

煤矸石模拟淋滤实验中重金属污染物的释放特征分析

张丽,刘伟*,黄蕾,阿依古丽·买买提,张雯靖林,马雪琴
(新疆工程学院化学与环境工程学院,新疆 乌鲁木齐 830091)

摘要:以新疆某采矿区煤矸石为研究对象,采用动态淋滤实验研究煤矸石中 Cu、Cd、Cr、Pb 的淋出浓度特征,分析 4 种金属元素的释放规律,评价其对环境的污染程度,考察淋滤条件对金属元素释放的影响。结果表明,Cu、Cd、Cr、Pb 在淋滤前期表现为淋出浓度较高,释放速率较快的特征,随着淋滤时间的延长,各金属元素的淋出浓度降低,释放速率减缓,直至淋滤后期淋出浓度趋于稳定,释放量达到平衡;释放量和淋出率分别表现为 $Cr > Cu > Pb > Cd$ 和 $Cd > Cr > Cu > Pb$;除 Cd 外,其余金属元素的释放量随淋滤液 pH 值的减小和氧化还原电位的增加而升高。

关键词:重金属;动态淋滤;释放量;污染指数;煤矸石

中图分类号:X52 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-2009(2024)03-0068-05

Study on Characteristics of Heavy Metal Pollutants Leaching from Coal Gangue by Simulation Experiment

ZHANG Li, LIU Wei*, HUANG Lei, AYIGULI Maimaiti, ZHANG Wenjinglin, MA Xueqin
(College of Chemical and Environmental Engineering, Xinjiang Institute of Engineering,
Urumqi, Xinjiang 830091, China)

Abstract: Taking coal gangue from a mining area in Xinjiang as the research object, dynamic leaching experiments were conducted to study the leaching characteristics of Cu, Cd, Cr and Pb in coal gangue. The release patterns of the four elements were analyzed, the pollution level to the environment was evaluated, and the influence of leaching conditions on the release was investigated. The result showed that Cu, Cd, Cr and Pb had the characteristics of high leaching concentration and fast release rate in the early stage of leaching. With the extension of leaching time, the leaching concentration of each element decreased and the release rate slowed down until the leaching concentration tended to be stable and the release amount reached equilibrium in the later stage of leaching. The release amount and leaching rate of each element were $Cr > Cu > Pb > Cd$ and $Cd > Cr > Cu > Pb$, respectively. Except for Cd, the release of other elements increased with the decrease of pH value of leachate and the increase of redox potential.

Key words: Heavy metals; Dynamic leaching; Release amount; Pollution index; Coal gangue

煤矸石是我国产生、储存量和占用土地最大的固体废料^[1-2]。在降雨淋滤、浸泡等作用下,其中的污染物会溶出和迁移^[3],且矸石中的硫化矿物在水、氧气和微生物的作用下会发生反应形成酸性废水,污染生态环境^[4-5]。目前,围绕煤矸石溶解释放污染物的规律和特征开展的研究主要集中在煤矸石的静态浸出^[6-7],对其动态淋滤行为特征的研究较少,主要集中在降水对煤矸石中微量金属元素的释放特征上^[8-10],而矸石中金属元素的释放模

型研究,淋滤时间、淋滤液 pH 值和氧化还原电位(Eh)等淋滤介质对有害微量元素释放的影响方面

收稿日期:2023-05-08;修订日期:2024-04-25

基金项目:新疆维吾尔自治区大学生创新训练基金资助项目(S202210994036);新疆维吾尔自治区高校基本科研业务基金资助项目(XJEDU2023P135);国家自然科学基金资助项目(22266033);新疆工程学院博士启动基金资助项目(2018xgy062105)

作者简介:张丽(2001—),女,重庆人,本科,研究方向为环境科学与工程。

*通信作者:刘伟 E-mail: lwmjp@163.com

则鲜有报道。

今以新疆某矿区煤矸石为研究对象,通过模拟降水对煤矸石进行淋滤实验,分析煤矸石中重金属的淋出浓度特征,建立金属元素的释放量和淋滤时间之间的关系模型,研究各金属元素的释放规律,通过淋滤液中重金属的释放量及淋出率,评价重金属对环境的影响程度,遴选出对环境危害较大的重金属元素。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

样品采自新疆某矿区的矸石山,选用蛇形采样法^[10]进行采样。采集的矸石样品在实验室风干,采用四分法^[1]混合缩分后,进一步粉碎、研磨、过筛至粒径为3 mm。取少量3 mm样品细碎、缩分、研磨至粒径为0.15 mm,用于煤矸石样品中重金属背景值的测定。

煤矸石样品先用王水-氢氟酸-高氯酸消解^[11],采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS)^[8]测定,得到Cu、Cd、Cr和Pb的背景值分别为31.47 mg/kg、0.38 mg/kg、36.43 mg/kg和201.63 mg/kg。

1.2 动态淋滤实验装置

煤矸石动态淋滤实验装置如图1所示。装置主要由4部分构成:淋洗液储液罐、蠕动泵、淋滤柱和淋滤液收集瓶^[12]。淋滤柱由聚氯乙烯的PVC管制成,高度为100 cm,内径为10 cm。为保证淋滤液出水均匀,先在淋滤柱底部的滤板上铺设一层细密尼龙网,再装入厚5 cm、粒径为0.8 mm酸洗过再用去离子水洗净的石英砂,接着在石英砂上再铺一层尼龙网,上面装入粉碎成粒径为3 mm、厚50 cm、质量为2.00 kg的煤矸石样品。由于淋洗液须均匀下渗,且样品要被完全浸润,在样品上继续覆盖一层5 cm厚的石英砂。实验装置安装完毕,先加入去离子水润湿淋滤柱内的煤矸石,24 h后再进行淋滤实验。

1.3 动态淋滤实验操作流程

采用动态淋滤的方法研究重金属的释放特征,用蠕动泵控制其流量来模拟自然降雨强度,流量控制为1 mL/min^[12]。每次向淋滤柱内加水1 000 mL(pH值为7.00),每隔24 h收集淋滤液1次。实验进行15 d,共取样15次,单次淋滤结束后,取出淋滤液立即进行pH值测定,分析Cu、Cd、Cr和Pb

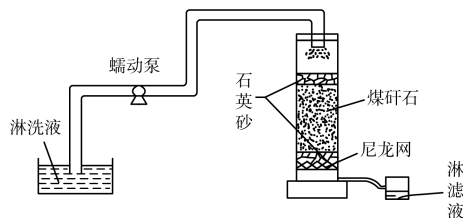


图1 煤矸石动态淋滤实验装置

Fig. 1 Coal gangue dynamic leaching experimental device

4种重金属指标。淋滤液pH值由玻璃电极法读出,Eh值采用《氧化还原电位的测定(电位测定法)》(SL 94—1994)测定,重金属元素采用《水质65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)测定。

为应对淋滤过程中淋滤柱产生的管壁效应,选择粒径大小适中的矸石颗粒,在矸石填充时,对沿淋滤柱内壁的矸石样品进行压实,尽量减小矸石颗粒之间的孔隙率。针对蠕动泵的流量选择开展前期实验,选择合适的流量进行淋滤。以上措施在提高柱内淋滤的均匀性上起到了良好的效果。

1.4 样品加标回收的质量控制

为保证淋滤液中重金属元素含量测定结果的可靠性,测定过程中加入定量的待测金属元素标准物质进行质量控制,按金属元素的测定步骤分析,加标回收率为90.3%~119%,满足质量控制的要求。

1.5 数据处理

重金属的累积释放量^[2]是指在总的淋滤期内,全部淋滤液中重金属的绝对质量,计算公式见式(1)。根据样品中重金属元素的背景值与淋滤液中重金属的累积释放量,可计算出重金属淋出率,见式(2)。

$$q = \sum_{i=1}^{15} C_i \times \frac{V_i}{M} \quad (1)$$

$$\text{淋出率} = q/m \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为重金属累积释放量,mg/kg; C_i 为第*i*次淋滤液中重金属质量浓度,mg/L; V_i 为第*i*次淋滤液体积,L; M 为淋滤柱内煤矸石质量,kg; m 为样品中重金属元素的背景值,mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 动态淋滤实验中重金属元素淋出浓度特征

用蠕动泵控制淋洗液流量,模拟大气降水对煤矸石进行动态淋滤。结果表明,随着淋滤天数的增

加,淋滤液中 Cu 和 Cd 的淋出浓度均表现为持续下降,曲线呈现滑梯状变化趋势,且在淋滤初期(第1天—第2天),Cu 和 Cd 的淋出浓度均较高。不同之处在于,从淋滤中期开始,Cu 的淋出浓度持续降低,到淋滤后期,淋出浓度基本趋于平稳,这与安茂国^[12]、康得军等^[13]的研究结果一致;Cd 从淋滤中期开始,淋出浓度迅速降低为未检出状态。整个淋滤期内 Cu 的淋出浓度表现出快速—慢速—平稳释放的淋出特点,测定值为 0.008 5 mg/L ~ 0.027 mg/L,符合地表水Ⅲ类标准(≤ 1.0 mg/L);而 Cd 的淋出浓度则表现为单一的快速释放的特点,煤矸石中 Cd 在淋滤前期基本被溶出,其释放特点也说明 Cd 的赋存形态以离子态为主^[14],且与地表水Ⅲ类标准限值(≤ 0.005 mg/L)相比,Cd 在整个淋滤期内的淋出浓度均较低。

Cr 和 Pb 的淋出浓度特征相似,首次淋出浓度均最大,且均在第4天时淋出浓度出现反弹,之后淋出液浓度逐渐降低,与周辰昕等^[15]的研究结果一致。虽然 Cr 和 Pb 在淋滤中期淋出浓度有所上升,但整体而言,Cr 和 Pb 的淋出浓度表现为快速—慢速—平稳释放的淋出特征。Cr 值为 0.015 mg/L ~ 0.046 mg/L,Pb 为未检出 ~ 0.035 mg/L,均满足地表水Ⅲ类标准的限值要求(≤ 0.05 mg/L)。

综上所述,4种重金属元素的淋出浓度在淋滤初期均较高,随着淋滤时间的延长,中后期淋出浓度逐渐降低并趋于稳定;4种重金属元素的淋滤曲线均具有振幅不一的特征,呈现出间歇性快速释放的规律^[12]。前人研究表明,重金属的动态淋滤属于间歇复氧过程^[16],间歇复氧的氧化—还原作用促使其形态及存在方式发生变化,导致难溶的残渣态金属元素转化为可交换态,在下一次的淋滤作用下被活化而溶出,可见金属元素的释放特征与其在矸石中的赋存形态有密切关系^[17]。

2.2 煤矸石中重金属元素的释放方程

根据动态淋滤实验结果,采用 Curve Expert 1.4 软件对淋滤液中各金属元素的释放量随时间的变化进行二次多项式拟合,拟合方程为 $y = a + bx + cx^2$ 。其中: y 为淋滤时间第 x 天时某金属元素的释放量,mg/kg; a 、 b 和 c 为淋滤系数。拟合结果见表1。由表1可知,矸石中重金属元素的释放量随淋滤时间的延长而增加,二者之间呈多项式关系^[18],该关系式进一步表明重金属元素的溶出规律为快速释放型,与各金属元素的淋出浓度曲线特征

表1 矸石中各重金属元素的释放量拟合结果

Table 1 Fitting results of release amount of heavy metals in coal gangue

元素	拟合指数衰减方程	相关系数
Cu	$y = 1.52 \times 10^{-2} - 1.95 \times 10^{-3}x + 7.38 \times 10^{-5}x^2$	0.994 8
Cd	$y = 1.23 \times 10^{-3} - 2.68 \times 10^{-4}x + 1.31 \times 10^{-5}x^2$	0.909 6
Cr	$y = 2.94 \times 10^{-2} - 3.61 \times 10^{-3}x + 1.25 \times 10^{-4}x^2$	0.984 6
Pb	$y = 2.07 \times 10^{-2} - 3.79 \times 10^{-3}x + 1.70 \times 10^{-4}x^2$	0.976 3

相一致。具体表现为:淋滤初期各重金属元素释放速率较快,随着淋滤时间的延长,淋滤中期重金属元素的释放速率逐渐减慢,直至后期各金属元素的溶出规律表现为以稳定释放为主。因此,煤矸石在堆放过程中,重金属元素的释放量会逐渐达到平衡。

2.3 淋滤液中重金属的环境污染评价

累积释放量和淋出率可表明煤矸石中重金属元素向环境迁移的最大程度,是评价重金属元素环境危害性的重要参数^[15]。动态淋滤实验中,4种重金属元素的累积释放量呈现 $\text{Cr}(0.16 \text{ mg/kg}) > \text{Cu}(0.086 \text{ mg/kg}) > \text{Pb}(0.065 \text{ mg/kg}) > \text{Cd}(0.0026 \text{ mg/kg})$ 的顺序,基本上表现为煤矸石中重金属元素的背景值越高,其动态淋滤时释放量越大的特点,说明重金属元素的释放程度与其在矸石中的含量有关^[19]。而 Pb 较低的释放量与其在矸石中较高背景值之间的关系则表明,部分重金属元素的释放量不仅与其在矸石中的含量相关,还与其赋存形态有密切关系^[17]。

根据各重金属元素的累积释放量及其在样品中的背景值,可计算出各重金属元素的淋出率。4种重金属元素的淋出率大小表现为 $\text{Cd}(0.68\%) > \text{Cr}(0.44\%) > \text{Cu}(0.27\%) > \text{Pb}(0.032\%)$ 的顺序,相较于 Cu、Cr 和 Pb,Cd 的淋出活性较大。Cd 在同一矸石样品中的累积释放量与淋出率存在明显差异,显然与其在矸石中的形态有关^[14]。相较于 Cu、Cd 和 Pb,Cr 的累积释放量和淋出率均较大,其通过淋滤作用更易被释放到环境中,通过水流的迁移作用,可直接进入矸石周边土壤,对环境产生不利影响的风险较高,故应对其环境危害给予高度重视。相较于 Cu、Cr 和 Pb,虽然 Cd 的累积释放量较小,但其淋出率较高,毒性也较大,其对环境的危害不容忽视。

2.4 煤矸石中重金属元素释放的影响因素

每次向淋滤柱内加入的淋滤液 pH 值为 7.00,随着淋滤时间的延长,淋滤液的 pH 值有降低趋

势,淋滤期内由 6.88 逐渐降低至 6.10,表现出弱酸性的变化特征。这是由于煤矸石的动态淋滤属于间歇复氧过程,煤矸石中以 Fe_2S_3 形式存在的硫化物溶解时,会产生部分硫酸,使淋滤液呈现酸性^[20]。淋滤液的 pH 值与 Cu 和 Pb 元素的释放量呈显著负相关,与 Cr 元素的释放量呈极显著负相关(见表 2),表明淋滤液 pH 值的降低有利于矸石中 Cu、Cr 和 Pb 的释放,这与刘晋^[21]、王文军等^[22]的淋溶实验结果较为一致。Cu、Cr 和 Pb 在矸石中的硫化物形态(Cu_2S 、 Cr_2S_3 和 PbS)均易溶于稀酸,且以可交换态形式存在的金属元素易被淋滤液中的 H^+ 所置换,以碳酸盐结合态形式存在的金属元素也易被酸性淋滤液溶出,说明 Cu、Cr 和 Pb 在矸石中可能主要以可交换态、碳酸盐结合态和硫化物结合态的形式存在。Cd 的释放量与淋滤液 pH 值相关性不显著,这与张晓等^[23]的研究结果一致,说明矸石中的 Cd 在淋滤时,其释放量不受淋洗液酸碱性的影响。由 Cd 的淋出浓度特征可知,矸石中的 Cd 可能主要以游离态形式存在,在淋滤初期被快速释放。

淋滤液 Eh 值随着淋滤天数的增加呈上升趋势,淋滤期内由 88.77 mV 逐渐增大至 142.29 mV。这主要是由于淋滤液的偏酸性促进了 Cu、Cr 和 Pb 的释放,致使淋滤液中这 3 种重金属元素的离子浓度升高,进而提高了淋滤液的 Eh 值^[24]。淋滤液的 Eh 值与 Cu 和 Pb 的释放量呈显著正相关,与 Cr 的释放量呈极显著正相关证实了这一点(见表 2)。淋滤液的 Eh 值会影响矸石中金属的存在形态。氧化状态条件下,矸石中金属的残渣态或者结合态会有一部分发生转移,导致溶解态和交换态含量增加^[15],被活化的金属元素在下一次的淋滤作用下释放,呈现出间歇性释放的特征。淋滤中期 Cr 和 Pb 的释放量上升,且仍有部分 Cu 释放证实了这一点。

除背景值含量外,金属元素在矸石中的赋存形态及矸石样品的风化程度等因素均会对其淋出程度产生影响^[9]。对于同种性质的煤矸石(风化程度相同),Cd 的背景值较小,与 Cu、Cr 和 Pb 相比,其淋出率最高,可见影响其淋出程度的主要因素为其在矸石中的赋存状态。根据 Cd 的淋滤结果可知,其淋滤特征与其他金属元素表现不同,表明其在矸石中可能主要以游离态形式存在。以游离态形式存在的 Cd 易溶于淋滤液中,不受淋滤液 Eh 值的影响,呈现淋滤初期快速释放的特征,Cd 释放量与淋滤液的

Eh 值相关性不显著也证实了这一点。

淋滤时间与 Cu、Cr 和 Pb 的释放量呈极显著负相关,与 Cd 的释放量呈显著负相关(见表 2),表明矸石中 4 种金属元素的释放量随淋滤时间的增加而降低。由于离子态和可交换态重金属易被溶出,淋滤初期 4 种金属元素表现为快速释放特征,随着淋滤时间的增加,以有机结合态、铁锰氧化物结合态和残渣态形式存在的金属元素,由于在矸石中被束缚得较紧,很难淋溶,故在淋滤中、后期释放量表现为降低的趋势。

表 2 重金属元素的释放量与影响其淋滤的因素之间的相关性

Table 2 Correlation between heavy metal release amount and factors affecting leaching

元素释放量	pH 值	Eh 值	淋滤时间
w(Cu)	-0.796 ^①	0.787 ^①	-0.986 ^②
w(Cd)	-0.340	0.368	-0.677 ^①
w(Cr)	-0.979 ^②	0.984 ^②	-0.881 ^②
w(Pb)	-0.785 ^①	0.762 ^①	-0.853 ^②

①表示显著相关($P < 0.05$);②表示极显著相关($P < 0.01$)。

3 结语

Cu、Cd、Cr、Pb 在淋滤前期表现为淋出浓度较高,释放速率较快的特征,随着淋滤时间的延长,各金属元素的淋出浓度降低,释放速率减缓,直至淋滤后期淋出浓度趋于稳定,释放量达到平衡。释放量和淋出率分别表现为 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 和 $\text{Cd} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb}$,除 Cd 外,其余重金属元素的释放量随淋滤液 pH 值的减小和 Eh 值的增加而升高,大量露天堆放的煤矸石对周边水环境的长期污染影响不容忽视。煤矸石模拟淋滤实验有助于科研工作者在实践工作中更准确地掌握煤矸石的特性及重金属元素释放特征,提前做好预防工作,可有效地避免煤矸石对土壤、地下水等自然环境的污染。

[参考文献]

- [1] 陆华,闵望,姜素,等. 庞庄煤矿煤矸石淋溶液对周边水体影响分析[J]. 环境监测管理与技术,2023,35(4):64-67.
- [2] HUA C Y, ZHOU G, ZHU X X, et al. Assessment of heavy metal in coal gangue: distribution, leaching characteristic and potential ecological risk[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(32):32321-32331.
- [3] BIAN Z F, DONG J H, LEI S G, et al. The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and

- farmland[J]. *Environmental Geology*, 2009, 58(3):625-634.
- [4] 张明睿, 郑俊, 徐力刚, 等. 城市小流域面源污染输出特征及污染负荷分类核算研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2021, 33(4):25-29.
- [5] VILLENEUVE S A, BARBOUR S L, HENDRY M J, et al. Estimates of water and solute release from a coal waste rock dump in the Elk Valley, British Columbia, Canada[J]. *Sci Total Environ*, 2017, 601/602:543-555.
- [6] XU D J, SHI L Q, QU X Y, et al. Leaching behavior of heavy metals from the coal gangue under the impact of site ordovician limestone karst water from closed Shandong coal mines, North China[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(10):10016-10028.
- [7] SUN Y Q, XIAO K, WANG X D, et al. Evaluating the distribution and potential ecological risks of heavy metal in coal gangue[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 28(15):18604-18615.
- [8] 白铁兵, 翟恩发, 程爱民, 等. 唐家会矿区煤矸石中重金属淋滤释放特征研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(21):23-24.
- [9] 周新华, 舒悦, 周亮亮, 等. pH值对碱性煤矸石碱度和重金属释放规律影响研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(5):2752-2758.
- [10] 邓为难, 伍昌维. 煤矸石模拟浸泡和淋溶实验污染物释放特点的研究[J]. *煤炭技术*, 2013, 32(5):142-144.
- [11] 刘伟, 蔡香丽, 杨智勇. 煤矸石中重金属动态淋滤溶出特征研究[J]. *北方环境*, 2011, 23(11):158-160.
- [12] 安茂国. 兖州煤田煤矸石中敏感性元素动态淋滤特征及环境效应评价[J]. *山东国土资源*, 2019, 35(7):51-57.
- [13] 康得军, 张芳, 吕荪荪, 等. 浸泡淋滤作用下煤矸石重金属元素的释放规律及特征研究[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(1):54-62.
- [14] 白向玉, 贾红霞. 煤矸石中重金属在淋滤过程中的释放规律[J]. *环境科技*, 2009, 22(Z2):5-7.
- [15] 周辰昕, 李小倩, 周建伟. 广西合山煤矸石重金属的淋溶实验及环境效应[J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(3):135-141.
- [16] 曹云全, 张双圣, 刘汉湖, 等. 煤矸石中重金属动态淋滤和静态浸泡溶出特征研究[J]. *河北工程大学学报(自然科学版)*, 2010, 27(1):76-80.
- [17] 张敬凯, 王春红, 姚文博, 等. 煤矸石在动态淋溶条件下重金属的溶出特性[J]. *煤炭技术*, 2018, 37(12):323-325.
- [18] 杜雪虹, 刘芳池, 李向东. 煤矸石淋溶液重金属释放规律与生物毒性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(10):259-268.
- [19] LI C, ZHENG L G, JIANG C L, et al. Characteristics of leaching of heavy metals from low-sulfur coal gangue under different condition[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(4):780-789.
- [20] SRACEK O, CHOQUETTE M, GELINAS P, et al. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada[J]. *J Contam Hydrol*, 2014, 69:45-71.
- [21] 刘晋. 煤矸石淋溶试验条件下对测定结果的影响[J]. *煤质技术*, 2011(4):22-23.
- [22] 王文军, 李宁, 张璟, 等. 煤和煤矸石中金属析出的淋溶试验研究[J]. *公共卫生*, 2013, 36(5):350-352.
- [23] 张晓, 李芳, 赵庆令, 等. 煤矸石中典型重金属浸出特征及潜在生态风险[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1):235-245.
- [24] 付天岭, 吴永贵, 姚伦芳, 等. 水溶性有机质原位覆盖对含硫煤矸石的污染控制[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(9):42-47.

(上接第58页)

- [8] 顾海东, 尹燕敏, 秦宏兵, 等. 超高效液相色谱三重四级杆质谱联用法测定水中喹诺酮类抗生素[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(3):34-37.
- [9] 郭文建, 张慧, 朱晨, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定废水中12种抗生素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2022, 58(4):387-394.
- [10] 张秀蓝, 张焯, 董亮, 等. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医疗废水中21种抗生素药物残留[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(4):453-458.
- [11] 生态环境部. 污水监测技术规范: HJ 91.1—2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [12] WANG Y, NIE M X, JIA F. Simultaneous determination of 4 antibiotics in children's cosmetics by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(12):1746-1750.
- [13] HU Y, ZHU Q Q, HU L G, et al. Simultaneous determination of 30 antibiotics in soil by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chromatography*, 2021, 39(8):878-888.
- [14] 仲伶俐, 郑苹果, 赵珊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定沼液中的林可霉素和大环内酯类抗生素[J]. *分析科学学报*, 2021, 37(1):57-62.
- [15] LU J, CHEN L, FU S L, et al. Determination of 19 personal care products in environmental water samples by high performance liquid chromatography mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8):1930-1940.
- [16] SHI A. Determination of 23 antibiotics and 3 β -agonists in livestock drinking water by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extract[J]. *Journal of Chromatography B*, 2016, 34(2):176-183.
- [17] 陈秋兰. LC-MS/MS法测定沉积物中磺胺类和四环素类抗生素[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(3):49-52.
- [18] JULIA R, SCHUBERT S, ROBERT G, et al. Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 32:162-170.
- [19] 朱婷婷, 段标标, 宋战锋. 深圳铁岗水库水体中抗生素污染特征分析及生态风险评估[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(7):1175-1180.