

超高效合相色谱法快速检测纸质印刷包装材料中 10 种受限制光引发剂

李中皓 吴帅宾 刘珊珊 范子彦 杨飞
边照阳 唐纲岭* 陈再根 胡清源

(国家烟草质量监督检验中心, 郑州 450001)

摘 要 建立了一种基于超高效合相色谱(Ultra performance convergence chromatography, UPC²)技术分析纸质印刷包装材料中 10 种光引发剂(Photoinitiators, PIs)的快速检测方法。纸质印刷包装材料用乙腈进行萃取,经有机膜过滤后,采用超临界 CO₂-甲醇梯度洗脱,经 Acquity UPC² CSH Fluoro-Phenyl 色谱柱(150 mm × 3 mm, 1.7 μm)分离,通过紫外检测器对目标化合物进行分析,外标法定量。通过对超高效合相色谱条件的优化,10 种光引发剂能够在 4 min 内实现有效分离,目标物在 0.5 ~ 10 mg/L 内线性关系良好($R^2 > 0.998$),3 个加标水平(0.4, 1 和 2 mg/m²)的回收率在 74.9% ~ 121.5% 之间,相对标准偏差(RSD)为 0.7% ~ 9.2%,检出限(LOD)为 0.27 ~ 0.76 mg/m²。实际样品分析结果表明,本方法简便、测定结果准确,可用于纸质包装材料中 10 种光引发剂残留的快速检测。

关键词 光引发剂;超高效合相色谱;乙腈萃取;纸质包装材料

1 引 言

纸制品作为包装材料历来占据主导地位^[1]。光引发剂(Photoinitiators, PIs)^[2,3]作为紫外光固化油墨的重要成分,目前被广泛应用于纸质包装材料的 UV 印刷。近年来的研究发现,油墨固化完成后,其中残留的 PIs 在一定条件下,可以发生化学或物理接触迁移,污染包装内的食品,对人体健康造成潜在危害^[4-6]。2007 年,在欧盟“关于拟与食品接触的纸和纸板材料及制品”的部分成员国 Res AP(2002)决议 1 中,明确禁止使用 4,4-双(二甲基氨基)二苯酮和 4,4-双(二乙基氨基)二苯酮^[7];2010 年,欧盟印刷油墨协会(European printing ink association, EuPIA)根据欧盟指导性的 2002/72/EC 文件和瑞士 817.023.21 条例等规定,明确了二苯甲酮、甲基二苯甲酮类、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯和异丙基硫杂蒽酮类 8 种小分子光引发剂的限制要求^[8]。

目前,有关光引发剂的测定方法主要包括气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[9-14]和液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)^[5,15],这些方法涉及的光引发剂种类较少^[5,9-14,16];样品前处理方法繁琐耗时,同分异构体分离效果较差,溶剂用量大、不符合开发绿色环保的分析方法的发展趋势。在 UV 印刷实际的工艺中,常需要多种光引发剂配合使用,因此,迫切需要建立快速、高通量的分析方法用于多种光引发剂的检测。

超高效合相色谱(Ultra performance convergence chromatography, UPC²)^[17]技术是最近提出的一种分离技术。该技术基于超临界流体色谱技术原理,其流动相以超临界 CO₂ 为主要组成,辅助少量的有机溶剂,具有黏度低、传质性能好、分离效率高、绿色环保的优势。此外,超临界流体作为流动相的特点使得该技术更适合于分离、检测和定量分析结构类似物、同分异构体、对映异构体和非对映异构体的混合物等目前常规色谱技术较难处理的样品。本研究所使用的超高效合相色谱系统基于 Waters 成熟的 UPLCTM 技术平台,以及亚 2 μm 的色谱柱化学技术,使得仪器在可操控性能、重现性、精密度等方面有较大的进步。

本研究利用超高效合相色谱技术建立了上述 10 种受限制的结构类似光引发剂(表 1)的简便、快速检测分析方法,为相关材料中光引发剂残留的快速分析以及 UPC² 技术的推广应用提供参考。

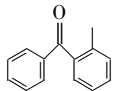
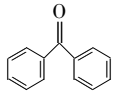
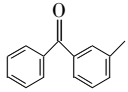
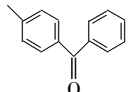
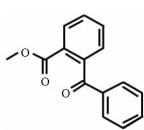
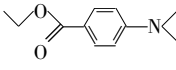
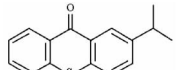
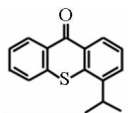
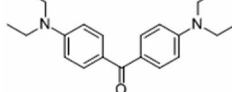
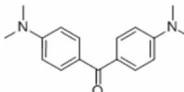
2013-07-04 收稿;2013-09-18 接受

本文系国家烟草专卖局标准项目专项(No. 2012B008)与国家烟草质量监督检验中心科技项目(No. 512013CA0110)资助

* E-mail: tglettc@163.com

表 1 10 种光引发剂性质

Table 1 Properties of the 10 photoinitiators (PIs)

序号 No.	化合物 Compounds	化学文摘号 CAS No.	分子量 Molecular Weight	正辛醇-水分配系数 Octanol-water partition coefficient($\log P$)	分子结构式 Chemical structure
1	2-甲基二苯甲酮 2-Methylbenzophenone (2-MBP)	131-58-8	196.24	3.784	
2	二苯甲酮 Benzophenone (BP)	119-61-9	182.22	3.214	
3	3-甲基二苯甲酮 3-Methylbenzophenone (3-MBP)	643-65-2	196.24	3.857	
4	4-甲基二苯甲酮 4-Methylbenzophenone (4-MBP)	134-84-9	196.24	3.874	
5	邻苯基苯甲酰苯甲酸酯 o-Methyl-benzoylbenzoate (OMBB)	606-28-0	240.25	2.608	
6	对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯 4-(Dimethylamino)-benzoic acid ethyl- ester (EDB)	10287-53-3	193.24	2.511	
7	2-异丙基硫杂蒽酮 2-Isopropylthioxanthone (2-ITX)	5495-84-1	254.35	5.113	
8	4-异丙基硫杂蒽酮 4-Isopropylthioxanthone (4-ITX)	83846-86-0	254.35	5.048	
9	4,4'-双(二乙氨基)二苯酮 4,4'-Bis(diethylamino)-benzophenone (DEAB)	90-93-7	324.46	5.908	
10	4,4'-双(二甲基氨基)二苯酮 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenone (MK)	90-94-8	268.35	3.870	

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ACQUITY UPC² 系统(美国 Waters 公司),配 ACQUITY UPC² PDA 检测器。ACQUITY UPC² BEH 色谱柱(100 mm×3 mm,1.7 μm)、ACQUITY UPC² BEH 2-EP 色谱柱(150 mm×3 mm,1.7 μm)、ACQUITY UPC² HSS C₁₈ SB 色谱柱(150 mm×3 mm,1.8 μm)和 ACQUITY UPC² CSH Fluoro-Phenyl Column 色谱柱(150 mm×3 mm,1.7 μm)(美国 Waters 公司)。GB204 电子天平(感量:0.0001 g,瑞士 Mettler 公司)。KQ-700DB 台式数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司)。Multipette® Stream 电动连续移液器(德国 Eppendorf 公司)。0.22 μm 有机相针式过滤器(上海安谱科学仪器有限公司)。

光引发剂标准品: BP(99%,梯希爱化成工业发展有限公司); 2-MBP(98%)、EDB(98%)、OMBB(98%)和 2-ITX(98%) 购自瑞士 Adamas Reagent 公司; 4-MBP(99%)和 4-ITX(99.5%) 购自 Sigma-Adrich 公司; 3-MBP(95%)、MK(98%)和 DEAB(98%) 购自东京化成工业株式会社。乙腈(色谱纯,德国 CNW Technologies GmbH 公司)。甲醇、乙醇和异丙醇(色谱纯,韩国 Duksan pure chemicals 公司)。

二氧化碳(食品级,河南源正科技发展有限公司)。实验用水为 Milli-Q 纯水系统所制超纯水。

2 种表面进行油墨印刷的纸质包装材料实验所用样品和实际分析用样品由国家烟草质量监督检验中心提供,2 种实验考察用样品分别为已确证含有部分 PIs(EDB、4-MBP、2-ITX、4-ITX 和 DEAB) 的卡纸包装材料样品 A(定量 260 g/m²) 和卡纸包装材料空白样品 B(定量 265 g/m²)。

2.2 实验方法

2.2.1 色谱条件 采用 Acquity UPC² CSH Fluoro-Phenyl 色谱柱;系统背压为 12.49 MPa;色谱柱温度为 50 ℃;进样量为 3 μL;流动相分别为超临界 CO₂(流动相 A) 和甲醇(流动相 B);柱流速为 1.5 mL/min;流动相梯度洗脱程序见表 2。采用 3 个紫外波长 246, 297 和 348 nm 同时进行检测。

2.2.2 标准溶液的配制 分别准确称取 50 mg 各种光引发剂,精确至 0.1 mg,用乙腈溶解并分别定容于 10 mL 棕色容量瓶中,制备成浓度为 5 g/L 的单一标准品储备液。然后分别准确移取 1 mL 单一标准品储备液于 50 mL 棕色容量瓶中,用乙腈定容,制备成浓度为 100 mg/L 混合标准溶液。以乙腈为溶剂,采用混合标准溶液稀释法制备系列标准工作溶液。

2.2.3 样品处理 准确裁取 0.5 dm² 包装样品,将其剪成不大于 0.5 cm × 0.5 cm 的碎片,置于 50 mL 具塞三角瓶中,准确加入 20 mL 乙腈溶液,超声提取 40 min,萃取液经有机膜过滤后直接进行 UPC² 系统分析。

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Gradient elution program

时间 (min)	Time (min)	A (%)	B (%)	曲线 Curve
初始	Initial	100	0	初始
2.0		90	10	6
4.0		70	30	6
5.0		70	30	6
6.0		100	0	6

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

实验考察的 10 种光引发剂,具有结构类似,异构体多,难于分离的特点;另外 UPC² 系统所用色谱柱的种类多,涵盖正相和反相 LC 的色谱柱类别,因此,实验首先考察不同固定相色谱柱对分离的影响。本实验选择 4 款固定相差异明显的色谱柱进行条件筛选,分别为 ACQUITY UPC² BEH, BEH 2-EP, HSS C₁₈ SB 及 CSH Fluoro-Phenyl。从实验结果(图 1)可见,本实验条件下 Acquity UPC² CSH Fluoro-Phenyl 色

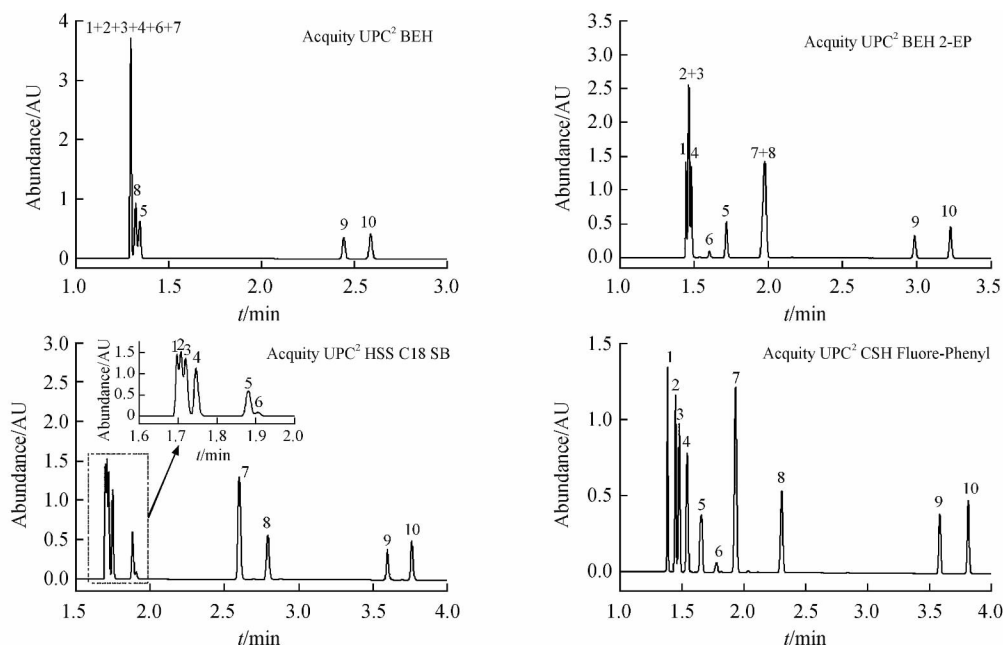


图 1 不同色谱柱对 10 种光引发剂分离效果的影响

Fig. 1 Effect of different column on the separation of 10 PIs

色谱分离条件见 2.2.1 节。吸收波长为 246 nm。色谱峰 1~10 所代表化合物如表 1 所示。

Analytical condition was shown in Section 2.2.1. Absorption wavelength of detection was 246 nm. Nos. 1–10 chromatographic peaks represent compounds listed in the Table 1.

谱柱能够更好实现 10 种光引发剂的有效分离。

3.2 流动相中助溶剂的选择

UPC² 系统所使用流动相主要为 CO₂, 并以少量有机溶剂作为助溶剂进行分离; 其有机溶剂的类别广泛, 可涵盖正、反相 LC 的溶剂种类, 提供不同的选择性和洗脱能力, 并对目标物的分离产生重要影响。实验考察了 4 种不同有机溶剂(甲醇、乙醇、乙腈和异丙醇) 对 10 种 PIs 的分离影响。从图 2 可见, 4 种溶剂在本方法中对 PIs 的洗脱能力为甲醇 > 乙醇 > 乙腈 > 异丙醇; 4 种溶剂的选择性差异明显, 其中, 甲醇和乙醇的分离效果较好, 但是乙醇溶剂粘度大, 易造成系统的反压过大; 乙腈和异丙醇对于二苯甲酮和甲基二苯甲酮的分离能力有限, 且峰形展宽严重, 峰形相对较差。因此, 实验最终采用甲醇作为有机溶剂辅助流动相。

3.3 色谱柱温度和系统背压的选择

在 UPC² 分离中, 色谱柱温度和系统背压的改变, 会显著改变流动相的密度和性能, 从而改变其洗脱能力和选择性; 因此在 UPC² 分离方法开发中, 色谱柱温度和系统背压可作为两个重要的调控参数, 进行分离条件的优化。实验考察了不同柱温(40, 50 和 60 °C) 和系统背压(11.10, 12.49 和 13.87 MPa) 对于分离的影响, 从图 3 可见, 随着柱温的增加和背压的降低, 光引发剂的保留值有所增加。当柱温为 60 °C 时, OMBB 的峰形展宽明显, 而过高的背压易使 UPC² 系统压力过高。综合考虑分离效果与分析效率, 最终确定柱温为 50 °C, 系统背压为 12.49 MPa。

3.4 紫外检测波长的选择

采用 3D 检测模式, 对 10 种光引发剂单标准品进行紫外扫描, 扫描波长范围为 210 ~ 400 nm。最终

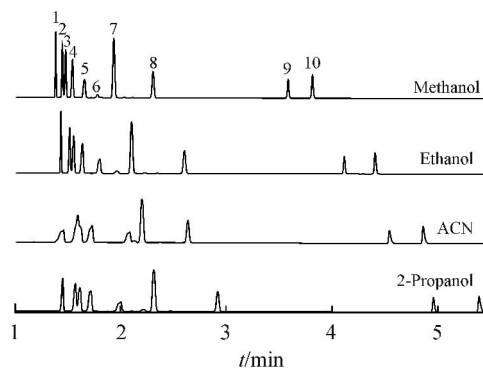


图 2 不同有机溶剂流动相对 10 种光引发剂分离效果的影响

Fig. 2 Effect of different organic solvent mobile phases on the separation of 10 PIs. Experimental conditions were the same as in Section 3.1

峰号同表 1 (The peak numbers are the same as in Table 1) 。

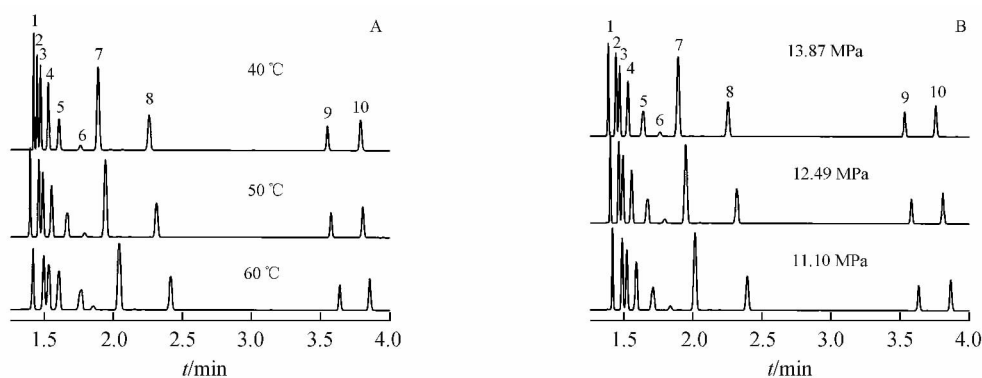


图 3 温度和系统背压对 10 种光引发剂分离效果的影响

Fig. 3 Effect of temperature and auto back pressure regulator (ABPR) pressure on the separation of 10 PIs. Experimental conditions were the same as in Section 3.1

峰号同表 1 (The peak numbers are the same as in Table 1) 。

获得 10 种 PIs 的最大紫外吸收波长, 兼顾检测效率和方法灵敏度, 实验采用 246, 297 和 348 nm 对 10 种光引发剂进行同时扫描检测, 最终得到各种光引发剂的最佳吸收波长。结果如表 3 和图 4 所示。

3.5 样品提取条件的选择

由于乙腈通用性较强, 且不容易提取基质中的染料色素和蜡质、脂肪等非极性物质, 近年来常被作为光引发剂的提取剂^[3,12,16,18]。实验以超声波辅助提取方式, 考察了不同超声时间对 5 种 PIs 提取的影响。结果如图 5 所示, 超声萃取 40 min 后, 萃取液中光引发剂的浓度都趋于稳定。

表 3 10 种光引发剂的最大紫外吸收波长
Table 3 The max UV absorption wavelength of 10 PIs

序号 No.	化合物 Compounds	最大吸收波长 The max UV spectrum wave (nm)	检测波长 Detection wavelength (nm)	序号 No.	化合物 Compounds	最大吸收波长 The max UV spectrum wave (nm)	检测波长 Detection wavelength (nm)
1	2-MBP	243.9	246	6	EDB	297.2	297
2	BP	245.1	246	7	4-ITX	252.2	246
3	3-MBP	247.4	246	8	2-ITX	253.3	246
4	4-MBP	251.0	246	9	DEAB	352.7	348
5	OMBB	240.3	246	10	MK	342.7	348

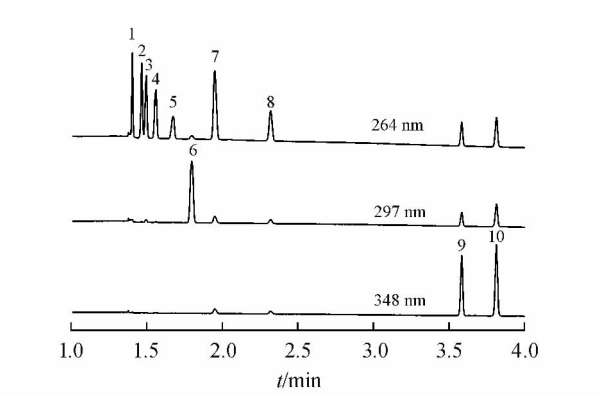


图 4 浓度为 10 mg/L 的标准工作溶液的色谱图
Fig. 4 Chromatograms of 10 PIs standards using different absorption wavelengths, at concentration of 10 mg/L. Experimental conditions were the same as section 3.1
峰号同表 1 (The peak numbers are the same as in Table 1) 。

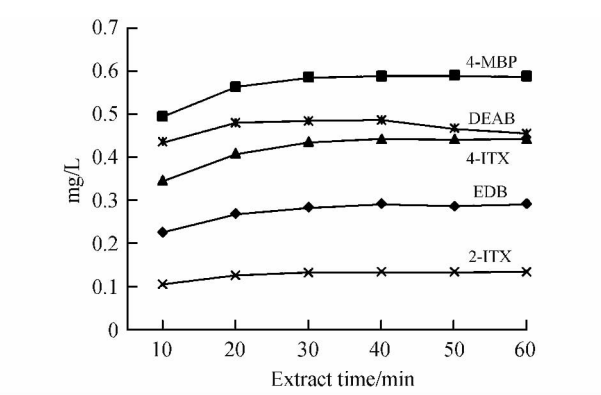


图 5 超声时间对提取效果的影响
Fig. 5 Effect of ultrasonic time on the extraction
4-ITX 的数据乘以 10^{-1} , 2-ITX 乘以 10^{-2} (4-ITX data multiplied by 10^{-1} , 2-ITX data multiplied by 10^{-2}) 。

3.6 方法评价

配制 0.5, 1, 2, 5 和 10 mg/L 的标准溶液,以标准系列峰面积对应标准工作溶液浓度建立线性回归方程。采用 0.5 dm² 的空白基质(样品 B) 加标方法进行回收率和精密度实验,加标水平分别为 20, 50 和 100 μg,每个加标水平重复测定 5 次,逐级稀释基质加标溶液,按信噪比 $S/N \geq 3$ 计算得到分析方法的检出限(LOD)。方法评价的结果(表 4) 表明,10 种 PIs 在 0.5 ~ 10 mg/L 内线性关系良好($R^2 > 0.998$) , 3 个加标水平的回收率在 74.9% ~ 121.5% 之间,精密度为 0.7% ~ 9.2% , LOD 为 0.27 ~ 0.76 mg/m²。此外,使用超高效合相色谱分离得到的 10 种光引发剂的色谱峰峰宽在 2.00 ~ 6.25 s 之间,相比于使用常规高效液相色谱和气相色谱的方法分离分析光引发剂具有更高的柱效^[3,7-14]。

表 4 10 种光引发剂的方法评价的结果
Table 4 Evaluation of the method for the 10 PIs

序号 No.	光引发剂 PIs	线性方程 Linear equation	线性相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD (mg/m ²)	加标量 Spiked (μg)	回收率 Recovery (%)	RSD (% , n = 5)
1	2-MBP	$y = 7.95 \times 10^3 x + 2.47 \times 10^3$	0.9990	0.66	20.1	74.9	8.8
					50.2	101.0	8.6
					100.4	97.8	9.2
2	BP	$y = 1.01 \times 10^4 x + 1.47 \times 10^3$	0.9996	0.27	17.8	76.6	2.8
					44.6	93.2	0.7
					89.1	95.1	2.1
3	3-MBP	$y = 8.72 \times 10^3 x + 1.82 \times 10^3$	0.9997	0.35	19.9	121.5	3.2
					49.8	109.5	1.6
					99.6	104.4	2.0
4	4-MBP	$y = 8.72 \times 10^3 x + 1.78 \times 10^3$	0.9997	0.45	19.4	112.1	2.2
					48.6	109.5	1.9
					97.2	103.6	2.5

续表 4(Continued to Table 4)

序号 No.	光引发剂 PIs	线性方程 Linear equation	线性相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD (mg/m^2)	加标量 Spiked (μg)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)
5	OMBB	$y = 6.02 \times 10^3 x + 9.76 \times 10^2$	0.9996	0.76	17.8	76.7	9.2
					44.5	85.3	2.0
					89.0	96.9	2.0
6	EDB	$y = 1.37 \times 10^4 x + 2.78 \times 10^3$	0.9997	0.40	21.2	92.2	1.4
					53.0	94.2	1.3
					105.9	97.6	2.0
7	2-ITX	$y = 1.43 \times 10^4 x + 3.22 \times 10^3$	0.9996	0.38	22.6	106.9	2.0
					56.5	79.3	1.7
					113.1	95.8	2.1
8	4-ITX	$y = 1.03 \times 10^4 x + 1.35 \times 10^3$	0.9996	0.51	13.7	104.4	4.5
					34.3	86.8	1.5
					68.7	96.2	1.8
9	DEAB	$y = 1.16 \times 10^4 x + 2.08 \times 10^3$	0.9996	0.43	17.2	89.9	6.1
					42.9	94.7	1.3
					85.8	97.7	1.8
10	MK	$y = 1.5 \times 10^4 x + 1.5 \times 10^3$	0.9984	0.35	18.9	89.1	4.9
					47.2	84.3	1.6
					94.5	87.6	2.2

3.7 实际样品分析

采用本方法对 5 种采用 UV 印刷工艺生产的纸质包装材料进行检测,检测结果(表 5)表明,5 种样品均检出一定量的 2-ITX 和 4-ITX,含量分别为 $9.06 \sim 48.28 \text{ mg}/\text{m}^2$ 和 $2.06 \sim 16.47 \text{ mg}/\text{m}^2$; 另外,在

表 5 实际样品检测结果(单位: mg/m^2)Table 5 Analyzed result of the 10 PIs in the paper-made packaging (mg/m^2)

样品 Sample	2-MBP	BP	3-MBP	4-MBP	OMBB	EDB	4-ITX	2-ITX	DEAB	MK
酒包装盒 1 Alcohol carton 1	—	—	—	1.25	—	1.25	16.47	48.28	1.65	—
酒包装盒 2 Alcohol carton2	—	—	—	—	—	—	5.88	25.36	—	—
月饼盒 Mooncake carton	—	—	—	—	—	—	2.06	9.06	—	—
卷烟条包装纸 1 Cigarette carton 1	—	—	—	1.06	—	0.99	6.11	18.69	1.06	—
卷烟条包装纸 2 Cigarette carton2	—	—	—	—	—	—	5.68	9.25	—	—

2 个样品中检出了 4-MBP, EDB 和 DEAB, 但含量相对较低。典型的样品色谱图如图 6 所示。

4 结 论

通过对影响超高效合相色谱分离分析主要因素的优化和考察,建立了超高效合相色谱检测纸质印刷品中 10 种受限制光引发剂的分析方法。本方法能够在 4 min 内实现 10 种光引发剂的有效分离,相比目前已见报道的分析方法,检测时间显著缩短。同时,由于所采用的主要流动相为 CO_2 ,有机溶剂消耗极少,从而更加符合绿色环保分析检测的要求,并显著降低检测分析成本。本方法前处理过程简便、

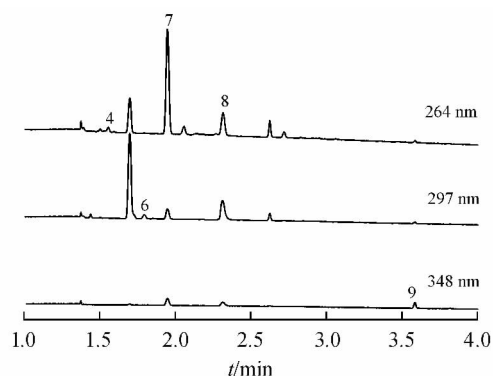


图 6 实际样品的超高效合相色谱图

Fig. 6 UPC² chromatograms of real sample

4. 4-MBP; 6. EDB; 7. 2-ITX; 8. 4-ITX; 9. DEAB.

测定结果准确,可以为 UPC² 技术在未来相关分析领域的进一步推广应用与研究提供参考。

References

- 1 WANG Li-Bing, XU Chuan-Lai, YU Yan-Jun. *Food Package Safety*. Beijing: Science Press, **2011**: 674
王利兵, 胥传来, 于艳军. *食品包装安全学*. 北京: 科学出版社, **2011**: 674
- 2 Binderup M L, Pedersen G A, Vinggaard A, Rasmussen E, Rosenquist H, Cederberg T. *Food. Addit. Contam.*, **2002**, 19(S1): 13 – 28
- 3 HAN Wei, YU Yan-Jun, LI Ning-Tao, WANG Li-Bing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(9): 1387 – 1393
韩 伟, 于艳军, 李宁涛, 王利兵. *分析化学*, **2011**, 39(9): 1387 – 1393
- 4 Opinion of the scientific panel of food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2-isopropyl thioxanthone (ITX) and 2-ethylhexyl-4-dimethylamino benzoate (EHDAB) in food contact materials. *The EFSA J*, **2005**, 293: 1 – 15
- 5 Chronology of Withdrawal of Nestle and Other Liquid Milks. www.ibfan.org/art/416-1.doc, **2005**
- 6 Momo F, Fabris S, Stevanato R. *Biophys. Chem.*, **2007**, 127(1): 36 – 40
- 7 Policy statement concerning paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs of 02 December 2009. <http://www.foodcontactmaterials.com/materials/policy%20document%20paper.pdf>, 02 December 2009
- 8 EuPIA Suitability List of Photo-initiators for Low Migration UV Printing Inks and Varnishes June2010. http://www.eupia.org/uploads/tx_edm/130219_corr2_EuPIA_Suitability_List_of_Photoinitiators_for_Low_migration_UV_Printing_Inks_and_Varnishes.pdf February 2013
- 9 Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, Giardiná D, Ricciutelli M, Volpini R, Zuo Y, Vittori S. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1194(2): 213 – 220
- 10 Wang Z W, Huang X L, Hu C Y. *Packaging Technology and Science*, **2009**, 22(3): 151 – 159
- 11 WEN Yuan-Man, ZHANG Ya-Ning, YANG Jian. *Packaging Engineering*, **2012**, 33(15): 6 – 9 15
文韵漫, 张亚宁, 杨 坚. *包装工程*, **2012**, 33(15): 6 – 9 15
- 12 ZHANG Yao-Hai, JIAO Bi-Ning, ZHOU Zhi-Qin. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(10): 1536 – 1542
张耀海, 焦必宁, 周志钦. *分析化学*, **2012**, 40(10): 1536 – 1542
- 13 WANG Hong-Song, ZHOU Zhi-Rong, CHEN Ming, TANG Li-Jun, WANG Wen-Hui, HUANG Chen-Yang. *J. Inspection and Quarantine*, **2012**, 22(2): 34 – 37
王红松, 周志荣, 陈 明, 汤礼军, 王文辉, 黄晨阳. *检验检疫学刊*, **2012**, 22(2): 34 – 37
- 14 LIU Yin, JU Xue-Xia, LIU Kun-Pin. *J. Analytical Science*, **2012**, 28(3): 393 – 396
刘 茵, 巨雪霞, 刘坤平. *分析科学学报*, **2012**, 28(3): 393 – 396
- 15 Hector G A, Oscar N, Encarnacion M, Maria T G. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(3): 459 – 466
- 16 LI Zhong-Hao, TANG Gang-Ling, WANG Qing-Hua, CHEN Zai-Gen, FAN Duo-Qing, LIU Nan, HU Qing-Yuan. *Modern Food Science and Technology*, **2011**, 27(10): 1276 – 1280
李中皓, 唐纲岭, 王庆华, 陈再根, 范多青, 刘 楠, 胡清源. *现代食品科技*, **2011**, 27(10): 1276 – 1280
- 17 XU Yong-Wei, SUN Qing-Long, HUNG Jing, TAN Xiao-Jie. *Modern Instruments*, **2012**, 18(5): 45 – 48
徐永威, 孙庆龙, 黄 静, 谭晓杰. *现代仪器*, **2012**, 18(5): 45 – 48
- 18 Pastorelli S, Sanches-Silva A, Cruz J M, Simoneau C, Losada P P. *Eur. Food. Res. Technol.*, **2008**, 227(6): 1585 – 1590

