

金属络合衍生-高效液相色谱法测定卷烟主流烟气中的氰化氢

朱友, 蔚亦沛, 别振英, 陈玉松, 任呼博, 罗旭, 纪立顺*

(中国烟草总公司山东省公司, 济南 250098)

摘要:建立了金属络合衍生和反相高效液相色谱检测主流烟气中氰化氢的方法。该方法以 Ni(II)-NH₃ 为金属络合衍生试剂, 以 5 mmol/L 四戊基溴化铵为离子对试剂, 分析时间小于 10 min。氰化物标准工作曲线在 0.1~20 µg/mL 范围内线性关系良好 ($R^2 > 0.999$); 检出限和定量限分别为 0.049 和 0.162 µg/支; 3 个加标水平回收率在 87.41%~119.47%。该法与连续流动法测定结果较为一致: 肯塔基对照卷烟 3R4F 检测结果相对偏差为 -5.35%, 15 种卷烟样品测定结果相对偏差在 -0.79%~8.51%。

关键词: 金属络合衍生; 高效液相色谱法; 氰化氢; 卷烟主流烟气

中图分类号: TS411

文章编号: 1007-5119 (2015) 05-0074-06

DOI: 10.13496/j.issn.1007-5119.2015.05.014

Determination of Hydrogen Cyanide in Cigarette Mainstream Smoke Using Metal-complexing Derivatization and High Performance Liquid Chromatography

ZHU You, WEI Yipei, BIE Zhenying, CHEN Yusong, REN Hubo, LUO Xu, JI Lishun*

(China National Tobacco Corporation Shandong Branch, Jinan 250098, China)

Abstract: A reverse phase high performance liquid chromatography method was developed for determination of hydrogen cyanide in cigarette mainstream smoke via metal-complexing derivatization. By using Ni(II)-NH₃ as derivatizing agent, the proposed method can achieve the analysis within 10 minutes using 5 mmol/L tetraamylammonium bromide as ion-pair reagent. The method enabled good linearity in the range from 0.1 to 20 µg/mL for the standard working solutions with R^2 higher than 0.999. The limit of detection and limit of quantization were 0.049 µg/cig and 0.162 µg/cig, respectively. The recoveries for spiked samples at three levels were between 87.41% and 119.47%. The test results of the proposed method were in good agreement with that of continuous flow method with a relative deviation of -5.35% for Kentucky reference cigarette 3R4F and a relative deviation range from -0.79% to 8.51% for 15 cigarette samples.

Keywords: metal-complexing derivatization; high performance liquid chromatography (HPLC); hydrogen cyanide; mainstream smoke

氰化物在工业生产中使用较多, 广泛用于电镀、冶金、有机物生产制备、塑料、合成橡胶、采矿等行业^[1]。自然界中超过 2000 种植物(包括水果和蔬菜)中含有生氰糖苷, 能够在酸性条件下水解释放出氢氰酸。由于氰化物毒性极强, 许多国际组织、国家、地区法律对水、空气和其他介质中的含量进行了限定。例如, 美国环保署规定饮用水中最大限量为 200 µg/L; 欧盟规定更低, 为 50 µg/L。世界卫生组织规定饮用水中最高污染

限量为 70 µg/L^[2]。卷烟烟气也含有氰化物, 含量水平为 2~233 µg/支^[3]。卷烟烟气中氰化物主要以 HCN 的形式存在, 其形成是由蛋白质、氨基酸、硝酸盐及含氮化合物裂解产生^[4]。

目前, 氰化物检测方法主要有比色法^[5]、库仑法^[6]、光度法^[7]、荧光法^[8]、化学发光法^[9]、原子吸收光度法^[10]、离子色谱法^[11-12]、质谱法^[13]、气相色谱法^[14-15]等。卷烟烟气成分极为复杂, 如何准确测定烟气中氰化物含量一直备受关注。光

基金项目: 中国烟草总公司山东省公司项目“基于 GC-MS 指纹图谱技术的卷烟感官质量评价方法研究”(KR203)

作者简介: 朱友(1985-)男, 硕士, 工程师, 主要从事烟草化学分析工作。E-mail: zhuyou@sd-tobacco.com.cn。*通信作者, E-mail: jls@sd-tobacco.com.cn

收稿日期: 2015-06-10

修回日期: 2015-09-21

度法是检测烟气中氰化物的主要方法^[16-17],其原理是在微酸性条件下,氰根与氯胺 T 或溴氧化物反应生成 CNCl 或 CNBr,然后与含吡啶基团的化合物反应使吡啶环裂开产生戊烯二醛,戊烯二醛与芳胺或其他含氮的有机试剂反应生成亚甲基染料,然后进行光度分析。光度法用的显色试剂包括巴比妥酸-吡啶^[18]、联苯胺-吡啶^[19]、巴比妥酸-异烟酸^[20]和吡唑啉酮-异烟酸^[21]。而连续流动法前期准备工作复杂,对试剂存储条件、设备要求均较高^[16]。近年来,离子色谱-安培检测器已用于烟气中氰化物含量^[22-23]的检测。该法虽然可以直接测定烟气中游离氰根,但对于人员和设备要求较高。

与显色反应不同的是,氰根可在一定条件下与部分金属离子生成稳定的金属络合物。在过量 Ni(II)-NH₃ 存在时,氰根可以变成稳定的 Ni(CN)₄²⁻ 络合物^[24],在 215 nm^[25]、254 nm^[24]、267 nm^[26] 有较强的紫外吸收。本文以 Ni(II)-NH₃ 为金属络合衍生剂,采用高效液相色谱二极管阵列检测器测定主流烟气中氰化物含量,该法具有快速、干扰少、灵敏度高、稳定的优点。

1 材料与方 法

1.1 仪器、试剂与材料

肯塔基对照卷烟 3R4F 购自美国肯塔基烟草研究开发中心,其他 15 种测试卷烟由山东省烟草质量监督检测站提供。

乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司);水中 CN⁻ 分析标准物质[GBW(E) 080115, 50 μg/mL(以 CN⁻ 计),中国国家标准物质中心];四丁基氢氧化铵(TBAH, 25%, 质量分数)、四丁基溴化铵(TBAB)、四戊基溴化铵(TPAB)(分析纯,百灵威科技有限公司);氯化镍(分析纯,阿拉丁公司);氨水、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾(优级纯;科密欧公司);氢氧化钠、氯胺 T、巴比妥酸、异烟酸、Brij35(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

Agilent 1260 高效液相色谱(配二极管阵列检测器,美国安捷伦公司);AA III 连续流动分析仪(德国 Seal 公司);SM450 20 孔道直线型吸烟机(英国 Cerulean 公司);Milli-Q A10 超纯水仪(美国,密理博公司);回旋式振荡器(上海一恒科学仪器有限公司);HI9204 pH 计(意大利 Hanna 公司);0.45 μm 水相滤膜(天津津腾公司)。

1.2 方法

Ni(II)-NH₃ 衍生化试剂:1 mmol/L 氯化镍, 0.5 mol/L 氨水, 1 mmol/L 碳酸钠。

待测卷烟按照 ISO 4387: 2000 方法平衡 48 h, 温度:(22±1)°C,相对湿度:(60±3)%。将 30 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液加入吸收装置中,连接吸收瓶至吸烟机,调校抽吸容量至(35±0.3) mL。按照 YCT/253—2008^[16]规定的条件抽吸,每个孔道 4 支卷烟。分别用剑桥滤片和吸收瓶捕集卷烟主流烟气粒相物和气相物中的氰化物。抽吸完成后,剑桥滤片用 50 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液振荡萃取 30 min,经 0.45 μm 滤膜过滤后取 1 mL,加入 100 μL 衍生化试剂,待测。吸收瓶溶液转移至 50 mL 容量瓶,用 5 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液润洗吸收瓶 3 次,合并吸收液和洗液,用氢氧化钠溶液稀释至刻度,取 1 mL 溶液,加入 100 μL 衍生化试剂,待测。

高效液相色谱分析条件:色谱柱:Agilent Eclipse XDB C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温 30 °C;流速:1 mL/min;流动相:乙腈-四氢呋喃:5 mmol/L TPAB (25 mmol 磷酸二氢钠,用氢氧化钠调节 pH=7.00,下同)=39:1:60;进样量:20 μL;检测波长:267 nm。

连续流动法按照 YC/T 253—2008 进行,以异烟酸-巴比妥酸为显色剂,分别测定卷烟主流烟气气相物和粒相物中 HCN 含量,进样速率:20 样品/h;进样时间:90 s;样品清洗比:1:1。

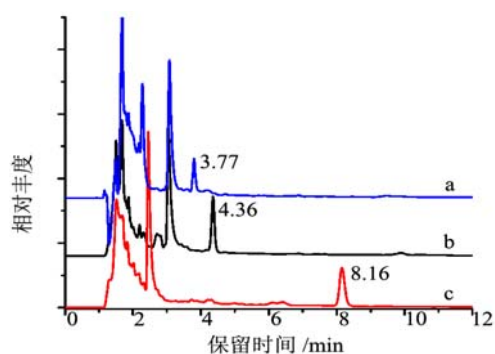
2 结 果

2.1 色谱条件

Ni(CN)₄²⁻ 在 C18 柱上无保留,出峰时间小于

2 min。直接测定卷烟主流烟气的相气和相粒物中的HCN时,目标物的出峰与烟气中复杂组分出峰位置重叠,存在很大的干扰。在流动相中加入离子对试剂后能显著增加目标物在C18色谱柱上的保留时间和选择性。本实验选择TBAH、TBAB、TPAB为离子对试剂进行考察。实验发现,对于增加其保留时间的能力TPAB>TBAB>TBAH。如图1所示,5 mmol/L离子对试剂比例为70%(pH=7),使用TBAH和TBAB流动相时, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的保留时间分别为3.77 min和4.36 min。而使用TPAB时,其保留时间大于10 min。将5 mmol/L TPAB降低至60%时,其保留时间为8.16 min。

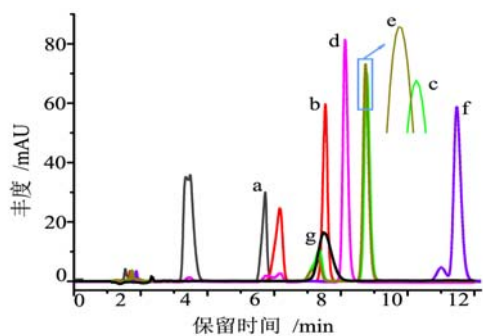
离子对试剂的浓度明显影响目标物在色谱柱上的保留行为^[27-28],同时也影响其在二极管阵列检测器上的响应。本实验考察了流动相中TPAB为2, 3, 4, 5, 6, 8, 12.5 mmol/L时对氰化物



注: a) 70% 5 mmol/L TBAH; b) 70% 5 mmol/L TBAB; c) 60% 5 mmol/L TPAB

图1 不同离子对试剂保留时间的影响

Fig. 1 Effect of different ion-pair reagents on retention times



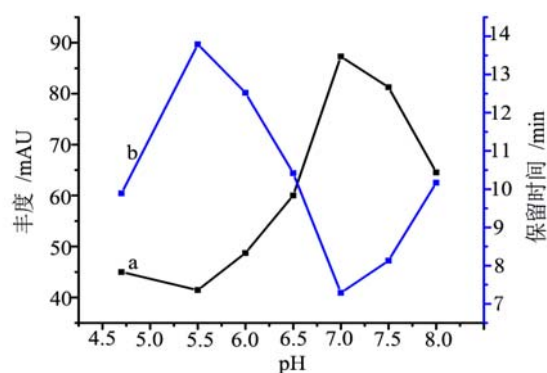
注: a) 2.0 mmol/L; b) 3.0 mmol/L; c) 4.0 mmol/L; d) 5.0 mmol/L; e) 6.0 mmol/L; f) 8.0 mmol/L; g) 12.5 mmol/L

图2 TPAB浓度对色谱分析的影响

Fig. 2 Effect of different concentrations of TPAB on chromatographic analysis

测定的影响。如图2所示,离子对试剂浓度较小时,其保留时间提前,色谱峰高响应值过低。TPAB浓度在3~6 mmol/L时,可以获得较好的效果。当TPAB浓度为12.5 mmol/L时,保留时间大幅缩短,但色谱响应值较低,峰宽增加。TPAB浓度分为4 mmol/L和6 mmol/L时, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的保留时间和峰高均极为接近。TPAB浓度为5 mmol/L,色谱响应值为最好。

流动相中有机相的比例不仅影响目标物的出峰时间,同时也影响其峰高^[29]。随着流动相中有机相比例的增加,目标物保留时间缩短^[30]。实验发现,5 mmol/L TPAB比例为40%时,保留时间和峰高较为合适。流动相pH值是影响 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 在C18色谱柱保留的一个重要因素。设定5 mmol/L TPAB比例为60%,分别考察了流动相水相pH值为4.70, 5.50, 6.00, 6.50, 7.00, 7.50, 8.00对色谱分析的影响。如图3所示,在pH=7.00时,可以同时获得最优的保留时间和色谱峰高。pH<7时,随着pH值增加, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的保留时间逐步减小;pH>7,pH值增加使得 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的保留时间延长。



注: a) 峰高; b) 保留时间

图3 pH值对色谱分析的影响

Fig. 3 Effect of pH at 5 mmol/L TPAB on chromatographic analysis

2.2 工作曲线、方法检出限及定量限

准确移取一定量50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 氰化钠标准物质溶液[GBW(E)080115]于10 mL容量瓶中,用0.1 mol/L氢氧化钠溶液稀释至刻度,得到一系列标准工作曲线溶液。该方法在0.1~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内

线性良好，相关系数为 0.9997。方法检出限和定量限由最低浓度标准溶液 11 次测定结果的标准偏差的 3 倍和 10 倍来确定。进样量为 20 μL 时，方法检出限为 0.004 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，对应卷烟主流烟气中 HCN 检出限为 0.049 $\mu\text{g}/\text{支}$ ；定量限值为 0.013 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，对应卷烟主流烟气 HCN 检出限为 0.162 $\mu\text{g}/\text{支}$ 。

2.3 精密度、回收率和样品稳定性

分别对低、高 CN⁻含量的卷烟样品进行 6 次日内和日间平行测定，考察了方法的精密度。结果表明，本方法的日内、日间测定结果的相对标准偏差分别小于 3% 和 6%。说明本方法精密度高。方法的准确度采用样品加标回收率来评估。用 0.1 mol/L 的 NaOH 分别稀释低、高 CN⁻含量的卷烟样品粒相物萃取液至 10 mL。在 8 mL 对照卷烟样品的萃取液中，按照低、中、高 3 个水平分别加入一定量 CN⁻标准物质溶液。每个加标水平做 6 次平行。按照前述方法进行 HPLC 分析，计算回收率。如表 1 所示，6 次平行样品测定具有较小的标准偏差，说明测定结果重复性好。3 个样品加标水平回收率在 87.41%~119.47%，样品测定回收率较好。样品稳定性考察了 3R4F 卷烟吸收瓶和剑桥滤片捕集 CN⁻衍生化后第 1, 2, 3, 5 和 10 天的稳定性。结果表明，经 Ni(II)-NH₃ 衍生化后的样品在 10 d 内变化小于 3% (表 2)。

2.4 干扰试验

本实验选取 Cl⁻, Br⁻, CH₃COO⁻, I⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, SCN⁻ 离子考察其对氰化物测定的影响。实验发现，在 10 mmol/L 的浓度时，以上离子对氰化物的测定基本无影响。氰化物测定的回收率为 87.04%~98.48%。有研究表明 SCN⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ 10 mmol/L 时不影响对 Ni(CN)₄²⁻ 的测定^[24]。文献[22]也报道了上述阴离子对离子色谱-安培检测法测定氰化物的影响，Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₃⁻, SCN⁻，在添加浓度为 0.04~0.41 mg/L 时对氰化物的测定无影响。

2.5 样品测定

以肯塔基卷烟 3R4F 为对照，分别采用连续流动法和本方法对 15 种卷烟样品进行测定。对照卷烟 3R4F 测定值为 96.35 $\mu\text{g}/\text{支}$ ，与连续流动法测定值 (101.68 $\mu\text{g}/\text{支}$) 的相对偏差为 -5.25%，该测定值略低于参考文献[31]报道值 (102.11 $\mu\text{g}/\text{支}$ ，连续流动法)。如表 3 所示，15 种卷烟样品测定值与连续流动法较为接近，相对偏差在 -0.79%~8.51%。

表 1 样品加标回收率

Table 1 Results of recoveries

原始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	添加浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	检测浓度*/ ($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	回收率/%
6.50	24.04	29.76 \pm 0.13	96.75
	46.30	61.81 \pm 0.41	119.47
	104.17	108.99 \pm 0.83	98.40
36.12	24.04	57.14 \pm 1.14	87.41
	46.30	89.27 \pm 0.93	114.80
	104.17	132.71 \pm 0.14	92.72

注：*数据以平均值 \pm 标准偏差表示，n=6。

表 2 样品金属络合衍生化后稳定性

Table 2 Stability of samples after metal-complexing derivatization

项目	第1天	第2天	第3天	第5天	第10天
吸收瓶/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	55.19	54.62	56.05	53.62	53.16
剑桥滤片/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	41.16	42.80	42.08	41.23	40.82
总含量/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)	96.35	97.42	98.13	94.85	93.98
总含量变化值/%	-	1.11	1.85	-1.56	-2.46

表 3 高效液相色谱法和连续流动法测定结果

Table 3 HCN in mainstream smoke determined by HPLC and CFA

样品	HCN/($\mu\text{g}\cdot\text{支}^{-1}$)		相对偏差/%
	高效液相色谱法	连续流动法	
3R4F	96.35	101.68	-5.25
A	157.15	158.40	-0.79
B	115.94	106.85	8.51
C	44.47	42.18	5.41
D	63.64	62.13	2.42
E	87.88	84.47	4.03
F	144.28	135.53	6.46
G	74.02	69.36	6.72
H	94.91	91.83	3.36
I	117.07	113.23	3.39
J	117.43	112.82	4.09
K	98.42	90.77	8.43
L	35.81	33.97	5.41
M	107.62	100.59	6.99
N	113.64	108.00	5.22
O	82.51	82.81	-0.36

3 结 论

建立了金属络合衍生-高效液相色谱法测定主流烟气中氰化氢含量的方法。以 Ni(II)-NH₃ 为衍生试剂,将氰根快速衍生为 Ni(CN)₄²⁻,可以采用更为普及的高效液相色谱-紫外检测法检测。与连续流动法和离子色谱法相比,该法具有准确、快速、操作简便等优点,适用于卷烟主流烟气中氰化氢的测定。

参考文献

- [1] Kulig K W, Ballantyne B. Cyanide toxicity[EB/OL]. Atlanta, GA: U.S. Dept. of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1991. <http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015047234128;view=1up;seq=1>.
- [2] Ma J, Dasgupta P K. Recent developments in cyanide detection: a review [J]. *Analytica chimica acta*, 2010, 673: 117-125.
- [3] Rickert W, Robinson J, Collishaw N, et al. Estimating the hazards of "less hazardous" cigarettes. III. A study of the effect of various smoking conditions on yields of hydrogen cyanide and cigarette tar [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*1983, 12: 39-54.
- [4] Esposito F M, Alarie Y. Inhalation toxicity of carbon monoxide and hydrogen cyanide gases released during the thermal decomposition of polymers[J]. *Journal of fire sciences*, 1988, 6: 195-242.
- [5] Blackledge W C, Blackledge C W, Griesel A, et al. New facile method to measure cyanide in blood [J]. *Analytical chemistry*, 2010, 82: 4216-4221.
- [6] Sloan C H. Coulometric determination of hydrogen cyanide in cigarette smoke[J]. *Beiträge zur Tabakforschung/ Contributions to Tobacco Research*, 1980, 10: 106-110.
- [7] Kuban V, Dasgupta P K. Selective determination of gases by two-stage membrane-differentiated flow injection analysis. Determination of trace hydrogen cyanide in the presence of large concentrations of hydrogen sulfide [J]. *Analytical chemistry*, 1992, 64: 1106-1112.
- [8] Chinaka S, Takayama N, Michigami Y, et al. Simultaneous determination of cyanide and thiocyanate in blood by ion chromatography with fluorescence and ultraviolet detection[J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1998, 713: 353-359.
- [9] Han S, Wang J, Jia S. Turn-off-on chemiluminescence determination of cyanide [J]. *Luminescence*, 2014, 30(1): 38-43.
- [10] Haj-Hussein A T, Christian G D, Ruzicka J. Determination of cyanide by atomic absorption using a flow injection conversion method[J]. *Analytical chemistry*, 1986, 58: 38-42.
- [11] Cengiz M F, Durak M Z, Nilufer S, et al. Ion chromatographic determination of free cyanide in different classes of bottled natural mineral water consumed in Turkey[J]. *International Journal of Food Properties*, 2015, 18(4): 746-756.
- [12] Cheng J, Jandik P, Avdalovic N. Pulsed amperometric detection of sulfide, cyanide, iodide, thiosulfate, bromide and thiocyanate with microfabricated disposable silver working electrodes in ion chromatography [J]. *Analytica chimica acta*, 2005, 536: 267-274.
- [13] Kang H I, Shin H S. A novel derivatization method of free cyanide including cyanogen chloride for the sensitive and rapid analysis of cyanide in chlorinated drinking water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical chemistry*, 2014, 87(2) : 975-981.
- [14] Brunnemann K D, Yu L, Hoffmann D. Chemical studies on tobacco smoke. XLIX. Gas chromatographic determination of hydrogen cyanide and cyanogen in tobacco smoke [J]. *Journal of Analytical Toxicology*, 1977, 1: 38-42.
- [15] 陈伟华, 鲍峰伟, 苏国岁, 等. 顶空-气相色谱法测定卷烟主流烟气中的氰化氢[J]. *烟草科技*, 2013(7) : 51-54.
- [16] 国家烟草专卖局. YC/T 253—2008 卷烟主流烟气中氰化氢的测定 连续流动法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] Health Canada-Official Method T-107 Determination of Hydrogen Cyanide in Mainstream Tobacco Smoke [S].
- [18] Nagashima S. Simultaneous reaction rate spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate by use of the pyridine-barbituric acid method [J]. *Analytical chemistry*, 1984, 56: 1944-1947.
- [19] Bruce R, Howard J, Hanzal R. Determination of cyanide, thiocyanate, and alpha-hydroxynitriles in plasma or serum [J]. *Analytical chemistry*, 1955, 27: 1346-1347.
- [20] Nagashima S, Ozawa T. Spectrophotometric determination of cyanide with isonicotinic acid and barbituric acid [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1981, 10: 99-106.
- [21] Jiang Y, Lu N, Yu F, et al. Sampling and determination of hydrogen cyanide in cigarette smoke [J]. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1999, 364: 786-787.
- [22] Zhang Z W, Xu Y B, Wang C H, et al. Direct determination of hydrogen cyanide in cigarette mainstream smoke by ion chromatography with pulsed amperometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 1016-1019.
- [23] 国家烟草专卖局. YC/T 403—2011 卷烟主流烟气中氰化氢的测定离子色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

参考文献

- [1] Taylor M A, Fraser P D. Solanesol added value from solanaceous waste[J]. *Phytochemistry*, 2011(72): 1323-1327.
- [2] 陈爱国, 申国明, 梁晓芳, 等. 茄尼醇的研究进展与展望[J]. *中国烟草科学*, 2007, 28(6): 44-48.
- [3] Davis D L, Nielsen M T. 烟草—生产, 化学和技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 264.
- [4] 顾正桂, 王琼. 茄尼醇的应用及衍生物的合成研究进展[J]. *化学世界*, 2006(11): 692-695.
- [5] 程传玲, 汪文良, 管仕栓, 等. 烟叶中茄尼醇的提取及检测研究进展[J]. *江苏农业科学*, 2010(4): 310-312.
- [6] 赵瑾, 王超杰, 孙心齐. 高效液相色谱法测定烟叶中茄尼醇的含量[J]. *色谱*, 1997, 15(6): 544-545.
- [7] 陈军辉, 刘吉力, 柳先平, 等. 电喷雾飞行时间质谱与大气压化学电离质谱法分析烟叶中茄尼醇的比较[J]. *分析试验室*, 2007, 26(11): 1-5.
- [8] Chen J H, Liu X P, Xu X Q, et al. Rapid determination of total solanesol in tobacco leaf by ultrasound-assisted extraction with RP-HPLC and ESI-TOF/MS[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 43(3): 879-885.
- [9] 童康琼, 兰明蓉, 赵云飞, 等. 高效液相色谱法测定烟叶中的总茄尼醇[J]. *烟草科技*, 2008(3): 49-52.
- [10] 郭鹏, 李小花, 汪选斌, 等. 反相高效液相色谱法测定烟叶提取物中茄尼醇的含量[J]. *中国药房*, 2006, 17(19): 1498-1499.
- [11] Chen T, Sun X G, Xiao W, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of solanesol from potato leaves and stems[J]. *Medicinal Chemistry Research*, 2010, 19(8): 732-742.
- [12] Zhou H Y, Liu C Z. Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006(1129): 35-39.
- [13] 潘葳, 刘文静, 翁伯琦, 等. 烟叶及提取物中茄尼醇的高效液相色谱标准化测定方法研究[J]. *中国烟草科学*, 2013, 34(4): 60-66.
- [14] 赵春建, 李春英, 付玉杰, 等. 废次烟叶中茄尼醇的超声提取及 HPLC 分析测定[J]. *应用化学*, 2005, 22(11): 1265-1267.
- [15] Mahendra K, Murthy Y L N, Rao C V N, et al. Quantitative determination of solanesol in tobacco by liquid chromatography-mass spectrometry(LCMS)[J]. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 2011, 4(7): 1125-1130.
- [16] 张婕, 汪云松, 蔡凯, 等. 超高效液相色谱法测定烟叶中的茄尼醇含量[J]. *中国烟草科学*, 2012, 33(6): 80-84.
- [24] Jermak S, Pranaitytė B, Padarauskas A. Ligand displacement, headspace single-drop microextraction, and capillary electrophoresis for the determination of weak acid dissociable cyanide [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1148: 123-127.
- [25] Giroux L, Barkley D J. Separation of metal-cyanide complexes by reversed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography [J]. *Canadian journal of chemistry*, 1994, 72: 269-273.
- [26] Billo E. Mechanisms of ligand replacement in square-planar nickel (II) complexes. I. Reaction of cyanide bis (1, 5-diazacyclooctane) nickel (II) ion [J]. *Inorganic Chemistry*, 1973, 12: 2783-2787.
- [27] Grigorova B, Wright S, Josephson M. Separation and determination of stable metallo-cyanide complexes in metallurgical plant solutions and effluents by reversed-phase ion-pair chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1987, 410: 419-426.
- [28] 刘玉珍, 于泓, 张仁庆. 离子液体的阴离子三氟乙酸根, 硫氰酸根, 四氟硼酸根和三氟甲磺酸根离子对色谱-直接电导检测法分析[J]. *色谱*, 2012, 30(4): 384-390.
- [29] 李朦, 于泓, 郑秀荣. 紫外检测法同时分析碘酸根, 碘离子, 溴酸根和溴离子[J]. *色谱*, 2014, 32(3): 299-303.
- [30] Hilton D, Haddad P. Determination of metal-cyano complexes by reversed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography and its application to the analysis of precious metals in gold processing solutions[J]. *Journal of Chromatography A*, 1986, 361: 141-150.
- [31] Liu X, Ma L, Zhou J, et al. The influence of nitrogen dioxide on the determination of hydrogen cyanide in mainstream and sidestream cigarette smoke and the improvement of the determination method by continuous flow analyzer[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6: 9841-9849.

(上接第 78 页)