

万译文,黄向荣,李小玲,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定渔业水体中 16 种多环芳烃[J]. 江苏农业科学,2015,43(1):280-284.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.093

固相萃取-高效液相色谱法测定 渔业水体中 16 种多环芳烃

万译文¹, 黄向荣¹, 李小玲², 陈湘艺¹, 黄华伟²

(1. 湖南省水产科学研究所, 湖南长沙 410153; 2. 农业部渔业产品质量监督检验测试中心, 湖南长沙 410153)

摘要:渔业水体样品经 HLB 小柱净化和富集, 采用荧光-紫外检测器串联方法对多环芳烃进行检测, 结果表明, 高效液相色谱分析方法对 16 种多环芳烃分离效果好, 检出限 (LOD) 为 0.001 ~ 0.01 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 1.2% ~ 9.5% ($n=6$), 加标回收率为 72.1% ~ 98.3%。该方法重现性和选择性较高, 对水体多环芳烃的残留测定具有很好的应用前景。

关键词:固相萃取; 高效液相色谱法; 多环芳烃; 渔业水体

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)01-0280-04

多环芳烃 (PAHs) 类化合物是一种性质稳定、惰性较强的碳氢化合物, 具有疏水性、半挥发性及难降解等特点, 容易在生物体内富集^[1-3]。PAHs 能抑制植物的生长, 对人类有明显的致癌、致畸、致突变效应, 已成为世界范围的研究热点^[4-5]。欧盟食品科学委员会与美国环保局 (USEPA) 在 2002 年将 16 种 PAHs 列为优先控制污染物, 我国环保总局将其中 7 种 PAHs 列入优先控制污染物名单。

我国是渔业大国, 也是世界上最大的渔业养殖国, 随着我国工业化及城市化的快速发展, 燃煤、燃油被广泛应用, 产生的污染物不断排入水域中, 对渔业养殖带来很大危害, 并影响我国水产品出口和人民身体健康。目前, 多环芳烃的检测方法主要有气相色谱法 (GC)、气相色谱-串联质谱法 (GC-MS)、高效液相色谱法 (HPLC)、高效液相色谱-串联质谱法 (LC-MS) 等^[6-11]。徐媛等采用氢火焰离子化检测器 (FID) 气相色谱法对海水中多环芳烃进行检测^[12]; 牛宏亮等利用气相色谱-质谱联用技术 (FID-GC-MS) 测定烤羊肉串中的多环芳烃^[13]; 林直宏等采用高效液相色谱-紫外法测定油漆中的 16 种多环芳烃^[14], 但不能满足水体中低浓度样品的分析要求; 孙秀梅等采用高效液相色谱-荧光法测定水产品中的 15 种多环芳烃^[15], 虽能满足水体中低浓度样品的分析, 但萘烯在荧光检测器上没有响应, 且采用单一波长不能测定除萘烯外的 15 种 PAHs、梯度洗脱效果不佳。

气相色谱法对高温下易分解的高环 PAHs 检测灵敏度不高、回收率不理想; 采用气相色谱-质谱联用技术对各种 PAHs 能获得较为理想的回收率和精密度, 但前处理复杂, 耗时长, 有机溶剂使用多; 高效液相色谱法可选紫外和荧光检测

器用于环境中 PAHs 的测定。本试验采用固相萃取技术对水样进行处理, 通过对试验条件筛选和试验方法改进, 利用高效液相色谱-荧光紫外联测定渔业水体中的 16 种多环芳烃, 以期缩短前处理时间, 提高试验灵敏度, 实现对多环芳烃的快速检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪, 配备 2489 紫外可见光检测器和 2475 多波长荧光检测器; 4.6 mm \times 250 mm、5 μm Waters LC-PAH 柱; 高速冷冻离心机, 日本日立公司生产; 氮气流扫仪, 美国 Organomation 公司生产; 固相萃取装置, 美国 Agilent 公司生产; 整套过滤抽滤装置, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司生产; 循环水式多用真空泵 SHZ-D(III), 郑州长城科工贸有限公司生产。

萘、苊、菲、蒽、芴、芘、蒾、苊烯、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苊烯、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-cd]芘共 16 种多环芳烃混合标液, 浓度 200 mg/L, 美国 Accustandard 公司生产; 甲醇色谱纯、乙腈色谱纯, 德国 Merck 公司生产; 二氯甲烷色谱纯, 美国 Tedia 公司生产; HLB 6 mL/500 mg 固相萃取小柱, 美国 Waters 公司生产。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品采集与改性剂用量筛选 取样点水深 1.5 ~ 3 m, 将采集的水样用干净的棕色玻璃容器盛装, 加入不同浓度甲醇作为有机改性剂并进行筛选。水样置于暗处, 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存, 并在 24 h 内尽快进行样品预处理。

1.2.2 样品处理条件筛选 将 1 L 水样加标样通过 0.45 μm 水相滤膜过滤; 分别取 C_{18} 、HLB、MCX、Alumina-N4 种固相萃取柱 500 mg/6 mL 依次通过 5 mL 甲醇、10 mL 水活化小柱, 将过滤好的水样分别以 5、8、10、20 mL/min 左右流速通过萃取柱; 依次用 5 mL 水、2 mL 5% 甲醇淋洗以除去水溶性干扰物质, 抽干小柱, 使吸附好的 SPE 柱彻底干燥; 分别采

收稿日期: 2014-01-08

基金项目: 湖南省养殖业科研项目 (编号: 201115)。

作者简介: 万译文 (1984—), 男, 湖南张家界人, 硕士, 助理研究员, 从事食品质量与环境分析化学研究。E-mail: cnjs3385@163.com。

通信作者: 黄向荣, 副研究员, 从事水产品质量安全和渔业生态环境监测研究。E-mail: hns-11@126.com。

用 4 mL 二氯甲烷 1 次、4 mL 二氯甲烷 2 次和 9 mL 二氯甲烷 3 次共 3 种方式进行洗脱,洗脱液用不同温度氮气将溶剂吹干或浓缩至约 0.5、0.1 mL 3 种情况,加入 1.0 mL 乙腈混匀,过 0.22 μm 滤膜。1 L 待测水样用最佳条件进行处理。

1.3 色谱条件优化

欧盟规定 16 种多环芳烃采用 Waters 2695 荧光检测器检测,由于萘烯荧光响应值低,但在紫外检测器中响应值较高,因此,采用荧光和紫外串联的方法对 16 种多环芳烃进行检测,通过试验分析对色谱条件予以优化。

1.4 多环芳烃测定

采用 2475 多波长荧光检测器,程序定时控制荧光检测波长变化,测定除萘烯以外的 15 种多环芳烃(表 1);采用 2489 紫外可见光检测器,与荧光检测器串联,于波长 229 nm 处检测萘烯。

2 结果与分析

2.1 改性剂用量筛选

PAHs 在水中溶解度较低,在水样采集过程中加入甲醇作为改性剂,可以改变目标物在水中的溶解性,增加 PAHs 在固相萃取柱填料表面的吸附能力,可以提高对目标物的提取效率。比较水样中分别加入 0%、5%、10%、15% 4 种甲醇用量对 PAHs 回收率的影响,由图 1 可见,水样不加入甲醇,16 种 PAHs 回收率为 47.6% ~ 68.3%;分别加入 5%、10%、15%

表 1 PAHs 的荧光检测程序

目标物	时间 (min)	激发波长 (nm)	发射波长 (nm)
萘 (NAP)	0	280	325
苊 (ACE)	0	280	325
苊 (FLU)	0	280	325
菲 (PHE)	8.0	252	360
蒽 (ANT)	9.7	252	390
荧蒽 (FLT)	12.0	280	460
芘 (PYR)	13.5	320	380
苯并[a]蒽 (BaA)	15.7	270	390
蒽 (CHR)	15.7	270	390
苯并[b]荧蒽 (BbF)	19.4	294	430
苯并[k]荧蒽 (BkF)	19.4	294	430
苯并[a]芘 (BaP)	20.9	290	410
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	20.9	290	410
苯并[g,h,i]芘 (BPY)	20.9	290	410
茚并[1,2,3-cd]芘 (IND)	23.2	305	480

甲醇,16 种 PAHs 回收率分别为 51.8% ~ 73.5%、68.6% ~ 90.2%、59.7% ~ 79.3%;添加 10% 甲醇作为改性剂可使 16 种 PAHs 溶解度得到较大改善,PAHs 回收率提高,但当甲醇加入量过大时,部分 PAHs 会随水样直接通过小柱而不被小柱吸附,导致回收率降低。

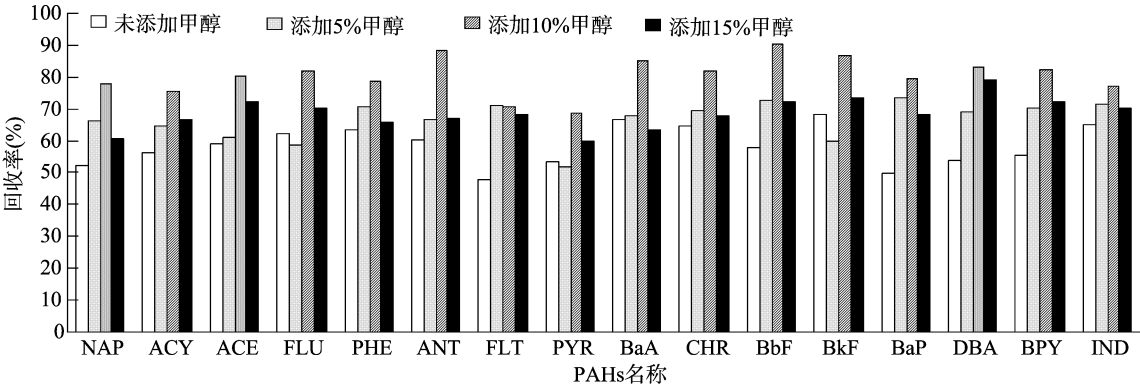


图1 水样中甲醇不同添加量对 PAHs 回收率的影响

2.2 水样固相萃取处理条件筛选

2.2.1 固相萃取小柱筛选 由图 2 可见,采用 HLB 固相萃取小柱对 16 种 PAHs 的回收相对最好,回收率为 60.8% ~ 88.6%;普通 C₁₈ 柱对 PAHs 中菲和蒽、苯并[b]荧蒽和苯并

[k]荧蒽的分离效果不好。HLB 固相萃取柱是一种高效、通用的反相吸附剂,可提取各种不同样品基质中酸性、中性及碱性物质,操作性能稳定且具有大的样品容量,可获得较高的回收率。

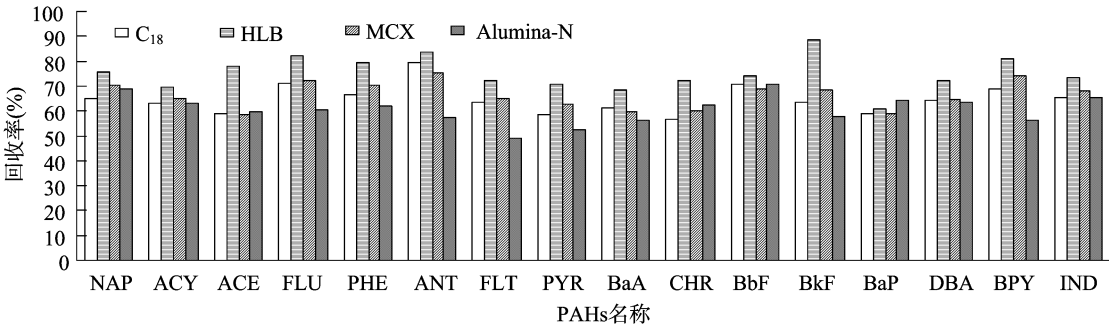


图2 不同固相萃取柱的 PAHs 回收率

2.2.2 洗脱方式筛选 对目标物洗脱方式进行试验,结果表明,4 mL 二氯甲烷进行 1 次洗脱,目标物洗脱不完全,还有部分目标物残留在组合 SPE 柱上;4 mL 二氯甲烷分 2 次(2×2.0 mL)洗脱,目标物被完全洗脱,回收率良好;9 mL 二氯甲烷分 3 次(3×3.0 mL)洗脱,回收率与 2 次洗脱淋洗几乎相同。因此,试验选择操作简单、节约试剂的 2 次洗脱方式。

2.2.3 水样上样流速筛选 比较上样流速分别为 5、8、10、20 mL/min 对目标物回收率的影响,结果表明,当流速小于 10 mL/min 时,回收率比较稳定;流速大于 10 mL/min,部分 PAHs 的回收率降低,这可能是由于流速过快,部分目标物来不及吸附在小柱填料上。因此,试验采用上样流速为 8 mL/min。

2.2.4 氮吹条件的考察 将 PAHs 混合标准溶液在不同温

度水浴中进行氮吹,结果表明,水浴温度高低对 PAHs 无明显影响;水浴温度适当提高,能够加快氮吹速度,缩短前处理时间,因此,为减少氮吹过程带来的影响,试验采用 60 ℃ 水浴氮吹。比较氮吹过程中溶剂浓缩程度对 PAHs 回收率的影响,结果表明,溶剂吹干会大大降低萘、苊、芴、菲等 PAHs 的回收率,将溶剂浓缩至约 0.1 mL 时 PAHs 回收率较好。

2.3 色谱条件优化

采用 Waters 的 PAH 专用柱,对流动相、柱温及流速等因素进行优化。由图 3、图 4 可见,色谱条件为 Waters LC-PAH 色谱柱,柱温 30 ℃,进样量 20 μ L,流动相 A 为乙腈,B 为超纯水,流速为 1.2 mL/min,洗脱梯度为 0 ~ 11 min 60% A、11 ~ 20 min 60% A ~ 90% A、21 ~ 32 min 90% A,16 种多环芳烃均能得到较好的分离。

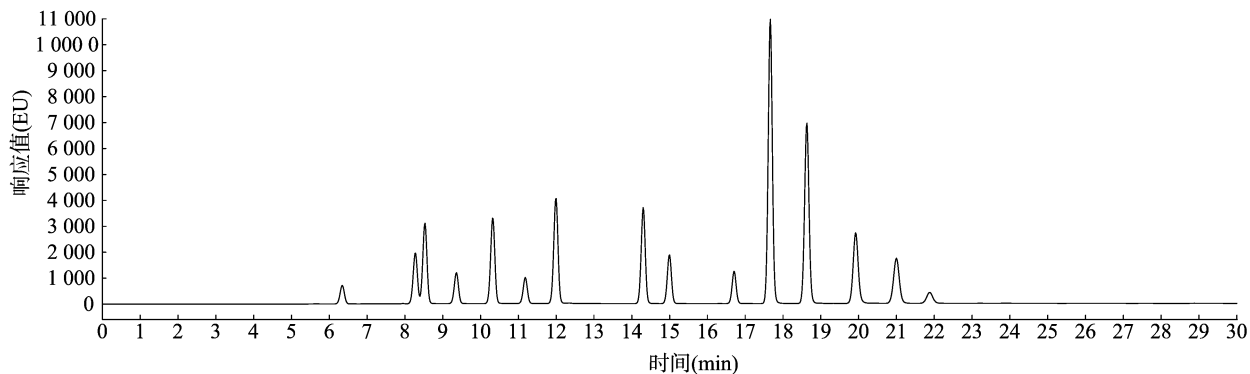


图3 16种PAHs荧光检测色谱图(500 ng/mL)

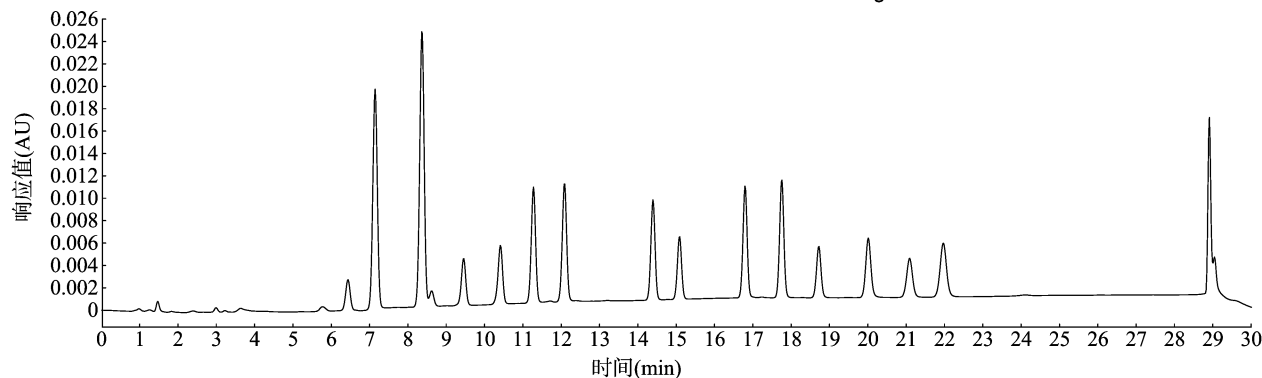


图4 16种PAHs紫外检测色谱图(500 ng/mL)

2.4 线性方程与检出限

配制 0.001、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 mg/L 系列标准工作溶液,以待测物浓度 X (mg/L) 为横坐标,待测物峰面积 Y 为纵坐标,制作标准曲线,得到 PAHs 回归方程和相关系数。由表 2 可知,PAHs 在 0.001 ~ 0.1 mg/L 范围内,线性关系良好,可满足定量分析要求。以苯并(a)芘计,在 500 mL 纯水中添加 0.1 mg/L PAHs 混合标准溶液 2 μ g,对样品进行处理和浓缩,3 倍信噪比($S/N = 3$)得到检出限 LOD 为 0.001 ~ 0.01 μ g/L。

2.5 回收率与精密度

以苯并(a)芘计,在空白样品中添加 1.0 mg/L PAHs 混合标准溶液 10.0、100 μ L,每个添加水平重复 3 次,每次平行测定 6 次,由表 3 可见,PAHs 回收率为 72.1% ~ 98.3%,相

对标准偏差为 1.2% ~ 9.5%。

2.6 实际样品测定

由表 4 可见,经检测,长沙市水产品养殖基地水样中含有萘、苊、芴、菲、荧蒽、芘、蒽共 7 种多环芳烃物质,其中,以芘含量最高,为 38.9 ng/L。

3 结论

通过对固相萃取过程及色谱条件进行优化,建立固相萃取-高效液相色谱法检测渔业水体中 PAHs 的含量。结果表明,在 0.001 ~ 0.1 mg/L 范围内,该方法检测 PAHs 线性关系良好,检出限 LOD 在 0.001 ~ 0.01 μ g/L 之间;在不同添加水平下,PAHs 各组分平均回收率为 72.1% ~ 98.3%,相对标准偏差为 1.2% ~ 9.5%,可满足渔业水体中微量和痕量 PAHs

表 2 16 种 PAHs 的线性范围和灵敏度

目标物	线性范围 (mg/L)	线性方程	r^2	LOD (μg/L)
萘 (NAP)	0.001 ~ 0.1	$Y = 3.301\ 42 + 0.231\ 26X$	0.999 6	0.010
芴烯 (ACY)	0.001 ~ 0.1	$Y = -1.425\ 11 + 1.030\ 91X$	0.999 8	0.010
芴 (ACE)	0.001 ~ 0.1	$Y = 39.763\ 10 + 2.337\ 53X$	0.999 8	0.003
芴 (FLU)	0.001 ~ 0.1	$Y = -3.528\ 34 + 3.174\ 33X$	0.999 8	0.003
菲 (PHE)	0.001 ~ 0.1	$Y = 0.216\ 84 + 0.326\ 149X$	0.999 6	0.001
蒽 (ANT)	0.001 ~ 0.1	$Y = 44.000\ 7 + 10.348\ 53X$	0.999 8	0.003
荧蒽 (FLT)	0.001 ~ 0.1	$Y = 11.256\ 4 + 1.753\ 75X$	0.999 6	0.002
䓛 (PYR)	0.001 ~ 0.1	$Y = 3.529\ 52 + 0.552\ 13X$	0.999 9	0.001
苯并[a]蒽 BaA	0.001 ~ 0.1	$Y = 0.027\ 65 + 2.838\ 61X$	0.999 9	0.002
䓛 (CHR)	0.001 ~ 0.1	$Y = 0.271\ 23 + 1.460\ 83X$	0.999 9	0.002
苯并[b]荧蒽 (BbF)	0.001 ~ 0.1	$Y = 0.199\ 36 + 0.735\ 16X$	0.999 9	0.002
苯并[k]荧蒽 (BkF)	0.001 ~ 0.1	$Y = -0.107\ 48 + 5.568\ 51X$	0.999 7	0.001
苯并[a]䓛 (BaP)	0.001 ~ 0.1	$Y = -0.173\ 02 + 4.369\ 15X$	0.999 9	0.001
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	0.001 ~ 0.1	$Y = -0.162\ 36 + 2.346\ 33X$	0.999 9	0.002
苯并[g,h,i]䓛 (BPY)	0.001 ~ 0.1	$Y = -0.138\ 87 + 1.018\ 97X$	0.999 8	0.002
茚并[1,2,3-cd]䓛 (IND)	0.001 ~ 0.1	$Y = -0.052\ 488 + 0.225\ 11X$	0.999 7	0.010

表 3 PAHs 在空白样品中的添加回收率和相对标准偏差 (n=6)

目标物	10.0 μg/L		100 μg/L	
	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)	相对标准 偏差 (%)
萘 (NAP)	83.2	2.1	76.4	3.4
芴烯 (ACY)	79.8	3.5	77.3	3.0
芴 (ACE)	85.6	4.2	80.2	1.2
芴 (FLU)	80.0	1.6	77.6	2.7
菲 (PHE)	87.9	7.3	76.3	9.5
蒽 (ANT)	81.3	4.3	82.0	2.8
荧蒽 (FLT)	88.6	5.0	84.6	6.5
䓛 (PYR)	85.9	4.9	88.1	5.4
苯并[a]蒽 (BaA)	88.3	3.2	91.1	4.7
䓛 (CHR)	92.6	2.7	80.7	4.8
苯并[b]荧蒽 (BbF)	98.3	2.1	81.1	3.6
苯并[k]荧蒽 (BkF)	80.4	6.5	81.6	2.0
苯并[a]䓛 (BaP)	76.7	3.3	79.7	1.9
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	83.9	3.8	72.1	4.7
苯并[g,h,i]䓛 (BPY)	84.6	2.9	85.4	3.8
茚并[1,2,3-cd]䓛 (IND)	87.0	2.4	73.2	5.5

表 4 渔业水体中 PAHs 的含量 (n=3)

目标物	含量 (ng/L)
萘 (NAP)	25.4 ± 6.79
芴烯 (ACY)	ND
芴 (ACE)	13.2 ± 4.06
芴 (FLU)	16.5 ± 7.20
菲 (PHE)	33.0 ± 1.06
蒽 (ANT)	ND
荧蒽 (FLT)	33.5 ± 3.92
䓛 (PYR)	38.9 ± 2.74
苯并[a]蒽 (BaA)	ND
䓛 (CHR)	8.41 ± 2.10
苯并[b]荧蒽 (BbF)	ND
苯并[k]荧蒽 (BkF)	ND
苯并[a]䓛 (BaP)	ND
二苯并[a,h]蒽 (DBA)	ND
苯并[g,h,i]䓛 (BPY)	ND
茚并[1,2,3-cd]䓛 (IND)	ND

注:ND 表示未检测到。

的分析要求。

参考文献:

[1] Bertolotto R M, Ghioni F, Frignani M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea[J]. Marine Pollution Bulletin,2003,46(7):907-913.

[2] Tripathi R, Kumar R, Mudiam M K, et al. Distribution, sources and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of the river Gomti, Lucknow, India[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2009,83(3):449-454.

[3] 卢腾腾,林 钦,柯常亮,等. 珠江口伶仃洋水域沉积物中多环芳烃及其生态风险评价[J]. 中国水产科学,2012,19(2):336-347.

[4] 陈世军,祝贤凌,冯秀珍,等. 多环芳烃对植物的影响[J]. 生物学通报,2010,45(2):9-11.

[5] Doong R A, Lin Y T. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gaoping River, Taiwan[J]. Water Research,2004,38(7):1733-1744.

[6] 肖海清,王宏伟,王 超,等. 气相色谱质谱法测定化妆品中 9 种多环芳烃[J]. 分析实验室,2012,31(7):43-46.

[7] 蔡素婷,杨三明,郭志顺. 气相色谱串联质谱法测定水中的多环芳烃[J]. 三峡环境与生态,2012,34(3):16-20,36.

[8] 骆和东,周 娜,叶雅真,等. 气相色谱-质谱联用法测定食品用纸容器中的 16 种多环芳烃[J]. 中国卫生检验杂志,2012,22(10):2280-2283,2287.

[9] 叶朝霞,李 莉,胡文凌,等. 分散液相微萃取-高效液相色谱法测定水和土壤中多环芳烃[J]. 理化检验:化学分册,2012,48(4):467-470.

[10] 王 娅,方志青,林 野,等. 高效液相色谱法测定地表灰尘中的 16 种多环芳烃[J]. 江西师范大学学报:自然科学版,2012,36(3):313-316.

李智宁, 李湄川, 胡德禹, 等. 高效液相色谱法测定烟草上的噻森铜[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(1): 284–286.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.01.094

高效液相色谱法测定烟草上的噻森铜

李智宁, 李湄川, 胡德禹, 孟信刚, 李洙锐, 卢平, 张钰萍

(贵州大学精细化工研究开发中心, 绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地和教育部重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要:为确保杀菌剂噻森铜在烟草上的安全使用, 建立了一种高效液相色谱(HPLC-DAD)测定烟草中噻森铜残留量的分析方法。烟叶样品经硫代硫酸钠溶液衍生和提取, 离心, 三氯乙烯净化, 乙酸乙酯萃取, 高效液相色谱检测。结果表明, 方法的平均回收率为 79.55%~98.16%, 相对标准偏差为 0.94%~7.55%, 噻森铜最低检出限为 1.8 ng, 噻森铜在烟叶样品中的最低检测限为 0.5 mg/kg, 符合农药残留分析的要求, 适合烟草基质中噻森铜残留量的准确检测。

关键词:噻森铜; 高效液相色谱; 烟草

中图分类号: O657.7⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)01-0284-03

噻森铜[N,N'-甲撑-双(2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑)铜]是我国自主创制的噻二唑类有机铜杀菌剂, 是农业部全国农技中心重点推荐农药品种之一。其结构式见图 1。其熔点 300 ℃(分解), 20 ℃时不溶于水, 不溶于一般的有机溶剂, 只微溶于吡啶、二甲基甲酰胺, 遇强碱分解, 在酸性条件下稳定。由于其结构由噻唑基与铜离子 2 个基本基团组成, 故有着特殊的作用机制^[1]。因此, 噻森铜防治作物细菌性病害和真菌性病害具有高效广谱, 低毒安全、环保无公害, 不易产生抗性及时效期长等优点^[2]。

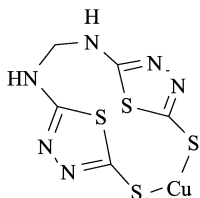


图1 噻森铜化学结构式

目前国内外对噻森铜的研究主要集中在田间药效^[3-4]及杀菌活性^[5], 对其残留分析的研究未见报道, 为此查阅了一些与其结构相似的噻二唑类杀菌剂(噻菌铜/噻枯唑^[6-11])的残留分析方法, 如采用硫化钠溶液水解, XAD-7 树脂富集提取, 柱层析纯化, 液相色谱检测^[6-7]; 硫化钠溶液和甲醇提取,

乙酸乙酯净化, 液相色谱检测^[8-9]; 乙酸乙酯和二甲基甲酰胺混合液振荡提取, 离心净化, 液相色谱检测^[11]。采用硫化钠衍生易产生对环境危害的副产物, 且柱层析净化耗时较长, 成本较高。鉴于此, 建立新颖的, 对环境友好的噻森铜残留检测方法十分必要。故本研究拟建立高效液相色谱法检测噻森铜在烟草中的残留, 旨在为噻森铜在烟草上及其他农作物上安全使用提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器 Agilent 1100 高效液相色谱仪(配 DAD 检测器); 涡旋混合仪(QL-901, 其林贝尔仪器制造公司生产); 旋转蒸发仪(RE-2000/2000A, 上海亚荣生化仪器厂生产); 氮吹仪(N-EVAP™, 上海安谱科学仪器有限公司生产); 水浴恒温振荡器(SHZ-A, 上海博讯实业有限公司生产); 循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ, 郑州长城科工贸有限公司生产)。

1.1.2 试剂 甲醇(分析纯、色谱纯), 乙腈(色谱纯), 乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、冰乙酸、盐酸、氢氧化钠、硫代硫酸钠、碳酸钾和硫化钠均为分析纯; 超纯水, 硅藻土 Celite545, 无水硫酸钠(450 ℃ 烘烤 4 h, 于干燥器中保存); 噻森铜标准品(纯度 95.6%, 浙江东风化工有限公司提供); 2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑(AMT)标准品(纯度 98.0%, 购于北京百灵威有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品的提取和净化 衍生和提取: 称取 10.0 g 烟叶样品置于 150 mL 锥形瓶中, 然后加入 50 mL 0.5 mol/L 硫代硫酸钠溶液, 在 60 ℃ 恒温水浴中, 衍生反应振荡提取 2 h, 取

收稿日期: 2014-03-07

基金项目: 贵州省重大科技专项(编号: 20136024); 贵州省农业攻关项目(编号: 20083053)。

作者简介: 李智宁(1987—), 男, 河南开封人, 硕士研究生, 从事农药残留分析与环境毒理研究。E-mail: aning072@126.com。

通信作者: 胡德禹, 研究员, 硕士生导师。Tel: (0851) 8292170; E-mail: gzu_dyhu@126.com。

[11] 韩瑜, 鲁英, 杨晓燕, 等. 人尿液中 4 种多环芳烃单羟基代谢产物的液相色谱-串联质谱联用检测法[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(10): 933-936.

[12] 徐媛, 刘文民, 赵景红, 等. 固相萃取搅拌棒萃取-气相色谱分析海水中的多环芳烃[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1401-1404.

[13] 牛宏亮, 周 围, 王 波. 气相色谱-质谱法测定烤羊肉串中的

多环芳烃[J]. 光谱实验室, 2010, 27(4): 1380-1384.

[14] 林直宏, 袁彦华, 侯镜德, 等. HPLC 测定油漆中的 16 种多环芳烃[J]. 中国测试, 2012, 38(4): 44-46, 102.

[15] 孙秀梅, 梅光明, 陈雪昌, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定水产品中 15 种多环芳烃[J]. 南方水产科学, 2012, 8(3): 48-53.