

超声辅助-高分子表面活性剂增强乳化微萃取 测定水中多种痕量芳香胺

冯文^{1,2} 朱莹¹ 欧阳钢锋^{*1}

¹(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275) ²(广州纤维产品检测研究院, 广州 510220)

摘 要 建立了超声辅助-高分子表面活性剂增强乳化微萃取测定水中痕量 2,4,5-三甲基苯胺、3,3'-二氯联苯胺以及 4-氨基偶氮苯等 8 种芳香胺的测试方法。对分散液相微萃取的条件进行了优化, 实验得到的最佳萃取条件为: 萃取剂为二氯乙烷, 萃取剂的体积为 150 μL , 活性剂为海藻酸钠, 其浓度为 0.20 g/L, 超声时间为 1 min, pH = 7.0, 盐浓度为 3%。在优化实验条件下, 测得 3,3'-二氯联苯胺的线性范围为 0.1 ~ 200 $\mu\text{g/L}$, 2,4,5-三甲基苯胺等 5 种芳香胺为 0.3 ~ 200 $\mu\text{g/L}$, 4-氨基偶氮苯等 2 种芳香胺为 0.5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.9961 ~ 0.9997, 检出限为 0.08 ~ 0.3 $\mu\text{g/L}$, 日内精度 RSD < 10.3%, 日间精度 RSD < 11.9%。实际水样加标实验表明, 本方法可用于不同基质水样中的芳香胺的测定。与常规活性剂增强的超声辅助分散乳化微萃取相比, 本方法使用的活性剂为水溶性高分子表面活性剂, 无污染且不溶于萃取试剂, 可扩展分析仪器的范围; 与其它固相萃取方法相比, 本方法萃取时间更短, 操作更简单, 费用更低。

关键词 高分子表面活性剂; 超声辅助乳化微萃取; 芳香胺; 气相色谱-质谱

1 引言

芳香胺可由在纺织品、化妆品、塑料以及食品着色剂中广泛使用的偶氮染料降解而来^[1], 许多芳香胺如 4-氨基偶氮苯等已经被证实具有致癌性^[2], 由于芳香胺极性较强, 所以很容易通过污水排放、生物代谢、化学降解等方式进入水循环^[3]。因此, 开展水体中痕量芳香胺监测非常必要。从水样中萃取芳香胺通常采用液相萃取法^[4]和固相萃取法^[5,6]。液相萃取法操作繁琐并且需要消耗大量的有害萃取试剂, 尽管固相萃取技术使用有机萃取试剂少, 然而复杂基质中的微小颗粒却容易堵塞固相萃取柱^[7]。出于解决以上问题的需要, 微型化已成为以上两类萃取技术的发展方向, 其中固相微萃取由于步骤简单、不使用有机萃取试剂而成为分析方法领域内的研究热点^[8], 但是固相微萃取技术对极性强的物质的萃取效果差强人意^[9]。液相微萃取兼具液相萃取技术耐受复杂基质和目标物极性影响的优势, 近年来成为与固相微萃取并驾齐驱的新技术。

目前, 液相微萃取技术可分为三大类: 分散液相微萃取技术、中空纤维膜支撑液相微萃取以及单滴液相微萃取。作为其中最快的萃取技术^[10,11], 分散液相微萃取技术自 2006 年以来得到了快速发展, 该技术利用物理作用在较短时间内将水相中的有机萃取试剂乳化, 然后通过离心等方式破乳, 最后收集沉淀的有机萃取试剂进行检测, 其突出的优点是萃取平衡时间很短^[12]、操作简单、有机萃取试剂消耗少。迄今为止, 分散液相微萃取技术发展经历了 3 个阶段: 第一阶段使用能溶于两相的有机试剂作为分散剂, 但存在的问题是分散剂容易导致萃取效率的降低^[13], 同时, 有机分散剂用量 (mL 级) 较大不环保; 第二阶段使用超声取代有机分散剂来分散萃取试剂, 但缺点是超声能量不均匀导致乳化样品之间的一致性差^[14], 同时超声产生的热量也容易造成有机试剂的挥发; 第三阶段为混合方式, 既使用超声, 同时加入其它能有效降低萃取试剂表面张力的物质如表面活性剂, 以进一步提高乳化效果和缩短萃取时间。目前, 常用的表面活性剂为聚山梨酯、聚乙二醇辛基苯基醚、高级脂肪醇硫酸酯、季铵盐等^[15~18], 由于这

2015-01-17 收稿; 2015-04-13 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 21225731, 21477166)、广东省质检青年培育项目 (No. 2014PZ03) 资助

* E-mail: cesoygf@mail.sysu.edu.cn

些表面活性剂成分复杂,可能溶于萃取剂且气化温度高,因此,检测仪器如气相色谱的应用就受到限制,另外某些表面活性剂本身对水体也有污染。

本研究使用无毒、具有良好水溶性但不溶于萃取溶剂的天然高分子作为分散剂,建立了超声辅助-高分子表面活性剂增强乳化微萃取测定水中 8 种芳香胺的气相色谱-质谱方法,并从线性范围、检出限、精密度及实际水样的适用性等方面进行了评估。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 6850-5978B 系列气相色谱-质谱联用仪,数据处理和分析由 Agilent chemstation 进行; TDL-50B 型离心机(上海安亭科学仪器厂);水浴超声仪(40 kHz, 120 W, 美国 Crest 超声仪器公司); AB204-S 型精密天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);50 和 100 μL 微量进样针(美国 Agilent 公司)。

2,4,5-三甲基苯胺、4-氯-邻甲苯胺、4-氨基偶氮苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)、3,3'-二甲氧基联苯胺(标准品,德国 Augsburg 公司);甲醇(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);二氯乙烷、四氯乙烯、四氯化碳、氯苯(分析纯,广州化学试剂厂);海藻酸钠、果胶(上海安浦科技股份有限公司);实际水样分别为实验室自来水、珠江水。

2.2 色谱-质谱条件

DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;进样量:1 μL ;不分流进样;载气:氦气($\geq 99.999\%$)流量为 1.0 mL/min;柱温:70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 170 $^{\circ}\text{C}$;再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,并恒温 6 min,最后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 310 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱接口温度:270 $^{\circ}\text{C}$;离化方式:EI 源;离化能量:70 eV。

2.3 标准溶液的配制

准确称取适量的 2,4,5-三甲基苯胺等 8 种芳香胺置于 100 mL 棕色容量瓶中,用甲醇溶解并定容,制得 1000 mg/L 的混合标准储备液(于-18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存)。将储备液用甲醇稀释至 5 mg/L,制得工作溶液,工作溶液使用 15 d 后需重新配制 1 次。

准确称取适量的海藻酸钠和果胶粉末,然后分别置于 10 mL 棕色容量瓶中,用超纯水溶解并定容,剧烈摇匀,制得 1% (w/w) 的活性剂溶液(于-4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存)。

2.4 样品萃取

移取 5 mL 水样(含有浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 8 种芳香胺)置于 15 mL 尖底离心管中,然后分别加入 150 μL 二氯乙烷、适量海藻酸钠溶液,盖紧后轻轻摇晃,促使海藻酸钠溶液和水样混匀;放入超声水浴中超声 1 min,形成白色的乳状溶液;取出后以 4000 r/min 离心 3 min,用微量进样针抽取有机沉淀相,注入含有内插管的进样瓶中进行气相色谱-质谱分析。

3 结果与讨论

3.1 样品预处理条件的优化

3.1.1 萃取剂和表面活性剂种类的影响 以海藻酸钠作为表面活性剂(浓度为 0.10 g/L),考察了 4 种萃取试剂二氯乙烷、四氯乙烯、四氯化碳和氯苯对萃取效率的影响。由图 1A 可见,二氯乙烷对 8 种芳香胺的萃取效率最高。在此基础上,考察了两种天然水溶性的活性剂对萃取效率的影响,结果示于图 1B。实验表明,海藻酸钠作为活性剂,其萃取效率比果胶高。因此,本研究以二氯乙烷为萃取剂,海藻酸钠为表面活性剂。

3.1.2 萃取剂和活性剂用量的影响 以海藻酸钠为表面活性剂(浓度为 0.10 g/L),考察萃取剂体积(100, 125, 150, 175 和 200 μL)对萃取效率的影响(图 2),结果表明,当萃取剂体积从 100 μL 增加到 175 μL ,萃取效率也同步增加。在满足萃取效率要求下,尽量减少萃取试剂的消耗量,选取 150 μL 作为最佳用量。以上述优化条件为基础,继续考察了海藻酸钠浓度(0.05, 0.10, 0.15, 0.20 和 0.25 g/L)对萃取效率的影响,结果表明,海藻酸钠浓度为 0.20 g/L 时,萃取效率最优。

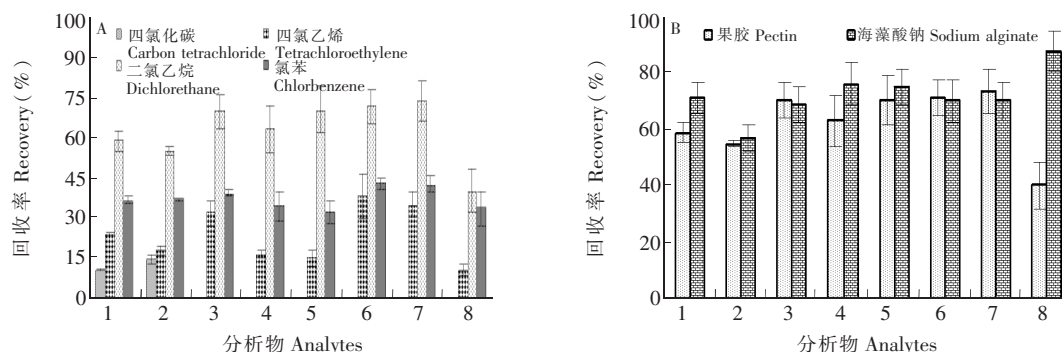


图1 萃取剂和表面活性剂对萃取效果的影响

Fig.1 Effect of different extractive solvent (A), surfactant (B) on extraction efficiency of eight aromatic amines (AAs)

1. 2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline, TMA); 2. 4-氯-邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine, CT); 3. 4-氨基偶氮苯(4-amino-azobenzene, AAB); 4. 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane, DMDAB); 5. 3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine, DMB); 6. 3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine, DCB); 7. 4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)(4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline), MBCA); 8. 3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine, DMOB)。

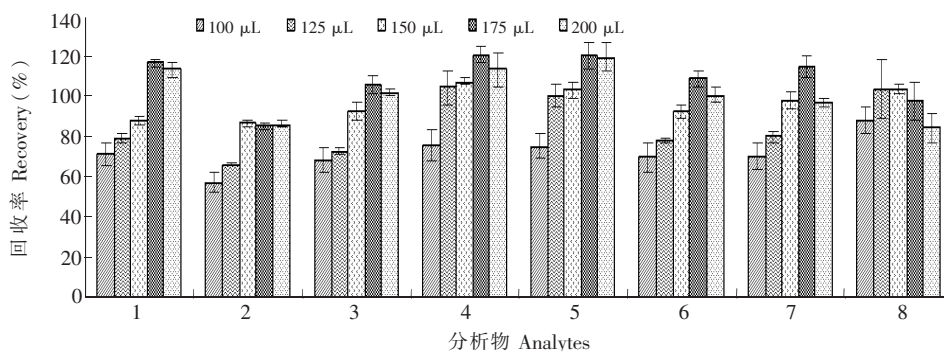


图2 萃取剂的体积对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of volume of extractive solvent on extraction efficiency of eight aromatic amines

1. TMA; 2. CT; 3. AAB; 4. DMDAB; 5. DMB; 6. DCB; 7. MBCA; 8. DMOB.

3.1.3 pH值和盐浓度的影响 pH值影响芳香胺分子在水溶液中的存在方式,进而影响到萃取效率^[19,20],因此,以乙酸和NaOH溶液调节水样的酸度,考察酸性(pH=4.0)、中性(pH=7.0)和碱性(pH=10.0)条件对萃取效率的影响(图3A),发现pH=7.0时萃取效果最好。盐析效应在分析检测方法研究中已经被证实具有提高萃取效率的作用^[21~23]。考察了质量浓度分别为3%、5%、7%、10%以及不加NaCl对萃取效率的影响(图3B),结果表明,当盐质量浓度为3%时,萃取效果最好。

3.1.4 其它因素的影响 超声可以乳化有机萃取试剂,但同时也存在导致分析物被破坏的可能性^[14,24],另外超声的热效应使得水温上升,进而容易引起有机萃取剂挥发^[25],这些对萃取效果都有影响。对萃取时间分别为1、3、5、7和9 min的萃取效率进行了考察,结果表明,1 min时各目标物就已经达到萃取平衡,因此以1 min作为最佳萃取时间。

离心的目的是使得有机萃取试剂与基质充分分离。离心速率越大,越有利于有机萃取试剂从基质中分离出来^[26]。本研究选择最大转速(4000 r/min),并考察了不同离心时间对萃取效率的影响,结果表明,4000 r/min离心3 min,萃取效果最佳。

3.2 方法学考察

3.2.1 线性范围与检出限 在最佳萃取条件下,按照2.4节的实验步骤分析13个浓度梯度(0.05~200 μg/L)的样品,利用色谱峰面积 y 对分析物的浓度 x (μg/L)进行线性回归,得到线性范围,按照3倍信噪比确定检出限,结果列于表1。

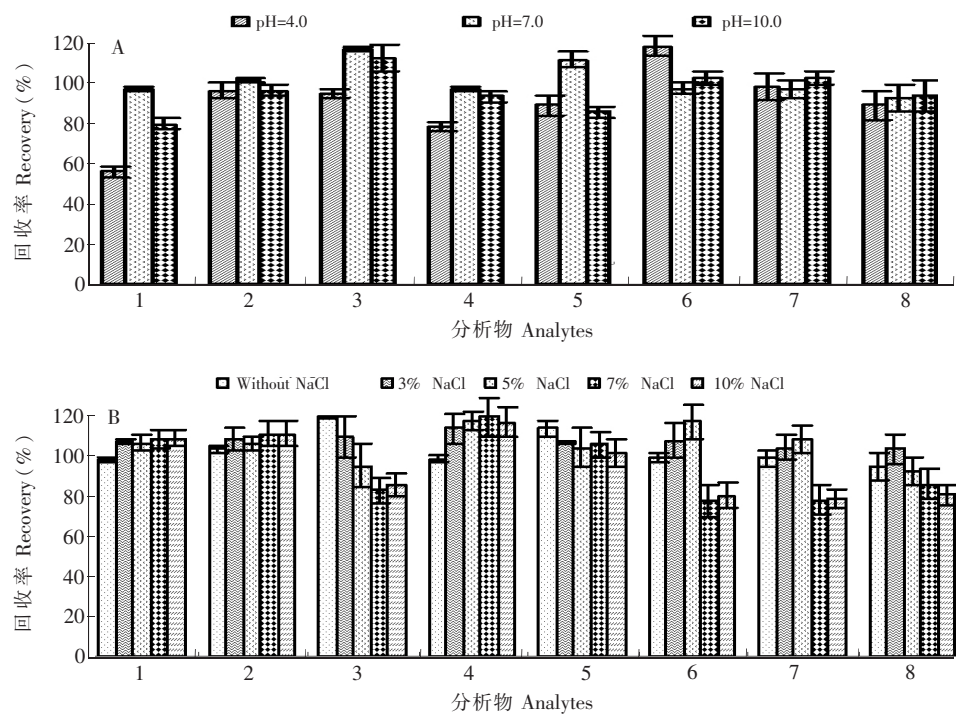


图3 pH 值(A) 和盐浓度(B) 对萃取效果的影响

Fig.3 Effect of pH (A) and salt concentration (B) on extraction efficiency of eight aromatic amines

1. TMA; 2. CT; 3. AAB; 4. DMDAB; 5. DMB; 6. DCB; 7. MBCA; 8. DMOB.

表 1 方法的线性范围和检出限

Table 1 Data of Linear range (LR) and detection limit (LOD) obtained by the proposed method

分析物 Analytes	回归方程 Regression equation	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)
TMA	$y = 2074.5x + 4149.088$	0.3 ~ 200	0.9990	0.1
CT	$y = 1652.5x + 7990.795$	0.3 ~ 200	0.9978	0.1
AAB	$y = 1495.9x + 3773.768$	0.5 ~ 200	0.9989	0.3
DMDAB	$y = 2838.4x + 204.695$	0.3 ~ 200	0.9997	0.1
DMB	$y = 5681.0x + 2769.594$	0.3 ~ 200	0.9997	0.1
DCB	$y = 3556.8x + 11407.296$	0.1 ~ 200	0.9961	0.08
MBCA	$y = 1068.1x + 2494.792$	0.3 ~ 200	0.9986	0.1
DMOB	$y = 2976.8x - 1858.876$	0.5 ~ 200	0.9997	0.1

3.2.2 准确度与精密度 准确配制 5 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,按照 2.4 节的实验步骤,各平行测定 5 次,计算得到 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的日内精度 $\text{RSD} < 7.8\%$,日间精度 $\text{RSD} < 11.0\%$; 200 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的日内精度 $\text{RSD} < 10.3\%$,日间精度 $\text{RSD} < 11.9\%$ (表 2)。

3.2.3 水样分析 为考察本方法受基质效应影响的程度,按照本方法对实验室自来水和珠江水两种水样进行分析。结果表明,两种水体中均未检出芳香胺。在加标浓度分别为 10 和 100 $\mu\text{g/L}$ 条件下,按照本方法萃取得到的加标回收率和相对标准偏差列于表 3。

表 2 方法的精密度

Table 2 Precision of the proposed method

分析物 Analytes	相对标准偏差 RSD ($n = 5$, %)			
	加标水平 Spiked level 5 $\mu\text{g/L}$		加标水平 Spiked level 200 $\mu\text{g/L}$	
	日内 Intra-day	日间 Inter-day	日内 Intra-day	日间 Inter-day
TMA	4.8	7.2	4.8	2.0
CT	2.8	11.0	3.4	6.1
AAB	2.4	5.5	6.1	4.4
DMDAB	7.3	10.7	5.8	11.9
DMB	7.8	9.8	10.3	7.4
DCB	2.4	6.7	8.2	2.7
MBCA	4.3	7.3	3.8	3.7
DMOB	3.2	8.9	4.9	11.6

在最佳萃取条件下,按照 2.4 节的实验步骤对 200 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液连续萃取两次并分析,对萃取前后的总离子流图进行叠加比较。从图 4 可见,经过一次萃取,目标物基本上就可被萃取完全。

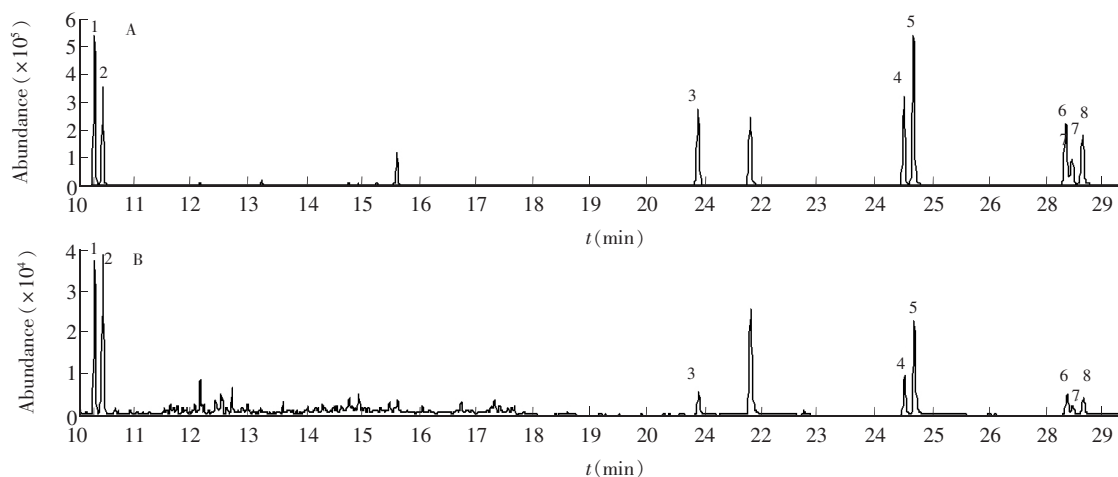


图 4 样品萃取前(A)和萃取后(B)色谱图的比较

Fig. 4 Comparison of total ion chromatogram of the samples before (A) and after (B) extraction

1. TMA; 2. CT; 3. AAB; 4. DMDAB; 5. DMB; 6. DCB; 7. MBCA; 8. DMOB.

表 3 不同浓度下的实际水样的测试

Table 3 Recoveries and relative deviations (RD) for the determination of aromatic amines (AAs) at different spiked levels

分析物 Analytes	加标水平 Added ($\mu\text{g/L}$)	平均值 Found ($\mu\text{g/L}$)	自来水 Tap water		平均值 Found ($\mu\text{g/L}$)	河水 River water	
			平均回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD ($n = 5$, %)		平均回收率 Recovery (%)	相对标准偏差 RSD ($n = 5$, %)
TMA	0	0			0		
	10	10.6	105.6	9.0	9.9	99.5	6.8
	100	92.8	92.8	1.6	102.1	102.1	3.9
CT	0	0			0		
	10	7.6	76.2	5.6	7.4	74.2	5.8
	100	77.9	77.9	4.7	85.1	85.1	8.1
AAB	0	0			0		
	10	9.3	92.8	2.5	9.1	91.0	8.6
	100	93.2	93.2	2.2	96.1	96.1	5.8
DMDAB	0	0			0		
	10	8.8	87.6	8.6	9.4	93.8	4.5
	100	85.4	85.4	2.4	118.1	118.1	9.2
DMB	0	0			0		
	10	11.3	113.0	8.8	8.5	84.9	4.0
	100	83.6	83.6	2.0	111.5	111.5	4.9
DCB	0	0			0		
	10	9.9	98.9	4.1	10.6	106.0	1.9
	100	80.9	80.9	3.6	86.6	86.6	4.2
MBCA	0	0			0		
	10	9.6	96.0	3.7	8.5	74.70	1.4
	100	87.1	87.1	4.0	115.4	115.4	10.4
DMOB	0	0			0		
	10	8.8	87.8	9.7	8.9	88.8	4.3
	100	79.8	79.8	3.2	89.9	89.9	3.5

3.3 与其它方法的比较

将本方法的各项性能与文献 [1 27 28] 方法进行了比较,结果见表 4。本方法的检出限与液相色谱

谱-串联质谱以及液相色谱-紫外检测器方法相当,尽管有 3 种物质的检出限低于固相萃取方法,但本方法使用的萃取试剂用量少、操作更简单、费用更低,是一种适用于水体中芳香胺的检测方法。

表 4 方法比较

Table 4 Comparison of the purposed method and some other methods

方法 Methods	分析物 Analytes			
	LC-ESI-MS/MS	HPLC-UV	SPE-UHPLC-MS	UA-DLLME
TMA	0.86	—	—	0.10
CT	0.90	—	—	0.10
AAB	—	0.1 ~ 0.6	0.02	0.30
DMDAB	0.80	—	0.1	0.10
DMB	0.70	0.1 ~ 0.6	0.03	0.10
DCB	—	0.1 ~ 0.6	—	0.08
MBCA	—	—	—	0.10
DMOB	—	—	0.02	0.10
参考文献 Reference	[26]	[27]	[1]	本方法 This method

References

- 1 Aznar M, Canellas E, Nerín C. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216: 5176–5181
- 2 Directive, 2002/61/EC of 19 July 2002. *Official Journal of the European Communities*, L 243, **2002**: 15
- 3 Bhaskar M, Aruna P, Jeevan R J G., Radhakrishnan G. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 509: 39–45
- 4 EPA Method 3520C. *United States Environmental Protection Agency*, New York, **1996**: 1–8
- 5 Mishra S, Singh V, Jain A, Verma K K. *Analyst*, **2001**, 126: 1663–1668
- 6 WANG Mei-Li, WANG Juan, ZHAO Fa-Qiong, ZENG Bai-Zhao. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(7): 1043–1047
王妹丽, 王娟, 赵发琼, 曾百肇. *分析化学*, **2011**, 39(7): 1043–1047
- 7 Chang W Y, Sung Y H, Huang S D. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 495: 109–122
- 8 DeBruin L S, Josephy P D, Pawliszyn J B. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(9): 1986–1992
- 9 Zhu L, Tay C B, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963(1–2): 231–237
- 10 Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2342–2357
- 11 Rezaee M, Assadi Y, Hosseini M R, Aghaee E, Ahmadi F, Berijani S. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1116(12): 1–9
- 12 ZANG Xiao-Huan, WU Qiu-Hua, ZHANG Mei-Yue, XI Guo-Hong, WANG Zhi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(2): 161–168
臧晓欢, 吴秋华, 张美月, 郝国宏, 王 志. *分析化学*, **2009**, 37(2): 161–168
- 13 Asensio-Ramos M, Ravelo-Pérez L M, González-Curbelo M A, Hernández-Borges J. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(42): 7415–7437
- 14 Andruch V, Burdel M, Kocúrová L, Šandrejová J, Balogh I S. *TRAC-Trend Anal. Chem.*, **2013**, 49: 1–19
- 15 Wu Q H, Chang Q Y, Wu C X, Rao H, Zeng X, Wang C, Wang Z. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 1773–1778
- 16 Moradi M, Yamini Y, Esrafil A, Seidi S. *Talanta*, **2010**, 82: 1864–1869
- 17 Ebrahimpour B, Yamini Y, Moradi M. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2012**, 66: 264–270
- 18 Cheng J, Xia Y T, Zhou Y W, Guo F, Chen G. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 701: 86–91
- 19 Psillakis E, Kalogerakis N. *TRAC-Trend Anal. Chem.*, **2003**, 22: 565–574
- 20 Zhou Q X, Jiang G B, Liu J F, Cai Y Q. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 509: 55–62
- 21 Lin Z, Zhang J H, Cui H M, Zhang L, Chen G N. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(26): 4507–4510
- 22 Chung R J, Leong M I, Huang S D. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1246: 55–61
- 23 Sarafraz-Yazdi A, Mofazzeli F, Es'haghi Z. *Talanta*, **2009**, 79: 472–478
- 24 Guo Z B, Feng R J. *Hazard. Mater*, **2009**, 163: 855–860
- 25 Zhou Q X, Zhang X G, Xiao J P. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(20): 4361–4365
- 26 Guo J, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1235: 1–9
- 27 Mortensen S K, Trier X T, Foverskov A, Petersen J H. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1091(1–2): 40–50

28 Lu C S , Huang S D. *J. Chromatogr. A* , **1995** , 696(2) : 201 – 208

Application of an Ultrasound-assisted Polymer Surfactant-enhanced Emulsification Microextraction for Determination of Aromatic Amines in Water Sample

FENG Wen^{1,2} , ZHU Ying¹ , OUYANG Gang-Feng^{*1}

¹(School of Chemistry and Chemical Engineering , Sun Yat-sen University , Guangzhou 510275 , China)

²(Guangzhou Fiber Product Testing Institute , Guangzhou 510220 , China)

Abstract A simple and efficient method , based on ultrasound-assisted polymer surfactant-enhanced emulsification microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) , was developed for the determination of eight aromatic amines (AAs) in aqueous sample. The main parameters affecting the performance of the purposed method were optimized , and the optimized conditions were obtained as follows: 150 μL of extractive solvent (dichloroethane) , polymer surfactant (sodium alginate) concentration of 0.20 g/L , pH 7.0 , salt addition of 3% , and ultrasound time of 1 min. Under the optimal conditions , the linear ranges of the method were 0.1 – 200 $\mu\text{g/L}$ for 3,3'-dichlorobenzidine , 0.3 – 200 $\mu\text{g/L}$ for 2,4,5-trimethylaniline , 4-chloro-o-toluidine , 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane , 3,3'-dimethylbenzidine and 4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline) , 0.5–200 $\mu\text{g/L}$ for 4-aminoazobenzene and 3,3'-dimethoxybenzidine. The correlation coefficients (R^2) and the detection limits were 0.9961 – 0.9997 $\mu\text{g/L}$ and 0.08 – 0.3 $\mu\text{g/L}$, respectively. The intra- and inter-day RSDs were less than 10.6% and 11.0% . The purposed method could be applied to the analysis of AAs in water sample collected from tap water and river water. In comparison with the common SA-USAEME , conventional surfactant was replaced with water-soluble polymer surfactant to solve the problems of potential pollution , and the polymer surfactant was natural and insoluble in extractive solvent. Compared with other solid-phase extractions , the proposed method had the advantages such as simple operation and low cost.

Keywords Polymer surfactant; Ultrasound-assisted emulsification microextraction; Aromatic amines; Gas chromatography-mass spectrometry

(Received 17 January 2015; accepted 13 April 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21225731 21477166)