

在线固相萃取液质联用法测定 饮用水源中的痕量联苯胺

张雁* 何咏 王莹 朱慧敏

(北京市环境保护科学研究院, 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037)

摘要 建立了在线固相萃取液相色谱串联质谱法测定水中痕量联苯胺的方法。样品经自动进样器注入在线固相萃取小柱后, 用富集泵流动相实现对样品的富集洗脱, 然后用分析泵流动相将样品从富集柱冲洗至色谱柱后用串联质谱仪进行检测。该方法可在 11 min 内自动完成对样品的富集、净化、进样和检测过程。当进样量为 5 mL 时, 联苯胺在 0.010 ~ 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系, 相关系数 R 为 0.999, 检出限为 0.8 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 实际水样的回收率为 85% ~ 104%。该方法具有简单、快速、重现性好、灵敏高等特点, 可用于环境水体中痕量联苯胺的检测。

关键词 联苯胺; 在线固相萃取; 超高效液相色谱串联质谱法; 饮用水

中图分类号 X830.2 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)08-4590-05 DOI 10.12030/j.cjee.201503037

On-line SPE coupled with UPLC-MS/MS for determination of trace benzidine in drinking water

ZHANG Yan* HE Yong WANG Ying ZHU Huimin

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, National Engineering
Techniques Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China)

Abstract An analytical method based on on-line solid phase extraction (SPE) coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of benzidine in drinking water was developed. A sample was loaded in the on-line SPE column via the auto sampler. After enrichment and purification by the mobile phase of the trapping pump, the sample was flushed from the SPE column to the analyzing column by the mobile phase of the analyzing pump. The detection was completed by tandem mass spectrometry. The concentration, purification, sampling, and detection progress were completed automatically within 11 min. A good linear relationship within 0.010 to 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ was obtained when the sample volume was 5 mL, with a correlation coefficient of 0.999 and detection limit of 0.8 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$. Satisfactory recovery of the blank spike sample ranged from 85% to 104%. The method proposed by this paper is simple and rapid, possesses high sensitivity and good reproducibility, and can be used to detect trace benzidine in water.

Key words benzidine; on-line solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; drinking water

联苯胺是染料制造、印染、橡胶、制药、塑料和油漆等的原料, 广泛应用于化工、印染和制药等工业生产。联苯胺及其盐都是有毒且会致癌的物质, 国际癌症研究机构将其列为第一类致癌物^[1]。美国和日本等已把芳香胺类化合物列入主要监测项目或优先监测污染物的黑名单^[2-3]。地表水环境质量标准 (GB 3838-2002) 中明确规定了集中式生活饮用水地表水

源地特定项目联苯胺标准限值为 0.20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]。

目前, 环境中芳香胺的监测方法主要有 N-(1-萘基)-乙二胺偶氮分光光度法^[5]、流动注射光度法^[6]、荧光法^[7]、电化学法^[8]、色谱法^[9-10]等。由于环境水体中的联苯胺含量较低, 特别是饮用水源地水和地下水, 常以 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级存在, 所以常常需要采用液液萃取^[11]或固相萃取 (SPE)^[12]对水样进行浓

收稿日期: 2015-03-05; 修订日期: 2015-03-25

作者简介: 张雁 (1973—), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 环境有机污染物分析检测。E-mail: alicezhy@163.com

* 通讯联系人

缩。但是,液液萃取、固相萃取等经典的离线预处理方法不但前处理复杂,会消耗大量溶剂,操作繁琐、费时,还会造成组分的损失。与离线固相萃取相比,在线固相萃取具有自动化程度高、样品用量少、溶剂消耗量低、节约时间和方法重现性好等优点。在线样品预处理技术结合高效液相色谱联用的方法,已广泛应用于环境样品中农药^[13]、微囊藻毒素^[14]、内分泌干扰物^[15]、邻苯二甲酸酯类^[16]、酚类化合物^[17]、药物分析^[18]等的分析测定。但是将在线固相萃取与超高效液相色谱串联质谱联用法用于环境水体中的联苯胺测定还鲜有报道。本方法将水样中的联苯胺经过滤后在线固相萃取与串联质谱联用仪测定,与传统的离线固相萃取的方法相比,本法具有前处理简单、快速和灵敏高等特点。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

在线固相萃取/超高效液相色谱/串联四极杆质谱系统(美国 Waters 公司);色谱柱:ACQUITY BEH Shield RP18(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm);固相萃取柱:Waters Oasis HLB. DC HP(2.1 mm×30 mm, 20 μm,可重复使用);0.22 μm 聚醚砜(PES)水相针式滤头(上海安谱科学仪器有限公司)。

1 000 mg·L⁻¹的联苯胺标准物质(纯度 99.99%,美国 AccuStandard 公司);甲醇、乙腈、正己烷(色谱纯,德国 MERCK 公司);丙酮(色谱纯,韩国 DUKSAN 公司);蒸馏水。

1.2 标准溶液配制

将 1 000 mg·L⁻¹的联苯胺标准物质依次用乙腈稀释定容至 0.010~10.0 mg·L⁻¹标准储备液,临用时用蒸馏水稀释成浓度为 0.010~2.0 μg·L⁻¹的标准系列使用液。

1.3 样品采集及处理

用 1 000 mL 棕色玻璃瓶采集满瓶水样,不留顶空,采集后储存于 4℃暗处,当天分析,水样经 0.22 μm 水相滤头过滤后备用。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件

在线富集泵的流动相 A,B 为蒸馏水,流动相 C 为乙腈,流动相 D 为甲醇、丙酮、正己烷混合液(1:1:1,体积比),分析泵流动相 A 为 0.1%(体积比)的甲酸溶液,流动相 B 为乙腈,柱温为 40℃,样品进样量为 5 mL。表 1 为富集泵和分析泵的流动相梯度条件。

全自动在线固相萃取系统配有 2 根在线固相萃

取小柱,2 个泵,其中,富集泵用于在线固相萃取,分析泵用于色谱分析。0~3.8 min,样品先通过自动进样器连续注入到第 1 根在线固相萃取小柱上,用于样品的萃取富集和净化,富集泵流动相对在线固相萃取小柱进行梯度净化;4.1 min 时,六通阀开始切换,在线固相萃取小柱切换至分析流路中,分析泵将富集在固相萃取小柱上的联苯胺冲洗至分析柱进行分离检测,同时富集泵对 HLB 小柱进行冲洗和活化;11 min 时,整个分析过程结束。下一次进样使用第 2 根 HLB 小柱完成同样的分析过程。

表 1 流动相梯度
Table 1 Gradient of mobile phase

时间/ min	流速/ (mL·min ⁻¹)	富集泵中溶剂比例/%				曲线序号
		A	B	C	D	
0	2.0	100	0	0	0	—
0.5	2	0	95	5	0	11
3.8	0.01	0	95	5	0	11
4.1	2.0	0	0	0	100	11
7	2	100	0	0	0	11
11	2	100	0	0	0	11

时间/ min	流速/ (mL·min ⁻¹)	分析泵中溶剂比例/%		曲线序号
		A	B	
0	0.4	90	10	—
3.8	0.01	90	10	11
4.1	0.4	90	10	11
5.3	0.4	70	30	6
7	0.4	70	30	6
8.5	0.4	10	90	1
11	0.4	90	10	6

1.4.2 质谱条件

电离源为电喷雾电离源,检测方式为多反应监测模式,去溶剂气和锥孔反吹气均为氮气,碰撞气为氩气。多反应监测母离子质荷比(m/z)为 185,子离子质荷比(m/z)为 168.93,毛细管电压为 3.5 kV,驻留时间为 0.163 s,锥孔电压为 45 V,碰撞电压分别为 20 eV 和 8 eV。

2 结果与讨论

2.1 SPE 小柱的选择

HLB 柱对目标化合物的萃取效率较高,能够兼容 100% 水相,同时可以耐受比较宽的 pH 范围,小柱可再生重复使用。本实验选择 HLB 柱作为在线净化富集小柱。

2.2 流动相的优化

流动相是液相色谱分析方法优化的一个重要参数,实验考察了甲醇-水和乙腈-水 2 种不同流动相体系对联苯胺的影响。从实验结果看,乙腈体系作为流动相时,联苯胺色谱峰峰形较尖锐,所以最后选

择乙腈体系作为流动相。

2.3 流动相改性剂的优化

在流动相中添加改性剂可以起到抑制样品组分的解离,并改善峰形的作用。结合实验结果,选择甲酸作为流动相改性剂,考察了水相中甲酸浓度分别为 0.01%、0.02%、0.05% 和 0.1% 时对实验结果的影响。实验结果表明,当甲酸浓度为 0.1% 时,联苯胺色谱峰峰形较尖锐,响应值较大。

2.4 色谱柱的优化

实验分别比较了 Waters Acquity UPLC BEH shield RP18 柱和 Waters Acquity UPLC BEH C18 柱 (50 mm×2.1 mm,1.7 μm) 的色谱柱,发现联苯胺在 BEH shield RP18 柱的响应优于在 BEH C18 柱的响应,且 BEH shield RP18 柱能够耐受 100% 的水相,所以最终选择 Waters Acquity UPLC BEH shield RP18 柱为联苯胺的分析柱。

2.5 线性范围

将 1 000 mg·L⁻¹ 的联苯胺标准物质依次用乙腈稀释定容至 10.0、1.0、0.10 和 0.010 mg·L⁻¹ 的标准储备液,再用蒸馏水稀释成浓度为 0.010、0.020、0.050、0.10、0.20、0.50、1.0 和 2.0 μg·L⁻¹ 的联苯胺标准溶液,采用上述优化后的在线固相萃取和分析条件,进样 5 mL,出峰时间为 4.88 min。以联苯胺的浓度及所得到的响应峰面积做定量校准曲线,以峰面积对浓度进行线性拟合,在 0.010 ~ 2.0 μg·L⁻¹ 范围内线性良好,线性方程为 $y = 1.76 \times 10^3 x + 737.2$,相关系数为 0.999。图 1 为 5 mL 0.20 μg·L⁻¹ 的联苯胺标准溶液的色谱图。

2.6 精密度和检出限

采用上述 1.4 节的分析条件,将 0.20 g·L⁻¹ 和 2.0 μg·L⁻¹ 的联苯胺标准溶液每组分别平行测定 6 次,计算得出 2 组标准溶液的相对标准偏差分别

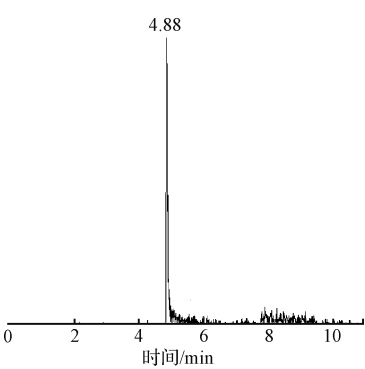


图 1 5 mL 0.20 μg·L⁻¹ 的联苯胺标准溶液的色谱图
Fig. 1 Chromatograms of 5 mL 0.20 μg·L⁻¹ benzidine standard solution

为 6.8% 和 5.9%。

将联苯胺的标准溶液逐级稀释,当联苯胺的浓度为 0.8 ng·L⁻¹ 时,色谱峰的信号噪声比大于 3 (S/N>3),故将联苯胺的检出限定为 0.8 ng·L⁻¹。

关于环境水体,包括地表水、地下水、废水中的联苯胺的测定方法的文章已多有报道,表 2 列出了部分文献报道的环境水体中痕量联苯胺的检测方法,从中可以看出,本文所提出来的方法具有较低的检测限,表明本方法测定环境水体中的痕量联苯胺有一定的优势。

2.7 样品测定

分别取实验室自来水和北京某地 2 个点位地下水,用 0.22 μm 滤膜过滤后按照 1.4 中检测条件进行测定。每个样品均测定 3 次,在所测样品中均未检出联苯胺。自来水和地下水加标回收率如表 3 所示,加标 0.020 μg·L⁻¹ 时回收率在 85% ~ 104%,加标 0.20 μg·L⁻¹ 时回收率在 92% ~ 102%,加标 2.0 μg·L⁻¹ 时回收率在 90% ~ 98%。表明方法可准确用于实际水样中痕量联苯胺的测定。某地下水

表 2 不同方法检测环境水体中联苯胺的检出限比较

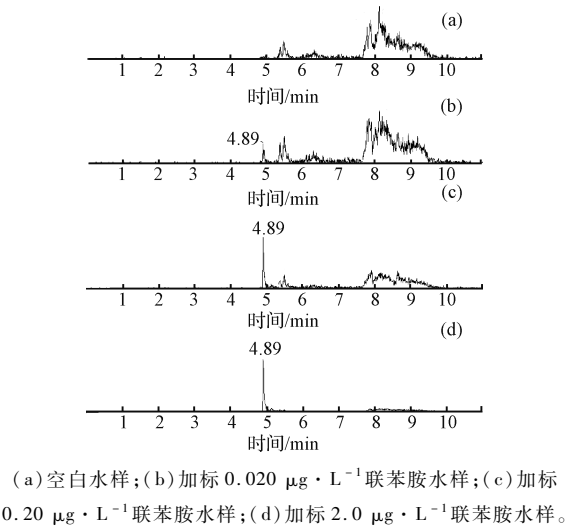
Table 2 Comparison on detection limit of benzidine in environmental water by various detection methods					
方法	前处理 方法	精密度/ %	浓度检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	浓度线性范围 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	文献
固相萃取-液相色谱-二极管阵列检测器	离线 SPE	4.0 ~ 9.5	8×10^{-2}	$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$	[19]
固相萃取-液相色谱-二极管阵列检测器	离线 SPE	0.3	0.1	$0 \sim 1 \times 10^4$	[20]
自动固相萃取-液相色谱-紫外检测器	离线 SPE	2.0 ~ 13.3	1×10^{-2}	$30 \sim 2 \times 10^4$	[21]
固相萃取-液相色谱-紫外检测器	离线 SPE	6.7 ~ 12	20	$4 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^4$	[22]
固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测器	离线 SPE	8.1 ~ 9.8	1×10^{-3}	$2 \times 10^{-2} \sim 2$	[23]
固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测器	离线 SPE	6.1 ~ 13.3	4×10^{-6}	$1.5 \times 10^{-4} \sim 2.33 \times 10^{-3}$	[24]
顶空固相微萃取-气相色谱-质谱检测器	衍生后固相微萃取	2.94	0.83	0 ~ 13	[25]
直接进样-液相色谱-质谱检测器	—	2.8	0.2	$1 \sim 1 \times 10^2$	[26]
直接进样-液相色谱-质谱检测器	—	1.3 ~ 5.6	3×10^{-2}	$0.1 \sim 1 \times 10^2$	[27]
直接进样-液相色谱-质谱检测器	—	2.8 ~ 4.2	9×10^{-2}	0.5 ~ 10	[28]
直接进样-超高压液相色谱荧光	—	0.5	2.4×10^{-2}	$1.0 \sim 1 \times 10^2$	[29]
在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测器	在线 SPE	5.9 ~ 6.8	8×10^{-4}	$1 \times 10^{-2} \sim 2$	本研究

测定及联苯胺加标色谱图如图 2 所示,其中 a 为空白水样的色谱图,b 为加标 0.020 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺时的色谱图,c 为加标 0.20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺时的色谱图,d 为加标 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺时的色谱图。

表 3 加标回收实验结果

Table 3 Results of recovery experiments			
水样	加标浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定浓度 ¹⁾ / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
自来水	0.020	0.020 8	104
	0.20	0.203	102
	2.0	1.92	96
地下水 1	0.020	0.017 4	87
	0.20	0.184	92
	2.0	1.96	98
地下水 2	0.020	0.0170	85
	0.20	0.189	94
	2.0	1.82	91

注: ¹⁾3 次测定的平均值。



(a)空白水样;(b)加标 0.020 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺水样;(c)加标 0.20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺水样;(d)加标 2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 联苯胺水样。

图 2 实际水样及加标样品的色谱图

Fig.2 Chromatograms of real water sample and spiked water samples

3 结 论

本研究采用在线固相萃取与超高效液相色谱串联质谱联用法测定了水体中的痕量联苯胺。样品经过滤后,11 min 即可自动完成样品的富集、净化、进样和检测过程,当进样量为 5 mL 时,方法检出限为 0.8 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与其他方法相比该方法具有简单快速的优点,可用于饮用水中痕量联苯胺的检测。

参 考 文 献

[1] 张印德,高玉之,傅鸣远. 苯的胺基、硝基化合物中毒的防治. 北京: 化学工业出版社, 1982: 46-64

[2] 中国环境优化监测研究课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 9-12

[3] 李刚,许月英,陈静. 硅胶管采样-气相色谱测定环境空气中苯胺类化合物. 干旱环境监测, 2008, 22(2): 73-76

LI Gang, XU Yueying, CHEN Jing. Study on determination of anilines-GC Method in ambient air. Arid Environmental Monitoring, 2008, 22(2): 73-76 (in Chinese)

[4] 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[5] 国家环境保护总局. GB 11889-1989 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. 北京: 中国标准出版社, 1990

[6] 黄进,曾友为,黄正文,等. 流动注射光度法直接测定海水中的微量苯胺. 分析实验室, 2010, 29(4): 14-17

HUANG Jin, ZENG Youwei, HUANG Zhengwen, et al. Direct spectrophotometric determination of aniline in seawater by flow injection analysis. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(4): 14-17 (in Chinese)

[7] 王修中. 荧光光度法测定天然水中痕量的苯酚和苯胺. 广州化工, 2011, 39(17): 75-77

WANG Xiuzhong. Determination of trace amount of phenol and aniline by fluorescence spectrophotometry in natural water. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2011, 39(17): 75-77 (in Chinese)

[8] 童雷,乔涛,朱培德,等. 水和废水中微量硝基苯的电化学法检测. 化学传感器, 2009, 29(2): 62-64

TONG Lei, QIAO Tao, ZHU Peide, et al. Determination of nitrobenzene in waste water by electrochemical method. Chemical Sensors, 2009, 29(2): 62-64 (in Chinese)

[9] 吴丽娟,杨丽莉,胡恩宇,等. 液-液萃取-气相色谱法同时测定水中吡啶、松节油和苯胺. 中国环境监测, 2011, 27(增刊): 9-12

WU Lijuan, YANG Lili, HU Enyu, et al. Liquid-liquid extraction and gas chromatography for simultaneous measurement of aniline, turpentine oil and pyridine in water. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(S): 9-12 (in Chinese)

[10] 黄毅,饶竹,刘艳,等. 超高效液相色谱法直接快速测定环境水样中硝基苯和苯胺. 岩矿测试, 2012, 31(4): 666-671

HUANG Yi, RAO Zhu, LIU Yan, et al. Direct and rapid determination of nitrobenzene and aniline in environmental water by ultra performance liquid chromatography. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(4): 666-671 (in Chinese)

[11] FARAJZADEH M. A., NOURI N. Simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction of anilines in different samples followed by gas chromatography-flame ionization detection. Talanta, 2012, 99: 1004-1010

[12] UNTSCHA S., SINGER H. P., MCARDELL C. S., et al. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 2012, 1268: 74-83

[13] JURADO-SÁNCHEZ B., BALLESTEROS E., GALLEGO

- M. Comparison of several solid-phase extraction sorbents for continuous determination of amines in water by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, **2009**, 79 (3): 613-620
- [14] BELTRÁN E., IBÁEZ M., SANCHÓ J. V., et al. Determination of six microcystins and nodularin in surface and drinking waters by on-line solid phase extraction-ultra high pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2012**, 1266: 61-68
- [15] VEGA-MORALES T., SOSA-FERRERA Z., SANTANA-RODRÍGUEZ J. J. 在线固相萃取/超高效液相色谱/质谱法测定废水样品中内分泌干扰物. *环境化学*, **2012**, 31(6): 930-931
- VEGA-MORALES T., SOSA-FERRERA Z., SANTANA-RODRÍGUEZ J. J. Determination of endocrine disruptants in waste water by online SPE and HPLC/MS. *Environmental Chemistry*, **2012**, 31(6): 930-931 (in Chinese)
- [16] 戴安公司. 在线固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中四种痕量邻苯二甲酸酯. *环境化学*, **2011**, 30 (3): 734-736
- DIONEX. Determination of four types of phthalate in water samples by online solid-phase extraction and HPLC. *Environmental Chemistry*, **2011**, 30 (3): 734-736 (in Chinese)
- [17] 戴安公司. 在线固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水和瓶装矿泉水中苯酚. *环境化学*, **2011**, 30(6): 1217-1219
- DIONEX. Determination of phenols in drinking water and bottled mineral water by online solid-phase extraction and HPLC. *Environmental Chemistry*, **2011**, 30(6): 1217-1219 (in Chinese)
- [18] FONTANALS N., BORRULL F., MARCÉ R. M. On-line weak cationic mixed-mode solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry to determine illicit drugs at low concentration levels from environmental waters. *Journal of Chromatography A*, **2013**, 1286: 16-21
- [19] 何立志, 贺丰炎, 黄警萱, 等. 饮用水源中痕量联苯胺的检测方法. *中国环境监测*, **2012**, 28(4): 98-100
- HE Lizhi, HE Fengyan, HUANG Jingxuan, et al. Detective method for trace benzidine in drinking water. *Environmental Monitoring in China*, **2012**, 28(4): 98-100 (in Chinese)
- [20] 张丽, 刘玉侠. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定饮用水中苯胺和联苯胺. *环境监测管理与技术*, **2013**, 25 (5): 41-43
- ZHANG Li, LIU Yuxia. Simultaneous determination of aniline and benzidine in drinking water by high performance liquid chromatography coupled with solid phase extraction. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, **2013**, 25(5): 41-43 (in Chinese)
- [21] 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. *环境化学*, **2013**, 32 (9): 1807-1808
- LI Yi, LIU Shengyu, LIU Xinyu, et al. Determination of trace amounts of benzidine in surface water by auto SPE coupled with HPLC. *Environmental Chemistry*, **2013**, 32 (9): 1807-1808 (in Chinese)
- [22] LI Ruiping, ZHANG Yi, Lee C. C., et al. Development and validation of a hydrophilic interaction liquid chromatographic method for determination of aromatic amines in environmental water. *Journal of Chromatography A*, **2010**, 1217(11): 1799-1805
- [23] 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. *化学研究与应用*, **2011**, 23 (1): 102-106
- YANG Qiuhong, QIAN Shu, CHENG Xiaoyan, et al. Determination of trace amounts of benzidine in surface water by HPLC-MS/MS with solid phase extraction. *Chemical Research and Application*, **2011**, 23(1): 102-106 (in Chinese)
- [24] KIM H. J., HUH I. A., JUNG M., et al. Ultra-trace level determinations of benzidine and dichlorobenzidine residues in surface water by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2013**, 93 (9): 999-1007
- [25] RUBIO L., SANLLORENTE S., SARABIA L. A., et al. Optimization of a headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry procedure for the determination of aromatic amines in water and in polyamide spoons. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2014**, 133: 121-135
- [26] 顾海东, 尹燕敏, 秦宏兵. 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中的苯胺及联苯胺. *环境监控与预警*, **2012**, 4(1): 24-26
- GU Haidong, YIN Yanmin, QIN Hongbing. Determination of aniline and benzidine in water by ultra performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Forewarning*, **2012**, 4(1): 24-26 (in Chinese)
- [27] 熊杰, 钱蜀, 谢永洪, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中丙烯酰胺、苯胺和联苯胺. *分析化学*, **2014**, 42(1): 93-98
- XIONG Jie, QIAN Shu, XIE Yonghong, et al. Simultaneous determination of acrylamide, aniline and benzidine in water sample by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **2014**, 42(1): 93-98 (in Chinese)
- [28] 陈勇, 侯晓玲, 刘洁, 等. 直接进样液相色谱-质谱法测定地表水中的联苯胺. *化学研究与应用*, **2013**, 25 (12): 1742-1745
- CHEN Yong, HOU Xiaoling, LIU Jie, et al. Determination of benzidine in water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Chemical Research and Application*, **2013**, 25(12): 1742-1745 (in Chinese)
- [29] 王超, 吕怡兵, 滕恩江, 等. 超高压液相色谱荧光检测法快速测定水中痕量苯胺与联苯胺. *分析测试学报*, **2013**, 32(1): 32-37
- WANG Chao, LV Yibing, TENG Enjiang, et al. Determination of trace aniline and benzidine in environmental water by ultrahigh-pressure liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Instrumental Analysis*, **2013**, 32(1): 32-37 (in Chinese)