

## 液相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用 测定污泥中的全氟化合物

章涛<sup>1</sup>, 孙红文<sup>1\*</sup>, ALDER Alfredo C.<sup>2</sup>,  
GERECKE Andreas C.<sup>3</sup>, MÜLLER Claudia<sup>3</sup>

(1. 南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071; 2. 瑞士联邦水科学与技术研究所, 杜本多夫 8600, 瑞士; 3. 瑞士联邦材料科学与技术研究所, 杜本多夫 8600, 瑞士)

**摘要** :全氟化合物是一种新型持久性有机污染物, 污水处理厂是其一个主要污染来源。目前还没有建立起一种统一的污泥样品中全氟化合物的分析方法。本文报道了一种基于液相萃取和高效液相色谱-串联质谱联用技术测定污泥中的7种全氟烷基羧酸及其2种不饱和氟调酸前体物、2种全氟烷基磺酸及其5种磺酰胺衍生物前体物的方法。实验对萃取剂(甲醇)的pH值、超声萃取温度与时间、洗脱剂体积进行了优化, 确定了中性溶剂、40℃下超声萃取10 min, Envi carbon柱净化的前处理方法, 并成功地应用于实际污泥样品中全氟化合物的测定。方法的回收率为74%~141%(不饱和氟调酸除外), 线性范围为0.1~20 μg/L(羧酸系列)及0.25~50 μg/L(磺酸系列)内线性关系良好( $r^2 > 0.99$ ), 定量限为0.6~30 μg/kg(干重)。内标物质的使用可有效消除环境基质引起的仪器离子抑制现象, 使定量更加准确。

**关键词** :液相萃取; 高效液相色谱-串联质谱; 全氟化合物; 活性污泥

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2010)05-0498-05

## Analysis of perfluorinated compounds in sludge by liquid extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Tao<sup>1</sup>, SUN Hongwen<sup>1\*</sup>, ALDER Alfredo C.<sup>2</sup>,  
GERECKE Andreas C.<sup>3</sup>, MÜLLER Claudia<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), Dübendorf 8600, Switzerland; 3. Swiss Federal Institute for Materials Science and Technology (EMPA), Dübendorf 8600, Switzerland)

**Abstract** : Perfluorinated compounds are emerging persistent organic pollutants. Wastewater treatment plants are reported to be one of their primary sources. However, a standard analytical method for sludge samples has not been set up. A novel and rapid analytical method based on the liquid extraction, followed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was set up for 7 perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and their precursors, 6:2 and 8:2 unsaturated fluorotelomer carboxylic acids (FTUCAs), and 2 perfluoroalkyl sulfonates (PFASs) and their precursors, 5 derivatives of sulfonamide in sludge. The parameters of methanol extraction, including pH, sonication temperature and time, and eluent volume were optimized. The extraction method was optimized as neutral extraction under sonication at 40℃ for 10 min, and it was successfully used for the analysis of perfluorinated compounds in the sludge samples. The linear calibration curves were obtained in the ranges of 0.1–20 μg/L for PFCAs and 6:2/8:2 FTUCA and 0.25–50 μg/L for PFASs and their precursors with linear correlation coefficients larger than 0.99. The recoveries of the target compounds

\* 通讯联系人: 孙红文, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染化学与修复。Tel: (022) 23509241, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn.  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 20877043)和国家科学技术部国际合作项目(No. 2009DFA92390)。  
收稿日期: 2010-01-14

ranged from 74% to 141% ( except for FTUCAs ) and the limits of quantification ranged from 0.6 to 30  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( dry weight ). The use of internal standards can well correct the ion suppression ( or enhancement ) induced by co-eluting components present in the sample extracts , and improve the quantitative accuracy.

**Key words** : liquid extraction ; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry ( HPLC-MS/MS ) ; perfluorinated compounds ; activated sludge

20 世纪 50 年代,美国 3M 公司利用电化学氟化法首次生产出全氟化合物( perfluorinated compounds, PFCs )。该类物质因具有优良的化学稳定性和热稳定性、高表面活性及疏水疏油性能而被大量用于化工、纺织、皮革、消防、日用洗涤剂、炊具制造等诸多与人们日常生活息息相关的生产中<sup>[1]</sup>。在被广泛应用的同时, PFCs 特别是其典型物质全氟辛烷磺酸盐( perfluorooctane sulfonate, PFOS ) 和全氟辛酸( perfluorootanoic acid, PFOA ) 在环境样品以及人类与野生动物体内被广泛检出<sup>[2-6]</sup>。PFCs 具有持久性有机污染物的特征,受到科学界及国际社会的高度关注。2009 年 5 月 9 日联合国环境规划署发表申明,包括 PFOS 在内的 9 种化合物被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》<sup>[7]</sup>。

污水处理厂被认为是水体环境中 PFCs 的主要来源之一,调查表明 PFCs 在污水处理厂出水中的最高浓度可达到  $\text{mg}/\text{L}$  水平<sup>[8]</sup>。另外,经过污水处理厂处理后,某些 PFCs 浓度呈现升高的趋势,这被归因为污水中 PFCs 的前体物质(如聚氟调醇( fluorotelomer alcohol, FTOH ) 及全氟辛烷磺酰胺衍生物)的生物转化<sup>[9,10]</sup>。因此,对污水处理厂样品中 PFCs 及其前体物质的监测对于该类物质在污水处理厂乃至整个水体环境中的来源和分布的研究十分重要。

目前对污泥中 PFCs 的研究不多<sup>[11,12]</sup>,且多数研究主要针对全氟羧酸( perfluorocarboxylic acids, PFCAs ) 及全氟磺酸盐( perfluoroalkyl sulfonates, PFASs ) ,很少有文章涉及它们的前体物质的分析研究。本研究建立了高效液相色谱-串联质谱联用( HPLC-MS/MS ) 技术分析污泥中 7 种 PFCAs 及其 2 种前体物质、2 种 PFASs 及其 5 种前体物质的方法,并着重对污泥样品的液相萃取过程中的主要参数进行了优化。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与化学品

Varian 1200L HPLC-MS/MS ( 美国瓦里安公司 ) 配自动进样器。净化用 Envi carbon 柱( 荷兰 JT Baker 公司 )。

目标分析物质及内标物质标准溶液( 纯度均高于 95% ) 购于加拿大 Wellington 公司。其中, PFCAs 为 11 种全氟羧酸类物质(  $\text{C}_4 \sim \text{C}_{14}$  ) 混合标准溶液( 2  $\text{mg}/\text{L}$  )、全氟丁烷磺酸( PFBS )、全氟辛烷磺酸盐( PFOS ) 及前体物质全氟辛烷磺酰胺( FOSA )、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺( *N*-MeFOSA )、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺( *N*-EtFOSA )、*N*-甲基全氟辛烷磺化氨基乙酸( *N*-MeFOSAA )、*N*-乙基全氟辛烷磺化氨基乙酸( *N*-EtFOSAA )、6:2 聚氟调不饱和酸( 6:2 FTUCA )、8:2 聚氟调不饱和酸( 8:2 FTUCA ) 均为单标,质量浓度为 50  $\text{mg}/\text{L}$ 。4 种内标物质( 50  $\text{mg}/\text{L}$  ) , 分别为  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA ( MPFOA )、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS ( MPFOS )、 $^{13}\text{C}_2$ -6:2 FTUCA、*d*-*N*-MeFOSA。甲醇及水均为色谱纯,购于 Scharlau 公司。醋酸铵及醋酸为分析纯,购于 Alfa Aesar 公司。

### 1.2 样品前处理

#### 1.2.1 提取

用 15 mL 聚丙烯离心管( PP-tube ) 取约 0.5 g 干燥污泥样品,加入 2.5 mL 甲醇溶剂对目标物进行萃取。萃取时,先振荡 10 min,然后在 40  $^{\circ}\text{C}$  下超声 10 min,在 3 500  $\text{r}/\text{min}$  下离心 8 min。收集上层萃取清液于新的 15 mL-PP-tube 中。再重复萃取两次,依次使用 1.5 mL 和 1.0 mL 甲醇萃取。收集上层萃取清液,最终得到甲醇萃取液共 5 mL。

#### 1.2.2 净化

以 2 滴/s 的速度将 5 mL 水及 5 mL 甲醇先后通过 Envi carbon 柱对其进行活化。将 5 mL 甲醇萃取液通过活化的 Envi carbon 柱,流速为 1 滴/s,然后用 5 mL 甲醇对 Envi carbon 柱进行进一步的洗脱( 流速为 2 滴/s ) ,最终收集到约 10 mL 样品。为了进一步降低基质干扰,保持出峰的稳定性以及定量的准确性,在净化后的样品中加入氨水和内标( 按每 1 000 mL 样品中加入 400 mL 0.01%  $\text{NH}_4\text{OH}$  水溶液及 10 ng ( 1  $\text{mg}/\text{L}$  ) 内标 )。

### 1.3 色谱-质谱条件

色谱条件: Nucleodur C18 Gravity 色谱柱( 70  $\text{mm} \times 2 \text{ mm}$ , 3  $\mu\text{m}$  )。流动相 A: 甲醇-水( 95:5, v/v ; 含 2.5  $\text{mmol}/\text{L}$  醋酸铵溶液 ) , 流动相 B: 水-甲

醇(95:5, v/v; 含 2.5 mmol/L 醋酸铵溶液); 流速: 0.25 mL/min; 进样量: 20 μL。梯度洗脱程序分为两组(1)对 PFCAs 及其前体物质 6:2 和 8:2 FTUCA 的分析: 0~4 min, 20% A~50% A; 4~14 min, 50% A~75% A; 14~15 min, 75% A; 15~16 min, 75% A~20% A; 16~25 min, 20% A。(2)对 PFBS、PFOS 及其前体物质 FOSA、N-MeFOSA、N-EtFOSA、N-MeFOSAA、N-EtFOSAA 的分析: 0~0.8 min, 5% A~60% A; 0.8~12.5 min, 60% A~100% A; 12.5~13.5 min, 100% A; 13.5~14.5 min, 100% A~5% A; 14.5~25 min, 5% A。

质谱条件: 电喷雾离子源, 负离子扫描方式(ESI<sup>-</sup>); 分析 PFCAs 及其前体物质(6:2/8:2 FTUCA)的喷雾电压为 -3 000 V, 离子源温度为 200 °C; 分析 PFBS、PFOS 及其前体物质的喷雾电压为 -4 500 V, 离子源温度为 350 °C。其他参数见表 1。

表 1 全氟化合物的质谱检测参数及定量限

Table 1 Analysis parameters of mass spectrometry and limits of quantification (LOQ) of perfluorinated compounds

Analyte <sup>1)</sup>	Ion monitored	Collision energy/eV	Cone voltage/V	LOQ <sup>2)</sup> / (μg/kg)
PFPeA	263 > 218.7	7.0	-30	1.2
PFHxA	313 > 268.7	7.5	-30	0.6
PFHpA	363 > 318.7	7.5	-30	0.6
PFOA	413 > 368.7	7.5	-32	0.6
PFNA	463 > 418.7	7.5	-32	0.6
PFDA	513 > 468.7	7.5	-36	1.5
PFDoA	613 > 568.7	7.5	-36	3.0
6:2 FTUCA	457 > 392.7	8.0	-40	1.0
8:2 FTUCA	457 > 392.7	8.0	-40	1.0
PFBS	299 > 79.7	26.5	-76	6.0
PFOS	499 > 79.7	45	-104	5.0
FOSA	498 > 77.7	24	-70	3.0
N-MeFOSA	512 > 168.7	24	-70	5.0
N-EtFOSA	526 > 168.7	23	-70	5.0
N-MeFOSAA	570 > 418.7	16	-81	25
N-EtFOSAA	584 > 418.7	16	-81	30
MPFOA	417 > 371.7	7.5	-32	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTUCA	359 > 293.7	8.0	-35	
MPFOS	503 > 79.7	19	-104	
d-N-MeFOSA	515 > 168.7	24	-70	

1) PFPeA: perfluoropentanoic acid; PFHxA: perfluorohexanoic acid; PFHpA: perfluoroheptanoic acid; PFOA: perfluorooctanoic acid; PFNA: perfluorononanoic acid; PFDA: perfluorododecanoic acid; PFDoA: perfluorododecanoic acid; 6:2 and 8:2 FTUCA: 6:2 and 8:2 fluorotelomer unsaturated carboxylic acid; PFBS: sodium perfluorobutane sulfonate; PFOS: perfluorooctane sulfonate; FOSA: perfluorooctane sulfonamide; N-MeFOSA: *n*-methyl perfluorooctane sulfonamide; N-EtFOSA: *n*-ethyl perfluorooctane sulfonamide; N-MeFOSAA: *n*-methyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid; N-EtFOSAA: *n*-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid; MPFOA: perfluoro-*n*-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanoic acid; <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-6:2 FTUCA: 2-perfluorohexyl-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]ethanoic acid; MPFOS: sodium perfluoro-1-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanesulfonate; d-N-MeFOSA: *n*-methyl-d<sub>3</sub>-perfluoro-1-octanesulfonamide.

2) LOD are calculated by dry weight.

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPLC-MS/MS 条件的选择

PFCs (包括 PFCAs 和 PFASs)及其前体物质是具有一定表面活性或极性的有机化合物,利用 Nucleodur C18 Gravity 柱可以实现这类物质的分离。由于目标物质多为酸性,因此流动相的离子强度和 pH 值对其分离影响较大<sup>[13]</sup>。本研究在淋洗液中加入 2.5 mmol/L 的醋酸铵,可有效调节离子强度和 pH 值,使 16 种目标物质在 25 min 内达到有效分离。淋洗液梯度根据峰形、物质分离效果及出峰时间稳定性而确定。所有质谱条件的选择采用针泵注射进样,根据目标物质的峰高及仪器的限定范围确定,优化的条件列于 1.3 节及表 1 中。

### 2.2 样品前处理方法的优化

加标样品(50 μg/kg, 干重)经不同条件前处理后,各目标分析物的相对峰面积如图 1~图 4 所示。本研究中,以相对峰面积( $A_{\text{分析物}}/A_{\text{内标物}}$ )来表征各目标物质的萃取效率。分别对萃取方法中甲醇的 pH 值、超声萃取温度、超声萃取时间、样品净化后洗脱溶剂体积进行了优化。

由图 1 可知,甲醇溶剂的 pH 值对萃取效率影响不大,只有 N-MeFOSAA 在酸性条件下的萃取效

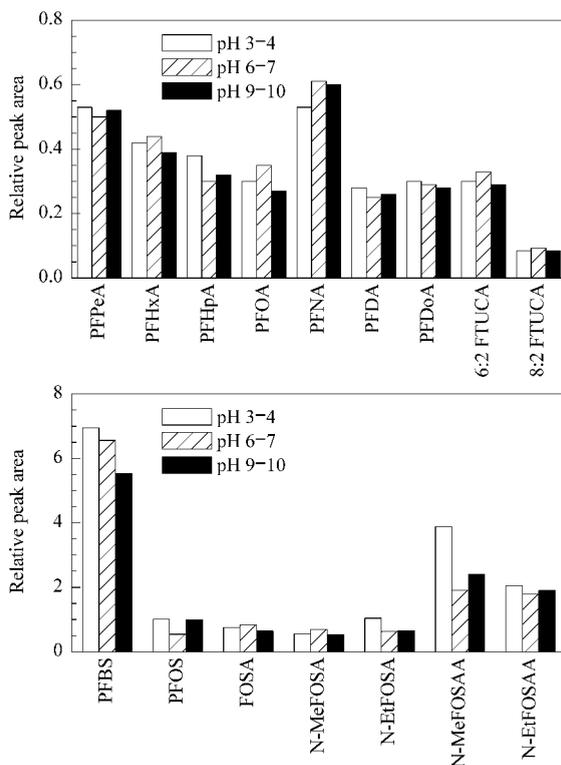


图 1 目标物在不同 pH 条件下萃取的相对峰面积  
Fig. 1 Relative peak areas of target analytes extracted by the extraction solvent with different pH values

率略高于中性和碱性萃取条件。但为了使方法更加简便,避免 pH 值的调节步骤,最终采用中性萃取。

如图 2 所示,各目标物质的萃取效率受超声温度的影响较大,尤其对 PFCAs 及 6:2/8:2 FTUCA,萃取效率随着温度的升高而降低;对于 PFSAs 及其前体物质,虽然萃取效率随温度升高而降低的规律并不明显,但 PFBS、PFOS、N-EtFOSA、N-MeFOSAA 及 N-EtFOSAA 在 40 °C 时的萃取效率均为 3 种温度条件下的最佳,因此选择超声温度为 40 °C。

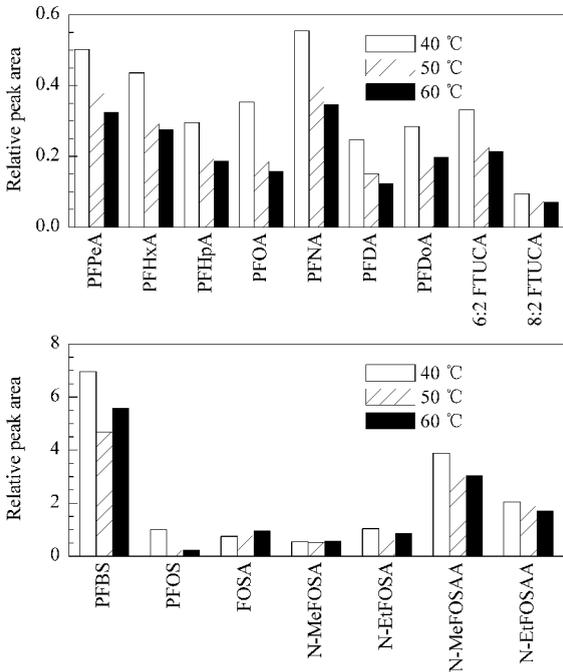


图 2 目标物在不同萃取温度下的相对峰面积  
Fig. 2 Relative peak areas of target analytes extracted at different extraction temperatures

各目标物质在选择的 4 个不同超声时间(5、10、20 及 30 min)条件下,其萃取效率并无明显的变化(见图 3)。基于减少前处理过程的耗时及达到萃取温度所需的加热时间两方面的因素,选择 10 min 为最佳的萃取时间。

污泥样品中背景物质的成分复杂,且浓度很高,样品定容后往往呈现出黄色或绿色,容易引起仪器分析的基质效应,影响定量的准确性,且降低分离柱的使用寿命<sup>[14]</sup>。为了消除污泥本底物质带来的基质影响,本文采用 Envi carbon 柱对萃取液进行净化,净化后分别用 1、3、5 mL 甲醇对 Envi carbon 柱进行洗脱。结果发现,不同体积的甲醇对大多数目标物的洗脱效率相当,但对于 PFNA、PFBS、N-MeFOSAA 及 N-EtFOSAA,5 mL 甲醇的洗脱效率明显高于 1 mL 和 3 mL(见图 4)。因此最终选择 5 mL 甲醇对 Envi carbon 柱进行洗脱。

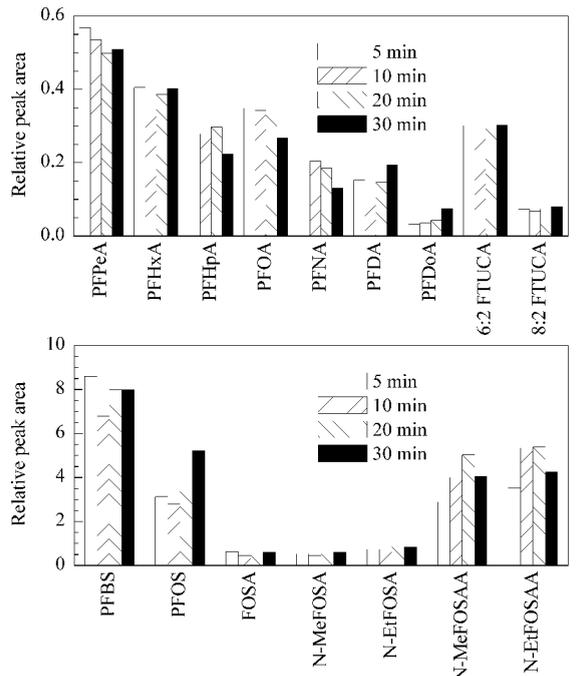


图 3 目标物在不同萃取时间下的相对峰面积  
Fig. 3 Relative peak areas of target analytes extracted with different extraction times

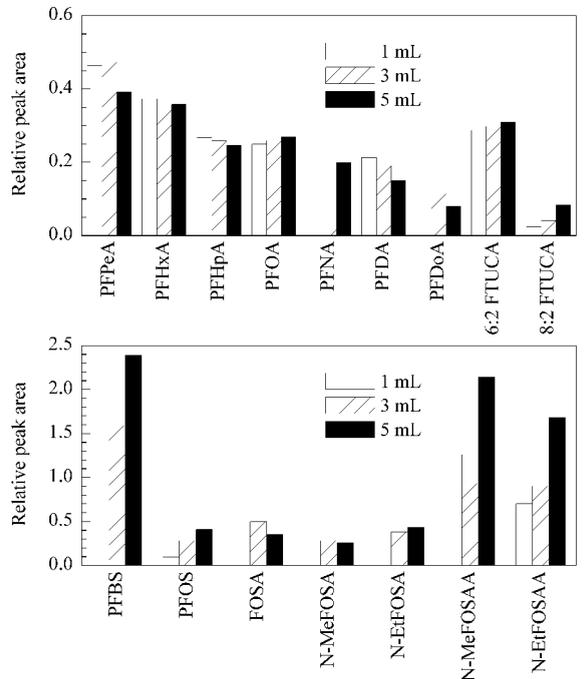


图 4 目标物在不同洗脱剂体积下的相对峰面积  
Fig. 4 Relative peak areas of target analytes extracted in different volumes of the elution solvent

2.3 精密度与准确度

目标物质的定量采用内标法(每个标准溶液中加 10 ng 内标),4 种内标物质对应的目标污染物依次为 MPFOA 对应 PFCAs,MPFOS 对应 PFSAs,<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-6:2 FTUCA 对应 6:2/8:2 FTUCA,d-N-MeFOSA 对应 FOSA,N-MeFOSAA、N-EtFOSA、N-MeFOS-

AA、N-EtFOSAA。结果表明,多种内标物质的使用,有效地消除了由污泥的背景物质带来的基质影响。标准曲线在目标物质的浓度范围内表现出较好的相关性,除了 8:2 FTUCA(相关系数  $r^2 = 0.9875$ )之外, $r^2$  均大于 0.99。线性范围为 0.1 ~ 20  $\mu\text{g/L}$ (PFCAs 及 6:2/8:2 FTUCA)及 0.25 ~ 50  $\mu\text{g/L}$ (PFSAs 及其前体物质),定量限(LOQ)在 0.6 ~ 30  $\mu\text{g/kg}$ (干重)之间。

## 2.4 回收率及样品分析

方法的回收率计算采用比较基质匹配曲线(matrix matched calibration curve)与标准曲线斜率的方法。基质匹配曲线是通过一组样品(7个,每个约 0.5 g)加入不同含量(2 ~ 1 000  $\mu\text{g/kg}$ ,干重)的目标污染物质,并对加标样品进行前处理及进样分析。基质匹配曲线和标准曲线均以各目标物质的  $A_{\text{分析物}}/A_{\text{内标物}}$  为纵坐标,  $C_{\text{分析物}}/C_{\text{内标物}}$  为横坐标。回收率 = 100%  $\times$  斜率<sub>基质匹配曲线</sub> / 斜率<sub>标准曲线</sub>。该方法可以更加全面地评价在不同浓度条件下前处理方法的回收率。

将该方法应用于 3 个取自瑞士苏黎世州不同污水处理厂的污泥样品中全氟化合物的测定,结果见表 2。其中大多数目标物质的加标回收率为 74% ~ 141%,只有 6:2 FTUCA 和 8:2 FTUCA 的回收率较低,分别为 50% 及 53%(加标水平为 10 和 100  $\mu\text{g/kg}$ (以干重计),每个加标水平测定 3 次)。结果显示,PFOS 是污泥中最主要的 PFCs,且含量明显高于其他目标物质,为 176 ~ 1 121  $\mu\text{g/kg}$ (干重)。在所有的

表 2 污泥样品\*中目标物质的含量及回收率( $n=3$ )

Table 2 Concentrations of target analytes in sludge samples\* and recoveries ( $n=3$ )

Analyte	S1/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	S2/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	S3/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Recovery/ %
PFPeA	<0.6	<0.6	<0.6	137
PFHxA	5	2.4	1.8	112
PFHpA	1.7	<0.6	1.5	141
PFOA	11.6	4.3	5.6	122
PFNA	<0.6	<0.6	3.1	134
PFDA	14.5	5.7	12	78
PFDoA	5.5	7.9	5.9	122
6:2 FTUCA	2.8	<1.0	2.6	50
8:2 FTUCA	5.8	4.6	11.4	53
PFBS	<6.0	<6.0	<6.0	111
PFOS	1121	176	383	89
FOSA	4.5	3.5	2.3	79
N-MeFOSA	<5.0	<5.0	<5.0	85
N-EtFOSA	<5.0	<5.0	<5.0	74
N-MeFOSAA	<25	<25	<25	101
N-EtFOSAA	<30	<30	<30	130

\* S1, S2 and S3 are the sludge samples from wastewater treatment plants around Zurich, Switzerland.

PFCAs 中,PFDA 及 PFOA 最为主要,其次为 PFDoA 及 PFHxA,偶数碳链长度的 PFCAs(例如 PFDA、PFOA、PFDoA 及 PFHxA)的含量明显高于奇数碳链长度的 PFCAs(例如 PFPeA、PFHpA 及 PFNA)的含量。另外 6:2/8:2 FTUCA 的含量水平与 PFHxA 及 PFOA 的含量水平最为接近,这些结果也初步表明了 FTOH 及其相关物质(如 6:2/8:2 FTUCA)在污泥中经生物转化后生成相对应的偶数碳链长度的 PFCAs,可能是这些物质在污水处理厂中的来源之一。

## 3 结语

经过优化后,确定了利用甲醇对污泥进行液相萃取法的最优参数:在中性条件下,于 40  $^{\circ}\text{C}$  下超声萃取 10 min,采用 Envi carbon 柱净化。该方法快捷而有效。但部分短链和长链 PFCAs(例如 PFBA(C4)和 PFTeA(C14)),由于没有与之匹配的内标物质,使得回收率很低而未列入本文中。另外,前体物质尤其是 N-MeFOSAA 和 N-EtFOSAA,其较高的 LOQ 也是本方法应用于环境样品测定的一个局限。研究表明,氮吹浓缩样品体积被认为是能降低 LOQ 的有效手段,改进的方法正在进一步研究中。

## 参考文献:

- [1] So M K, Yamashita N, Taniyasu S, et al. Environ Sci Technol, 2006, 40 : 2924
- [2] Yang Y L, Wang H, Rui Z R, et al. Chinese Journal of Chromatography(杨玉林,王宏,芮振荣,等. 色谱), 2002, 20 (1): 66
- [3] Simcik M F, Dorweiler K J. Environ Sci Technol, 2005, 39 : 8678
- [4] Toms L M L, Calafat A M, Kato K, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43 : 4194
- [5] Giesy J P, Kannan K. Environ Sci Technol, 2001, 35 : 1339
- [6] Zhang T, Wang C P, Sun H W. Chinese Journal of Safety and Environment(章涛,王翠萍,孙红文. 安全与环境学报), 2008, 8(3): 22
- [7] Wang T, Wang Y W, Liao C Y, et al. Environ Sci Technol, 2009, 43 : 5171
- [8] Bossi R, Strand J, Sortkjaer O, et al. Environ Int, 2008, 34 : 443
- [9] Wang N, Szostek B, Folsom P W, et al. Environ Sci Technol, 2005, 39 : 531
- [10] Rhoads K R, Janssen E M L, Luthy R G, et al. Environ Sci Technol, 2008, 42 : 2873
- [11] Sinclair E, Kannan K. Environ Sci Technol, 2006, 40 : 1408
- [12] Powley C R, George S W, Ryan T W, et al. Anal Chem, 2005, 77 : 6353
- [13] Pan Y Y, Shi Y L, Cai Y Q. Chinese Journal of Analytical Chemistry(潘媛媛,史亚利,蔡亚岐. 分析化学), 2008, 36 (10): 1321
- [14] Higgins C P, Field J A, Criddle C S, et al. Environ Sci Technol, 2005, 39 : 3946