

吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法同时测定水中的 27 种挥发性有机物

普学伟,施艳峰
(玉溪市环境监测站,云南 玉溪 653100)

摘 要:水中的 VOCs 经吹扫富集、解吸后,用 HP - VOC 色谱柱分离,采用全扫描和选择离子监测模式分析,内标法定量。最佳富集条件为:吹扫流速为 40 mL/min,吹扫温度为 40 ℃,吹扫时间为 15 min,解吸温度为 200 ℃,解吸时间为 2 min。该法 27 种 VOCs 在一定的质量浓度范围内与其峰面积呈线性关系,相关系数 $r > 0.995$,检出限为 0.02 ~ 1.18 μg/L。以空白样品为基体进行加标回收试验,测得回收率为 79.8% ~ 114%,相对标准偏差为 0.3% ~ 12%。

关键词:吹扫捕集;气相色谱/质谱法;挥发性有机物;水

中图分类号:X832; O657.7⁺¹; O657.63 **文献标志码:**B **文章编号:**1674 - 6732(2016) - 0021 - 04

Simultaneous Determination of 27 Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Coupled with GC-MS

PU Xue-wei, SHI Yan-feng
(Yuxi Environmental Monitoring Station, Yuxi, Yunnan 653100, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) in water sample were desorbed after purge and concentration, and then separated using a HP - VOC column in gas chromatography. The MS analysis was done under both full scan mode and selected ion monitoring mode, and the quantification was done using the internal standard calibration. It was determined that the optimum conditions of the purge and concentration were purge flow of 40 mL/min, purge temperature of 40 ℃, purge time of 15 min, desorption temperature of 200 ℃, and desorption time of 2 min. Linear relationships with coefficient values r greater than 0.995 were obtained between individual peak area and mass concentration of the 27 VOCs within a defined concentration range. Method detection limits were ranged from 0.02 to 1.18 μg/L. Blank samples were tested for recovery rate using the standard addition method, and recovery rates were found to be in the range of 79.8% ~ 114% with RSDs in the range of 0.3% ~ 12%.

Key words: Purge and trap; Gas chromatography-mass spectrometry; VOCs; Water

挥发性有机物(VOCs)化学性质稳定,具有高挥发性,强致癌和致突变性,易被皮肤、粘膜吸收,对生态环境系统和人类健康有严重影响^[1-2]。我国地表水环境质量和生活饮用水卫生标准中对这些指标均提出了限值要求^[3-4]。目前,测定水体中 VOCs 的方法主要有静态顶空气相色谱法(HS - GC)^[5-8]、吹扫捕集 - 气相色谱法^[9-13]、固相微萃取气相色谱法^[14]等。美国 EPA524.2 法^[15]就是采用吹扫捕集法测定水中的 VOCs。吹扫捕集法具有简便、快速、灵敏度高、精密准确、不使用有机溶剂和基体干扰小等优点,可用于从液体中萃取沸点 <200 ℃、溶解度 <2% 的挥发性或半挥发性有机物^[16]。现采用吹扫捕集 - 气相色谱法/质谱

法同时测定水中的 27 种 VOCs,并优化吹扫捕集条件。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

6890N/5973N 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司);Eclipse 4660 吹扫捕集仪(美国 O · I · Analytical 公司)。

4 - 溴氟苯(BFB)标准溶液(25 mg/L)、氟苯标准溶液(1 000 mg/L,为内标物)、25 种 VOCs 混

收稿日期:2015 - 07 - 13;修订日期:2016 - 02 - 20
作者简介:普学伟(1984—),男,工程师,硕士,主要从事环境监测工作。

合标准溶液 [ρ (环氧氯丙烷) = 500 mg/L, ρ (其余组分) = 100 mg/L]、1,4 - 二氯苯 d4 标准溶液 (1 000 mg/L)、松节油标准溶液 [ρ (α - 蒎烯) = 500 mg/L, ρ (β - 蒎烯) = 500 mg/L]、四乙基铅标准溶液 (200 mg/L) 均购自美国 AccuStandard 公司, 溶剂均为甲醇。将 25 种 VOCs 混合标准溶液、1,4 - 二氯苯 d4 标准溶液、松节油标准溶液、四乙基铅标准溶液和氟苯标准溶液分别用甲醇稀释 20, 100, 50, 20 和 100 倍, 得到其各自对应的标准使用液。甲醇为色谱纯 (美国 ROE 公司), 盐酸为优级纯, 依云矿泉水为法国进口。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 色谱条件

HP - VOC 柱 (30 m $\times$ 0.200 mm $\times$ 1.12 μ m, 美国 Agilent 公司); 载气为氦气, 流量 1.0 mL/min; 分流进样, 分流比为 20:1。程序升温: 35 $^{\circ}$ C 保持 4 min, 以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C, 保持 3 min。

1.2.2 质谱条件

电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 四级杆温度 150 $^{\circ}$ C, 传输线温度 250 $^{\circ}$ C, 离子化能量 70 eV, 全扫描模式 (SCAN) 和选择离子监测模式 (SIM), 扫描范围 (m/z) 为 35 ~ 300 u, 溶剂延迟时间 1.5 min。各化合物保留时间、定量离子和辅助定性离子见表 1。

表 1 质谱参数

峰号	化合物	保留时间 /min	质核比 (m/z)		峰号	化合物	保留时间 /min	质核比 (m/z)	
			定量离子	辅助定性离子				定量离子	辅助定性离子
1	氯乙烯	2.208	62	64	16	氯苯	13.595	112	77
2	1,1 - 二氯乙烯	3.867	96	61, 63	17	乙苯	13.884	91	106
3	二氯甲烷	4.342	84	86	18	间二甲苯	14.087	91	106
4	反式 - 1,2 - 二氯乙烯	5.067	96	61	19	对二甲苯	14.087	91	106
5	2 - 氯 - 1,3 - 丁二烯	5.836	53	88	20	苯乙烯	14.713	104	78
6	顺式 - 1,2 - 二氯乙烯	6.415	96	61	21	邻二甲苯	14.753	91	106
7	三氯甲烷	6.754	83	85	22	三溴甲烷	14.830	173	171
8	1,2 - 二氯乙烷	7.818	62	98	23	异丙苯	15.498	93	77
9	四氯化碳	8.008	117	119	24	α - 蒎烯	15.670	93	77
10	苯	8.043	78	77	25	β - 蒎烯	16.817	105	120
11	氟苯 (内标物)	8.462	96	70	26	1,4 - 二氯苯 d4	17.787	150	115
12	三氯乙烯	9.213	130	95	27	1,4 - 二氯苯	17.835	146	111
13	环氧氯丙烷	9.998	57	62	28	1,2 - 二氯苯	18.389	146	111
14	甲苯	11.253	91	92	29	四乙基铅	20.532	295	237, 266
15	四氯乙烯	12.470	166	129	30	六氯丁二烯	22.081	225	190, 260

1.2.3 质谱调谐评价

通过气相色谱进样口直接导入 25 ng 的 BFB 于 GC 中, 或将 1.0 mg/L BFB 水溶液作吹扫捕集, 得到的 BFB 质谱扣除背景后, 其 m/z 应满足表 2 的要求, 否则要重新调谐质谱仪直至符合要求。

表 2 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15% ~ 40%	174	质量 95 的 50% ~ 100%
75	质量 95 的 30% ~ 80%	175	质量 174 的 5% ~ 9%
95	基峰, 100% 相对丰度	176	质量 174 的 95% ~ 101%
96	质量 95 的 5% ~ 9%	177	质量 176 的 5% ~ 9%
173	小于质量 174 的 2%		

1.3 试验方法

使用 40 mL 带聚四氟乙烯内衬螺口盖的棕色采样瓶采集水样, 采样时往瓶内注满水, 加入盐酸使 pH $\leq$ 2, 立即加盖。样品全程 4 $^{\circ}$ C 冷藏保存, 保存时间不超过 7 d。分析时, 将采集的样品瓶恢复至室温, 按照吹扫捕集优化条件、仪器条件和校准曲线进行分析测定。同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

在全扫描模式下, 用谱库检索方式对目标化合物进行定性分析, 谱库检索质谱图匹配度 $>$ 80%, 标准溶液谱图中相对离子丰度 $>$ 10% 的所有离子, 且相应的定量离子和定性离子的丰度比与标准样品的离子

丰度比相差 <20%, 则判断样品中存在这种有机化合物。为了消除干扰, 采用内标法定量, 使用氟苯作为内标, 选择各目标化合物合适的定量离子和辅助定性离子, 以 SIM 扫描模式进行测定。27 种 VOCs 的总离子流图见图 1。图 1 中各峰号所对应的化合物同表 1。

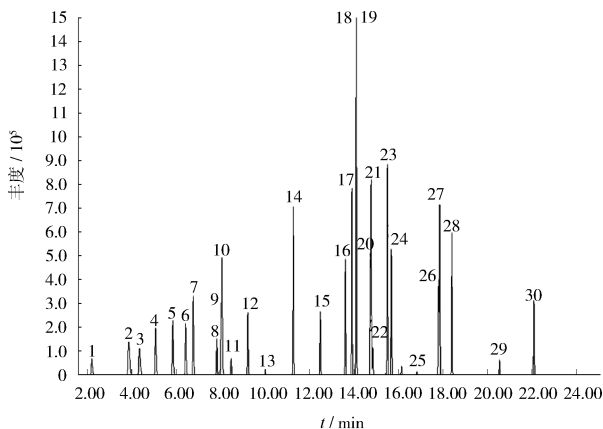


图 1 27 种 VOCs 的总离子流图

由图 1 中可见, 各目标化合物大部分实现基线分离, 只有四氯化碳和苯、苯乙烯和邻二甲苯出峰位置相近, 未能完全分离, 但由于各自的定量离子不同, 产生的响应值不同, 也可以进行准确定量测定。其中, 间二甲苯和对二甲苯出峰位置重合, 定量离子也相同, 故定量结果为两者之和。松节油主要成分为 α -蒎烯和 β -蒎烯, 其含量为两者之和。

2.2 吹扫捕集条件选择

2.2.1 吹扫流速

研究了 30, 35, 40, 45 和 50 mL/min 几个不同吹扫流速对回收率的影响, 发现吹扫流速超过 40 mL/min 时回收率明显下降, 说明吹扫流速太大会影响样品的捕集, 造成样品组分的损失。故选择吹扫流速为 40 mL/min, 既可使被测水样在微孔板上产生均匀气泡, 又可保证吹扫和捕集的效率。

2.2.2 吹扫温度

以 VOCs 标准溶液一浓度点作为测定浓度, 吹扫时间 15 min, 通过设定 20, 30, 40, 50 和 60 °C 5 个吹扫温度, 考察不同吹扫温度对 VOCs 响应值的影响。结果表明, 随着吹扫温度的增加, VOCs 响应值增大, 同时吹扫管中被吹扫出的水蒸汽含量增加。水管理器不能把吹扫出的水蒸气除去, 会导致质谱仪检测器和色谱柱中水分含量过高, 影响仪器和色谱柱的使用寿命和稳定性。综合考虑, 选择吹

扫温度为 40 °C。

2.2.3 吹扫时间

固定吹扫温度为 40 °C, 选择 VOCs 标准溶液一浓度点作为测定浓度, 通过设定不同的吹扫时间 (5, 10, 15, 20, 25 和 30 min), 考察吹扫时间对 VOCs 响应值的影响。结果表明, 随着吹扫时间增长, 沸点相对较高的组分响应值随吹扫时间增加的程度高于沸点较低的组分; 在吹扫 15 min 时, 大部分组分响应值达最大值; 而有些组分, 如氯乙烯, 随吹扫时间增长响应值有所下降, 这可能是由于吹扫时间增长, 已吹扫出来的低沸点氯乙烯从捕集管中被吹走, 导致响应值降低。综合考虑, 选择吹扫时间为 15 min。

2.2.4 解吸温度和解吸时间

控制吹扫温度为 40 °C, 吹扫时间为 15 min, 考察不同解吸温度和解吸时间对 VOCs 响应值的影响。结果表明, 在一定范围内, 解吸温度越高越易脱附, 且较高的解析温度能更好地将吹扫物质送入气相色谱柱, 得到尖锐的色谱峰, 解吸时间越长脱附越完全, 并趋于稳定。但解吸温度过高, 解吸时间过长会造成吸附剂分解, 降低吸附剂寿命。因此, 为得到良好的峰形, 在确定解吸温度后, 应要求解吸时间越短越好。实验发现, 大部分 VOCs 在解吸温度为 200 °C, 解吸时间为 2 min 时, 脱附率达 98% 以上。故选择解吸温度为 200 °C, 解吸时间为 2 min。

2.3 标准曲线及检出限

以氟苯为内标物, 1, 4-二氯苯 d4 为替代物, 用微量进样针分别移取一定体积的各标准工作溶液、内标物和替代物溶液于事先装有 40 mL 纯水的样品瓶中, 配制成 6 个浓度点的混合标准溶液系列, 立即密闭样品瓶, 放入吹扫捕集进样仪, 按实验方法, 从低浓度到高浓度依次进样测定。结果表明, 各化合物的质量浓度与仪器响应信号均在一定范围内呈线性相关, 线性范围、线性回归方程和相关系数见表 3。

进行 7 个空白样品的测定, 计算每种目标化合物的标准偏差 S , 根据 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ ($t = 3.143$) 计算方法检出限, 空白样品中未检出目标物质时, 按照《HJ 168—2010》(参考 EPA SW—846) 的规定确定方法检出限, 检出限结果见表 3。

2.4 方法精密度及回收试验

收试验,平行测定 6 次,测量结果相对标准偏差为 0.3% ~ 12%,回收率为 79.8% ~ 114%(见表 4)。

对空白水样进行低、中、高 3 个浓度水平加标回

表 3 线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限

化合物	线性范围 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性回归方程	相关 系数	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	化合物	线性范围 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性回归方程	相关 系数	检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 435.7x + 0.073\ 32$	0.998 3	0.09	氯苯	0.5 ~ 20	$y = 1\ 015x - 0.038\ 68$	0.998 5	0.04
1,1-二氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 683.9x + 0.090\ 94$	0.998 1	0.11	乙苯	0.5 ~ 20	$y = 1\ 818x - 0.217\ 1$	0.995 9	0.02
二氯甲烷	0.5 ~ 20	$y = 492.1x + 0.119\ 4$	0.998 6	0.17	间对二甲苯	0.5 ~ 20	$y = 3\ 752x - 0.487\ 1$	0.999 8	0.02
反式-1,2-二氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 629.0x + 0.103\ 2$	0.997 2	0.08	苯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 1\ 153x - 0.209\ 1$	0.998 4	0.02
2-氯-1,3-丁二烯	0.5 ~ 20	$y = 559.6x + 0.046\ 55$	0.999 5	0.16	邻二甲苯	0.5 ~ 20	$y = 176\ 5x - 0.109\ 0$	0.998 0	0.02
顺式-1,2-二氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 412.2x + 0.024\ 71$	0.999 7	0.07	三溴甲烷	0.5 ~ 20	$y = 206.8x + 0.014\ 23$	0.999 6	0.06
三氯甲烷	0.5 ~ 20	$y = 685.2x + 0.073\ 71$	0.999 6	0.09	异丙苯	0.5 ~ 20	$y = 191\ 2x - 1.348$	0.998 2	0.02
1,2-二氯乙烷	0.5 ~ 20	$y = 523.4x + 0.052\ 13$	0.998 9	0.07	α -蒎烯	1.0 ~ 40	$y = 364.3x - 0.065\ 15$	0.999 6	0.04
四氯化碳	0.5 ~ 20	$y = 525.1x + 0.065\ 84$	0.999 3	0.11	β -蒎烯	1.0 ~ 40	$y = 11.29x - 0.053\ 21$	0.998 0	1.14
苯	0.5 ~ 20	$y = 1\ 634x - 0.038\ 62$	0.998 7	0.04	1,4-二氯苯 d4	0.5 ~ 20	$y = 624.3x - 0.043\ 42$	0.996 9	0.05
三氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 328.3x - 0.022\ 85$	0.999 9	0.06	1,4-二氯苯	0.5 ~ 20	$y = 935.6x - 0.086\ 23$	0.997 7	0.03
环氧氯丙烷	2.5 ~ 100	$y = 19.85x + 0.003\ 29$	0.999 8	0.43	1,2-二氯苯	0.5 ~ 20	$y = 783.0x - 0.038\ 17$	0.999 0	0.03
甲苯	0.5 ~ 20	$y = 1\ 441x - 0.112\ 8$	0.996 8	0.03	四乙基铅	1.0 ~ 40	$y = 42.34x - 0.009\ 925$	0.998 3	0.04
四氯乙烯	0.5 ~ 20	$y = 374.8x + 0.011\ 28$	0.999 9	0.07	六氯丁二烯	0.5 ~ 20	$y = 295.9x + 0.015\ 08$	0.999 9	0.06

表 4 精密度和回收率%

化合物	0.5 $\mu\text{g/L}$		5.0 $\mu\text{g/L}$		20 $\mu\text{g/L}$		化合物	0.5 $\mu\text{g/L}$		5.0 $\mu\text{g/L}$		20 $\mu\text{g/L}$	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
氯乙烯	89.2	12	102	8.9	98.9	3.6	氯苯	101	1.3	96.4	3.9	95.8	2.0
1,1-二氯乙烯	85.2	11	95.5	5.6	106	7.2	乙苯	113	0.5	93.7	2.7	92.9	1.2
二氯甲烷	105	9.0	92.6	9.8	97.0	2.2	间对二甲苯	109	0.7	106	3.1	108	3.4
反式-1,2-二氯乙烯	79.8	8.1	96.3	3.1	107	10	苯乙烯	114	0.3	90.9	5.1	89.9	0.7
2-氯-1,3-丁二烯	91.2	9.5	93.0	1.9	102	5.4	邻二甲苯	104	0.6	107	1.6	110	1.1
顺式-1,2-二氯乙烯	112	4.0	109	2.3	99.3	3.3	三溴甲烷	94.5	5.3	103	3.2	106	0.8
三氯甲烷	95.8	5.9	104	7.6	111	1.5	异丙苯	89.6	1.9	99.5	0.4	108	2.5
1,2-二氯乙烷	88.1	5.7	93.4	1.6	104	4.3	α -蒎烯	107	3.6	103	5.4	92	3.3
四氯化碳	93.7	7.3	101	0.9	108	1.8	β -蒎烯	103	0.4	90.4	2.5	103	1.7
苯	110	1.3	98.8	4.6	101	5.2	1,4-二氯苯 d4	83.5	1.5	84.2	6.7	104	2.8
三氯乙烯	98.2	3.8	104	2.0	99.5	2.6	1,4-二氯苯	85.9	0.7	88.9	4.8	85.3	1.6
环氧氯丙烷	85.5	6.2	91.7	1.6	95.1	4.9	1,2-二氯苯	105	1.0	96.3	3.9	95.2	4.1
甲苯	101	0.9	84.4	5.6	82.2	3.7	四乙基铅	104	2.9	90.8	2.1	102	3.5
四氯乙烯	90.2	4.4	92.0	2.4	102	1.4	六氯丁二烯	90.1	3.4	92.9	1.1	90.2	2.7

2.5 样品分析

对 3 个水源地 3 个批次的水样按照本文方法测定其中的 VOCs。结果仅二氯甲烷(未检出,未检出,0.37 $\mu\text{g/L}$)、甲苯(0.79,0.37,0.53 $\mu\text{g/L}$)和三氯甲烷(0.21 $\mu\text{g/L}$,未检出,未检出)有检出,且质量浓度均在集中式生活用水、地表水源地国家标准限值^[3]之内。由此可以得出,3 个水源地受 VOCs 污染均较轻。

3 结语

吹扫捕集法作为无有机溶剂的样品前处理方法,具有对环境无污染,取样量少、富集率高和受基体干扰小的优势,通过吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中的 27 种 VOCs,具有操作简单、分离效果好、重现性好、检出限低、方法回收率高等优点,能够有效、快速、准确地测定水中的 VOCs,满足实际水样分析要求。

(下转第 47 页)

应尽早评估含氧化亚铜防污漆使用的环境风险,同时鼓励开发环保型替代产品,彻底杜绝船体防污漆的使用对海洋环境的污染。

[参考文献]

[1] DETTY M R, CIRIMINNA R, BRIGHT F, et al. Environmentally benign sol - gel antifouling and foul - releasing coating [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47 (2): 678 - 687.

[2] SCHIFF K, DIEHL D, VALKIRS A. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, 48(3 - 4): 371 - 377.

[3] BERTO D, BRUSA R B, CACCIATORE F, et al. Tin free antifouling paints as potential contamination source of metals in sediments and gastropods of the southern Venice lagoon [J]. Continental Shelf Research, 2012, 45: 34 - 41.

[4] 胡朝晖, 张干, 丘耀文, 等. 我国渔港沉积物的重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 地球化学, 2010, 39(4): 297 - 304.

[5] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control - A sedimentological approach [J]. Water Research, 1980, 14 (8): 975 - 100.

[6] 孙元敏, 陈彬, 黄海萍, 等. 中国南亚热带海岛海域沉积物重金属污染及潜在生态危害[J]. 中国环境科学, 2011, 31 (1): 123 - 130.

[7] 李团结, 龙江平, 刘激. 珠江口底质重金属分布特征及其生态危害性评价[J]. 热带地理, 2009, 29(4): 316 - 318.

[8] 吕文英, 周树杰. 珠江口沉积物中重金属形态分布特征研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(10): 4607 - 4608, 4621.

(上接第 24 页)

[参考文献]

[1] 耿师科. 谈挥发性有机物对人类生存环境的影响[J]. 内蒙古石油化工, 2006, 32(12): 93 - 94.

[2] 胡璟珂, 马健生. 地下水中挥发性有机污染物测定研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(1): 307 - 308, 323.

[3] 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: 中国环境科学出版社, 2002.

[4] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006. [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

[5] 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): 3606 - 3612.

[6] 马康, 张金娜, 何雅娟, 等. 水中挥发性有机物分析前处理技术研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(9): 822 - 826.

[7] 张泽林. 生活饮用水中挥发性有机物检测方法的研究及应用[J]. 中国环境监测, 2008, 24(1): 13 - 16.

[8] 邓敏军, 梁柳玲, 杨安平, 等. 气相色谱 - 质谱法测定水中 24 种挥发性有机物的含量[J]. 理化检验 - 化学分册,

[9] 钱晓佳, 段舜山. 珠海近岸海域表层沉积物中的重金属及生态危害评价[J]. 生态环境学报, 2010, 19(9): 2123 - 2129.

[10] CARSON R T, DAMON M, JOHNSON L T, et al. Conceptual issues in designing a policy to phase out metal - based antifouling paints on recreational boats in San Diego Bay [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 2460 - 2468.

[11] HODSON P V, BORGMANN U, SHEAR H. Copper in the environment part II: health effects, Wiley - Interscience [J]. J. O. Nriagu (ED), New York, 1979: 307.

[12] 赵小健. 基于 Hakanson 潜在生态风险指数的某垃圾填埋场土壤重金属污染评价[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(4): 43 - 49.

[13] 吴建兰, 沈红军. 南通市濠河沉积物重金属污染特性及生态环境风险评价[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(4): 42 - 50.

[14] 汪焕心. 浅析我国海洋涂料市场发展快、潜力大的原因[J]. 广州化工, 2011, 39(19): 1 - 3.

[15] BREWER G J. Risks of copper and iron toxicity during aging in humans [J]. Chemical Research in Toxicology, 2010, 23(2): 319 - 326.

[16] LIU F J, WANG W X. Differential influences of Cu and Zn chronic exposure on Cd and Hg bioaccumulation in an estuarine oyster [J]. Aquatic Toxicology, 2014, 148: 204 - 210.

[17] MORRIS M C, EVANS D A, TANGNEY C C, et al. Dietary copper and high saturated and trans fat intakes associated with cognitive decline [J]. Archives of Neurology, 2006, 63(8): 1085 - 1088.

[18] MERKER K, HAPKE D, RECKZEH K, et al. Copper related toxic effects on cellular protein metabolism in human astrocytes [J]. Biofactors, 2005, 24(1 - 4): 255 - 261.

2012, 48(5): 576 - 579.

[9] 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.

[10] 李晔. 饮用水中挥发性有机物的吹扫捕集 - 气相色谱/质谱测定法[J]. 职业与健康, 2011, 27(12): 1370 - 1372.

[11] 张芹, 曹凡海, 王少青. 吹扫捕集/GC - MS 法测定水中 26 种挥发性有机物[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(3): 1 - 4.

[12] 李丽君, 郝原芳, 祝彬, 等. 吹扫捕集 - 气质联用方法测定水中 25 种挥发性有机物[J]. 环境化学, 2011, 30(3): 1 - 2.

[13] 肖娅, 黄桂荣. 气相色谱法测定水和废水中氯乙烯方法的探讨[J]. 环境监控与预警, 2009, 1(1): 27 - 28.

[14] 赖永忠. 固相微萃取法同时分析源水中 54 种挥发性有机物[J]. 中国给水排水, 2012, 28(8): 94 - 99.

[15] US EPA Method 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by purge and trap capillary column Gas Chromatography/mass Spectrometry.

[16] 邵鸿飞, 冀克俭, 邓卫华, 等. 绿色分析化学技术研究进展[J]. 化学分析计量, 2008, 17(1): 78 - 81.