

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.04.008

地表水中致癌芳香胺的高效液相色谱-串联质谱直接测定方法*

温裕云^{1,2} 陈婷¹ 陈志华² 欧廷² 弓振斌^{3**}

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 厦门, 361102; 2. 福建远东技术服务有限公司, 泉州, 362006;
3. 厦门大学环境与生态学院, 厦门, 361102)

摘要 建立了超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS)快速直接测定地表水中致癌芳香胺物质的方法。样品采集后用0.22 μm的聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤,用C18 RRHD色谱柱进行梯度洗脱分离,流动相为甲醇和水,采用电喷雾正离子模式,并采用多反应监测模式(MRM)测定,外标法定量。方法重点优化了色谱分离条件、质谱碎裂电压、碰撞能量,考察了流动相中甲酸铵或甲酸浓度对目标化合物响应的影响。23种组分不同浓度水平的加标回收率在70.3%—119.8%之间,相对标准偏差在2.1%—10.2% ($n=7$)之间,方法的定量限(LOQ)在0.01—2.0 μg·L⁻¹之间。方法具有操作方便、灵敏度较高、快速准确的优点,能为环境水体污染源监测、饮水安全提供技术保障。

关键词 地表水, 致癌芳香胺, 液相色谱-串联质谱, 直接测定。

Direct determination of carcinogenic aromatic amines in surface water by UHPLC-MS/MS

WEN Yuyun^{1,2} CHEN Ting¹ CHEN Zhihua² OU Yan² GONG Zhenbin^{3**}

(1. College of Ocean and Earth Science, Xiamen University, Xiamen, 361102, China;
2. Fareast Testing & Technology Services Co. Ltd, Quanzhou, 362006, China;
3. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China)

Abstract: A rapid method was developed for the quantitative determination of 23 carcinogenic aromatic amines in surface water by ultra high performance liquid chromatography tandem electrospray ionization mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). After water sample was collected, it was filtered with a 0.22 μm polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane, and then the target compounds were separated on a C18 RRHD column, gradient eluted with methanol and water, and determined by positive electrospray ionization mass spectrometry with multiple reaction monitoring mode (MRM). Quantitative analysis was performed with external standard calibration method in the study. UHPLC separation condition, concentration of ammonium formate and formic acid in mobile phase, fragmentor voltages, and collision energies were optimized. The relative standard deviation (RSD) of the developed method was in the range of 2.1%—10.2% ($n=7$). Standard added recoveries in sample matrix ranged from 70.3% to 119.8%. The limit of quantification (LOQ) was from 0.01 to 2.0 μg·L⁻¹. The proposed method is easy to operate, highly sensitive, fast, and accurate.

Keywords: surface water, carcinogenic aromatic amines, ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS), direct determination.

2013年9月5日收稿。

* 环保公益性行业科研专项(201309007)及远东技术服务有限公司委托项目。

** 通讯联系人: Tel & fax: 0592-2186572; E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

芳香胺(Aromatic amines, AAs) 化合物是染料、塑料、杀虫剂、橡胶、黏合剂、制药等工业生产中的重要原料, 地表水中的 AAs 主要来源于工业生产过程中废水排放, 及染色纺织品和皮革等工业品的着色剂在使用周期内经由洗涤进入水体, 并在一定条件下释放出 AAs。大量的研究表明某些芳香胺具有致癌或潜在致癌作用^[1], 因此, 美国、日本等国将某些 AAs 列入水质监测的主要项目或优先监测的污染物黑名单, 我国的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 已将苯胺和联苯胺列为集中式生活饮用水地表水源地特定项目, 规定苯胺和联苯胺的标准限值分别为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 现有法规虽然没有明确规定其他 AAs 组分在环境水体的限量, 但因其具有潜在致癌性而受到关注, 多国的消费品(食品包装材料、纺织品、皮革制品、玩具等) 法规对产品中的至少 22 种 AAs 组分有严格的限量标准^[2-4], 因此, 建立地表水中多种 AAs 的快速测定方法对污染源监测、饮水安全、环境保护具有重要现实意义。

目前测定水体中 AAs 的方法主要有分光光度法(N-(1-萘基) 乙二胺重氮偶合比色法, GB 11889—89)^[5]、液相色谱法(HPLC)^[6-9]、气相色谱法(GC)^[10-12]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[13-15]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[16-18]等。分光光度法操作简便, 费用低廉, 但灵敏度较差, 不能同时测定多种组分; HPLC、GC 和 GC-MS 法能同时测定多种组分, 灵敏度和分离度都较高, 但由于环境水体中的 AAs 浓度较低, 均需经过液-液萃取或固相萃取-富集浓缩的前处理过程, 操作繁琐、耗时长、需用大量有机溶剂, 既不环保也不经济。超高效液相色谱-三重串联四极杆质谱(UHPLC-MS/MS) 以其优异的定性、定量性能, 近年来在环境污染物测定中得到广泛应用, 但其应用于地表水中多种 AAs 直接测定方面还鲜有报道。

本文系统优化了色谱、质谱条件, 建立了 UHPLC-MS/MS 直接进样测定水体中 23 种 AAs 的定性、定量方法, 具有灵敏度较高、操作方便、快速准确的优点。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1290 液相色谱仪; Agilent 6460 三重串联四极杆质谱仪(美国 Agilent 公司), 系统配置: Agilent JetStream Technologies (AJS) 电喷雾离子源(ESI) 接口, MassHunter 工作站软件, Mili-Q Gradient 超纯水仪(美国 MILIPORE 公司); 聚四氟乙烯(PTFE) 针式过滤膜($\phi 13 \text{ mm}$, $0.22 \mu\text{m}$, 天津津腾实验设备有限公司)。

23 种芳香胺标准物质(购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司, 纯度均大于 95%), 各组分的名称见表 1; 甲醇、乙腈(LCMS 级, 购自美国 Merck 公司); 甲酸铵、甲酸为 LCMS 级(Sigma 公司);

1.2 标准溶液的制备

用分析天平(0.0001 g) 准确称取各 AAs 标准品, 用甲醇配制成浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准储备液, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存, 使用前用初始流动相配制成实验所需浓度。

1.3 样品采集与处理

用 125 mL 的磨口棕色玻璃瓶采样, 取样时应使水样沿瓶壁缓慢注入瓶中, 并用铝箔和棉线扎紧瓶塞密封。样品采集后应置于冷藏箱运输, 在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存, 最长保存时间为 24 h, 应尽快分析。

上机前, 将上述采集的水样经 $0.22 \mu\text{m}$ PTFE 滤膜过滤后, 准确量取 9.0 mL 并加入 1.0 mL 甲醇, 混匀后, 直接进样测定。

1.4 UPHLC-MS/MS 测定条件

色谱条件: 色谱柱: Zorbax Eclipse XDB-C18 RRHD ($2.1 \text{ mm}\times 50 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$), 流动相为甲醇(MeOH) 和水, 流速 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 梯度洗脱: 0—2.0 min, 10%—30% MeOH; 2.0—4.0 min; 30%—40% MeOH; 4.0—7.0 min, 40%—90% MeOH; 7.0—8.0 min, 90% MeOH, 柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 进样量: $5.0 \mu\text{L}$, 后运行时间: 2 min。

质谱条件: 电喷雾正离子模式(ESI+); 干燥气温度: $350 \text{ }^\circ\text{C}$; 干燥气流速: $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 雾化器压力: 35 psi; 鞘气温度: $380 \text{ }^\circ\text{C}$; 鞘气流速: $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 毛细管电压: 4000 V; 喷嘴电压: 500V; EMV 电压: 300 V。定性和定量采用多重反应监测(MRM) 模式, 具体参数见表 1, 采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

实验考察了甲醇/水、乙腈/水两种流动相对 AAs 离子化效率的影响。结果表明, AAs 在甲醇/水、乙腈/水或其含有甲酸铵、甲酸的流动相中主要形成 $[M+H]^+$ 母离子, 甲醇/水作为流动相时, 大多 AAs 在质谱上的响应明显优于乙腈/水, 因此采用甲醇/水为流动相, 并且采用梯度洗脱技术, 提高各组间分离度、改善峰型、缩短分析时间, 尽可能减小各组分 AAs 在共流出时导致离子化过程中的相互抑制, 优化后的梯度洗脱程序见“1.4 节”中的色谱条件。23 种 AAs 在最佳色谱条件下的保留时间数据见表 1, 分离情况见图 1, 可见大多组分得到较好的分离且分析时间为 7.5 min。

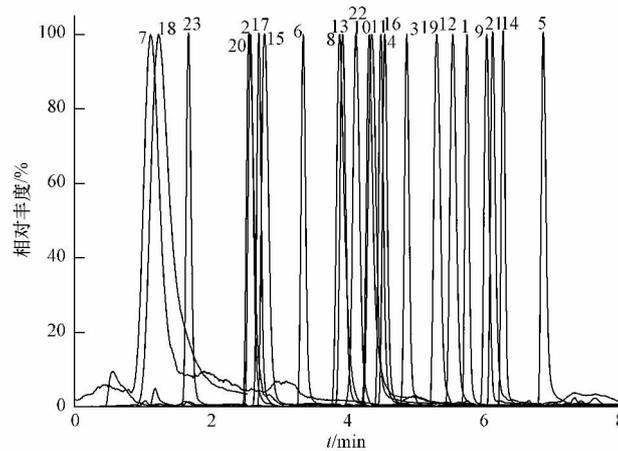


图 1 23 种芳香胺 MRM 色谱图

($5.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以定量离子对为例, 编号对应于表 1)

Fig.1 MRM Chromatogram of 23 AAs

($5.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the numbers correspond to the ones in Table 1)

2.2 质谱条件的优化

为了获得最佳的定性定量 MRM 参数, 分别对 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单组分标准溶液进样, 并采用仪器自带的优化软件 Optimizer 对碎裂电压 (Fragmentor)、碰撞能量 (Collision energy, CE)、MRM 离子对进行优化, 得到的最佳 MRM 采集参数见表 1。

表 1 目标 AAs 组分的 MRM 分析参数

Table 1 MRM conditions for the target AAS compounds

No.	化合物名称	CAS No.	t_R /min	母离子/(m/z)	碎裂电压/V	子离子/(m/z)	CE/V
1	4-氨基联苯	92-67-1	5.74	170	130	152.1*	33
						77	48
2	联苯胺	92-87-5	2.58	185	110	167.1*	29
						115	45
3	4-氯邻甲苯胺	95-69-2	4.88	142	110	106.1*	29
						89	33
4	2-萘胺	91-59-8	4.55	144	110	127.1*	21
						77.1	37
5	邻氨基偶氮甲苯	97-56-3	6.85	226	110	91.1*	21
						65.1	45
6	对氯苯胺	106-47-8	3.36	128	90	93.1*	17
						75.1	37
7	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	1.08	139	90	124.1*	13
						108.1	13
8	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	3.87	199	150	106.1*	21
						77.1	50

续表 1

No.	化合物名称	CAS No.	t_R /min	母离子/(m/z)	碎裂电压/V	子离子/(m/z)	CE/V
9	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	6.02	253	130	182.1*	29
						217.1	17
10	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	4.30	245	110	187.1*	33
						230.2	13
11	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	4.34	213	130	180.1*	33
						198.2	17
12	4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯甲烷	838-88-0	5.52	227	150	120.1*	25
						77.1	50
13	2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8	3.92	138	90	123.1*	13
						77.1	37
14	4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	101-14-4	6.27	267	130	140.1*	25
						195.1	29
15	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	2.77	201	130	108.1*	17
						80.1	33
16	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	4.49	217	130	124.1*	17
						80.1	45
17	邻甲苯胺	95-53-4	2.71	108	90	91.1*	17
						65.1	25
18	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	1.21	123	90	77.1*	29
						108.1	13
19	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	5.30	136	110	91.1*	21
						121.1	13
20	邻甲氧基苯胺	90-04-0	2.57	124	90	109.1*	13
						80.1	33
21	4-氨基偶氮苯	60-09-3	6.12	198	110	77.1*	17
						51.1	49
22	2,6-二甲苯胺	87-62-7	4.10	122	90	105.1*	13
						51.1	19
23	苯胺	62-53-3	1.67	94	50	77.1*	17
						51.1	33

* 表示定量离子。

本实验还考察了流动相(水相)中的甲酸铵浓度(0、0.5、2.5 mmol·L⁻¹)或甲酸浓度(体积比为0%、0.01%、0.05%、0.1%)对AAs灵敏度的影响。结果表明,添加了甲酸铵流动相时,大多组分的质谱信号响应降低,并且浓度越高,质谱信号响应越低,表明甲酸铵对大多AAs组分在离子化过程中会产生抑制作用。流动相中加入一定浓度的甲酸也有类似的现象。尽管甲酸铵或甲酸缓冲液在LC-MS中常用于调节流动相pH或用于离子化试剂,但对芳香胺分析物来说,低浓度的甲酸铵盐或甲酸对[M+H]⁺母离子的离子化效率抑制作用仍是比较强的。因此,优化后的实验中没有添加任何离子化试剂。

2.3 方法的线性关系、线性范围、定量限

用初始流动相比(10%甲醇水溶液)分别配制0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10、50、100 μg·L⁻¹的系列标准溶液,在优化后的色谱、质谱条件下进行测定,以标准工作溶液中目标组分的质量浓度(x , μg·L⁻¹)为横坐标,目标组分定量离子的峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线,结果如表2所示。实验结果表明,23种AAs组分在各自浓度范围内有良好的线性关系,相关系数均大于0.9975。方法的定量限(LOQ)采用标准添加法,即在空白样品中添加不同浓度的待测目标组分,按浓度由高至低检测,直到获得信噪比等于10(S/N=10)的浓度,确定其为方法的LOQ,结果列于表2,AAs组分的LOQ在0.01—2.0 μg·L⁻¹之间,苯胺和联苯胺的LOQ低于GB 3838—2002规定的100 μg·L⁻¹和0.2 μg·L⁻¹,大多组分的LOQ与文献报道^[14-15]的富集浓缩后采用GC-MS方法测定的值在同一数量级。

2.4 方法的加标回收率和精密度

选取采集于福建泉州晋江河口的过滤水样进行加标回收实验,由于各组分的定量限差异较大,所以添加浓度水平的范围较宽(从0.01 μg·L⁻¹至5.0 μg·L⁻¹共7个浓度点),并对每个浓度点分别进行7次平行实验,按优化后的实验条件测定,计算各组分大于方法定量限的平均加标回收率和精密度,结果见

表 3 各组分的平均回收率在 70.3%—119.8% 之间 相对标准偏差(RSD) 在 2.1%—10.2% 之间.

表 2 方法的线性关系和定量下限

Table 2 The linear relationship and limits of quantification

No.	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	相关系数	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	0.05—10	$y = 3692.0x + 37.0$	0.9999	0.05
2	0.2—20	$y = 1893.5x + 40.6$	0.9975	0.1
3	2—100	$y = 64.1x + 13.2$	0.9994	2.0
4	0.2—20	$y = 3001.2x + 107.0$	0.9984	0.1
5	0.05—10	$y = 24679.0x - 66.2$	0.9999	0.05
6	2—100	$y = 108.1x + 55.3$	0.9985	2.0
7	1—50	$y = 683.7x + 285.1$	0.9990	1.0
8	0.2—20	$y = 2144.2x + 135.3$	0.9985	0.2
9	0.5—50	$y = 339.8x + 15.6$	0.9992	0.5
10	0.1—20	$y = 2155.2x + 133.8$	0.9979	0.1
11	0.1—20	$y = 2748.9x + 107.5$	0.9991	0.1
12	0.05—10	$y = 5799.6x + 254.6$	0.9978	0.05
13	0.01—10	$y = 12592.9x + 49.2$	0.9999	0.01
14	1—100	$y = 244.9x + 17.8$	0.9982	1.0
15	0.5—50	$y = 3066.7x + 157.0$	0.9980	0.5
16	0.2—20	$y = 570.8x + 25.1$	0.9996	0.2
17	2—100	$y = 296.0x + 41.6$	0.9989	2.0
18	0.5—50	$y = 2357.5x + 523.0$	0.9976	0.5
19	0.05—10	$y = 4911.1x + 116.2$	0.9998	0.05
20	0.05—10	$y = 7882.7x + 0.4$	0.9999	0.05
21	0.01—10	$y = 38093.9x + 235.5$	1.0000	0.01
22	1—100	$y = 1129.0x + 5.5$	0.9984	1.0
23	2—100	$y = 304.4x + 15.9$	0.9998	2.0

注: 序号所代表的物质同表 1.

2.5 实际样品测定

采用本文优化的方法, 测定了采自福建省泉州市的晋江河口(S1)、草邦水库(S2)、西湖(S3)、东湖(S4)等处水样 4 个样品中均未检出 AAs 组分. 随后在这 4 个样品中加入最终浓度为 $2.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 23 种 AAs 混标, 并测定, 计算其回收率(表 4). 结果表明在该添加浓度下 4 个样品中各 AAs 组分的加标回收率在 71.5%—117.5% 之间.

3 结论

本实验建立的 UHPLC-MS/MS 直接测定方法, 无须经过液-液萃取或固相萃取等富集、净化的繁琐前处理过程, 可有效地缩短样品分析时间; MS/MS 的高灵敏度与高选择性能有效去除基质干扰和假阳性现象, 方法准确可靠, 可为环境水体污染源监测、饮水安全提供技术保障.

表 3 样品加标回收率与精密度

Table 3 The recovery and the relative standard deviation of spiked samples

No. ¹⁾	0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		0.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	— ²⁾	—	83.3	8.9	82.7	8.1	117.3	7.9	99.5	7.5	98.9	6.9	94.9	5.1
2	—	—	—	—	106.8	9.2	105.6	8.3	94.9	8.1	84.6	7.6	98.8	7.3
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89.7	7.9	100.0	5.6
4	—	—	—	—	83.1	10.2	105.7	9.5	98.1	8.6	115.4	6.1	92.5	3.8
5	—	—	116.3	9.0	105.7	8.1	106.0	7.9	99.6	7.5	98.9	4.5	94.1	2.3
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.1	9.5	94.6	8.7
7	—	—	—	—	—	—	—	—	79.3	8.9	98.0	8.2	87.4	7.0
8	—	—	—	—	—	—	94.8	9.1	109.3	8.0	87.4	8.1	92.9	9.5
9	—	—	—	—	—	—	—	—	103.8	7.5	85.1	7.2	93.3	7.0
10	—	—	—	—	96.5	9.3	103.9	8.8	102.5	7.0	109.7	4.1	91.9	2.6
11	—	—	—	—	112.4	8.5	105.0	5.6	108.8	4.7	92.3	3.8	88.1	3.6
12	—	—	96.8	8.6	110.7	7.9	104.6	7.6	106.1	7.0	83.1	7.1	84.1	7.5
13	102.1	9.3	99.2	5.3	113.0	7.6	96.9	5.6	101.8	5.2	92.0	5.0	79.9	4.4
14	—	—	—	—	—	—	—	—	70.3	7.8	93.4	7.9	87.1	8.1
15	—	—	—	—	—	—	—	—	102.6	8.8	79.7	6.5	82.5	5.3
16	—	—	—	—	—	—	110.0	8.9	96.1	6.8	108.2	7.6	103.1	7.9
17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87.6	6.5	92.0	4.3
18	—	—	—	—	—	—	—	—	86.8	5.9	94.6	5.0	93.2	4.2
19	—	—	100.8	7.1	83.3	6.8	77.1	6.1	83.3	5.1	94.6	6.6	88.2	6.5
20	—	—	82.2	9.3	96.5	8.8	94.3	8.9	98.7	7.6	103.1	7.1	98.8	6.0
21	119.8	10.1	98.6	8.5	92.8	5.6	97.4	4.6	95.0	4.8	103.4	3.8	96.9	2.1
22	—	—	—	—	—	—	—	—	91.3	5.6	87.4	6.4	94.5	6.3
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	103.7	6.5	101.5	6.2

注: 1) 序号所代表的物质同表 1; 2) —表示添加量小于定量限 无有效数据。

表 4 实际样品测定及加标回收率

Table 4 The results of real samples and recoveries of 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ spiked samples

No. ¹⁾	S1	回收率/%	S2	回收率/%	S3	回收率/%	S4	回收率/%
1	nd ²⁾	97.5	nd	94.0	nd	95.5	nd	97.5
2	nd	80.5	nd	92.0	nd	95.5	nd	92.0
3	nd	112.5	nd	79.5	nd	101.5	nd	98.5
4	nd	91.5	nd	97.5	nd	93.0	nd	90.5
5	nd	91.5	nd	94.5	nd	94.0	nd	93.0
6	nd	99.5	nd	117.5	nd	94.0	nd	94.5
7	nd	97.5	nd	86.0	nd	96.5	nd	88.5
8	nd	84.5	nd	93.0	nd	89.5	nd	82.5
9	nd	100.5	nd	96.0	nd	100.0	nd	98.5
10	nd	78.0	nd	71.5	nd	78.0	nd	71.5
11	nd	81.5	nd	76.0	nd	88.0	nd	82.0
12	nd	86.1	nd	88.5	nd	89.0	nd	80.0
13	nd	95.5	nd	99.5	nd	98.5	nd	96.0
14	nd	97.0	nd	87.0	nd	86.0	nd	89.5
15	nd	78.0	nd	83.5	nd	90.0	nd	81.5
16	nd	110.0	nd	114.5	nd	110.5	nd	109.0
17	nd	103.5	nd	104.0	nd	97.0	nd	90.5
18	nd	79.5	nd	86.0	nd	87.0	nd	76.0
19	nd	95.5	nd	98.0	nd	95.0	nd	92.0
20	nd	99.0	nd	98.5	nd	97.0	nd	96.5
21	nd	99.0	nd	97.5	nd	98.5	nd	98.0
22	nd	85.5	nd	89.0	nd	95.0	nd	92.0
23	nd	115.0	nd	105.0	nd	105.0	nd	90.0

注: 1) 序号所代表的物质同表 1; 2) nd 表示未检出。

参 考 文 献

- [1] Skipper P L, Kim M Y, Sun H, et al. Monocyclic aromatic amines as potential human carcinogens: old is new again[J]. *Carcinogenesis*, 2010, 31(1): 50-58
- [2] EN 14362-1: 2012 Textiles-Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants-Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres[S]
- [3] ISO 17234-1: 2010 Leather-Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers-Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants[S]
- [4] ISO 17234-2: 2011 Leather-Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers-Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene[S]
- [5] GB 11889-89 水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法[S]
- [6] Wang X D, Fu L Y, Wei G H, et al. Determination of four aromatic amines in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC[J]. *Journal of Separation Science*, 2008, 31(16/17): 2932-2938
- [7] Tao Y, Liu J, Wang T, et al. Simultaneous conduction of two- and three-phase hollow-fiber-based liquid-phase microextraction for the determination of aromatic amines in environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(5): 756-762
- [8] Mourya S K, Bose D, Durgbanshi A, et al. Determination of some banned aromatic amines in waste water using micellar liquid chromatography[J]. *Analytical Methods*, 2011, 3(9): 2032-2040
- [9] 李逸, 刘胜玉, 刘昕宇, 等. 自动固相萃取-高效液相色谱法测定地表水中痕量联苯胺[J]. *环境化学*, 2013, 32(9): 1807-1808
- [10] Schmidt T C, Less M, Haas R, et al. Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine: I. Derivatization[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 810(1/2): 161-172
- [11] 荆瑞俊, 李英, 李永芳. 顶空固相微萃取-气相色谱联用法测定工业废水中的致癌芳香胺[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(2): 1141-1144
- [12] 彭家钢, 王丹华, 吴采樱. 自制 SPME 涂层顶空萃取-气相色谱法分析废水中的芳香胺类化合物[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(3): 18-21
- [13] Akyüz M, Ata Ş. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1129(1): 88-94
- [14] 林忠胜, 马新东, 周传光. 气相色谱/质谱法测定海水中芳香胺[J]. *分析实验室*, 2009, 28(z1): 11-13
- [15] 叶伟红, 刘劲松, 潘荷芳. 水中致癌芳香胺的固相萃取-气质分析方法研究[J]. *质谱学报*, 2011, 32(1): 55-60
- [16] 黄丽芳, 李来生, 刘超. 高效液相色谱-质谱法测定废水中芳香胺类化合物[J]. *分析科学学报*, 2008, 24(3): 265-269
- [17] 杨秋红, 钱蜀, 程小艳, 等. 固相萃取地表水中痕量联苯胺及 HPLC-MS 测定[J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(1): 102-106
- [18] 申玲玲, 邱雄雄, 詹松. UHPLC-MSMS 测定环境水中的联苯胺[J]. *环境化学*, 2013, 32(4): 717-718