

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2016.03.2015081202

王绍俊,王超,石庭山,等.超高效液相色谱荧光检测法测定空气中甲基苯胺同分异构体及对氯代苯胺[J].环境化学,2016,35(3): 460-465

WANG Shaojun, WANG Chao, SHI Tingshan, et al. Analysis of toluidines isomers and *p*-chloroaniline in air by ultra performance liquid chromatography with fluorescence detection[J].Environmental Chemistry, 2016, 35(3): 460-465

超高效液相色谱荧光检测法测定空气中甲基苯胺 同分异构体及对氯代苯胺*

王绍俊¹ 王超^{2**} 石庭山¹ 陈 烨² 吕怡兵² 周益民¹

(1. 新疆生产建设兵团环境监测中心站, 乌鲁木齐, 830011; 2. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘 要 建立了空气中甲基苯胺同分异构体及对氯代苯胺的硅胶吸附管采样-超高效液相色谱荧光检测分析方法.通过硅胶填料吸附管,采集空气中甲基苯胺和氯代苯胺.采用含 1% 氨水的甲醇,对硅胶填料解吸 20 min.解吸溶液经 0.22 μm 滤膜过滤,采用超高效液相色谱法分析,选择 235 nm 和 335 nm 作为荧光检测的激发和发射波长.4 种苯胺类化合物在 4.5 min 内得到分离,在 0.1—2.0 mg·L⁻¹ 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999,方法检出限(S/N=3)为 0.11—0.4 μg·m⁻³ (采样体积以 10 L 计),在 0.5、1.0、2.0 μg 加标水平(相当于 10 L 空气中甲基苯胺和氯代苯胺浓度为 50、100、200 μg·m⁻³)下,回收率分别为 95%—98%、94%—103% 和 95%—102%,RSD 分别为 1.0%—2.2%、1.6%—3.7% 和 1.3%—2.1%.结果表明,该方法适用于空气中甲基苯胺同分异构体及对氯代苯胺的同时分析.

关键词 甲基苯胺, 氯代苯胺, 超高效液相色谱法, 同分异构体, 空气, 荧光检测.

Analysis of toluidines isomers and *p*-chloroaniline in air by ultra performance liquid chromatography with fluorescence detection

WANG Shaojun¹ WANG Chao^{2**} SHI Tingshan¹ CHEN Ye² LYU Yibing² ZHOU Yimin¹

(1. Central Station of Environment Monitoring, Xinjiang Production and Construction Corps, Urumqi, 830011, China;
2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing, 100012, China)

Abstract: A method the for analysis of toluidines isomers and *p*-chloroaniline in air was established using silica gel tube sampling-ultra performance liquid chromatography with fluorescence detection. Silica gel tube was used to collect toluidines isomers and *p*-chloroaniline in the air. Then a solution of 1 mL methanol with 1% ammonia was used to desorb toluidines isomers and *p*-chloroaniline in 20 min at room temperature. The desorption solution was filtered through 0.22 μm microfiltration membrane and analyzed by ultra performance liquid chromatography with fluorescence detection. The detection wavelengths ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) for toluidines isomers and *p*-chloroaniline was 235 nm/335 nm. Four aniline derivatives were separated within 4.5 min. The calibration curves were linear in the range of 0.1—2.0 mg·L⁻¹. The correlation coefficients were more than 0.999. The method limits of detection (S/N = 3) were 0.11—0.4 μg·m⁻³ assuming the sampling volume was 10 L. The recoveries of toluidines isomers and *p*-chloroaniline at spiked levels of 0.5, 1.0 and 2.0 μg (equivalent to 50, 100 and 200 μg·m⁻³ in the 10 L air) were 95%—98%, 94%—103% and

2015 年 8 月 12 日收稿(Received: August 12, 2015).

* 863 计划(NO. 2013AA06A308)资助.

Supported by the National High-tech R&D Program (863 Program) (2013AA06A308).

** 通讯联系人, Tel: 010-84943198; E-mail: preparing@126.com

Corresponding author, Tel: 010-84943198; E-mail: preparing@126.com

95%—102%, with the relative standard deviation of 1.0%—2.2%, 1.6%—3.7% and 1.3%—2.1%, respectively. The optimized method is robust and reliable for simultaneous detection of toluidines isomers and *p*-chloroaniline in the air.

Keywords: toluidines, chloroanilines, ultra performance liquid chromatography, isomers, air, fluorescence detection.

甲基苯胺和氯代苯胺是医药、农药、日用化工等工业中重要的有机合成中间体.该类化合物可挥发至空气中,经呼吸系统进入人体,对血液系统、神经系统等造成损伤^[1].甲基苯胺和氯代苯胺还具有一定的致癌性,国际癌症研究机构(IARC)将对氯代苯胺、邻甲基苯胺归为致癌物或可能的致癌物^[2].为加强甲基苯胺和氯代苯胺化学品的环境风险防控,我国将甲基苯胺和氯代苯胺列入《危险化学品目录(2015版)》^[3],将对氯代苯胺、甲基苯胺等列入“十二五”环境风险重点防控化学品^[4],将邻甲基苯胺等列入《重点环境管理危险化学品目录(第一批)》^[5].

空气中甲基苯胺和氯代苯胺的分析方法主要有分光光度法^[6]、气相色谱法(GC)^[7-8]、气相色谱质谱法(GC-MS)^[9]、液相色谱法(HPLC)^[10]等.分光光度法是经典的分析方法,方法成熟,简单易用,但是检测灵敏度较低($7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,按采样体积30 L计),且只能分析苯胺类化合物总量,易受干扰而产生假阳性结果^[6].GC、GC-MS和HPLC可对多个苯胺类化合物进行定性和定量分析,但是由于同分异构体分子式相同,理化性质接近,分离难度大,相关的文献报道较少,往往只包含了一种氯代苯胺或甲基苯胺.董银根等采用硅胶管采样-气相色谱法测定作业场所空气中对氯代苯胺^[7].李刚等采用硅胶管采样-气相色谱法测定环境空气中的邻甲基苯胺,检出限高达 $12.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (按采样体积10 L计)^[8].顾海东等采用热脱附-气相色谱质谱法测定空气中的邻甲基苯胺,检出限为 $0.266\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (按采样体积5 L计)^[9],王婷等采用硅胶吸附-甲醇超声萃取-高效液相色谱法测定环境空气中的邻甲基苯胺,检出限为 $0.232\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (按采样体积80 L计)^[10].超高效液相色谱荧光检测法采用约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 粒径填料的色谱柱和高灵敏的荧光检测器,可以达到更快的分离效率和更低的检测限,近年来成功地用于分析水体中的苯胺类化合物、多环芳烃等污染物^[11-14].目前鲜见应用超高效液相色谱荧光检测法同时分析空气中多种甲基苯胺和氯代苯胺同分异构体的研究报道.

本研究采用硅胶吸附管采样-超高效液相色谱荧光检测法,对色谱分析条件、溶剂解吸条件和样品保存条件等进行优化研究,建立了空气中甲基苯胺和氯代苯胺的分析方法.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器和材料

超高效液相色谱仪(UPLC H-class,美国 Waters 公司),大气采样器(KC-60D,青岛崂山电子仪器总厂有限公司).硅胶吸附管(内径6 mm,长120 mm,前段150 mg/后段75 mg,60—80目,上海康纳环境技术有限公司),针式过滤头($0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯滤膜,上海安谱公司).邻甲基苯胺(纯度99.5%)、间甲基苯胺(纯度99.5%)、对甲基苯胺(纯度99.5%)、邻氯代苯胺($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、间氯代苯胺($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、对氯代苯胺($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司.甲醇(色谱级,美国 Kanglin 公司),乙酸铵(纯度>97.0%,美国 Alfa Aesar 公司),水为二次去离子水.

1.2 样品采集

将硅胶吸附管两端打开,用硅胶吸附管连接大气采样器进气口,另一端垂直向上,以 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流速采样,记录采样时间、采样点温度和大气压等.采样结束后,立即将硅胶吸附管两端套封,送实验室分析.

1.3 样品前处理

将采样后的硅胶吸附管前端硅胶和后端硅胶分别移入1.5 mL聚丙烯离心管中,准确加入1 mL 1%氨水的甲醇,在室内条件下解吸20 min.吸取解吸溶液,采用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 针式过滤器,过滤至进样小瓶中,待色谱分析.

1.4 仪器分析

ACQUITY UPLC BEH SHIELD RP 18 色谱柱($2.1\text{ mm}\times 150\text{ mm}$, $1.7\text{ }\mu\text{m}$),流动相 A:乙酸铵溶液

(5 mmol·L⁻¹, pH 4.0), 流动相 B: 乙腈, 梯度洗脱, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 进样量 1 μL, 柱温 40 ℃. 梯度洗脱条件为: 0—2 min: 25% B, 2—4 min: 25% 升至 50% B, 4—6.5 min: 50% B, 6.5—10 min: 25% B. 荧光检测的激发/发射波长($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$) 为 235 nm/335 nm.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 荧光检测条件的选择

有研究报道显示对于液相色谱分析苯胺类化合物, 采用荧光检测法的灵敏度远高于紫外吸收检测法(至少 1—2 个数量级)^[11,14]. 为了建立高灵敏的甲基苯胺和氯代苯胺分析方法, 本研究选择荧光检测器. 采用荧光检测器的光谱扫描技术, 分别对邻、间、对甲基苯胺同分异构体, 邻、间、对氯代苯胺同分异构体的标准溶液, 进行光谱扫描, 得到激发光谱和发射光谱. 通过对光谱图进行分析, 确定最佳的荧光激发和发射波长. 结果发现, 邻、间氯代苯胺几乎没有荧光信号响应, 无法建立相应的荧光检测方法, 而邻、间、对甲基苯胺和对氯代苯胺有强烈的荧光响应, 适合采用荧光检测器检测, 相应的最佳荧光激发和发射波长分别为 232.3 nm 和 335.7 nm、237.0 nm 和 335.0 nm、235.1 nm 和 341.6 nm、238.9 nm 和 335.0 nm. 综合考虑, 选择 235 nm 和 335 nm 作为荧光检测的激发和发射波长.

2.1.2 色谱柱的选择

选择 4 种色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)和(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC BEH SHIELD RP 18 色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)和(2.1 mm×150 mm, 1.7 μm), 考察不同填料和柱长的色谱柱对甲基苯胺同分异构体的分离效果. 结果显示对于 BEH C18 填料, 50 mm 和 100 mm 的色谱柱均不能有效分离同分异构体, 对于 BEH SHIELD RP 18 填料, 150 mm 色谱柱的分离效果明显好于 50 mm 色谱柱, 因此选择 ACQUITY UPLC BEH SHIELD RP 18 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 1.7 μm), 进行下一步的流动相条件优化.

2.1.3 流动相条件的优化

由于甲基苯胺和氯代苯胺是弱碱类物质, 易发生色谱峰拖尾现象, 本研究通过加入 5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵缓冲溶液至流动相, 改善色谱峰形. 甲基苯胺和氯代苯胺均有一定紫外吸收作用, 通过紫外检测器发现甲基苯胺同分异构体相比氯代苯胺同分异构体更难分离. 通过考察流动相不同 pH 值(3.0、4.0、5.0、6.8、8.0 和 9.0) 对同分异构体色谱分离效果的影响, 发现流动相的 pH 值显著影响甲基苯胺同分异构体的分离效果, 在 pH 值为 4.0 时, 3 种同分异构体可得到较好分离, 在其他 pH 值下, 均不能得到有效分离. 在优化后的色谱条件下, 甲基苯胺和氯代苯胺同分异构体在 6 min 内得到分离, 按照对-、间-、邻-甲基苯胺和对-、间-、邻-氯代苯胺的顺序依次出峰. 其中关于对-、间-、邻-甲基苯胺和对氯代苯胺的荧光检测色谱图见图 1.

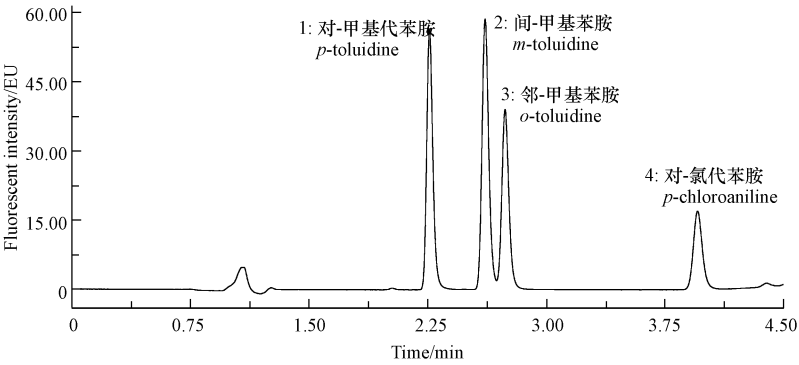


图 1 4 种甲基苯胺和氯代苯胺同分异构体的色谱分离图(2 mg·L⁻¹)
出峰顺序依次为: 对-、间-、邻-甲基苯胺和对-氯代苯胺

Fig.1 Chromatogram of toluidine and chloroaniline isomers(2 mg·L⁻¹)
peaks: 1: p-toluidine, 2: m-toluidine, 3: o-toluidine, 4: p-chloroaniline

2.2 解吸条件的选择

在硅胶吸附管的前段硅胶中加入 0.5 μg 标准品,比较了在室温条件下(约 25 ℃)含不同浓度氨水(0%、0.5%、1%、2%、5%、10%体积比)甲醇对硅胶填料吸附的甲基苯胺和氯代苯胺的解吸效果.结果显示,甲基苯胺和氯代苯胺无法使用甲醇进行解吸,当采用含氨水的甲醇时,可得到有效解吸,解吸效率在 90%—106%之间.苯胺类化合物可和硅胶填料表面大量裸露的硅羟基发生强烈的离子交换作用,无法单纯依靠有机溶剂的疏水相互作用进行解吸^[12],当在甲醇中加入一定浓度氨水时,可以破坏离子交换作用,促使其顺利解吸.考虑需要足够的氨水破坏离子交换作用,又不出现氨水浓度过高可能带来的溶剂效应,干扰色谱分析,选择 1%氨水甲醇作为解吸液.

在硅胶吸附管的前段硅胶中加入 0.5 μg 标准品,采用 1%氨水甲醇作为解吸液,考察室温条件下(约 25 ℃),不同解吸时间(10、20、30 min)对甲基苯胺和氯代苯胺解吸过程的影响.结果显示,甲基苯胺和氯代苯胺的解吸速度较快,10 min 时已基本解吸完全.本研究选择 20 min 的解吸时间,保证解吸完全.

2.3 样品保存和穿透实验

在硅胶吸附管的前段硅胶中加入 2 μg 甲基苯胺和氯代苯胺,用塑料帽密封好硅胶吸附管两端,置于 4 ℃避光条件下保存.分别于当天、第 3 天、第 5 天和第 7 天各取 5 支加标吸附管,测定其中甲基苯胺和氯代苯胺含量,计算不同保存天数下样品的回收率,见图 2.结果显示,在 4 ℃避光条件下保存 7 d 后,样品中甲基苯胺和氯代苯胺回收率为 92%—97%,稳定性较好,表明在此条件下样品至少可以保存 7 d.

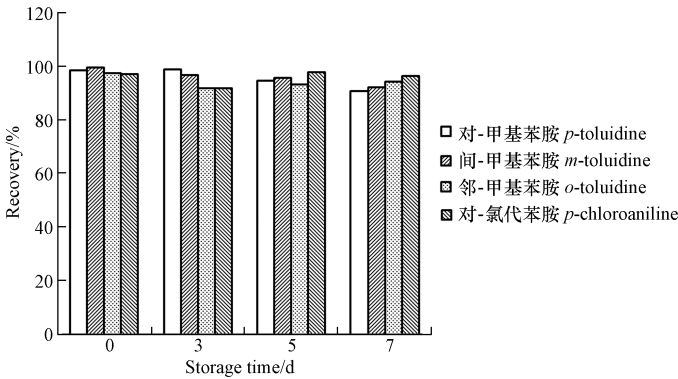


图 2 保存时间对甲基苯胺和氯代苯胺回收率的影响
Fig.2 Effect of storage time on the recovery of toluidine and chloroaniline

在一个半密闭容器中放置一个表面皿,在其上不断滴加约 200 mg·L⁻¹甲基苯胺和氯代苯胺混合标准溶液.随着甲基苯胺和氯代苯胺在室温条件下(约 25 ℃)不断挥发,可模拟受甲基苯胺和氯代苯胺污染的空气,然后以硅胶吸附管进行连续采样,分别测定吸附管前段和后段硅胶中甲基苯胺和氯代苯胺的含量,当吸附管后段硅胶中甲基苯胺和氯代苯胺含量小于等于前段硅胶中的 5%时,以吸附管前段硅胶中的甲基苯胺和氯代苯胺含量表示穿透容量.结果表明该硅胶吸附管甲基苯胺和氯代苯胺的穿透容量均大于 0.2 mg.

2.4 方法的性能

配制甲基苯胺和氯代苯胺混合标准溶液(0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg·L⁻¹),采用优化后色谱条件进行分析.仪器精密度通过连续 7 次分析 0.1 mg·L⁻¹混合标准溶液,计算其相对标准偏差(RSD)而得.方法检出限(LOD)为通过加入低浓度甲基苯胺和氯代苯胺至采样管中,采集 10 L 空气后经过前处理和进样分析,以 3 倍信噪比进行计算得到.结果如表 1 所示,甲基苯胺和氯代苯胺在 0.1—2.0 mg·L⁻¹范围内呈良好线性,相关系数均大于 0.999,RSD 为 1.0%—1.8%,方法检出限为 0.11—0.4 μg·m⁻³.

分别在硅胶吸附管中加入 0.5、1.0 和 2.0 μg 的甲基苯胺和氯代苯胺,按照优化的方法,查看加标回收率,各重复 5 次(表 2),各加标浓度的加标回收率分别为 95%—98%、94%—103%和 95%—102%,相对标准偏差(RSD)分别为 1.0%—2.2%、1.6%—3.7%和 1.3%—2.1%.

表 1 甲基苯胺和氯代苯胺的标准工作曲线、线性范围、相关系数、检出限

Table 1 Standard curves, linear ranges, correlation coefficients(*r*), precisions(RSD) and limit of detection (LOD) of toluidine and chloroaniline

苯胺类化合物 Aniline derivatives	标准曲线 Regression equation	线性范围 Linear range/ (mg·L ⁻¹)	相关系数 <i>r</i>	RSD/%	LOD / (μg·m ⁻³)
对-甲基苯胺 <i>p</i> -toluidine	$Y = 3.87 \times 10^5 X - 2.43 \times 10^3$	0.1—2.0	0.9996	1.4	0.11
间-甲基苯胺 <i>m</i> -toluidine	$Y = 4.27 \times 10^5 X - 2.62 \times 10^3$	0.1—2.0	0.9997	1.1	0.12
邻-甲基苯胺 <i>o</i> -toluidine	$Y = 3.74 \times 10^5 X - 1.28 \times 10^3$	0.1—2.0	0.9995	1.0	0.2
对-氯代苯胺 <i>p</i> -chloroaniline	$Y = 4.71 \times 10^5 X - 1.03 \times 10^3$	0.1—2.0	0.9996	1.8	0.4

表 2 3 种加标浓度下,甲基苯胺和氯代苯胺的回收率

Table 2 Recovery of toluidine and chloroaniline in three spiked levels

苯胺类化合物 Aniline derivatives	0.5 μg 加标 added (<i>n</i> = 5)		1.0 μg 加标 added (<i>n</i> = 5)		2.0 μg 加标 added (<i>n</i> = 5)	
	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
对-甲基苯胺 <i>p</i> -toluidine	95	1.5	96	1.6	97	1.3
间-甲基苯胺 <i>m</i> -toluidine	96	1.1	96	3.0	102	1.6
邻-甲基苯胺 <i>o</i> -toluidine	95	1.0	94	3.7	95	1.5
对-氯代苯胺 <i>p</i> -chloroaniline	98	2.2	103	3.7	96	2.1

2.5 样品分析

采集分析实验室室内(A)和室外(B)空气样品,另外在半密闭容器中放置不同浓度的甲基苯胺和氯代苯胺溶液,在室温条件下鼓泡挥发,得到受甲基苯胺和氯代苯胺污染的空气样品(C—G),应用本方法采集分析,结果见表 3.在实验室室内和室外空气样品中均未检出甲基苯胺和氯代苯胺,在模拟受污染空气中可检出不同浓度的甲基苯胺和氯代苯胺.样品分析结果表明本方法适用于空气中甲基苯胺和氯代苯胺的分析测定.

表 3 空气样品中甲基苯胺和氯代苯胺的浓度(μg·m⁻³)

Table 3 Concentration of toluidine and chloroaniline in air samples(μg·m⁻³)

苯胺类化合物 Aniline derivatives	空气样品 Air sample						
	A	B	C	D	E	F	G
对-甲基苯胺 <i>p</i> -toluidine	ND.	ND.	23.5	39.4	38.3	55.3	130.4
间-甲基苯胺 <i>m</i> -toluidine	ND.	ND.	42.0	46.8	50.1	75.9	126.3
邻-甲基苯胺 <i>o</i> -toluidine	ND.	ND.	31.5	52.1	47.0	64.3	103.2
对-氯代苯胺 <i>p</i> -chloroaniline	ND.	ND.	13.8	40.4	47.6	61.3	108.5

注:ND 表示未检出.

3 结论(Conclusion)

本研究建立了硅胶吸附管采样-超高效液相色谱荧光检测法测定空气中甲基苯胺同分异构体及对氯代苯胺的方法,方法检出限为 0.11—0.4 μg·m⁻³,加标回收率为 94%—102%,可有效满足环境空气、工作场所以及相关污染物突发泄漏事故现场空气的监测需求.

参考文献(References)

[1] 张印德, 高玉之, 傅鸣远. 苯的胺基、硝基化合物中毒的防治[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 46-64.
ZHANG Y D, GAO Y Z, FU M Y. The Control of aminobenzene and nitrobenzene intoxication[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 46-64(in Chinese).

[2] International agency for research on cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[EB/OL]. [2013-04-10].
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.

- [3] 国家安全生产监督管理总局. 国家安全生产监督管理总局公告 2015 年第 5 号[EB/OL]. [2015-3-9]. http://www.chinasafety.gov.cn/newpage/Contents/Channel_4188/2015/0309/247041/content_247041.htm.
State Administration of Work Safety. Bulletin No.5 in 2015 of the state administration of work safety[EB/OL] (in Chinese). [2015-3-9]. http://www.chinasafety.gov.cn/newpage/Contents/Channel_4188/2015/0309/247041/content_247041.htm.
- [4] 环境保护部. 中华人民共和国环境保护部公告 2013 年第 20 号[EB/OL]. [2013-02-07]. [2013-02-07]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201302/t20130220_248271.htm.
Ministry of Environmental Protection. Huanfa[2013] No.20. Bulletin of the ministry of environmental protection of the People's Republic of China[EB/OL] (in Chinese). [2013-02-07]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201302/t20130220_248271.htm.
- [5] 环境保护部. 关于发布《重点环境管理危险化学品目录》的通知[EB/OL]. [2014-4-4]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201404/t20140409_270296.htm.
Ministry of Environmental Protection. Notice on the issue of the key environmental management of hazardous chemicals directory[EB/OL] (in Chinese). [2014-4-4]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201404/t20140409_270296.htm.
- [6] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 619.
Environmental Protection Bureau of China. Standard Methods for examination of water and wastewater, Fourth Augmented Edition[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003: 619(in Chinese).
- [7] 董银根, 沈志武, 吴润琴. 作业场所空气中对氯苯胺的溶剂解吸气相色谱测定法[J]. 职业与健康. 2006, 22(9): 660-661.
DONG Y Y, SHENG Z W, WU R Q. Solvent desorption gas chromatography in determining parachloroaniline in the air of the workplaces [J]. Occupation and health, 2006, 22(9): 660-661 (in Chinese).
- [8] 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[J]. 干旱环境监测, 2008, 22(2): 73-76.
LI G, XU Y Y, CHEN J. Study on determination of anilines-GC method in ambient[J]. Air Arid Environmental Monitoring, 2008, 22(2): 73-76(in Chinese).
- [9] 顾海东, 秦宏兵, 周民锋. 热脱附-气相色谱质谱法测定空气中苯胺类化合物[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2013, 26(1): 9-12.
GU H D, QIN H B, ZHOU M F. Determination of anilines in the air by thermo-desorption gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology(Engineering and Technology), 2013, 26(1): 9-12 (in Chinese).
- [10] 王婷, 王斐, 马文鹏. 高效液相色谱法测定环境空气中的苯胺类化合物[J]. 安徽农学通报, 2015, 21(7): 25-26.
WANG T, WANG F, MA W P. Quantifying the anilines in ambient air by HPLC[J]. Anhui Agri.Sci.Bull, 2015, 21(7): 25-26(in Chinese).
- [11] 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[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 32-37.
WANG C, LYU Y B, TENG E J, et al. Determination of trace aniline and benzidine in environmental water by ultrahigh-pressure liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(1): 32-37(in Chinese).
- [12] 王超, 王绍俊, 陈烨, 等. 硅胶吸附管采样-超高效液相色谱法测定空气中 7 种苯胺类化合物[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 584-585.
WANG C, WANG S J, CHEN Y. et al. Simultaneous analysis of seven aniline derivatives in air by ultra performance liquid chromatography using silica gel tube sampling [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 584-585(in Chinese).
- [13] 王超, 彭涛, 吕怡兵, 等. 液相色谱法测定水中 16 种多环芳烃的方法优化[J]. 环境化学, 2014, 33(1): 62-68.
WANG C, PENG T, LYU Y B, et al. Optimization of liquid chromatography method for detection of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 62-68(in Chinese).
- [14] 王超, 彭涛, 高愈霄, 等. 混合型固相萃取/超高压液相色谱法测定废水中苯胺类化合物[J]. 分析测试学报, 2013, 32(12): 1415-1420.
WANG C, PENG T, GAO Y X, et al. Determination of aniline derivatives in waste water by ultrahigh-pressure liquid chromatography using mixed-mode solid phase extraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(12): 1415-1420(in Chinese).