

土壤及沉积物中 25 种芳香胺的固 - 液 - 液萃取及气相色谱 - 质谱测定方法初步研究

洪小燕^{1,2}, 温裕云², 林 芳^{2,3}, 梁 婧², 弓振斌^{1,2}

(1. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 海洋与环境学院, 福建 厦门 361005; 3. 远东技术服务有限公司, 福建 泉州 362000)

摘 要: 建立了土壤及沉积物中 25 种芳香胺的固 - 液 - 液萃取及气相色谱 - 质谱 (GC - MS) 测定方法。样品中的 25 种芳香胺在碱性条件下用水 - 甲基叔丁基醚共同萃取, 并考察了碱液浓度对萃取效率的影响。结果表明, 优化条件下方法的精密度 (RSD) 小于 18% ($n=6$), 25 种芳香胺的回收率有 16 种在 50% 以上, 方法检出限 (LOD, 3σ) 为 0.11 ~ 1.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

关键词: 芳香胺; GC - MS; 固 - 液 - 液萃取; 土壤; 沉积物

中图分类号: O657.71; O623.731 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2010)01 - 0031 - 05

doi: 10.3969/j.issn.1004 - 4957.2010.01.007

Preliminary Study of 25 Aromatic Amines in Soil and Sediment Matrices with Solid - Liquid - Liquid Extraction Combining with GC - MS

HONG Xiao-yan^{1,2}, WEN Yu-yun², LIN Fang^{2,3}, LIANG Jing², GONG Zhen-bin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Fareast Testing and Technology Services Co. Ltd, Quanzhou 362000, China)

Abstract A simple and rapid procedure has been developed for 25 aromatic amines extraction with solid - liquid - liquid phase extraction and measurement by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). The sample was extracted by methyl tertiary butyl ether (MTBE) under alkaline conditions. The experimental conditions were optimized. The result indicated that, under the optimal conditions, relative standard deviations of the method were less than 18% ($n=6$). The spiked recoveries of 16 aromatic amines were above 50%. Limits of detection (LOD, 3σ) were in the range of 0.11 - 1.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: aromatic amines; gas chromatography - mass spectrometry; solid - liquid - liquid extraction; soil; sediment

芳香胺类化合物是环境中的主要有机污染物。因其潜在的致癌性, 对环境安全和人体健康构成威胁, 而被我国列入 14 类优先控制污染物黑名单。芳香胺易溶于水, 可通过废水排放、径流输送等方式进入环境^[1]。土壤及沉积物是有机污染物的重要归宿, 研究其中芳香胺的含量具有重要意义。

国内外对水中芳香胺的分析方法已有较多报道^[2-6], 对土壤及沉积物中芳香胺的研究多集中于吸附机制和相间转化, 只有少数关于土壤及沉积物样品中痕量芳香胺的测定研究^[7-8]。Cavallaro 等^[9]对水和土壤中的 21 种芳香胺进行了测定方法研究, 但未给出土壤样品的回收率; Akyüz 等^[10]建立了水及其沉积物中 33 种芳香胺的测定方法, 但沉积物样品中芳香胺的回收率仅为 1.5% ~ 2.1%。

本文以 23 种禁用偶氮染料降解产生的芳香胺为目标物, 同时增加 2,4,5-三氯苯胺和环境样品中常检出的苯胺为研究对象, 通过对不同萃取体系萃取效率的比较, 以及碱性条件下萃取碱液的浓度、萃取时间等的优化, 建立了土壤及沉积物中多种芳香胺的同时测定方法。

收稿日期: 2009 - 08 - 10; 修回日期: 2009 - 10 - 15

基金项目: 福建省自然科学基金重点资助项目 (B0220001)

第一作者: 洪小燕 (1984 -), 女, 福建南安人, 硕士研究生

通讯作者: 弓振斌, Tel: 0592 - 2186222, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 GC - 5975B MSD 气相色谱质谱仪 (Agilent Technologies, USA); TurboVap BHA-9050A 型自动浓缩仪 (Caliper Life Sciences, USA); EYELA MMV-1000w 分液漏斗振荡器; 低速台式离心机 (上海安亭科学仪器厂)。

氢氧化钠为优级纯 (国药集团化学试剂有限公司); 甲基叔丁基醚、二氯甲烷、甲醇、丙酮均为色谱纯 (Tedia 公司, USA); 盐酸、氨水、氯化钠、氯化铵均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

25 种芳香胺标准和内标物葱-D₁₀ 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。除 2 萘胺 (2-NA)、邻氨基偶氮甲苯 (2A-5AT) 纯度分别为 96.5% 和 97.5% 外, 苯胺 (ANL)、邻甲苯胺 (*o*-T)、2,4-二甲基苯胺 (2,4-DMA)、2,6-二甲基苯胺 (2,6-DMA)、2-甲氧基苯胺 (2-MOA)、对氯苯胺 (4-CA)、3-氨基对甲苯甲醚 (2-M-5-MA)、2,4,5-三甲基苯胺 (2,4,5-TMA)、4-氯邻甲苯胺 (4-CoT)、2,4-二氨基甲苯 (2,4-DAT)、2,4,5-三氯苯胺 (2,4,5-TCA)、5-硝基邻甲苯胺 (5-NoT)、4-氨基联苯 (4-ABP)、4-氨基偶氮苯 (4-AAB)、4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-DDE)、4,4'-二苯氨基甲烷 (4,4'-DDM)、联苯胺 (BNZ)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-DM-4,4'-DDM)、3,3'-二甲基联苯胺 (3,3'-DMB)、4,4'-二氨基二苯硫醚 (4,4'-TOA)、4,4'-次甲基双-(2-氯苯胺) (4,4'-MB (2-CA))、3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-DCB)、3,3'-二甲氧基联苯胺 (3,3'-DMOB) 及内标物葱-D₁₀ (EN-D₁₀) 的纯度均高于 98.0%。

1.2 样品预处理

土壤样品用金属器具采集, 保存在 2.5 L 棕色广口瓶内; 沉积物样品的采集按照 GB 17378-1998^[11] 中样品采集、贮存与运输采样技术要求进行, 表层沉积物用不锈钢材质抓斗式采样器采集后置于陶瓷盘中, 混合均匀, 装入 2.5 L 棕色广口瓶内运回实验室后, 样品阴干。阴干后用玛瑙研钵磨细, 过 0.147 mm (100 目) 孔径筛, 保存于干净的磨口瓶中, 密封备用。

1.3 芳香胺的提取

实验条件的优化、方法分析性能考察均采用人工合成样品。人工合成样品的制备: 在土壤或沉积物样品中添加一定浓度的多种芳香胺混合标准溶液, 搅拌、混匀后放置过夜老化, 即得含有一定浓度芳香胺的人工合成样品。

准确称取 25.00 g 样品于 150 mL 具塞锥形瓶中, 加入 50 mL 1.5 mol/L 氢氧化钠溶液和 15 mL 甲基叔丁基醚, 振荡萃取 30 min, 有机相于 2 000 r/min 离心 5 min, 上层有机相氮吹浓缩至小于 0.5 mL, 加入葱-D₁₀ 内标, 用甲基叔丁基醚定容至 0.5 mL, 定容后的溶液含内标物 0.5 mg/L。

1.4 色谱-质谱条件

色谱柱为 DB-35MS (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm); 载气为氦气 (纯度 99.999%), 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 280 °C; 脉冲不分流进样模式, 进样量 1.0 μL; 溶剂延迟时间 2.5 min; 升温程序: 100 °C 保持 2.0 min, 以 15 °C/min 升至 310 °C 后, 保持 2 min。

MSD 接口温度 310 °C; 离子源、四极杆温度分别为 280、150 °C; E_s 源 70 eV。采用选择离子监测模式 (SM) 测定。各待测物的定量离子见表 1。各待测化合物的定性, 除使用标准品的保留时间比对外, 还采用各待测化合物特征离子及丰度比。优化实验条件下, 25 种芳香胺及内标物葱-D₁₀ 在 SM 模式下的色谱图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

芳香胺是一类极性较强的弱碱性有机化合物, 易溶于极性有机溶剂, 在水中的溶解度也较高, 通常在碱性条件下以游离态形式存在, 酸性

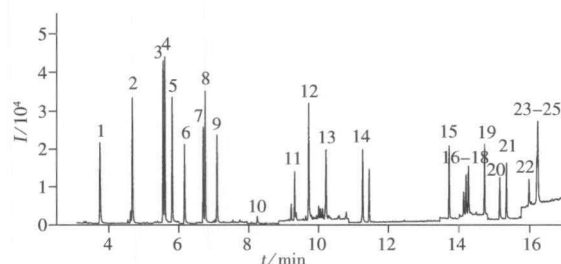


图 1 添加 25 种芳香胺标准品的沉积物样品的 SM 谱图
Fig. 1 Chromatogram of 25 aromatic amines spiked sediment sample with SM mode
peak number is the name of aromatic amine described in table 1

溶液中则以质子加合物形式存在。因此芳香胺可以采用极性有机溶剂萃取，如 Cavallaro 等^[9]采用二氯甲烷萃取土壤中的芳香胺，也可采用不同 pH 条件的水溶液萃取^[12]。

实验比较了二氯甲烷 (DCM)、甲基叔丁基醚 (MTBE)、酸性甲醇 (pH 2.0)、二氯甲烷 - 丙酮 (ACET, 体积比 1 : 1)、NaOH - MTBE (pH 12.0)、铵缓冲溶液 - MTBE (pH 9.7) 6 种萃取体系的萃取效果。结果表明，在考察的 4 种有机溶剂萃取体系中，MTBE 和 ACET 对目标物的萃取效果优于二氯甲烷和酸性甲醇溶液；但这 4 种溶剂对多数含 2 个氨基芳香胺的萃取效率不高。与之相比，碱性条件下 (即 pH 为 9.7 或 12) 的 MTBE 作为萃取溶剂时，几乎所有的芳香胺能得到较好的萃取效果。

与文献 [10] 使用的酸性甲醇萃取体系相比，本实验中采用的 NaOH - MTBE 萃取体系对芳香胺的萃取效果有明显改善。因此，采用 NaOH - MTBE 体系萃取土壤及沉积物中的芳香胺。

2.2 碱性萃取体系的条件优化

考察了 NaOH - MTBE 萃取体系中 NaOH 浓度对芳香胺萃取效果的影响。结果表明，NaOH 浓度为 0.1 ~ 1.5 mol/L 时，各种胺的响应值随 NaOH 浓度增加而增大；当浓度达 2.0 mol/L 时，含 2 个氨基的芳香胺萃取效果继续增加，而单氨基的芳香胺则略有减小。因此，选取 NaOH - MTBE 萃取体系中的 NaOH 浓度为 1.5 mol/L。

采用 NaOH (1.5 mol/L) - MTBE 为萃取液，考察萃取时间分别为 15、30、45、60、90、120 min 的萃取效果。结果表明，萃取 15 min 时芳香胺与沉积物的吸附尚未达到平衡，而 30 ~ 120 min 内的萃取效果基本一致，确定萃取时间为 30 min。

2.3 方法的标准曲线

在 5 份各 25.00 g 沉积物样品中分别加入 0、250、500、1 000、2 500 ng 的 25 种芳香胺混合标准，分别制成含各芳香胺 0、10、20、40、100 μg/kg 的人工合成样品，依照实验方法进行预处理和测定。以样品加标含量为横坐标，各芳香胺测得信号与内标物响应值之比为纵坐标作图，回归方程、相关系数及回收率见表 1。结果表明，在 0 ~ 100 μg/kg 范围内，各目标组分相对响应信号与加标含量呈线性关系，相关系数 $r^2 \geq 0.99$ (4,4'-DDE、3,3'-DM-4,4'-DDM、4,4'-DDM、BNZ、3,3'-DMB、2,4-DAT 除外)，说明在添加的含量范围内，方法对不同浓度待测组分的回收率比较稳定。

2.4 方法的精密度

考虑到实际样品中某些组分含量很低，甚至低于检出限，因此平行测定 6 份含各芳香胺组分 40.0 μg/kg 的人工合成样品获得方法的精密度，相对标准偏差结果见表 1。除 5-NoT 和 3,3'-DMOB 的相对标准偏差较高，分别为 17.1% 和 17.9% 外，其余 23 种待测组分的相对标准偏差均小于 13%。

表 1 方法参数列表
Table 1 Analytical performance of the developed method

No	Aromatic amine	SM Q-ion	Linear equation **	Correlation coefficient r^2	RSD* (n = 6) s_r / %	Recovery R / %	LOD w / (μg · kg ⁻¹)	LOQ w / (μg · kg ⁻¹)
1	ANL	93	y = 0.033 6x + 0.214 6	0.997 0	3.8	70	0.18	0.60
2	o-T	107	y = 0.033 9x + 0.005 1	0.999 4	4.4	78	0.14	0.47
3	2,4-DMA	121	y = 0.036 1x - 0.077 3	0.999 8	4.0	78	0.14	0.47
4	2,6-DMA	121	y = 0.045 2x - 0.055 9	0.999 6	3.5	80	0.23	0.77
5	2-MOA	123	y = 0.026 7x - 0.008 5	0.999 8	5.3	73	0.24	0.80
6	4-CA	127	y = 0.037 7x - 0.104 6	0.999 4	5.6	78	0.25	0.83
7	2-M-5-MA	122	y = 0.029 9x - 0.113 6	0.998 6	7.9	73	0.28	0.93
8	2,4,5-TMA	120	y = 0.037 1x - 0.123	0.999 2	5.7	75	0.18	0.60
9	4-CoT	141	y = 0.030 7x - 0.070 3	0.998 6	5.8	81	0.28	0.93
10	2,4-DAT	121	y = 0.00 3x + 0.030 9	0.989 4	12.8	11	0.42	1.40
11	2,4,5-TCA	195	y = 0.032 3x - 0.062	0.996 6	6.3	70	0.20	0.67
12	2-NA	143	y = 0.054 2x - 0.227 6	0.995 0	10.1	68	0.31	1.03
13	5-NoT	77	y = 0.001 5x + 0.045 9	0.991 0	17.1	30	1.90	6.33
14	4-ABP	169	y = 0.072 7x - 0.344 4	0.993 6	9.8	65	0.28	0.93
15	4-AAB	92	y = 0.036 7x - 0.183 1	0.992 8	7.9	63	0.38	1.27
16	4,4'-DDE	200	y = 0.005 4x - 0.076 2	0.963 3	5.9	24	0.21	0.70

(续表 1)

No	Aromatic amine	SM Q-ion	Linear equation **	Correlation coefficient r^2	RSD* ($n=6$) $s_r/\%$	Recovery $R/\%$	LOD $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	LOQ $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
17	4,4'-DDM	198	$y = 0.0064x - 0.0887$	0.9882	6.9	36	0.25	0.83
18	BNZ	184	$y = 0.024x - 0.2586$	0.9868	12.9	33	0.14	0.47
19	2A-5AT	225	$y = 0.0243x - 0.1224$	0.9950	7.4	52	0.13	0.43
20	3,3'-DM-4,4'-DDM	226	$y = 0.0152x - 0.2288$	0.9757	2.9	52	0.11	0.37
21	3,3'-DMB	212	$y = 0.0367x - 0.5217$	0.9817	5.3	41	0.19	0.63
22	4,4'-TOA	216	$y = 0.008x - 0.1018$	0.9970	11.5	34	0.69	2.30
23	4,4'-MB (2-CA)	231	$y = 0.0184x - 0.0584$	0.9970	8.6	50	1.53	5.10
24	3,3'-DCB	252	$y = 0.0679x - 0.1803$	0.9972	8.1	50	0.45	1.50
25	3,3'-DMOB	244	$y = 0.0135x - 0.1403$	0.9948	17.9	22	0.90	3.00

* 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ standard; ** y is peak area ratio of target compounds to internal standard, x is the spiked concentration

2.5 方法的回收率

如表 1 所示, 25 种芳香胺中有 16 种回收率不低于 50%, 8 种为 20~50%, 仅 2,4-二氨基甲苯的回收率为 11%。所建立方法的回收率与文献 [10] 中 33 种芳香胺的回收率 (1.5%~2.1%) 相比, 得到较大的提高。

2.6 方法的检出限

以 25.00 g 沉积物样品中添加 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 混合标准的人工合成样品为对象, 对 6 份样品平行测定 ($n=6$), 求得方法的标准偏差 (σ)。定义标准偏差 3 倍 (3σ) 对应的含量为方法的检出限 (LOD), 标准偏差 10 倍 (10σ) 对应的含量为方法的定量下限 (LOQ), 结果见表 1。

2.7 实际样品测定结果

用建立的方法对采自典型工业排放港湾的排污口、染料生产厂内表层土壤等样品进行测定。结果表明, 在沉积物样品 1 中检出 ANL、2,4-DMA、4-CA、2,4-DAT、BNZ、3,3'-DMOB, 含量分别为 19.5、1.8、4.05、1.65、4.8、1.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 沉积物样品 2 中检出 ANL、BNZ, 含量分别为 4.2、1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 土壤样品 1 中检出 ANL、2-M-5-MA、4-AAB、BNZ、3,3'-DMB、4,4'-TOA、4,4'-MB (2-CA), 含量分别为 45.7、2.3、45.7、14.3、31.4、12.6、4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 土壤样品 2 中检出 ANL、2-M-5-MA、4-AAB、BNZ、3,3'-DMB、4,4'-TOA、4,4'-MB (2-CA)、3,3'-DMOB, 含量分别为 23.0、1.7、87.0、10.1、43.3、18.8、8.4、1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

所有样品中均检出苯胺 (ANL) 和联苯胺 (BNZ), 而大多数芳香胺未检出, 原因之一可能是目标物主要是偶氮染料降解产物, 而产生这些芳香胺的母体未在样品采集区域大量使用, 尤其是沉积物样品采集区域的污水排放主要以电镀、鞋类原材料生产为主。另一原因可能是其它芳香胺在环境中通过降解形成苯胺和联苯胺, 或芳香胺与沉积物及土壤中的有机化合物结合形成其它物质。

3 结论

本文建立了同时测定土壤及沉积物中 25 种芳香胺的方法。通过对有机萃取溶剂、酸性萃取溶剂和碱液-有机溶剂萃取体系萃取效率的比较, 以及萃取条件的优化, 建立了以 1.5 mol/L NaOH 溶液-甲基叔丁基醚为萃取剂的萃取方法, 方法具有操作简单、有机溶剂用量少、环境友好等特点。该方法对 25 种芳香胺的回收率与文献相比有较好的改善, 相对标准偏差小于 18%, 检出限为 0.11~1.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

参考文献:

- [1] LESSM, SCHMIDT T C, VON LÖW E, et al Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine: . Enrichment[J]. J Chromatogr. A, 1998, 810 (1/2): 173 - 182
- [2] MÜLLER L, FATTIORE E, BENFENATI E Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography - mass spectrometry in water samples[J]. J Chromatogr. A, 1997, 791 (1/2): 221 - 230
- [3] REDDY NOONE K, JANA A, VERMA K K Liquid-phase microextraction and GC for the determination of primary, secondary and tertiary aromatic amines as their iodo-derivatives[J]. Talanta, 2007, 73 (4): 684 - 691

(下转第 38 页)

3 结 论

GPC - 激光光散射技术是测量分子质量及其分布的有效、快速的方法,提供的信息全面、准确。当测量条件确定后,测量误差主要由仪器造成,因此仪器的准确校准和溯源非常重要。本文采用国家基准物质和标准物质对仪器常数进行了校准,将其溯源至国际 SI 单位。采用校准过的凝胶色谱 - 激光光散射联用仪器,准确测量了壳聚糖及其产品术后防粘连隔离膜的分子质量及其分布。原料壳聚糖经过加工成产品隔离膜后,重均分子质量由 8.897×10^4 g/mol 增至 1.168×10^5 g/mol; 数均、Z 均分子质量增大,分布变宽。

参考文献:

- [1] FREIER T, KOH HS, KAZAZIAN K, et al Controlling cell adhesion and degradation of chitosan films by N-acetylation [J]. Biomaterials, 2005, 26(29): 5872 - 5878
- [2] 王征, 刘万顺, 韩宝芹, 等. 不同分子量羧甲基壳聚糖的制备及其对皮肤成纤维细胞和角质形成细胞生长的影响 [J]. 生物医学工程学杂志, 2007, 24(2): 340 - 344
- [3] DIMARTINO A, SIITNGER M, RISBUD M V. Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering [J]. Biomaterials, 2005, 30(26): 5983 - 5990
- [4] 付东伟, 闫玉华. 生物可吸收屏障膜的降解性能 [J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(10): 26 - 29
- [5] 郑磊, 崔慧斐. 不同分子量和脱乙酰度壳聚糖用作组织工程材料的性质评价 [J]. 中国生化药物杂志, 2009, 30(2): 106 - 110
- [6] 黄永春, 伍时华, 李琳, 等. 木瓜蛋白酶降解壳聚糖产物分子量分布模拟研究 - 算法研究 [J]. 食品科学, 2005, 26(1): 76 - 79
- [7] 姚子昂, 韩宝芹, 吴海歌, 等. 壳聚糖相对分子量对壳聚糖膜与角膜基质细胞相容性的影响 [J]. 中国生物医学工程学报, 2005, 24(4): 477 - 481
- [8] ISO/TC35, Binders for paints and varnishes - gel permeation chromatography (GPC) - Part 1: Tetrahydrofuran (THF) as eluent [S]. Switzerland ISO 13885 - 1, 1998 - 12 - 15
- [9] ASTM Committee 20. Standard test method for determination of weight-average molecular weight of polymers by light scattering [S]. USA, 2006 - 03 - 15
- [10] 张俐娜, 薛奇, 莫至深, 等. 高分子物理近代研究方法 [M]. 2 版. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 11 - 15

(上接第 34 页)

- [4] MORWAKIH, HARNO H, HASHMOTO H, et al Determination of aromatic amine mutagens, PBTA-1 and PBTA-2, in river water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr. A, 2003, 995(1/2): 239 - 243
- [5] 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
- [6] 陈明, 阴永光, 邵超, 等. 顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺 [J]. 科学通报, 2006, 51(11): 1359 - 1362
- [7] WEBER E J, COLON D, BAUGHMAN G L. Sediment-associated reactions of aromatic amines 1. Elucidation of sorption mechanisms [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(12): 2470 - 2475
- [8] 冉江海. 水体中的有机物腐殖酸对苯胺污染物迁移转化的影响研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2004
- [9] CAVALLARO A, PANGERELLIV, NERNIF, et al Selective determination of aromatic amines in water samples by capillary zone electrophoresis and solid-phase extraction [J]. J Chromatogr. A, 1995, 709(2): 361 - 366
- [10] AKYÜEM, ATA S. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography - mass spectrometry [J]. J Chromatogr. A, 2006, 1129(1): 88 - 94
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. GB17378 - 1998 海洋监测规范 [S]. 北京: 中国标准出版社.
- [12] 谢建玲, 彭黔荣, 杨敏, 等. 气相 - 质谱联用法测定主流烟气中几种芳香胺 [J]. 分析试验室, 2008, 27(z): 318 - 322