

# 气相色谱法检测鱼和虾中复硝酚钠残留量\*

邢丽红, 冷凯良, 孙伟红, 翟毓秀, 李兆新, 谭志军, 苗钧魁  
(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 样品用乙酸乙酯提取、酸性氧化铝去脂、碳酸钾溶液反萃取、乙酸酐衍生后, 正己烷萃取衍生产物, 气相色谱-ECD检测器测定, 外标法定量。结果表明: 3种化合物在5~100 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数 $R^2 > 0.999$ , 检测限为5 μg/kg, 对硝基酚钠的回收率为86.4%~89.6%, 邻硝基酚钠的回收率为82.8%~84.3%, 2-甲氧基-5-硝基苯酚钠的回收率为89.9%~92.2%, 相对标准偏差均<15%。该方法适用于鱼和虾可食部分中复硝酚钠的常规残留检测。

**关键词:** 气相色谱法; 鱼; 虾; 复硝酚钠; 残留

**中图分类号:** O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)06-0104-06

## Residue Content of Sodium Nitrophenolate in Fish and Shrimp Determined by Gas Chromatography

XING Lihong, LENG Kailiang, SUN Weihong, ZHAI Yuxiu, LI Zhaoxin, TAN Zhijun, MIAO Junkui  
(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** After the samples were extracted by ethyl acetate, the supernatant were cleansed by acidic alumina and extracted by potassium carbonate. The extracts were then reacted with acetic anhydride. The products were detected by gas chromatography with ECD detector via an external standard method following being extracted by n-hexane. The linearity of three compounds were held in 5~100 μg/L, with correlation coefficient  $R^2 > 0.999$ . The detection limits for the GC method ( $S/N=3$ ) of the nitrophenolate were 5 μg/kg. The tests for recovery were carried by addition of standard at concentration of 10~100 μg/kg. The result indicated that the residue content of p-nitrophenol sodium, o-nitrophenol sodium and 2-methoxy-5-nitrophenolate sodium were 86.4%~89.6%, 82.8%~84.3% and 89.9%~92.2%, respectively, while the relative standard deviations were less than 15%. This method can be used to determine the residue content of nitrophenolate in edible portion of fish and shrimp.

**Key words:** Gas chromatography; fish; shrimp; sodium nitrophenolate; residue

复硝酚钠是一种鱼、虾促生长药物添加剂, 该药在国内外曾广泛用于水产养殖业中。复硝酚钠是由邻硝基酚钠、对硝基酚钠、2-甲氧基-5-硝基苯酚钠及其他助剂加工而成, 具有促进生长、提高产量等作用<sup>[1]</sup>。研究表明, 复硝酚钠为弱致敏物<sup>[2]</sup>, 对哺乳动物体细胞和雄性生殖细胞无致突变作

用<sup>[3-5]</sup>。虽然急性毒性和慢性毒性实验研究结果显示复硝酚钠毒性较低, 但目前的毒理学数据还不充分, 长期食用含复硝酚钠残留的水产品可能会对消费者的健康造成潜在危害。我国农业部公告第193号“食品动物禁用的兽药及其它化合物清单”将硝基酚钠列为禁用药物。

\* 收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划资助项目(2012BAD29B06)

作者简介: 邢丽红(1981年生), 女; 研究方向: 水产品质量安全检测及研究; 通讯作者: 孙伟红; E-mail: sunwh@ysfri.ac.cn

酚类化合物常用的检测方法主要有液相色谱法<sup>[6-10]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[11-15]</sup>、气相色谱法<sup>[16-19]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[20-27]</sup>等。液相色谱-紫外检测法不需要衍生化,在测定酚类化合物时比气相色谱法的应用更广泛<sup>[9]</sup>。液相色谱-串联质谱法虽然可以对酚类化合物进行测定,并具有较高的灵敏度和专一性,但需要配备 APCI 离子源。高效液相色谱-荧光法因其具有高选择性和灵敏性具有独特优势,然而有些酚类化合物没有荧光特性,因此需要通过柱后衍生转化成具有强荧光特性的物质<sup>[6-7,10]</sup>。气相色谱法因其分离速度快、成本低、灵敏度高特点而备受青睐。酚类化合物属于强极性化合物,直接分析导致宽峰、拖尾峰及高检出限,通常需要先衍生降低极性后再进气相色谱分析<sup>[20-27]</sup>。现有的检测方法主要针对水溶液中的酚类化合物进行分析,检测动物组织中硝基酚钠残留量的研究报道较少。由于动物基质组成复杂,再加上部分酚类化合物具有挥发性,增加了其在动物组织中提取、净化及浓缩的难度。本文旨在建立一种鱼和虾中对硝基酚钠、邻硝基酚钠和 2-甲氧基-5-硝基苯酚钠的提取净化方法及乙酸酐作为衍生化试剂柱前衍生的气相色谱检测法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪 (GC), 配有 ECD 检测器; 高速离心机 (Thermo Scientific), 涡旋混合器 (Talboys), KQ-600DE 超声波清洗仪 (昆山市超声仪器有限公司), 旋转蒸发仪 (Heidolph 公司), N-EVAP 111 氮吹仪 (Organomation 公司), 超纯水机 (Milli-Q 公司)。

对硝基酚钠标准品、2-甲氧基-5-硝基苯酚钠标准品 (Sigma 公司), 邻硝基酚钠标准品 (东京化成工业株式会社); 乙酸乙酯、正己烷 (色谱纯, Merck); 无水碳酸钾、乙酸酐、无水硫酸钠 (分析纯); 酸性氧化铝 (层析用, 100 ~ 200 目); Milli-Q 超纯水; 酸性氧化铝净化柱 (自制)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品提取和净化 称取 5 g 匀浆后的样品于 50 mL 离心管中, 加入 15 mL 乙酸乙酯, 旋涡混合 1 min, 超声提取 10 min, 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液于 50 mL 离心管中, 过酸性氧化铝净化柱 (事先用 5 mL 乙酸乙酯活化), 收集流出液。残渣中再加入 10 mL 乙酸乙酯重复提取一遍, 上清液过净化柱, 用 5 mL 乙酸乙酯淋洗, 合并淋

洗液。

在乙酸乙酯中加入 4 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液, 旋涡混合 1 min, 4 000 r/min 离心 10 min, 取碳酸钾层于 50 mL 离心管中, 用 4 mL 碳酸钾溶液重复提取一次, 合并碳酸钾层。将乙酸乙酯层转移至 50 mL 鸡心瓶中, 40 °C 下旋转蒸发至干。将碳酸钾转移至鸡心瓶中, 涡旋混合 1 min, 再加入 5 mL 正己烷, 涡旋混合 1 min, 转移至 50 mL 离心管中, 4 000 r/min 离心 10 min。将碳酸钾层转移至 25 mL 比色管中, 待用。

1.2.2 衍生化 试样的衍生化: 碳酸钾溶液中加入 0.2 mL 乙酸酐, 振摇 3 min, 加入 2.5 mL 正己烷萃取, 正己烷萃取液转移至 5 mL 棕色容量瓶中, 再加入 2 mL 正己烷重复萃取一次, 合并正己烷萃取液, 定容至 5 mL。加入 2 g 无水硫酸钠, 充分涡旋混合均匀, 将溶液转移至进样瓶, 待测。

标准溶液的衍生化: 准确吸取一定量的标准溶液, 分别置于 25 mL 具塞比色管中, 加入 8 mL 碳酸钾溶液, 按照上述步骤进行衍生化, 使最终浓度分别为 5、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$ , 制作标准工作曲线。

1.2.3 气相色谱条件 色谱柱: DB-1701 毛细管柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度 250 °C; 检测器温度 300 °C; 柱升温程序: 起始温度 120 °C, 然后以 15 °C/min 升温至 180 °C, 再以 20 °C/min 升温至 250 °C, 保持 5 min; 载气为氮气 ( $\varphi = 99.999\%$ ), 流速 1.5 mL/min; 尾吹气为氮气, 60.0 mL/min; 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 不分流进样; 吹扫放空流量 60.0 mL/min, 吹扫放空时间 0.75 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取溶剂的选择

常用的提取溶剂主要有乙腈、丙酮、乙酸乙酯等, 乙腈和丙酮与组织的兼容性较好, 且具有沉淀蛋白的作用, 乙腈还有去除部分脂肪的作用, 但乙腈和丙酮同时也将更多的杂质提取出来, 在对邻硝基酚钠出峰处均有干扰。实验表明, 邻硝基苯酚具有挥发性, 在浓缩操作时较难控制, 即使在常温下也会损失 49.1% ~ 100%。乙酸乙酯的毒性较乙腈和丙酮都小, 既能将目标化合物提取出来, 又可以通过液液萃取将部分对硝基酚钠、2-甲氧基-5-硝基苯酚钠以及  $\varphi = 82.7\%$  以上的邻硝基酚钠转移至  $\text{K}_2\text{CO}_3$  缓冲溶液中, 保留在乙酸乙酯中的剩余部分硝基酚钠经浓缩后再合并至  $\text{K}_2\text{CO}_3$  溶液中, 且出

峰处无干扰, 峰形尖锐对称。采用乙酸乙酯作为提取溶剂、 $K_2CO_3$  缓冲溶液进行萃取, 3 种化合物的回收率均在 91.5% 以上。实验还分别比较了不同浓度  $K_2CO_3$  缓冲溶液的萃取效果及综合回收率 (见图 1), 最终确定乙酸乙酯为提取溶剂, 缓冲溶液的浓度为 0.1 mol/L。

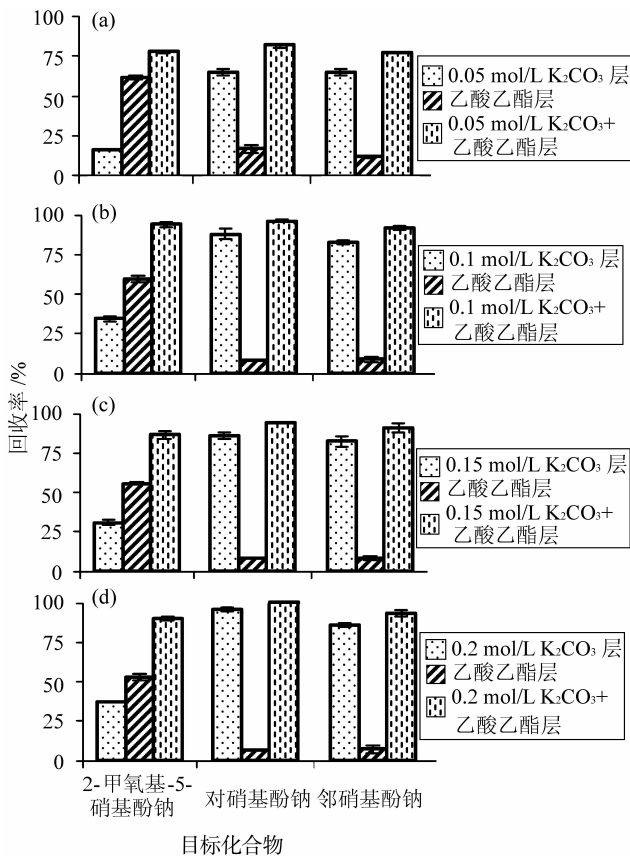


图 1 硝基酚钠在乙酸乙酯和  $K_2CO_3$  溶液中的回收率对比图 ( $n=3$ )

Fig. 1 Recovery ratios of sodium nitrophenolate in ethyl acetate and potassium carbonate solutions ( $n=3$ )

## 2.2 净化方法的确定

本文考察了酸性氧化铝和正己烷的净化效果及回收率。缓冲溶液中脂肪酸的存在会形成果冻状物质而影响前处理操作, 对衍生化反应造成干扰。脂肪酸能够溶解在乙酸乙酯中, 采用  $K_2CO_3$  缓冲溶液从乙酸乙酯中萃取硝基酚钠的同时, 也会将脂肪酸提取出来生成脂肪酸钾。本文首先采用酸性氧化铝对乙酸乙酯提取液进行净化, 而后采用正己烷对  $K_2CO_3$  缓冲溶液进一步净化, 可以有效去除脂肪酸钾和脂肪等杂质, 净化后三种化合物的回收率均能达到 90% 以上。实验表明, 本方法能避免脂肪含量较高的水产样品在衍生化操作时发生乳化现象。

## 2.3 衍生化反应条件的确定

硝基酚钠属于强极性化合物, 需要选择合适的衍生化试剂将其极性降低后再进气相色谱仪分析<sup>[12,26]</sup>。衍生化方法主要有酰化、硅烷化、烷基化等<sup>[23-26]</sup>, 常用的衍生化试剂主要有乙酸酐、五氟苯甲酰氯、七氟丁酸酐、五氟溴等。五氟苯甲酰氯、七氟丁酸酐等衍生化试剂在水溶液中容易降解、价格昂贵、衍生化时间长, 而乙酸酐在碱性条件下, 在室温几分钟甚至在水溶液中即可完成衍生化过程, 相对其它衍生化试剂更廉价, 易于操作<sup>[24]</sup>。硝基苯酚与乙酸酐反应可以生成硝基苯乙酸酯, 但乙酸酐不能衍生所有的硝基苯酚和二硝基苯酚<sup>[20]</sup>。本实验以乙酸酐作为衍生剂进行研究, 并对其衍生条件进行考察和优化, 得到最优衍生化条件。

**2.3.1 衍生化反应缓冲溶液的选择** Padilla-Sánchez 等<sup>[24]</sup> 用吡啶来提供碱性环境, Regueiro 等<sup>[26]</sup> 选择磷酸氢二钠提供碱性环境。而本文分别比较了  $K_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、饱和  $NaHCO_3$  作为衍生化反应缓冲溶液的衍生化效果, 结果发现, 采用  $Na_2CO_3$ 、饱和  $NaHCO_3$  作为衍生化反应缓冲溶液, 虽然都能够生成衍生化产物, 但采用  $Na_2CO_3$  和饱和  $NaHCO_3$  作为衍生化反应缓冲溶液, 基线噪音较大, 在对硝基酚钠和邻硝基酚钠出峰处有干扰, 其灵敏度比使用  $K_2CO_3$  作为缓冲液时低近 1 倍。实验还考察了将标准溶液吹干后直接加入乙酸酐进行衍生, 结果发现在没有碱性溶液存在的条件下, 三种目标化合物均无法衍生。最终本方法选择 0.1 mol/L  $K_2CO_3$  溶液作为衍生化反应缓冲溶液。

**2.3.2 衍生化反应试剂用量的考查** 在 8 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液中加入 1 mg/L 硝基酚钠混合标准溶液 100  $\mu$ L, 涡旋混合均匀后, 分别加入 10、20、50、100、150、200、250、300  $\mu$ L 衍生化试剂再进气相色谱分析, 结果见图 2。

结果表明, 随着衍生化试剂用量的增加, 衍生化反应产物也随之增加, 当衍生化试剂的用量超过 150  $\mu$ L 时, 对硝基酚钠、邻硝基酚钠、2-甲氧基-5-硝基苯酚钠衍生化产物的生成量均趋于平稳, 继续增加衍生化试剂用量, 产物没有显著增加。衍生化试剂用量在 200  $\mu$ L 时, 既能保证衍生化反应顺利进行, 又可以避免浪费。最终确定反应底物 (硝基酚钠复合物) 与衍生化试剂的用量体积比为 1: 2 000。Padilla-Sánchez 等<sup>[24]</sup> 对乙酸酐和吡啶的用量进行考察, 确定乙酸酐用量为 100  $\mu$ L, 吡啶 20  $\mu$ L, 与本实验乙酸酐的用量有差异, 而 Reguei-

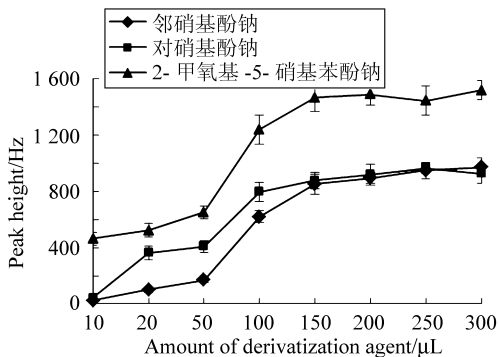


图 2 衍生化试剂用量与衍生化产物关系图

Fig. 2 Relationship curves of the amount of derivatization agent and derivatives

ro 等<sup>[26]</sup> 在衍生化氯苯酚等时乙酸酐用量为 200  $\mu\text{L}$ , 与本实验结果相一致。而对于实际未知样品, 衍生化试剂的用量既要保证足量, 又要避免浪费, 综合考虑确定衍生化试剂的用量为 200  $\mu\text{L}$ 。

**2.3.3 衍生化反应时间和温度的选择** 实验分别考察了不同衍生化反应温度和不同衍生化反应时间对衍生化产物生成量的影响 (见图 3)。结果显示, 衍生化反应初期, 生成产物相对稳定, 随着衍生化反应时间的延长, 衍生化产物的量呈逐渐减少的趋势。衍生化反应初期, 随着衍生化温度的升高, 衍生化产物生成的量有所增大, 随着衍生化时间的延长, 衍生化产物的生成量呈下降趋势。从图 3 可以看出, 40  $^{\circ}\text{C}$  下衍生 10 min 和常温下衍生 10 min 相比, 40  $^{\circ}\text{C}$  时衍生化产物具有更高的生成量, 但在 5 ~ 15 min 范围内, 其生成量不稳定, 变化率较常温下大, 对于批量样品操作而言, 常温下衍生的结果更稳定一些。此外, 常温下不需要进行额外的加热操作, 更简便, 绿色, 环保, 在考虑满足检测灵敏度的前提下, 最终确定衍生化反应在常温下进行, 衍生化反应时间为 10 min。

## 2.4 色谱条件的选择

柱温对分离度影响很大, 经常是条件选择的关键。初始温度的选择对色谱峰具有重要的影响, 初始温度高, 对硝基酚钠和邻硝基酚钠两个目标化合物峰相重叠, 降低初始温度至 120  $^{\circ}\text{C}$ , 同时比较不同升温速率, 结果发现以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升温, 既能使对硝基酚钠和邻硝基酚钠达到很好的分离效果, 又能缩短出峰时间。硝基酚钠属于强极性化合物, 与乙酸酐衍生化后极性降低, 实验分别比较了 DB-1701 和 DB-5 气相毛细管色谱柱的分离效果, 结果表明, DB-1701 毛细管色谱柱具有适宜的保留时间、对称的峰形和良好分离效果, 且不受基质干

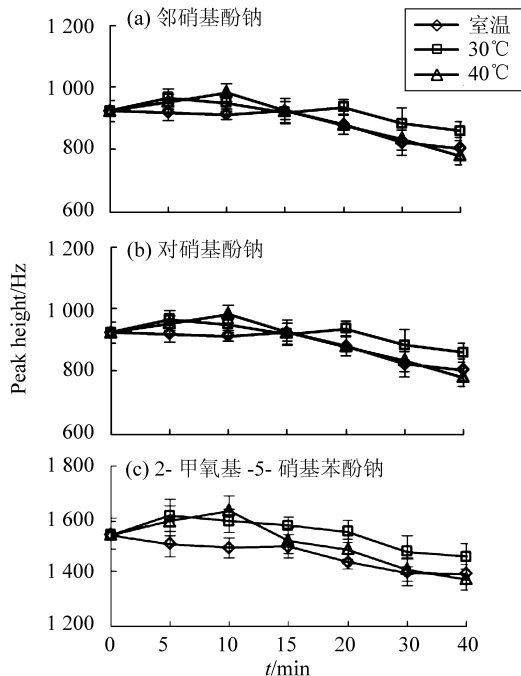


图 3 邻硝基酚钠、对硝基酚钠和 2-甲氧基-5-硝基苯酚钠和时间-温度曲线图

Fig. 3 Time-temperature curves of *o*-nitrophenol sodium, *p*-nitrophenol sodium and 2-methoxy-5-nitrophenolate sodium

扰。DB-1701 属于中极性色谱柱, 为了能够尽快将杂质吹出, 同时还能有效保护色谱柱, 其最高温度应不高于 250  $^{\circ}\text{C}$ 。气化室温度取决于样品的挥发性、沸点及进样量, 本实验选择气化室温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 可以保证 3 种化合物迅速完全气化, 又不发生降解。为了使色谱柱的流出物不在检测器中冷凝而污染检测器, 检测室温度需高于柱温 30 ~ 50  $^{\circ}\text{C}$ , 本实验选择检测器温度 300  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.5 方法检出限、回收率和精密度

**2.5.1 线性范围和检出限** 在本实验所建立的色谱条件下, 以色谱峰面积 ( $y$ ) 为纵坐标, 以相应的浓度 ( $x$ ) 为横坐标, 绘制标准曲线, 对硝基酚钠、邻硝基酚钠、2-甲氧基-5-硝基苯酚钠标准工作液在 5 ~ 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内, 峰面积与浓度呈良好的线性关系, 线性回归方程和相关系数见表 1。

检出限是采用添加法进行实测确定的。按照信噪比  $S/N=3$  和  $S/N=10$  确定方法的检测限和定量限分别为 5 和 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。草鱼空白样品及加标样品色谱图见图 4。Padilla-Sánchez 等<sup>[24]</sup> 研究表明, 有些酚类化合物在低浓度点的回收率并不稳定, 确定对硝基苯酚等酚类化合物的定量限为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 与本研究结果相一致。

**2.5.2 回收率和精密度** 分别以草鱼、鳕鱼和南

表 1 硝基酚钠的线性范围与方法检出限

Table 1 Limit of the detection, linear range and regression equation of sodium nitrophenolate samples

化合物名称	线性方程	$R^2$	方法检出限/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
对硝基酚钠	$y = 1\ 058.00x + 1\ 441.58$	0.999	5
邻硝基酚钠	$y = 1\ 847.55x - 2\ 041.88$	0.999	5
2-甲氧基-5-硝基苯酚钠	$y = 2\ 515.57x + 701.25$	0.999	5

美白对虾为测试对象, 在空白样品中添加混合标准溶液, 按照实验方法对样品进行处理, 计算平均回

表 2 空白样品中添加硝基酚钠的回收率及精密度 ( $n = 6$ )

Table 2 Recovery ratios and relative standard deviations of sodium nitrophenolate samples in spiked grass carp, cod and white-leg shrimp

化合物	添加水平 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	草鱼		鳕鱼		南美白对虾	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
对硝基酚钠	10	87.6	8.2	86.6	9.5	87.7	8.4
	30	86.4	7.2	88.6	6.8	89.6	6.2
	100	88.0	5.8	87.3	6.4	87.5	6.7
邻硝基酚钠	10	82.8	9.4	84.0	8.8	83.9	10.1
	30	83.2	7.9	83.8	6.4	84.3	8.7
	100	83.6	6.4	83.4	7.4	83.1	6.8
2-甲氧基-5-硝基苯酚钠	10	91.3	8.0	90.3	6.4	90.5	7.2
	30	92.2	6.3	89.9	7.5	89.6	6.4
	100	90.6	4.2	91.2	5.6	90.1	5.3

## 2.6 实际样品测定

应用本方法分析了青岛市场上随机抽取的 5 份样品, 分别是鲈鱼、大黄鱼、草鱼、对虾和大菱鲆, 结果发现有 1 份样品中检出邻硝基酚钠, 其含量低于  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 对硝基酚钠和 5-硝基邻甲氧基苯酚钠在这 5 份样品中均未检出。

## 3 结论

建立了气相色谱检测鱼和虾中对硝基酚钠、邻硝基酚钠和 2-甲氧基-5-硝基邻甲氧基苯酚钠的方法。方法检测限为  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 线性范围为  $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{L}$ , 相关系数  $R^2 > 0.999$ , 回收率介于  $82.8\% \sim 92.2\%$ , 相对标准偏差均  $< 15\%$ 。该法灵敏、准确, 可用于鱼和虾中硝基酚钠残留量的检测。

收率。同一添加水平平行测定 6 份样品, 并计算 RSD, 结果见表 2。

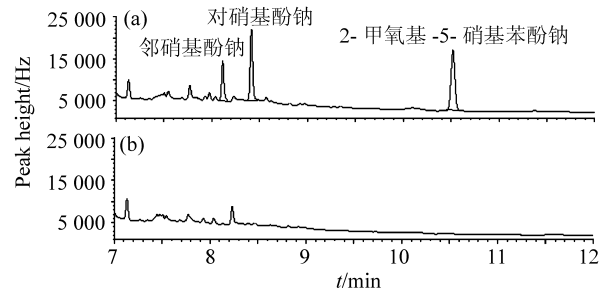


图 4 草鱼样品中硝基酚钠加标(a)及空白样品(b)色谱图

Fig. 4 GC chromatograms of grass carp added with various sodium nitrophenolate samples (a) compared with the blank (b)

## 参考文献:

- [1] 刘哲, 史宏伟, 田春祥, 等. 1.8% 复硝基酚钠水剂的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(11): 5-7.
- [2] 孙炳剑, 郑先福, 郑昊. 复硝基酚钠急性毒性的初步研究[J]. 河南农业大学学报, 2007, 41(1): 73-76.
- [3] 赵少翰, 朱蓓蕾. 复方硝基酚钠对雄性生殖细胞的致突变性研究[J]. 中国兽医杂志, 1995, 21(11): 51-53.
- [4] 赵少翰, 朱蓓蕾. 复方硝基酚钠诱发小鼠骨髓细胞和睾丸精原细胞染色体畸变的观察[J]. 中国兽医学报, 1996, 16(4): 383-386.
- [5] 郑先福, 孙炳剑, 郑昊. 复硝基酚钠的致突变研究[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2007, 28(4): 94-96.
- [6] MOLDOVEANU S C, KISER M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke[J]. Journal of Chromatography A, 2007,

- 1141: 90 - 97.
- [7] JONSSON G, STOKKE T U, CAVCIC A, et al. Characterization of alkylphenol metabolites in fish bile by enzymatic treatment and HPLC-fluorescence analysis [J]. *Chemosphere*, 2008, 71: 1392 - 1400.
- [8] SARAJI M, MARZBAN M. Determination of 11 priority pollutant phenols in wastewater using dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-diode-array detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396(7): 2685 - 2693.
- [9] ALCUDIA-LEÓN M C, LUCENA R, CÁRDENAS S, et al. Determination of phenols in waters by stir membrane liquid-liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 2176 - 2181.
- [10] WU Shuchao, YANG Bingcheng, XI Lingling, et al. Determination of phenols with ion chromatography-online electrochemical derivatization based on porous electrode-fluorescence detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1229: 288 - 292.
- [11] BELLOLI R, BOLZACCHINI E, CLERICI L, et al. Nitrophenol in air and rainwater [J]. *Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts*, 2000, 40: 378 - 381.
- [12] KOHLER M, HEEB N V. Determination of nitrated phenolic compounds in rain by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2003, 75: 3115 - 3121.
- [13] HOFFMANN D, IINUMA Y, HERRMANN H. Development of a method for fast analysis of phenolic molecular markers in biomass burning particles using high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143: 168 - 175.
- [14] HOFMANN D, HARTMANN F, HERRMANN H. Analysis of nitrophenols in cloud water with a miniaturized light-phase rotary perforator and HPLC-MS [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391: 161 - 169.
- [15] KATE A F, ANDREW C J, CHERLES R T, et al. Gas-liquid chromatography-tandem mass spectrometry methodology for the quantitation of estrogenic contaminants in bile of fish exposed to wastewater treatment works effluents and from wild populations [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 112 - 118.
- [16] LLOMPART M, LOURIDO M, LANDÍN P, et al. Optimization of a derivatization-solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963: 137 - 148.
- [17] BAGHERI H, SARAJI M. Conductive polymers as new media for solid-phase extraction: Isolation of chlorophenols from water sample [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 986: 111 - 119.
- [18] 朱露山, 孙开进. 有毒硝基苯酚的甲基化衍生的气相色谱研究 [J]. *化学工程与装备*, 2008, 12: 140 - 141.
- [19] LIU Hongmei, LI Jubai, LIU Xia, JIANG Shengxiang. A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction-gas chromatographic analysis of phenols in water samples. *Talanta*, 2009, 78: 929 - 935.
- [20] 路鑫, 赵欣捷, 叶芬, 等. 固相微萃取/气相色谱/质谱联用测定水中的 2,4 - 二硝基苯酚 [J]. *色谱*, 1999, 17(2): 131 - 133.
- [21] SARAJI M, BAKHSHI M. Determination of phenols in water samples by single-drop microextraction followed by in-syringe derivatization and gas chromatography-mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1098: 30 - 36.
- [22] JABER F, SCHUMMER C, AI CHAMI J, et al. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyltrimethylsilyl derivatives [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 2527 - 2535.
- [23] FRANK A H W, JAN T A. Qualitative analysis of phenols and alcohols in complex samples after derivatization to esters of ferrocene carboxylic acid by gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1157: 376 - 385.
- [24] PADILLA-SÁNCHEZ J A, PLAZA-BOLANOS P, ROMERO-GONZÁLEZ R, et al. Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe-based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry/mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 5724 - 5731.
- [25] RAEPPEL C, NIEF M, FABRITIUS M, et al. Simultaneous analysis of pesticides from different chemical classes by using a derivatization step and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 8123 - 8129.
- [26] REGUEIRO J, BECERRIL E, GARCÍA-JARES E, et al. Trace analysis of parabens, triclosan and related chlorophenols in water by headspace solid-phase microextraction with in situ derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 4693 - 4702.
- [27] PÉREZ-PAVÓN J L, CASAS-FERREIRA A M, FERNÁNDEZ-LAESPADA M E, et al. Use of a programmed temperature vaporizer and an in situ derivatization reaction to improve sensitivity in headspace-gas chromatography. Application to the analysis of chlorophenols in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 1192 - 1199.