

HILIC/LC-MS 直接分离测定大气颗粒物中的 15 种有机胺

刘智艺¹, 王新锋^{1*}, 李敏¹, 侯可勇¹, 王一峰²

1. 山东大学 环境研究院, 青岛 266237

2. 山东大学 化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 本文建立了一种基于亲水作用液相色谱柱 (HILIC) 和液相色谱-质谱联用 (LC-MS) 的大气颗粒物有机胺的直接测定方法。颗粒物样品经甲醇提取、富集、浓缩后, 对不同色谱柱与分析条件进行测试、对比, 发现 HILIC 色谱柱可有效分离有机胺类化合物, 高浓度以及低 pH 值的缓冲溶液可缩短大部分有机胺的保留时间, 而流动相中有机相比例增加会延长保留时间。优化的 HILIC/LC-MS 分析方法可同时测定 11 种脂肪胺、2 种脂环胺、1 种芳香胺及 1 种醇胺, 结合内标的有机胺标准曲线的线性相关系数 R^2 为 0.991—0.999。本方法的检出限 ($S/N=3$) 为 0.59—75.46 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 加标回收率为 59%—92%, 具有较高的精密性。该方法初步应用于青岛冬季大气细颗粒物样品中有机胺的测定, 为大气有机胺的深入研究提供了方法参考与技术支撑。

关键词: 有机胺; 测定; HILIC; 液相色谱-质谱联用仪; 颗粒物

Direct determination of fifteen amines in fine particles by HILIC/LC-MS

LIU Zhiyi¹, WANG Xinfeng^{1*}, LI Min¹, HOU Keyong¹, WANG Yifeng²

1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract: Background, aim, and scope Amines, ammonia derivatives with at least one hydrogen atom substituted by alkyl or aryl groups, are an important kind of nitrogen-containing organic compounds in the tropospheric atmosphere. Amines in fine particles constitute a significant fraction of secondary organic aerosols and have adverse effects on air quality and human health. However, due to the relatively high volatility, strong polarity, and low environmental concentration of low molecular weight amines, they are subjected to great difficulty in the accurate determination of their atmospheric abundances. So far amines have been measured in ambient aerosol particles by several techniques, including ion chromatography (IC), gas chromatography (GC), and high-performance liquid chromatography (HPLC). However, the determination with IC was limited to the

收稿日期: 2022-09-09; 录用日期: 2022-10-08; 网络出版: 2022-10-23

Received Date: 2022-09-09; Accepted Date: 2022-10-08; Online first: 2022-10-23

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2020YQ30); 国家重点研发计划 (2020YFF01014503); 山东大学基本科研业务费 (2020QNQT012)

Foundation Item: Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020YQ30); National Key Research and Development Program of China (2020YFF01014503); Fundamental Research Funds of Shandong University (2020QNQT012)

通信作者: 王新锋, E-mail: xinfengwang@sdu.edu.cn

Corresponding Author: WANG Xinfeng, E-mail: xinfengwang@sdu.edu.cn

引用格式: 刘智艺, 王新锋, 李敏, 等. 2023. HILIC/LC-MS 直接分离测定大气颗粒物中的 15 种有机胺 [J]. 地球环境学报, 14(2): 229–241.

Citation: Liu Z Y, Wang X F, Li M, et al. 2023. Direct determination of fifteen amines in fine particles by HILIC/LC-MS [J]. *Journal of Earth Environment*, 14(2): 229–241.

low separation efficiency and resolution, while GC and HPLC were generally mandatory to use derivatization techniques to improve the separation efficiency and the detection limits. Due to derivatization processed could bring extra uncertainty on the determination of amines, in this study, a derivatization-free determination method based on LC-MS was developed to qualitatively and quantitatively measure particulate amines. **Materials and methods** The amine standards and the reagent chemicals in this study were ordered from Sigma-Aldrich (USA), AccuStandard (USA), Supelco (USA), TCI (Japan), and ALAF (USA). Particulate matters were collected on quartz fiber filters (Pall, USA) at a flow rate of $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ by a medium-volume fine particulate matter sampler from a rural site in coastal Qingdao. Samples were extracted with methanol, enriched and concentrated for qualitative and quantitative analysis. Amines in solutions were analyzed by using UHPLC (Ultimate 3000, Thermo Scientific, USA) coupled with a quadrupole mass spectrometer (MS, ISQ EC, Thermo Scientific) detector equipped with electrospray ionization (ESI) source. The separation of different amine compounds was performed with a hydrophilic interaction liquid chromatography column (HILIC, $2.1 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $3.5 \mu\text{m}$ particle size, Merck SeQuant). The experiment investigated the effects of multiple chromatographic factors (e.g., organic solvent content in eluent, column temperature, flow, inject volume, salt concentration, and pH) on the retention of amines. Individual standards were used to identify the specific amines based on the retention time in the spectrum, and the gradient standard mixtures and Isotopic internal standard were used to obtain multi-point standard curves for the quantification of the 15 amines. **Results** The HILIC column could effectively separate most amine compounds. The retention time of amines increased as the mobile phase pH increased from 3.2 to 6.2 and decreased significantly as the salt concentration increased from 5 to $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, when the organic solvent content increased, increased retention time was observed for most amines. In the optimized analyzing method based HILIC/LC-MS, sample solution of $4 \mu\text{L}$ was directly injected into the UHPLC-MS without derivatization. The column temperature was set at 40°C and the flow rate was $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The mobile phase consisted of methanol and $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonium formate in deionized water. Fifteen amines were determined in this study by using the HILIC/LC-MS method, including eleven aliphatic amines, alcohol amine, two alicyclic amines, and aromatic amine. The contents of amines were quantified by using multipoint calibration curves in combination with internal standard and the correlation coefficients were 0.991—0.999. In addition, the average concentration of total amines in $\text{PM}_{2.5}$ samples was approximately $120 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ and dimethylamine was the most abundant species. **Discussion** The results show that the developed HILIC/LC-MS achieves the direct determination of fifteen amines with the limits of detection from 0.59 to $75.46 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ and the recovery rates of the fifteen amines range from 59% to 92%. The precision of the analytical method was substantially good, with the relative standard deviations for all standards less than 10%. Compared to the previous studies, the present method displays better or similar detection limit, recovery, and precision. Therefore, it is suitable for qualitative and quantitative analysis of atmospheric amines in the particle phase or even in the gas phase. Moreover, due to the omission of derivatization step, the fast pretreatment process is subjected to shorter treatment time and lower treatment cost. However, further modifications are needed to improve the limit of detection and recovery rates of several amines and other relatively abundant amines can be tested to simultaneously detect. **Conclusions** A HILIC/LC-MS method was developed and successfully applied to directly and simultaneously determine fifteen amines in atmospheric particulate matters. It is reproducible, accurate, stable, sensitive, and significantly simplify the pretreatment process, which provides technical support for the further studies on amines. **Recommendations and perspectives** The optimized method provides methodology references for the detection of amines in various fields (e.g., water, soil, food, and materials). In the future, the determination method can be further improved by changing the mobile phase conditions to detect more potential species.

Key words: amines; determination; HILIC; LC-MS; particulate matter

有机胺是脂肪或芳香族基团取代氨分子中的氢原子所产生的化合物, 广泛存在于大气中, 气态有机胺可经过物理化学过程进入液相和颗粒相。以往研究证明: 有机胺可以通过成核作用显著促进新粒子的形成及增长并参与大气二次有机气溶胶的生成 (Murphy et al., 2007; Barsanti et al., 2009; Almeida et al., 2013; Yao et al., 2018), 并且可以通过进一步氧化生成具有吸光特性的棕色碳 (Lin et al., 2015; Rodriguez et al., 2017), 从而对环空气环境质量以及区域气候产生直接或间接影响。此外, 有机胺及其氧化产物具有一定毒性 (孟庆俊等, 2003), 部分有机胺与亚硝酸盐反应还可生成亚硝胺类等致癌物质 (Farren et al., 2015), 危害人体健康。

近年来的研究表明大气有机胺的污染水平、组成特征以及主要来源具有明显的季节变化与区域差异特征。大气中有机胺的来源广泛且复杂, 除养殖业以外, 海洋、土壤、植物排放等天然源, 生物质燃烧、工业、机动车尾气、垃圾堆放等人为源 (Ge et al., 2011a) 均被证实是大气有机胺的重要来源。目前已识别出的大气中有机胺的种类约 150 种 (Ge et al., 2011b), 其中颗粒态有机胺的浓度从几个到几百 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 不等 (Ge et al., 2011a)。传统测量大气有机胺的离线分析方法主要有光谱分析法 (Beaudry et al., 2017)、气相色谱法 (Akyüz, 2007; Liu et al., 2018)、液相色谱法 (甘志永等, 2017; 李少飞和孙延康, 2017; Shen et al., 2017; Wang et al., 2022)、离子色谱法 (VandenBoer et al., 2012; Zhou et al., 2019; Hao et al., 2020; Chen et al., 2021) 及毛细管电泳法 (Dabek-Zlotorzynska and Maruszak, 1998; Bord et al., 2004) 等。此类离线方法往往需要对有机胺样品进行繁琐的预处理, 其中衍生化是多数分析方法中非常关键的一个预处理过程 (Asif Iqbal et al., 2014)。衍生化方法利用某种试剂与有机胺组分发生反应, 通过降低化合物的极性、提高选择性和灵敏度, 进而达到高效分离的目的。如 Asif Iqbal et al. (2014) 将环境空气样品吸收衍生化处理后利用 LC-UV 分析了脂肪胺的含量; Akyüz (2008) 通过酸性水溶液吸收、萃取、衍生化等预处理, 利用气相色谱-质谱联用仪, 实现了对大气颗粒物中脂肪胺、芳香胺的同时检测。然而, 由于叔胺类物质通常不与衍生化剂发生反应, 因此有机胺衍生化分析方法只适用

于大气环境中伯胺和仲胺的测定。此外, 相关学者利用离子色谱法识别了黄海、东海等海洋大气颗粒物中的小分子有机胺, 并进一步研究了其浓度水平与粒径分布特征 (Hu et al., 2015; 于沛然等, 2017), 该方法无需进行衍生化且分析速度相对较快, 但难以分离保留时间相近的有机胺化合物, 如三甲胺与二乙胺、乙醇胺与二甲胺等。综上, 受物种检测方法等限制, 除大气中常见的几种高丰度的小分子有机胺外, 大气颗粒物中其他有机胺的浓度水平、污染特征及来源贡献尚不清楚。因此, 很有必要对现有的大气有机胺类化合物的分析检测方法进行优化改进, 从而为深入研究大气有机胺提供技术支持。

本研究介绍了一种基于亲水作用液相色谱柱和超高效液相色谱-质谱联用技术、直接测定大气颗粒物中有机胺类化合物的离线分析方法, 本方法无需进行衍生化处理, 简化了样品预处理过程, 从而一定程度上提高了样品的利用率和可靠性并降低分析成本。本研究对不同色谱柱和不同分析条件下的有机胺样品的检测效果进行测试、对比和优化, 最终建立了直接分离、检测有机胺具体成分的测定方法, 并对实际大气颗粒物中 15 种常见的有机胺 (包括脂肪胺、芳香胺、脂环胺、醇胺) 进行定性与定量分析。

1 实验方法

1.1 仪器设备

本研究使用的仪器设备主要包括中流量颗粒物采样器 (TH-150A, 天虹, 武汉)、气浴恒温摇床 (GWQ-128, 图旺仪器, 常州)、旋转蒸发器 (RE-52C, 亚荣生化仪器, 上海)、干式加热氮吹仪 (HGC-24A, 恒奥科技, 天津); 超高效液相色谱仪 (Ultimate3000, Thermo Scientific, 美国)、单四极杆质谱仪 (ISQ EC, Thermo Scientific, 美国)。

1.2 试剂

大气颗粒物样品的提取溶剂为甲醇 (色谱纯, Sigma-Aldrich, 美国), 流动相包括甲醇、乙腈 (色谱纯, Sigma-Aldrich, 美国)、甲酸铵和乙酸铵 (质谱纯, Supelco, 美国)、去离子水 (18.2 M Ω)。标准品包括 11 种脂肪胺: 甲胺 ($\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich, 美国)、二甲胺 (2M 甲醇溶液, ALAF, 美国)、三甲胺 ($\geq 98.0\%$,

CNW, 德国)、乙胺(TCI, 日本)、二乙胺($\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich, 美国)、三乙胺(99.0% , TCI, 日本)、丙胺(98.0% , TCI, 日本)、二丙胺(99.0% , TCI, 日本)、三丙胺(98.0% , TCI, 日本)、正丁胺(99.0% , TCI, 日本)、二丁胺(99.0% , TCI, 日本), 2种脂环胺:

吗啉(99.0% , TCI, 日本)、四氢吡咯(98.0% , TCI, 日本), 1种芳香胺: 苯胺($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, AccuStandard, 美国), 1种醇胺: 乙醇胺(99.0% , TCI, 日本)。另外, 二甲胺的同位素物质二甲胺-d6(99% , Sigma-Aldrich, 美国)作为内标。所有标准品的信息列于表1。

表 1 15种有机胺与内标物质的名称、结构式、分子式及分子量
Tab. 1 Names, structures, formulas, and molecular weights of the fifteen amines and the internal

成分 Names	结构 Structures	分子式 Formulas	分子量 Molecular weights
甲胺(MA) Methylamine	$\text{H}_2\text{N}-$	CH_5N	31.06
二甲胺(DMA) Dimethylamine		$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45.08
二甲胺-d6 (DMA-d6) Deuterated dimethylamine		$\text{C}_2\text{HD}_6\text{N}$	51.12
三甲胺(TMA) Trimethylamine		$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	59.11
乙胺(EA) Ethylamine	$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45.08
脂肪胺 Aliphatic amine			
二乙胺(DEA) Diethylamine		$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	73.14
三乙胺(TEA) Triethylamine		$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101.19
丙胺(PA) Propylamine	$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	59.11
二丙胺(DPA) Dipropylamine		$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101.19
三丙胺(TPA) Tripropylamine		$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}$	143.27
丁胺(BA) Butylamine	$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	73.14
二丁胺(DBA) Dibutylamine		$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	129.24
脂环胺 Alicyclic amine			
吗啉(MOR) Morpholine		$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	87.12
四氢吡咯(PYR) Pyrrolidine		$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$	71.12
芳香胺 Aromatic amine			
苯胺(AN) Aniline		$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	93.13
醇胺 Alcohol amine			
乙醇胺(MEA) Ethanolamine	$\text{H}_2\text{N}-$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	61.08

1.3 标准溶液

分别称取或者移取一定量的标准品, 用适量甲醇溶解并定容至 100 mL 配制成浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准储备液。将标准储备液逐级稀释为不同浓度的混合标准溶液, 浓度梯度分别为 $0.01 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。混合标准溶液中均含有 $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的内标物质, 用于分析方法的优化和绘制标准曲线。

1.4 大气颗粒物样品采集和预处理

本研究使用中流量采样器 ($100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 以及石英滤膜 (直径 88 mm, Whatman, 美国) 于青岛沿海地区采集大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品。采样前滤膜在 560°C 高温下烘烤 4 h, 去除滤膜上可能残留的有机物, 采样前后在恒温恒湿条件下 (温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(50 \pm 2)\%$) 平衡 24 h 后称重, 得到 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度。采样后将滤膜于 -18°C 条件下冷冻保存, 直至对样品进行后续的提取和分析。

将石英滤膜对折后取 1/2 并剪碎, 移入盛有 15 mL 甲醇的玻璃瓶中, 于气浴恒温摇床震荡器中提取 40 min (18°C , $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 重复提取 3 次, 最终得到约 45 mL 的提取液, 置于冰箱 (4°C) 静置 12 h 以上。取上清液在恒温水浴锅内进行旋蒸浓缩 ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 旋蒸至 1 mL 左右停止 (经实验验证有机胺易挥发, 蒸干会造成较大损失)。随后加入 1.5 mL 甲醇充分溶解瓶壁上粘附的有机物, 经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 针式过滤头 (Millex-FG, Millipore, 美国) 过滤后转移至氮吹瓶中。利用氮吹仪将过滤液氮吹浓缩至 0.1 mL, 取 $300 \text{ } \mu\text{L}$ 含 $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 内标 (二甲胺-d6) 的甲醇溶液进行复溶。最后取 $200 \text{ } \mu\text{L}$ 样品溶液至棕色进样瓶中, 进一步冷冻 (-18°C) 保存, 待用。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱的选择

本研究分别对比了 C18 色谱柱 (Accucore C18, Hypersil Gold C18, Thermo Scientific, 美国)、改性 C18 色谱柱 (Atlantis T3, Waters, 美国) 和对亲水作用液相色谱柱 (ZIC-HILIC, Merck, 德国) 对各种有机胺组分的分离效果。结果显示: 两种 C18 色谱柱对强极性的有机胺类化合

物没有保留作用, 在实际样品测定过程中无法区分同分异构体和其他干扰物质, 因而影响有机胺组分的准确性与定量。而 HILIC 色谱柱则基本实现了有机胺组分的保留与分离, 且适合高有机相条件, 有利于后续的质谱检测。因此, 本实验选择了适用于分离强极性物质的 HILIC 色谱柱 ($2.1 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $3.5 \text{ } \mu\text{m}$, Merck SeQuant) 和保护柱 ($2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $5 \text{ } \mu\text{m}$, Merck SeQuant) 进行有机胺组分的分离。另外, 有相关文献报道了不同实验条件对亲水作用色谱分离的影响, 发现缓冲盐的类型与浓度、pH 值、柱温、水相/有机相的比例对目标物质的保留有显著影响 (Guo and Gaiki, 2005; Dejaegher et al., 2008; Hao et al., 2008), 因此本研究测试、对比了不同流动相浓度、pH 值、比例、流速以及柱温条件下的分离效果, 从而筛选、确定最佳分析条件。

2.1.2 流动相的选择

HILIC 色谱柱所需流动相由有机溶剂和挥发性缓冲盐溶液组成, 常用的缓冲盐溶液为甲酸铵或者乙酸铵溶液。除个别成分外, 如甲酸铵对乙酰水杨酸以及水溶性维生素有更强的保留作用 (Guo and Gaiki, 2011), 甲酸铵与乙酸铵溶液的实际效果没有明显差异, 而且甲酸铵溶液 pH 值相对较低且背景噪音小, 因此最终选用甲酸铵作为缓冲盐。此外, 有机相的选择对待测成分的保留时间和分离效果有重要影响, 常用的有机相有乙腈、甲醇等, 其中乙腈的选择性相对更好, 但对水溶性成分的溶解性较差。本文考察了不同流动相体系 (甲醇-水和乙腈-水体系) 对有机胺的分离效果 (图 1), 结果表明: 甲醇-水体系中有有机胺成分的保留因子 k 在 -0.22 — 7.24 , 而乙腈-水体系中的保留因子 k 在 0.08 — 7.24 , 甲醇的洗脱能力略强于乙腈。这是由于甲醇质子给予 (0.93) 和接受质子能力 (0.62) 均强于乙腈 (0.19 、 0.31) (于世林, 2019), 从而在一定程度上影响了亲水分配作用。此外, 本研究还比较了两种流动相体系对同分异构体的分离度, 利用分离度 α (保留因子比值) 来度量两个相邻被洗脱的溶质的分离情况, 其中所测组分的保留时间的漂移不超过 0.05 min , 说明分离度的误差相对较小。甲醇-水体系中二甲胺与乙胺、三甲胺与丙胺、二乙胺与丁胺、三乙胺与二丙胺的分离度 α 分别为 1.20 、 1.79 、 1.47 、 1.60 , 乙腈-水体系中它们的分离度 α 分别为 1.27 、

2.08、1.59、2.00, 甲醇的分离效果稍低于乙腈。整体而言, 在本方法中使用甲醇或是乙腈作为流动相的保留时间和选择性都能满足有机胺成分的

测定需要, 考虑到大气颗粒物样品的提取溶剂为甲醇, 为避免溶剂化效应最终选择甲醇作为有机相。

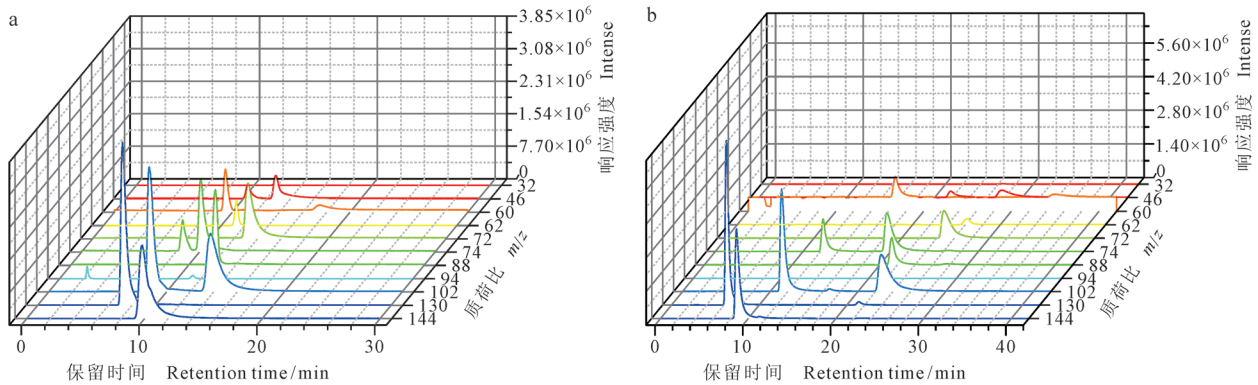


图 1 甲醇 (a) 和乙腈 (b) 作为有机相对有机胺成分的分离效果
Fig. 1 Separation effect with methanol (a) and acetonitrile (b) as the organic phase

2.1.3 缓冲液浓度与 pH 值的影响

缓冲盐的加入可有效降低带电溶质与固定相的静电作用。盐浓度增加驱动盐离子进入固定相的富水层, 并增加其亲水性, 减弱静电吸引力, 进而减少溶质的保留时间。本研究测试了 5—20 mmol·L⁻¹ 缓冲盐的条件下有机胺的保留时间。由图 2 可知, 总体上缓冲液浓度越高, 大部分有机胺的保留时间越短, 这与其他研究一致 (Guo et al., 2007)。高浓度的缓冲液能够提供更强的缓冲能力, 因此本研究选用 20 mmol·L⁻¹ 的缓冲溶液。

流动相的 pH 值是另一个重要的色谱参数, 因其可改变固定相和极性溶质的荷电状态, 从而影响色谱柱对待测组分的保留时间 (Guo and Gaiki, 2011; Alvarez-Segura et al., 2019)。测试结果表明: 在 pH=4.6—6.2, 多数有机胺成分的保留时间变化幅度较大 (见图 3), 微小的 pH 值变化会引起保留时间的突变。随着缓冲溶液 pH 值升高, 大部分有机胺的保留时间增大, 且同分异构体之间的分离度也随之升高。同时考虑到所测成分的 pKa 范围为 4.19—11.25, 为达到方法的稳定性, 本研究选择 pH 值为 6.2 的缓冲溶液。

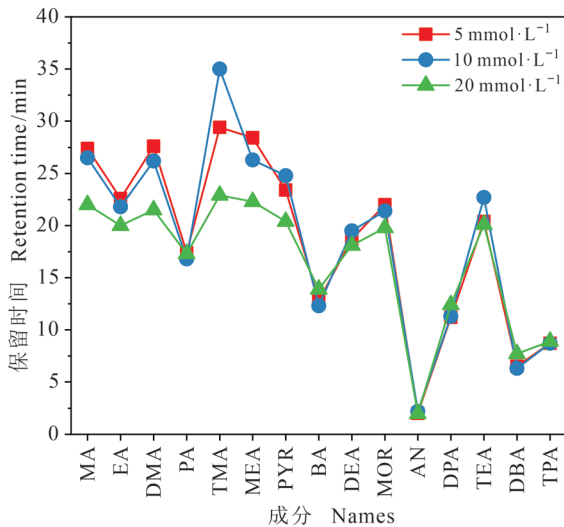


图 2 不同缓冲液浓度下各种有机胺的保留时间
Fig. 2 Retention time of amines under different concentrations of buffer solution

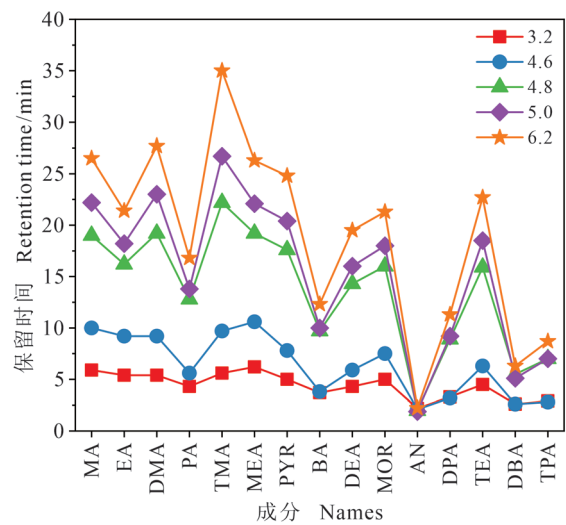


图 3 不同缓冲溶液 pH 值条件下各种有机胺的保留时间
Fig. 3 Retention time of amines under different pH values of the buffer solution

2.1.4 流动相比例的影响

本研究测试了 80/20 (有机相/水相, v/v)、60/40、40/60 三个等度淋洗条件下有机胺组分的分离效果。如图 4 所示, 对于大部分有机胺而言, 保留因子随着有机相的减少而减少, 这与前人的研究结果一致 (傅青等, 2013)。此外, 改变流动相比例对同分异构体的分离效果影响不大, 以乙胺与二甲胺为例, 随着有机相比例升高, 分离度 α 仍在 1.2—1.3, 说明改变流动相的比例并不能从根本上解决同分异构体分离的难题。为避免其他杂质的影响, 在等度淋洗条件的基础上, 进一步调整流动相比例, 最终采用梯度洗脱条件 (详见 2.3 部分)。

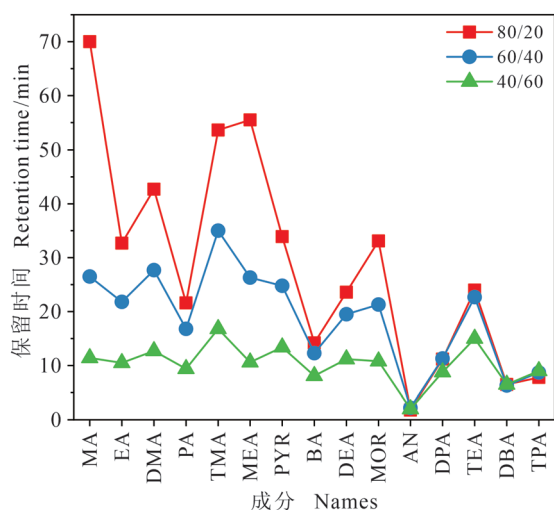


图 4 不同流动相比例条件下有机胺的保留时间
Fig. 4 Retention time of amines under different mobile phase composition

2.1.5 柱温的影响

柱温也是影响保留因子与选择性的重要因素, 通常可通过升高柱温来改变待测组分的极性、改善峰形、降低保留时间 (Hao et al., 2008)。此外, 升高柱温还会降低流动相的黏性、降低柱压。本研究选用的 HILIC 色谱柱的耐受温度为 45℃, 测试了柱温为 25℃、30℃、35℃、40℃ 条件下的分离情况。结果表明, 随着柱温的升高有机胺的保留因子和柱效波动较小 (相对标准偏差 $\leq 10\%$)。此外, 柱温变化对柱压影响显著, 柱温每升高 5℃, 柱压降低约 10 bar。因此, 在选定甲醇为有机相的基础上, 本研究将柱温设置在 40℃, 以减小流动相的黏性、降低柱压。

2.1.6 流速的选择

HILIC 色谱柱的合适流速范围为 0.05—2.00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 本研究考虑到色谱柱的耐受压力为 0—40 MPa, 分别在 0.10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、0.20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、0.25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、0.30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、0.40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速下, 采用固定流动相比例 (有机相:水相 = 60:40, v/v) 对混合标准溶液进行分离。结果显示: 随着流速升高, 色谱柱的洗脱能力增加, 柱效有所变化 (变化幅度为 -30% — 30%), 柱压显著升高 (由 57 bar 升至 230 bar)。综合考虑柱压、柱效、保留时间等参数, 本研究选择 0.20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为流动相流速。

2.1.7 进样量的选择

色谱柱的推荐进样量为 0.5—5 μL , 本研究分别移取 1 μL 、2 μL 、3 μL 、4 μL 、5 μL 样品溶液进行测试、对比, 结果表明有机胺的响应值随着进样量增加而增强 (一次或二次相关系数 R^2 高达 0.96—1.00), 而柱效随之降低或者先增高后降低 (转折点为 4 μL)。在保证分析方法较高灵敏度的基础上, 应尽量减少进样量, 以免达到方法的检测阈值, 因此本研究最终选择 4 μL 的进样量。

2.2 质谱条件的选择

15 种有机胺和内标化合物属于极性、碱性物质, 且含氨基基团, 在电离时容易得到一个质子, 因此本研究中的质谱检测选择正离子模式。质谱扫描模式采用全扫 (full scan) 和单扫 (SIM) 模式, 质荷比 (m/z) 的扫描范围为 30—500, 精确到 0.1 amu。

此外, 还需优化其他相关参数 (如离子源温度、雾化气、辅助气、离子喷雾电压) 以确定最优质谱条件。为提高有机胺以及流动相在质谱中的挥发性, 将离子源温度设置为 128℃, 离子传输管温度保持在 320℃, 选择高纯度氮气作为辅助气体和吹扫气。在不同离子喷雾电压条件下 (3 kV、4 kV、5 kV、6 kV 和 7 kV) 测试混合标准溶液的响应 (图 5), 发现在 3—6 kV 电压范围内有机胺的响应变化不大, 其中 5 kV 时的响应相对更高; 而当电压继续升高至 7 kV 时, 有机胺的响应有明显减弱, 这可能是由于能量过高导致母离子进一步破碎。因此在本研究最终选择 5 kV 的离子喷雾电压。

2.3 分析条件优化

本研究最终选用亲水作用色谱柱 (2.1 mm \times

150 mm, 3.5 μm , Merck SeQuant) 和相应保护柱 (2.1 mm \times 50 mm, 5 μm , Merck SeQuant)。为避免实际大气颗粒物样品中其他杂质与残留物质的影响, 本研究采用梯度洗脱程序, 流动相由 A 相甲醇 (色谱纯) 和 B 相超纯水 (含 20 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵, 质谱纯) 构成, 流速为 0.2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 初始流动相为 A 相 (甲醇) 80%, B 相 (20 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸铵 - 水) 20%, 保持 2 min; 在 2 min 内 A 相逐渐降低到 60%, 之后保持 24 min; 第 28—30 min 内 A 相逐渐增加到 80%, 保持 10 min, 共持续 40 min。样品进样量为 4 μL , 色谱柱温度控制在 40 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱仪采用电喷雾电离 (ESI) 源的正离子模式, 离子源温度设置为 128 $^{\circ}\text{C}$, 离子传输管温度保持在 300 $^{\circ}\text{C}$, 高纯度氮气作为辅助气体和吹扫气, 最佳离子喷雾电压设定为 5 kV。

采用上述 HILIC/LC-MS 分析方法对含 15 种有机胺和内标物质的混合标准样品进行检测, 得到选定荷质比的提取离子流图。如图 6 所示, 各种有机胺组分在选择的分析条件下能够有效分离, 有机胺保留时间在 2.6—13.6 min, 保留因子 k 为 1.01—5.33, 分离度 α 达 1.17—1.72, 各特征离子可分别从图中提取, 进行定量分析。

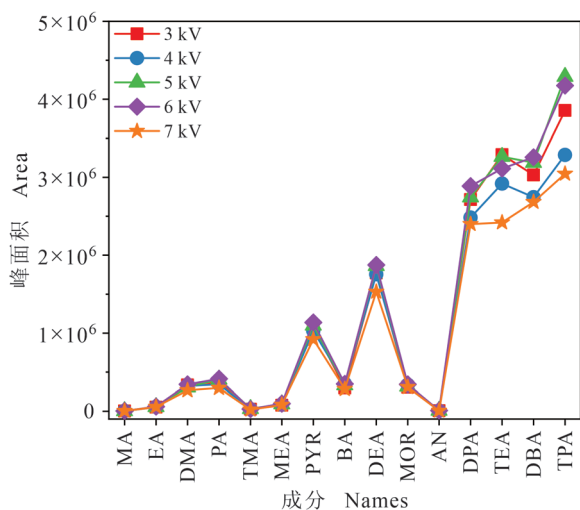


图 5 不同电压强度下有机胺的质谱信号
Fig. 5 Mass signals of amines under different voltages

2.4 分析方法验证

2.4.1 标准曲线与线性关系

利用配置的有机胺混合标准溶液, 结合各种有机胺的保留时间和特征离子等对 15 种待测有机胺进行定性识别, 并采用外标与内标结合法对有机胺组分进行定量分析。外标法根据不同浓度梯

度的混合标准的响应获得标准曲线, 而内标法则是在待测样品和标准品中加入二甲胺的同位素二甲胺-d6 (deuterated dimethylamine, DMA-d6) 作为内标物, 利用目标组分与内标物质的峰面积比值获得校正因子。将外标法与内标法相结合, 利用目标组分与内标物的峰面积比值和浓度之间的关系建立标准曲线。表 2 展示了外标法与内外标结合法的线性标准曲线, 其中 y 为有机胺的浓度, x 为色谱峰面积或峰面积比值, 其线性相关系数 (R^2) 范围为 0.991—0.999, 相关性良好。

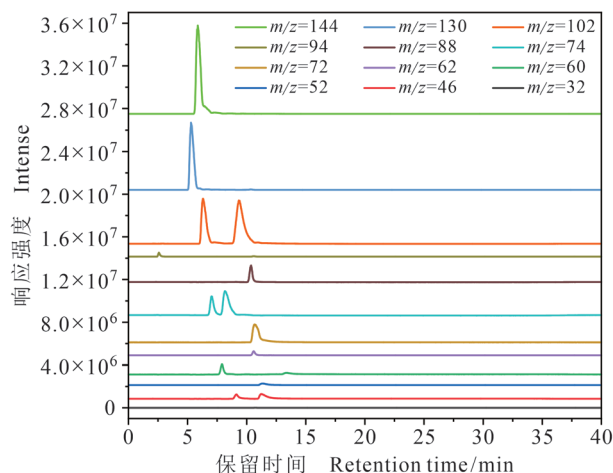


图 6 15 种有机胺混合标准样品的提取离子流图
Fig. 6 Extracted ion currents of fifteen amines in the mixed standard solution

2.4.2 检出限、精密度及回收率

为确保测定结果的准确性, 本研究进一步评估了基于 HILIC/LC-MS 的有机胺测定方法的检出限、精密度及回收率。根据 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液质谱信号, 得到各种有机胺的信噪比, 进一步计算出 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 条件下 15 种有机胺的浓度, 得该分析方法的检出限 LOD (limit of detection) 和定量限 LQD (limit of quantification) (刘凤娴等, 2017)。此外, 对混合标准样品以及实际大气颗粒物样品重复 7 次测量, 得到标准偏差与平均值的比值即相对标准偏差 RSD, 以展示该分析方法的精密度。如表 3 所示, 所测 15 种有机胺组分的检出限在 0.59—75.46 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 保留时间和峰面积的精密度分别为 0.11%—0.56% 和 1.3%—9.5%。其中三甲胺的检出限明显高于其他胺类化合物, 主要由于基线噪音较高以及出峰时段内柱效较低所致, 未来需要对流动相、梯度程序等进一步优化。

表 2 15 种有机胺的线性标准曲线与相关系数
Tab. 2 Linear standard curves and correlation coefficients of the fifteen amines

成分 Names	外标法		外标 + 内标法	
	External standard method		External standard + internal standard method	
	线性方程 Linear standard curves	R^2	线性方程 Linear standard curves	R^2
MA	$y=1.074x-3.239\times 10^{-2}$	0.998	$y=1.510\times 10^2x-5.226\times 10^{-2}$	0.992
EA	$y=3.295\times 10^{-2}x-9.709\times 10^{-3}$	0.999	$y=4.770x-9.933\times 10^{-3}$	0.999
DMA	$y=2.314\times 10^{-2}x+2.647\times 10^{-2}$	0.999	$y=3.344x+2.829\times 10^{-2}$	0.999
PA	$y=1.944\times 10^{-2}x-1.209\times 10^{-2}$	0.995	$y=2.822x-1.358\times 10^{-2}$	0.997
TMA	$y=0.183x-0.194$	0.991	$y=24.211x-0.105$	0.997
MEA	$y=5.022\times 10^{-2}x-2.863\times 10^{-2}$	0.992	$y=7.512x-3.833\times 10^{-2}$	0.993
PYR	$y=5.087\times 10^{-3}x-1.835\times 10^{-2}$	0.998	$y=0.739x-2.174\times 10^{-2}$	0.999
BA	$y=1.130\times 10^{-2}x-2.284\times 10^{-2}$	0.999	$y=1.640x-2.664\times 10^{-2}$	0.999
DEA	$y=4.195\times 10^{-3}x-7.477\times 10^{-4}$	0.999	$y=0.608x-2.311\times 10^{-3}$	0.999
MOR	$y=1.286\times 10^{-2}x+2.128\times 10^{-3}$	0.999	$y=1.863x+1.922\times 10^{-3}$	0.999
AN	$y=0.179x+6.609\times 10^{-3}$	0.999	$y=26.745x+2.826\times 10^{-4}$	0.999
DPA	$y=2.620\times 10^{-3}x-1.372\times 10^{-2}$	0.998	$y=0.380x-1.646\times 10^{-2}$	0.999
TEA	$y=2.780\times 10^{-3}x+1.538\times 10^{-2}$	0.999	$y=0.402x+1.538\times 10^{-2}$	0.999
DBA	$y=2.116\times 10^{-3}x-2.749\times 10^{-2}$	0.998	$y=0.307x-3.198\times 10^{-2}$	0.999
TPA	$y=1.952\times 10^{-3}x+8.563\times 10^{-3}$	0.999	$y=0.282x+7.739\times 10^{-3}$	0.998

另外, 为评估大气颗粒物样品预处理过程中有机胺的损失程度, 本研究还测定了加标空白样的回收率。空白滤膜样品经测试不含上述有机胺组分或其浓度低于检出限, 剪取 1/2 张空白膜加入混合标准溶液, 利用甲醇进行提取、浓缩, 获得的溶液使用上述方法进行检测。如表 3 所示, 15 种有机胺的回收率总体上处于可接受范围内 (59%—92%)。但与传统的衍生化后

富集浓缩的方法相比, 本研究中个别有机胺 (如丙胺) 回收率较低, 未来需要进一步改进预处理方法以减少有机胺的损失。综合以上, 本研究所建立 HILIC/LC-MS 分析方法可直接、同时测定大气颗粒物中的 15 种有机胺, 对于较低浓度 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 量级) 的有机胺组分有很好的检测效果, 检出限较低, 测量结果稳定, 回收率可接受。

表 3 15 种有机胺的检出限、精密度 ($N=7$) 及回收率

Tab. 3 Limit of detection, limit of quantification, relative standard deviation ($N=7$), and recovery rates of fifteen amines

成分 Names	检出限 LOD/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	定量限 LQD/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	保留时间相对标准偏差 RSD- t_R^a /%	峰面积相对标准偏差 RSD-area ^a /%	回收率 Recovery/%
MA	13.94	46.47	0.28/0.37	7.78/2.35	63
EA	7.06	23.52	0.11/0.46	6.75/1.61	63
DMA	9.33	31.10	0.18/0.46	5.91/1.61	63
PA	6.07	20.23	0.28/0.34	6.92/6.49	59
TMA	75.46	251.53	0.38/0.32	5.68/6.50	75
MEA	0.81	2.70	0.16/0.35	5.76/6.81	62
PYR	3.89	12.97	0.22/0.17	6.37/4.58	65
BA	5.50	18.33	0.24/0.31	6.34/6.61	78
DEA	7.86	26.20	0.29/0.24	2.57/5.17	80
MOR	4.91	16.37	0.18/0.31	8.31/1.33	81
AN	10.00	33.33	0.20/0.27	4.63/3.16	63
DPA	3.30	11.00	0.33/0.56	3.49/9.52	92
TEA	5.41	18.03	0.28/0.31	2.11/2.35	84
DBA	0.92	3.07	0.39/0.14	4.42/2.94	84
TPA	0.59	1.97	0.37/0.16	1.46/4.35	76

a: 标准 / 样品。a: standards/samples.

表 4 对比了本研究中 HILIC/LC-MS 分析方法与其他研究中的离线分析方法的检出限、精密度以及回收率。与其他气相色谱、液相色谱、气相色谱-质谱联用、液相色谱质谱联用方法相比,本研究建立的分析方法无需衍生化处理,简化了预处理过程,降低了样品分析成本;检出限优于气相色谱、液相色谱、液相色谱质谱联用方法,但稍差于气相色谱-质谱联用技术方法。与离子色谱方法相比,本方法检出限相当,但能

够同时检测更多有机胺类化合物,特别是同分异构体和较大分子量的有机胺。然而,由于有机胺类化合物具有一定的挥发性,本方法的加标回收率略低于经衍生化处理后的富集浓缩分析方法。总体而言,本研究建立的 HILIC/LC-MS 分析方法基本能满足大气有机胺低检出限、高准确度的要求,回收率在可接受范围内,并实现了多种有机胺的同时直接测定以及同分异构体的有效分离。

表 4 常见大气有机胺离线分析方法测定物种、检出限、回收率、精密度

Tab. 4 Species, limits of detection, recovery rates, and RSD of common offline analysis methods for atmospheric amine

方法 Method	是否衍生化 Derivatization or not	物种与检出限 Species and LOD	回收率 Recovery	RSD- t_R	RSD-area	参考文献 Reference
GC-FID	衍生化 Derivatization	MA、DMA 1540—1650 ng·mL ⁻¹	88.1%—103.2%	—	2.0%—8.7%	易娟等, 2013 (Yi J et al., 2013)
GC-MS	衍生化 Derivatization	脂肪胺、芳香胺共 37 种 37 aliphatic and aromatic amines 0.1—0.8 ng·mL ⁻¹	75.6%—96.8%	—	1.0%—4.4%	Akyüz, 2007
GC-MS	衍生化 Derivatization	脂肪、杂环、芳香胺共 13 种 13 aliphatic, heterocyclic and aromatic amines 0.08—17 ng·mL ⁻¹	54.4%—159.7%	—	<30%	刘凤娴等, 2017 (Liu F X et al., 2017)
LC-UV	衍生化 Derivatization	MA、DMA、TMA 2.5—6 ng·mL ⁻¹	~100%	—	—	Asif Iqbal et al., 2014
LC-FLD	衍生化 Derivatization	MA、DMA、EA、DEA 10—140 ng·mL ⁻¹	84.3%—97.1%	—	—	Shen et al., 2017
LC-FLD	衍生化 Derivatization	脂肪、芳香、其他胺共 25 种 25 aliphatic, aromatic and other amines 59—140 ng·mL ⁻¹	—	—	—	Wang et al., 2022
LC-UV-MS	衍生化 Derivatization	MA、DMA、DEA、MOR 17—78 ng·mL ⁻¹	81%—96%	—	—	Müller et al., 2009
LC-MS-MS	衍生化 Derivatization	伯、仲、叔胺共 65 种 65 primary, secondary and tertiary amines 5—108 ng·mL ⁻¹	—	—	—	Rampfl et al., 2008
IC	无衍生化 No derivatization	脂肪胺共 6 种 6 aliphatic amines 0.3—11.9 ng·mL ⁻¹	65.4%—105%	<1%	<3%	Zhou et al., 2019
IC	无衍生化 No derivatization	小分子量胺共 9 种 9 low molecular weight amines 3.4—14.8 ng·mL ⁻¹	—	<20%	2.3%—8.9%	Hao et al., 2020
LC-MS	无衍生化 No derivatization	小分子量胺共 15 种 15 low molecular weight amines 0.59—75.46 ng·mL ⁻¹	59%—92%	0.11%—0.56%	1.3%—9.5%	本研究 This study

2.5 实际大气颗粒物样品分析

为检验本研究建立的 HILIC/LC-MS 分析方法

在实际大气颗粒物样品中的测量效果,分析了在青岛沿海站点采集的大气细颗粒物样品。结果表

明, 在四个 PM_{2.5} 样品中均检测到 14 种有机胺: 甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、正丁胺、二丁胺、吗啉、四氢吡咯、苯胺, 只有一个样品检测到三丙胺, 每个样品各种有机胺的浓度见表 5。所测得的 15 种有机胺的总浓度约为 120 ng·m⁻³, 其中二甲胺浓度最高。

值得注意的是, 以往研究表明不同分析方法测得的有机胺的浓度存在一定差异, 例如气相色谱-质谱联用方法的检测结果常高于离子色谱法 (Huang et al., 2014)。因此, 在后续研究工作中, 有必要借助实际大气颗粒物样品对不同分析方法的测量结果进行对比, 从而全面评估各种分析方法的准确性与可靠性。

表 5 PM_{2.5} 样品中有机胺类物质的浓度水平
Tab. 5 Concentration levels of amines in PM_{2.5} samples/(ng·m⁻³)

成分	Names	样品 1	Sample 1	样品 2	Sample 2	样品 3	Sample 3	样品 4	Sample 4	平均	Mean
	MA		5.8		7.2		8.8		4.6		6.6
	EA		1.9		1.8		2.2		1.1		1.8
	DMA		66.0		89.6		111.3		78.2		86.3
	PA		0.8		0.7		0.9		0.7		0.8
	TMA		3.7		5.2		7.3		2.0		4.6
	MEA		0.8		0.5		0.9		0.2		0.6
	PYR		0.3		0.2		0.3		0.1		0.2
	BA		3.4		2.6		2.9		1.6		2.6
	DEA		6.2		8.4		8.1		6.5		7.3
	MOR		1.7		2.7		3.3		2.1		2.5
	AN		0.2		0.4		0.3		0.3		0.3
	DPA		0.1		0.1		0.1		0.1		0.1
	TEA		7.3		3.8		7.9		3.4		5.6
	DBA		2.6		3.5		2.5		2.3		2.7
	TPA		0.0		0.0		0.0		0.1		0.0
有机胺总量	∑Amines		100.8		126.7		156.8		103.3		121.9

3 结论

本研究通过色谱与质谱条件的测试、对比和优化, 建立了基于亲水作用液相色谱柱和液相色谱-质谱联用技术的大气细颗粒物中 15 种有机胺的直接测定方法, 无需衍生化处理。

本研究测试、对比了不同色谱柱和不同分析条件对有机胺组分分离效果的影响, 发现 HILIC 色谱柱能够有效分离有机胺类化合物, 高缓冲溶液浓度与低 pH 值将缩短大部分有机胺的保留时间, 而增加流动相中有机相的比例则会延长保留时间。基于所建立的 HILIC/LC-MS 分析方法, 15 种胺类化合物的保留时间为 2.6—13.6 min, 保留因子 k 为 1.01—5.33, 分离度 α 为 1.17—1.72, 加标回收率为 59%—92%, 保留时间和峰面积的精密结果分别为 0.11%—0.56%、1.3%—9.5%, 检测限可达 0.59—75.46 ng·mL⁻¹, 能够满足大气颗粒物中胺类化合物检测分析的要求。使用液相色谱-串联质谱法直接测定大气颗粒物中的胺类化合物, 为深入研究大气有机胺提供了方法支持, 也

为其他领域有机胺的检测分析提供了方法参考。未来需要进一步改进大气有机胺的测定方法, 尝试同时识别其他脂肪胺、脂环胺、酰胺、亚硝胺等有机胺类化合物并进行定量, 从而全面理解各类大气有机胺的浓度水平、污染特征与来源转化。

参考文献

- 傅青, 王军, 梁图, 等. 2013. 糖类化合物亲水作用色谱保留行为评价 [J]. *色谱*, 31(11): 1051–1056. [Fu Q, Wang J, Liang T, et al. 2013. Systematic evaluation of retention behavior of carbohydrates in hydrophilic interaction liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 31(11): 1051–1056.]
- 甘志永, 于佩, 李艳荣, 等. 2017. 自动固相萃取-超高压液相色谱——三重四极杆质谱法测定饮用水源地中的亚硝胺类污染物 [J]. *能源环境保护*, 31(6): 56–58, 64. [Gan Z Y, Yu P, Li Y R, et al. 2017. Detection of nitrosamines in drinking water resources by aspe-uplc-ms/ms [J]. *Energy Environmental Protection*, 31(6): 56–58, 64.]

- 李少飞, 孙延康. 2017. 高效液相色谱法直接测定废水中苯胺含量 [J]. *能源环境保护*, 31(2): 63–64, 22. [Li S F, Sun Y K. 2017. Direct determination of aniline in wastewater by HPLC [J]. *Energy Environmental Protection*, 31(2): 63–64, 22.]
- 刘凤娴, 毕新慧, 任照芳, 等. 2017. 气相色谱-质谱法测定大气颗粒物中的有机胺类物质 [J]. *分析化学*, 45(4): 477–482. [Liu F X, Bi X H, Ren Z F, et al. 2017. Determination of amines in particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(4): 477–482.]
- 孟庆俊, 袁星, 韩宝平. 2003. 苯胺与甲基苯胺二元混合物对大型(蚤)(*Daphnia magna*)的联合毒性 [J]. *能源环境保护*, 17(6): 31–34. [Meng Q J, Yuan X, Han B P. 2003. Joint toxicity of binary mixtures of aniline and methylanilines to *Daphnia magna* [J]. *Energy Environmental Protection*, 17(6): 31–34.]
- 易娟, 张文, 李双凤, 等. 2013. 测定工作场所空气中一甲胺、二甲胺的顶空气相色谱法 [J]. *职业与健康*, 29(19): 2484–2486. [Yi J, Zhang W, Li S F, et al. 2013. Determination of monomethylamine and dimethylamine in the air of workplace by headspace gas chromatography [J]. *Occupation and Health*, 29(19): 2484–2486.]
- 于沛然, 郭天锋, 朱玉姣, 等. 2017. 黄东海-西北太平洋大气颗粒态有机胺浓度及粒径分布特征分析 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 47(5): 19–26. [Yu P R, Guo T F, Zhu Y J, et al. 2017. Concentration and size distribution of amines in marine atmospheric particles over Yellow Sea, East China Sea and northwest Pacific Ocean [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 47(5): 19–26.]
- 于世林. 2019. 高效液相色谱方法及应用 [M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社. [Yu S L. 2019. Method and application of high performance liquid chromatography [M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press.]
- Akyüz M. 2007. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in indoor and outdoor air samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 71(1): 486–492.
- Akyüz M. 2008. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Atmospheric Environment*, 42(16): 3809–3819.
- Almeida J, Schobesberger S, Kürten A, et al. 2013. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere [J]. *Nature*, 502(7471): 359–363.
- Alvarez-Segura T, Subirats X, Rosés M. 2019. Retention-pH profiles of acids and bases in hydrophilic interaction liquid chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1050: 176–184.
- Asif Iqbal M, Szulejko J E, Kim K H. 2014. Determination of methylamine, dimethylamine, and trimethylamine in air by high-performance liquid chromatography with derivatization using 9-fluorenylmethylchloroformate [J]. *Analytical Methods*, 6(15): 5697–5707.
- Barsanti K C, McMurry P H, Smith J N. 2009. The potential contribution of organic salts to new particle growth [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9): 2949–2957.
- Beaudry M, Fulk S M, Rochelle G T. 2017. Field measurement of amine aerosol by FTIR and phase Doppler interferometry [J]. *Energy Procedia*, 114: 906–929.
- Bord N, Crétier G, Rocca J, et al. 2004. Determination of diethanolamine or N-methyldiethanolamine in high ammonium concentration matrices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to the analysis of refinery process waters [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380(2): 325–332.
- Chen D H, Shen Y J, Wang J T, et al. 2021. Mapping gaseous dimethylamine, trimethylamine, ammonia, and their particulate counterparts in marine atmospheres of China's marginal seas—part I: differentiating marine emission from continental transport [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(21): 16413–16425.
- Dabek-Zlotorzynska E, Maruszak W. 1998. Determination of dimethylamine and other low-molecular-mass amines using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection [J]. *Journal of Chromatography B, Biomedical Sciences and Applications*, 714(1): 77–85.
- Dejaegher B, Mangelings D, Vander Heyden Y. 2008. Method development for HILIC assays [J]. *Journal of Separation Science*, 31(9): 1438–1448.
- Farren N J, Ramírez N, Lee J D, et al. 2015. Estimated exposure risks from carcinogenic nitrosamines in urban airborne particulate matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(16): 9648–9656.
- Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. 2011b. Atmospheric amines—part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning [J]. *Atmospheric Environment*, 45(3): 561–577.

- Ge X L, Wexler A S, Clegg S L. 2011a. Atmospheric amines—part I. A review [J]. *Atmospheric Environment*, 45(3): 524–546.
- Guo Y, Gaiki S. 2005. Retention behavior of small polar compounds on polar stationary phases in hydrophilic interaction chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1074(1/2): 71–80.
- Guo Y, Gaiki S. 2011. Retention and selectivity of stationary phases for hydrophilic interaction chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1218(35): 5920–5938.
- Guo Y, Srinivasan S, Gaiki S. 2007. Investigating the effect of chromatographic conditions on retention of organic acids in hydrophilic interaction chromatography using a design of experiment [J]. *Chromatographia*, 66(3): 223–229.
- Hao F, Ye X N, Liu Y X. 2020. Simultaneous determination of nine atmospheric amines and six inorganic ions by non-suppressed ion chromatography using acetonitrile and 18-crown-6 as eluent additive [J]. *Journal of Chromatography A*, 1624: 461234. DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461234.
- Hao Z G, Xiao B M, Weng N D. 2008. Impact of column temperature and mobile phase components on selectivity of hydrophilic interaction chromatography (HILIC) [J]. *Journal of Separation Science*, 31(9): 1449–1464.
- Hu Q J, Yu P R, Zhu Y J, et al. 2015. Concentration, size distribution, and formation of trimethylammonium and dimethylammonium ions in atmospheric particles over marginal seas of China [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 72(9): 3487–3498.
- Huang R J, Li W B, Wang Y R, et al. 2014. Determination of alkylamines in atmospheric aerosol particles: a comparison of gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography approaches [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(7): 2027–2035.
- Lin P, Laskin J, Nizkorodov S A, et al. 2015. Revealing brown carbon chromophores produced in reactions of methylglyoxal with ammonium sulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(24): 14257–14266.
- Liu F X, Bi X H, Zhang G H, et al. 2018. Gas-to-particle partitioning of atmospheric amines observed at a mountain site in southern China [J]. *Atmospheric Environment*, 195: 1–11.
- Müller C, Iinuma Y, Karstensen J, et al. 2009. Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(24): 9587–9597.
- Murphy S M, Sorooshian A, Kroll J H, et al. 2007. Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(9): 2313–2337.
- Rampfl M, Mair S, Mayer F, et al. 2008. Determination of primary, secondary, and tertiary amines in air by direct or diffusion sampling followed by determination with liquid chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(14): 5217–5222.
- Rodriguez A A, de Loera A, Powelson M H, et al. 2017. Formaldehyde and acetaldehyde increase aqueous-phase production of imidazoles in methylglyoxal/amine mixtures: quantifying a secondary organic aerosol formation mechanism [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(6): 234–239.
- Shen W C, Ren L L, Zhao Y, et al. 2017. C1-C2 alkyl ammoniums in urban aerosols: insights from ambient and fuel combustion emission measurements in the Yangtze River Delta region of China [J]. *Environmental Pollution*, 230: 12–21.
- VandenBoer T C, Markovic M Z, Petroff A, et al. 2012. Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1252: 74–83.
- Wang M, Wang Q Y, Ho S S H. 2022. Chemical characteristics and sources of nitrogen-containing organic compounds at a regional site in the North China Plain during the transition period of autumn and winter [J]. *Science of the Total Environment*, 812: 151451. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151451.
- Yao L, Garmash O, Bianchi F, et al. 2018. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity [J]. *Science*, 361(6399): 278–281.
- Zhou S Q, Li H W, Yang T J, et al. 2019. Characteristics and sources of aerosol ammoniums over the eastern coast of China: insights from the integrated observations in a coastal city, adjacent island and surrounding marginal seas [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(16): 10447–10467.
- Zhou S Q, Lin J, Qin X F, et al. 2018. Determination of atmospheric alkylamines by ion chromatography using 18-crown-6 as mobile phase additive [J]. *Journal of Chromatography A*, 1563: 154–161.