,在汞的控制和质量评价中烷基汞一直是检测的难点和研究的重点。

国内对烷基汞检测技术的研究起步较晚,早期基本以巯基棉富集-气相色谱测定为主,现行的国家标准方法就是基于此^[3-4]。随着前处理方法和仪器联用技术的发展,汞形态分析检测的灵敏度、选择性和准确性越来越好,如可选择巯基材料、固

相萃取等实施高倍数富集,利用气相色谱、高效液相色谱等分离仪器与四级杆质谱、串联质谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、电感耦合等离子质谱等检测设备多种联合进行检测。随着烷基汞检测技术的发展,在水环境风险评估、汞的迁移转化等环境行为研究中发挥了越来越重要的作用。现对水中烷基汞常用的检测技术进行概述,包括前处理富集技术和测定仪器方法,对水质样品中烷基汞的测定技术进行总结和展望。

1 水环境中汞的形态

汞很少以纯的液态金属形态存在,一般通过金属键形成简单稳定的化合物,其中有机汞是汞生物传输的主要形态。在水体中以 Hg^{2+} 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 CH_3Hg^+ 、 CH_3HgCl 等形态为主,在生物体中以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 CH_3HgCH_3 为主,其中又以甲基汞为主,汞的甲基化转化率高,脂溶性强,极易被生物

收稿日期:2017-09-05;修订日期:2017-09-29

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1304)

作者简介:杨丽莉(1968—),女,研究员级高级工程师,本科,主要从事环境中有机污染物分析监测研究。

体吸收富集,在生物体内分解缓慢(半衰期约为 70 d),有生物链放大作用,如藻类对甲基汞的富集系数为 1×10^4 ,鱼类可达 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$,处于食物链顶端的人类富集系数更大,进入人体后可通过血脑屏障影响神经系统造成永久性损伤,是导致水俣病的根本原因^[5]。

水中各种汞形态之间可以转换,无机 Hg^{2+} 可以通过生物甲基化生成 CH_3Hg^+ ,而 CH_3Hg^+ 离子则可转化成 CH_3HgCl 、 CH_3HgOH ,或进一步形成 CH_3HgCH_3 。这些转化之间可逆,转化过程与水样的 pH 值和 Cl^- 等相关,如在中性或酸性条件下, CH_3HgCl 为主要形态,在碱性环境或 $\rho(\text{Cl}^-) < 400 \text{ mg/L}$ 时,则以 CH_3HgOH 为主。在环境水中大部分烷基汞形态还是 CH_3HgCl ,在水样采集后加入盐酸的目的也是为了保持水样中汞以氯化烷基汞形态存在,而此后的样品前处理等均以氯化烷基汞(主要为氯化甲基汞和氯化乙基汞)作为目标物。

氯化甲基汞和氯化乙基汞常温下均为固态,熔点分别为 170 和 192℃,均不溶于水,可溶于氯仿、苯等有机溶剂,遇热有挥发性,兼有无机物和有机物的理化性质。因此可以利用其中汞的无机特性通过巯基棉富集和原子荧光、ICP/MS、冷原子吸收测量汞的方式进行特异性检测,还可以利用其有机物的性质进行有机溶剂萃取富集,GC 或 HPLC 实施形态分离,质谱或电子捕获检测器进行检测。现代仪器的发展更是利用了其两性特点,将色谱的分离能力和原子荧光、冷原子吸收的检测能力进行了有机结合。

2 样品的预处理方法

烷基汞脂溶性较强,与无机汞之间的转换和所处环境有关,水中烷基汞含量一般极低,如在地表水中的甲基汞质量浓度只有 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$,无论后续是什么检测仪器,一般都要进行富集,富集效率、选择性和避免形态间转化一直是测定烷基汞中注重的重要环节,主要涉及富集材料的选择和富集后的洗脱过程,结合分析手段,有的再采用衍生化技术将烷基汞转化为仪器能检测的衍生物。

2.1 富集技术

对于有机污染物常用的液-液萃取、固相萃取、固相微萃取等技术都可用于烷基汞的前处理富集中。由于液-液萃取需要较大体积的样品,富集倍数受到加入溶剂体积的影响,直接萃取进行分析

测定应用的并不多,多是萃取-反萃取浓缩去除杂质干扰等结合使用,如赵云芝等^[6]就是先用二氯甲烷萃取水中烷基汞,再通过反萃取进一步浓缩,达到高倍富集的效果。液-液萃取步骤烦琐,消耗大量有机试剂,而固相萃取在烷基汞富集处理上应用较多,比如现行的国标就是选择巯基棉装填固相萃取柱进行富集。

巯基对汞等金属元素都具有良好的螯合吸附作用,是目前研究最多的应用于烷基汞的固相吸附材料。吸附材料的研究也从最初的巯基纤维发展到合成各种含巯基材料,如黄海兰等^[7]研究的巯基树脂、巯基葡聚糖凝胶^[8]、巯基活性炭^[9]、巯基键合硅胶^[10]等,这些合成材料都是利用键合在材料中的巯基官能团对汞的强吸附螯合能力对痕量烷基汞进行富集。除了固相萃取技术,近几年又有不少固相微萃取技术的研究报道,其不直接萃取烷基汞,而是将烷基汞进行衍生反应,用固相微萃取头吸附衍生物再进行分析^[11]。

2.2 吸附和洗脱

巯基材料是较好的富集金属离子的材料,水样的酸碱度会影响吸附性能,俞穆清等^[12]认为过高的酸度会使巯基从纤维素分子上断裂下来,明显降低其饱和吸附量,吸附汞时的酸度不能超过 $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/dm}^3$ 。张伟安等^[13]研究的巯基壳聚糖吸附性能显示,对 Hg 的吸附酸度最佳 pH 值为 4~6。

烷基汞和其他可被巯基螯合的金属元素可以一起被富集,因此在将烷基汞从巯基富集材料上选择性洗脱也是关键步骤,既要保证洗脱效率,又要尽量避免将其他元素一起洗脱,这样可以有效防止在后续处理和检测步骤中可能带来的干扰。由于巯基材料对不同金属元素的吸附螯合能力不同,洗脱时的酸度要求也不同,俞穆清^[12]的研究表明,巯基棉对 Hg 的吸附能力大于甲基汞,也大于 Cu, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/dm}^3$ 可将甲基汞、Zn、Pb、Cd、Cu 等洗脱,氯化铵饱和的 $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/dm}^3$ 才可将 $\text{Hg}(\text{II})$ 洗脱下来,因此调节合适的酸度可进行选择性洗脱。根据这个研究结论,如果使用国标方法,水样保存会加入硫酸铜作为保存剂,巯基棉可以将烷基汞与 $\text{Cu}(\text{II})$ 一起吸附,洗脱时 Cu 会竞争影响烷基汞的洗脱效率,因此保存剂的加入量和洗脱液的酸度都会影响回收率,可适当加大酸度,提高烷基汞的洗脱效率。

2.3 衍生化

传统的检测方法都是用气相色谱法,按照现行国标直接进样分析,分析的目标化合物是氯化烷基汞,如氯化甲基汞、氯化乙基汞,虽然可以通过气相色谱进行检测,由于氯代烷基汞有一定的极性,色谱峰拖尾严重,进样口等环节的吸附作用,出现随着进样次数增加分离效果下降、相应灵敏度降低的状况,因此很多研究已经将衍生化作为必要的操作步骤,将烷基汞转化成烷基乙基汞、烷基丙基汞、烷基苯基汞等挥发性更好的衍生物。

衍生试剂主要有四乙基硼酸钠、四丙基硼酸钠和四苯基硼酸钠^[14-16],在一定条件下衍生化效率稳定,应用较为普遍,后续检测技术除了传统的气相色谱以外还可利用吹扫捕集、顶空等结合气质联用、液相色谱-原子荧光等进行高灵敏度测定,近年来利用固相微萃取技术将衍生化-萃取富集-直接进样于一体,也发挥了较好的作用。由于所用衍生化试剂可与很多化合物发生反应,可能存在竞争反应,特别是四乙基硼酸钠稳定性较差,反应条件控制较为苛刻,衍生物的稳定性也有一定影响,因此在使用衍生化技术时条件控制尤为关键。

3 检测技术

水中汞的形态一般是 Hg(II)、氯化甲基汞和氯化乙基汞,如要检测烷基汞,在预处理后要经过分离才能准确定量。最常用的技术是气相色谱或液相色谱,经过气相色谱的分离可以利用气相色谱的电子捕获检测器、质谱检测器进行检测,经过液相色谱的分离可连接原子荧光、ICP-MS 等其他光谱仪器检测。在使用液相色谱分离汞形态时,流动相体系有别于一般的反相液相,需要特殊配制,一般会加入少量的半胱氨酸,增加对含汞化合物的淋洗能力。另外虽然气相色谱已经普遍使用柱效更好的毛细管柱分离,但是如果不进行衍生化,色谱峰拖尾现象较严重。此外除了常用的色谱分离,还有毛细管电泳等新分离技术。

3.1 光谱法

光谱法是传统的测定金属的方法,特别是原子荧光、冷原子吸收对汞的测定灵敏度更高,但其没有分离能力,测量的是总汞,直接测定并不能区分无机汞和有机汞,只有结合分离设备才能进行不同汞形态的分析测定,如徐成刚^[17]利用甲基汞与硫代米氏酮形成有色络合物,在特定波长下进行检

测。更多的光谱检测法则是利用气相色谱或液相色谱的分离能力,连接原子荧光分光光度计、等离子发射光谱仪、冷原子荧光分光光度计等光谱仪器进行高灵敏度检测,如吴建刚等^[15]、蒋红梅等^[16]就是先将烷基汞进行衍生化,再经过气相色谱分离,最后用冷原子荧光对汞检测,何滨等^[11]使用特殊装置将气相色谱与原子吸收分光光度计连接进行测定,赵云芝等^[6]是先用有机溶剂萃取烷基汞再通过液相色谱分离,原子荧光分光光度法测定。

3.2 色谱法

现行的国标方法是气相色谱-电子捕获检测法测定烷基汞,虽然色谱峰拖尾可能造成灵敏度和精密度下降,但仪器设备普及率高,目前还没有其他国标方法可替代,在出具合规报告时还是唯一的选择。对于色谱柱性能的改善,经验方法是用氯化汞平衡色谱柱,鉴于氯化汞试剂的严格管控,方法使用的局限越来越显现。

由于烷基汞在紫外检测器上响应较弱,液相色谱法对测定烷基汞不是最佳选择。文献[18]报道,用 HPLC 分析的方法是将烷基汞与四丁基溴化铵反应,用紫外检测器检测,但灵敏度不如气相色谱法,无法应用到环境样品检测上。因此实际操作中不是直接应用 HPLC 分析烷基汞,而是利用液相色谱较好的分离效果联合其他检测设备进行。

3.3 多技术联用

单一的前处理、分离、检测技术对烷基汞的检测都有其缺陷和局限,随着仪器设备的发展,不再局限于某一个仪器测定方法,而是充分识别各种联用技术的优缺点,扬长避短充分融合,在汞形态分析上发挥了良好的作用。主要是将色谱的分离能力、光谱的高灵敏性和高选择性以及质谱的强大定性能力进行有机整合,电子集成控制能力使得联用方式更加多样化,可以根据检测对象、资金能力等选择不同的联用方式和组合,再加上自动化控制技术的有机融合,已经开发出了在线富集预处理技术与检测技术联用的自动化仪器,使得水中汞形态分析普及成为现实。如王琳等^[19]、杨正标等^[20]利用 HPLC-ICP/MS 联用技术,李懿^[21]利用 GC-MS 联用技术,蒋红梅等^[16]应用(GC)-冷原子荧光(CVAFS)联用技术,已开发的商品化的全自动烷基汞测定仪就是衍生化-吹扫捕集-气相色谱分离-冷原子荧光或冷原子吸收测定的多技术联合^[22],也是借鉴了美国 EPA 推荐的方法^[23],整个

样品分析过程实现了自动化。前文所述的前处理和测定技术的技术参数对比见表 1。

表 1 烷基汞测定技术比较

序号	取样量	前处理方法	检测仪器	检出限	参考文献
1	1 L	巯基棉富集,溶剂萃取	GC - ECD	甲基汞 10 ng/L,乙基汞 20 ng/L	[4]
2	1 L	二氯甲烷萃取,半胱氨酸溶液反萃取,直接进样	HPLC - UV - CV/HG - AFS	甲基汞 0.3 ng/L,乙基汞 0.6 ng/L	[6]
3	40 mL	丙基衍生化,吹扫捕集	P&T - GC - CVACF	甲基汞 0.01 ng/L,乙基汞 0.006 ng/L	[15]
4	20 μ L	直接进样	HPLC - 紫外	甲基汞 50 μ g/L,乙基汞 5mg/L	[18]
5	20 μ L	直接进样	HPLC - ICP/MS	甲基汞 0.03 μ g/L	[19]
6	1 L	巯基柱固相萃取	SPE - HPLC - ICP/MS	甲基汞 0.5 ng/L,乙基汞 0.7 ng/L	[20]
7	1 L	巯基棉富集,溶剂萃取	衍生化 - GC/MS	10ng/L	[21]
8	10 ~ 30 mL	乙基衍生化,吹扫捕集	P&T - GC - CAFS	甲基汞 0.002 ng/L,乙基汞 0.003 ng/L	[22]
9	7 mL	膜辅助三相萃取	毛细管电泳	0.042 ~ 0.37 ng/L	[24]

3.4 EPA 方法简介

美国环保署对于烷基汞的测定方法是 Method 1630^[23],目标物为甲基汞,该方法灵敏度较高,检出限可达 0.02 ng/L。

(1)对样品瓶的要求,包括材质选择、清洗过程和储存环境都给出了详细的步骤,洗净的样品瓶用双层聚乙烯袋密闭,保存于木质或塑料箱中;在样品采集和保存时应注意样品中 Cl^- 的量,一般水样是按 4 mL/L (V/V) 加入浓盐酸,而对于含高盐样品 [$\varphi(\text{Cl}^-) > 500 \times 10^{-6}$],则按 2 mL/L (V/V) 加入 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/dm}^3$ 固定,密闭于聚乙烯塑料袋,在 0 ~ 4℃ 避光保存。

(2)在样品前处理方面,废水样品明确要求进行的前处理过程是氮气(或氩气)吹扫蒸馏,蒸馏时先在酸性样品中加入吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)溶液,将汞及其化合物进行螯合固定,在氮气吹扫下 (60 ± 20) mL/min 加热至约 125℃,冰浴收集馏出液待测,对于清洁水样则直接进行后续步骤,这部分内容前述文献均未提到;在测定环节是将样品或馏出液调节成中性,再加入 $c(\text{醋酸} - \text{醋酸钠}) = 2 \text{ mol/dm}^3$ 缓冲溶液(pH 值约为 4.9)和 1% 四乙基硼酸钠溶液,立即密闭衍生反应 17 min,将衍生好的样品放置于吹扫捕集 - 气相色谱 - 冷原子荧光系统中测定。

(3)在质控方面,明确要求 3 种方法空白样中 $\rho(\text{甲基汞}) < 0.045 \text{ ng/L}$,变化值应 $< 0.015 \text{ ng/L}$,另外还有仪器空白、现场空白等,要求低于检出限;按样品的 10% 随机进行加标(MS)和加标平行(MSD)测试,回收率为 35% ~ 135%,2 个加标平行样的相对偏差 $< 35\%$;相对于我国的标准方法,EPA 方法要求更加细致全面,质量控制要求的内

容更多,数据波动允许范围也较大,充分考虑了实际样品中痕量烷基汞测定结果的波动性。

3.5 其他检测方法

上述汞形态分析检测方法是围绕传统的分析仪器进行,样品一般不直接检测,须经过富集、衍生等前处理过程,环节多、步骤烦琐,加上水样中烷基汞浓度极低,前处理误差较大,在实际工作中操作难度较大,普及性不好。随着多学科技术的融合,毛细管电泳也渐渐被用于形态分析中的分离技术^[25],其分离更快速,使用的样品量少,只要根据检测目标选择合适的混合配位剂和相应的条件就能达到较好的分离效果,毛细管电泳最大的限制是进样量少,直接进样检测灵敏度还不能满足地表水等限值较低的评价要求,如何解决富集、连接等问题,将是今后的研究重点。

电化学传感器法是近年来发展的特色检测技术^[24],利用对特征金属的敏感性进行专属性检测,如 Hg^{2+} 荧光探针已得到应用,相对于传统检测方法,其成本低,操作简单、快速,缺陷是无法区别无机汞和有机汞,必须通过前端技术区分才能真正实施烷基汞的测定。

4 结语

由于汞的毒性特点,无机汞和有机汞的不同形态在环境中的毒性、迁移规律等一直是研究重点,随着履约的要求,汞形态分析将进一步引起关注。对于水中烷基汞的检测技术将会日益发展成熟,应用将更加便捷、稳定,简化样品预处理流程、提高富集材料的性能,或者开发在线预处理的富集技术,加上高分离性能、高灵敏度的仪器,将是今后有机汞和汞形态分析的发展方向。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.污水综合排放标准:GB 8978—1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [3] 国家环境保护局,国家技术监督局.环境甲基汞的测定气相色谱法:GB/T 17132—1997[S].北京:中国标准出版社,1997.
- [4] 国家环境保护局,国家技术监督局.水质烷基汞的测定气相色谱法:GB/T 14204—1993[S].北京:中国标准出版社,1993.
- [5] 宿华,刘巍.松花江甲基汞污染危害的理论分析[J].东北水利水电,2002,20(10):47-49.
- [6] 赵云芝,钱蜀,王俊伟,等.高效液相色谱-原子荧光联用测定天然水中烷基汞[J].中国环境监测,2011,27(3):20-22.
- [7] 黄海兰,徐波,曲荣.巯基树脂吸附重金属离子机理的研究[J].青岛大学学报(工程技术版),2004,19(1):25-29.
- [8] 王启超,汪淑哲.巯基葡聚糖凝胶的制备及其对微量重金属离子吸附性能的研究[J].化学试剂,1985,7(3):166-168.
- [9] 张瑾,李慧芝.巯基活性炭分离富集发射光谱法同时测定金、铂、钯和铑[J].稀有金属材料与工程,2005,34(6):1005-1008.
- [10] 屈文,苏继新,曹丛华,等.巯基键合硅胶的制备及其对贵金属离子的吸附性能[J].贵金属,2000,31(2):15-18.
- [11] 河滨,江桂斌.固相微萃取毛细管气相色谱-原子吸收联用测定农田土壤中的甲基汞和乙基汞[J].岩矿测试,1999,18(4):259-262.
- [12] 俞穆清,刘桂琴.巯基棉纤维对多种微量元素吸附性能的研究[J].环境科学学报,1981,1(2):180-189.
- [13] 张伟安,汪玉庭,杨智宽.巯基壳聚糖对重金属离子的配合吸

附性能[J].化学试剂,2006,28(2):65-67.

- [14] 仇广乐,冯新斌,梁琰,等.溶剂萃取-水相乙基化衍生GC-CVAFS联用测定苔藓样品中的甲基汞[J].分析测试学报,2005,24(1):29-32.
- [15] 吴建刚,赵金平,赵志南.四丙基硼化钠衍生吹扫捕集冷原子荧光光谱法同时测定水中甲基汞和乙基汞[J].环境化学,2015,34(2):390-391.
- [16] 蒋红梅,冯新斌,梁琰,等.蒸馏-乙基化GC-CVAFS法测定天然水体中的甲基汞[J].中国环境科学,2004,(5):568-571.
- [17] 徐成刚,卢红.甲基汞的分光光度测定方法研究[J].西南民族大学学报(自然科学版),2000,26(3):285-290.
- [18] 梁立娜,江桂斌,胡敬田.反相液相色谱法测定化工废水中的无机汞和有机汞[J].分析实验室,2001,20(5):1-3.
- [19] 王琳,耿勇超,董铮,等.HPLC-ICP/MS联用测定废水中甲基汞和无机汞[J].环境监测管理与技术,2010,22(4):44-46.
- [20] 杨正标,闻欣,刘晶,等.固相萃取-HPLC-ICP/MS法测定水中烷基汞[J].化学分析计量,2014,23(1):39-41.
- [21] 李懿.GC-MS测定水中烷基汞的方法研究[J].广东化工,2012,39(7):192-194.
- [22] 高兰兰,徐浩,杨琼,等.PT-GC-CAFS联用技术测定污水处理厂外排水中烷基汞残留量[J].中国环境监测,2016,32(1):103-108.
- [23] USEPA. Method 1630 Methyl Mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and cold vapor atomic fluorescence spectrometry[S]. Washington D. C.:USEPA,1998.
- [24] 王嵩,李宏林,胡明明,等.甲基汞检测研究进展[J].化学研究与应用,2011,23(2):129-136.
- [25] 李平静.微萃取与在柱富集毛细管电泳联用技术及其在元素形态分析中的应用[D].武汉:武汉大学,2010.

(上接第25页)

3 结语

在线GC-MS监测系统性能测试结果表明,该仪器测试结果准确、反应迅速,能实现对水体中多种VOCs的连续定性定量自动监测,该方法线性、检出限、准确度和精密度均能满足水质自动监测的需要,此外还能实现对未知VOCs的快速定性监测,为保障地表水环境安全提供了一种新型的监测手段。

[参考文献]

- [1] 李沫蕊,陈明,李剑.如何应对石化行业突发环境事件[J].环境保护,2013,41(12):52-54.
- [2] 许秀艳,朱擎,谭丽,等.水中挥发性有机物的分析方法综评[J].环境科学,2011,32(12):3603-3612.

- [3] 袁海勤,唐松林,杨旭,等.长江饮用水源地18种挥发性有机物的自动监测应用研究[J].环境监控与预警,2014,6(6):24-26.
- [4] 吕天峰,许秀艳,梁宵,等.便携式GC-MS在挥发性有机物应急监测中的应用[J].分析测试学报,2009,28(1):116-119.
- [5] 吕天峰,许秀艳,梁宵,等.便携式GC-MS在水体挥发性有机污染物应急监测中的应用[J].环境监测管理与技术,2009,21(1):42-45.
- [6] 解光武,王焕香.便携式顶空/气相色谱/质谱联用法快速测定水中苯系物[J].中国环境监测,2009,25(5):17-19.
- [7] 胡迪峰,傅晓钦,许丹丹,等.便携式GC-MS在水体苯系物污染事故应急监测中的应用研究[J].现代科学仪器,2010,6(12):115-118.