

液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中 29种禁用和限用合成色素

赵延胜^{1,2}, 杨敏莉¹, 张 峰¹, 冯 峰¹, 储晓刚^{*}, 董 英²

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123 2江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 建立了奶酪样品中 29种禁用和限用合成色素的液相色谱/四极杆-飞行时间质谱(LC/Q-TOF MS)筛查方法。样品经正己烷-水(3:1, v/v)振荡提取, 得到正己烷层、水层和残渣 3部分。正己烷层经旋转蒸发浓缩后, 用乙酸乙酯-环己烷(1:1, v/v)溶解, 经过凝胶渗透色谱(GPC)净化去除油脂。水层经乙腈振荡提取, 得到乙腈-水提取液。残渣经氨水-甲醇(1:99, v/v)溶液振荡提取, 得到氨水-甲醇提取液。乙腈-水提取液和氨水-甲醇提取液不需净化直接分析。结果表明: 29种不同极性范围的合成色素化合物分别得到了有效的提取, 提取回收率为 70%~95%。而 Q-TOF MS提供的精确质量数定性功能可以将不同种类的合成色素化合物筛查出来, 各化合物与精确质量质谱库中化合物的匹配度为 59.66~99.47。通过 TargetMS/MS扫描方式进行定量, 得到 8种苏丹类化合物的方法检出限为 0.4~2.5 μg/kg, 21种水溶性合成色素及染料化合物的检出限为 20~80 μg/kg。该方法对禁用和限用合成色素的筛查范围广泛, 对含有蛋白质、脂肪等基质的食品具有较好的适用性。

关键词: 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱; 合成色素; 奶酪; 筛查

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)07-0631-06

Screening method for 29 forbidden or limited synthetic pigments in cheese by liquid chromatography/quadrupole time-of flight mass spectrometry

ZHAO Yansheng^{1,2}, YANG Minli¹, ZHANG Feng¹, FENG Feng¹,
CHU Xiaogang^{*}, DONG Ying²

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;

2. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract A screening method for 29 forbidden or limited synthetic pigments in cheese samples was established by liquid chromatography/quadrupole time-of flight mass spectrometry (LC/Q-TOF MS). The pigments were extracted by n-hexane/water (3:1, v/v). After extraction, the n-hexane extract, water extract and residue were obtained. The n-hexane extract was then cleaned-up by gel permeation chromatography (GPC). The water extract was extracted by acetonitrile, and the residue by ammonia water/methanol (1:99, v/v). The results showed that the 29 synthetic pigments with a wide range of polarities were extracted effectively with the recoveries between 70% and 95%, and matched well by Q-TOF MS precision mass searching to the mass spectral library with matching scores between 59.66 and 99.47. The quantitative analysis of the 29 pigments was carried out by TargetMS/MS. The limits of detection (LODs) for 8 Sudan dyes were 0.4–2.5 μg/kg while for 21 water-soluble synthetic pigments were 20–80 μg/kg. The screening method is suitable for a wide range of synthetic pigments and can be applied to food samples with proteins and fat in matrix.

Key words liquid chromatography/quadrupole time-of flight mass spectrometry (LC/Q-TOF MS); synthetic pigment; cheese; screening

* 通讯联系人: 储晓刚, 博士, 研究员, 研究方向为有害物质及其代谢机理. E-mail: xgchu@vip.sina.com.

基金项目: 北京市科技计划项目 (D08050200310803)和国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2010K138).

收稿日期: 2011-04-26

合成色素是指用人工化学合成方法所制得的有机色素。相关研究报告^[1]指出,几乎所有的合成色素都不能为人体提供营养物质,某些合成着色剂甚至会危害人体健康。食品中允许使用的合成色素种类在我国食品添加剂使用卫生标准中有明确规定^[2]。然而,有些不法分子为节省成本,在食品中非法添加毒性更大的工业染料,如苏丹红、罗丹明 B 等,对人民健康和社会稳定产生了极大的危害。

目前,对于食品中限用合成色素的检测方法研究已经很多^[3-7],而对于禁用工业染料的检测,其分析对象也由纺织品、玩具^[8-10]等扩大到了食品等样品^[11-15],所用的仪器分析方法主要为高效液相色谱法以及液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)等。但由于不同合成色素的性质差异较大,因此一般分析的目标化合物主要集中于某一类物质,造成了已有的样品前处理方法具有一定的局限性。

飞行时间质谱(TOF MS)能提供精确质量数,通过精确的分子质量数的匹配能发现和鉴定化合物,特别是非特定的目标化合物^[16]。其在食品添加剂的筛查方面的应用已有报道^[17,18],而利用四极杆/飞行时间质谱(Q-TOF MS)技术对食品中添加剂进行筛查等研究的报道目前还较少。通过 Q-TOF MS 可以获得更多的化合物信息,从而使化合物的定性更为准确。

本文以奶酪样品为研究对象,通过对其中不同种类合成色素(苏丹类染料、允许使用的水溶性食品着色剂以及工业染料化合物)的分析,建立了奶酪中 29 种禁用和限用合成色素的 LC/Q-TOF MS 筛查方法。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Agilent 1200 SL 型高分离度快速液相色谱 / 6530 型四极杆-飞行时间质谱仪, MassHunter 工作站及定量分析软件(美国 Agilent 公司); Eclipse Plus C18 色谱柱(150 mm × 3.5 mm, 2.1 μm, 美国 Agilent 公司); MJ-3000 分析天平(日本 YMC 公司); SA-31 振荡器(日本 Yamato 公司); Avanti J-26 XPI 高速冷冻离心机(美国 Beckman 公司); Vario GPC 凝胶渗透色谱仪(德国 LC Tech 公司); 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司)。

苏丹橙 G、苏丹黄、苏丹红 G、苏丹红 I、苏丹红 II、苏丹红 III、苏丹红 IV、苏丹黑 B、柠檬黄、苋菜红、酸性红 6B、诱惑红、日落黄、丽春红 3R、反应艳蓝 KN-3RL、酸性黑 1、丽春红 2R、酸性紫红 B、直接艳

黄 4R、专利蓝 V、橙色 I、橙色 II、酸性深蓝 P-2RB、酸性紫 N-FBL、酸性翠蓝 2G、酸性深蓝 P-B、赤藓红、酸性黑 P-7BR、酸性橙 RXL 等 29 种合成色素及染料标准品购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH。称取适量的上述标准品配成质量浓度为 500 mg/L 的储备液,其中苏丹类染料用乙腈溶解,其他合成色素用 20% 甲醇水溶液溶解。

正己烷、乙腈、乙酸乙酯、环己烷、甲醇、氨水均为色谱纯试剂,实验用水为超纯水。

20 份奶酪样品购自北京超市。

1.2 样品制备

称取 2.0 g 奶酪样品,加入 5 mL 水和 15 mL 正己烷,振荡 20 min,然后于 6 000 r/min,4 °C 条件下离心 10 min,得到正己烷层、水层以及残渣部分。对这 3 部分分别处理。

取正己烷层,旋转蒸发浓缩后,用乙酸乙酯-环己烷(1:1, v/v)定容至 10 mL,再经过凝胶渗透色谱(GPC)净化。净化条件:德国 S19 GPC 净化柱(400 mm × 25 mm, Bio-Beads S-X3 (200 ~ 400 目)),洗脱剂为乙酸乙酯-环己烷(1:1, v/v)溶液,流速为 5 mL/min,上样量为 5 mL。将收集液旋转蒸发浓缩,再用乙腈定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,待分析。

取水层,加入 20 mL 乙腈,振荡 10 min,于 6 000 r/min 低温条件下离心 10 min,得到 25 mL 乙腈-水层提取液。

残渣中加入 15 mL 氨水-甲醇(1:99, v/v)溶液,振荡 20 min,于 6 000 r/min 低温条件下离心 10 min,取上清液,得到约 15 mL 氨水-甲醇溶液。

将氨水-甲醇溶液与前面得到的乙腈-水提取液合并,旋转蒸发浓缩后,用甲醇定容至 5 mL,过 0.22 μm 滤膜,待分析。

1.3 液相色谱分离条件

脂溶性染料苏丹类化合物的分离条件:流动相 A 为乙腈, B 为 0.1% 甲酸水溶液;流速为 0.3 mL/min;梯度洗脱程序:0 ~ 3.0 min 80% A;3.0 ~ 3.1 min 80% A ~ 100% A,保持至 10.0 min,色谱柱温度为 30 °C。

其他合成色素及染料的分离条件:流动相 A 为乙腈, B 为 20 mmol/L 乙酸铵水溶液;流速为 0.3 mL/min;梯度洗脱程序:0 ~ 2.0 min 15% A;2.0 ~ 2.1 min 15% A ~ 40% A;2.1 ~ 8.1 min 40% A ~ 80% A;8.1 ~ 12.0 min 80% A。色谱柱温度为 30 °C。

1.4 质谱条件

双喷嘴电喷雾离子源(Dual ESI);喷嘴电压:

500 V; 干燥气温度和流速: 350 ℃, 7 L/min; 雾化气压力: 0.2 MPa(30 psi); 毛细管电压: 3 500 V; 碰撞电压: 175 V; 锥孔电压: 65 V。质谱采集选用 Target MS/MS 模式, 质谱采集范围为 m/z 100~1 000, 对于 8 种苏丹类染料化合物, 选择正离子模式; 其他 21 种水溶性色素为负离子模式。

1.5 数据库

采用 Agilent 公司的 MassHunter Workstation-Personal Compound Database and Library 建立包括 29 种禁用和限用合成色素的精确分子质量及 Q-TOF MS 等的数据库。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

29 种禁用和限用合成色素中, 不同种类色素之间的性质差异较大。如苏丹类染料属于脂溶性化合物, 极性较弱; 柠檬黄等限用合成色素属于水溶性化合物, 极性偏强; 此外, 工业用酸性染料等介于水溶性和醇溶性之间, 基本属于极性至强极性的范畴。因此, 首先采用极性较弱的正己烷为提取溶剂, 提取样品中的脂溶性苏丹类染料; 同时以水作为另一种提取溶剂, 提取水溶性的合成色素, 并通过加入 4 倍体积的乙腈沉淀样品水提取液中的蛋白质组分, 同时还可防止极性相对偏弱的合成色素随蛋白质沉淀而损失; 最后采用甲醇-氨水溶液对残渣进行处理, 以提取极性较强的合成色素及工业染料等化合物。

2.2 净化条件的选择

样品处理过程中的正己烷提取液中含有较多的脂肪成分, 采用凝胶渗透色谱可将其有效地去除。如图 1 所示, 脂肪成分在 10~16 min 出峰, 分析物在 26~34 min 出峰, 因此将收集时间确定为 24~36 min。样品经过正己烷-水溶液振荡提取以及乙腈沉淀蛋白质, 其提取液可直接过滤后进行仪器分析而无需进一步净化, 从而简化了聚酰胺吸附方法^[19]中较为繁琐的处理过程。

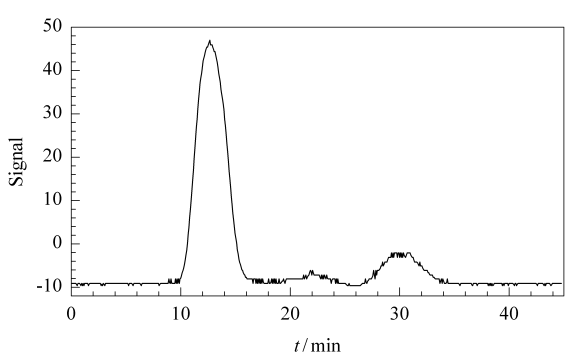


图 1 样品经 GPC 净化的色谱图
Fig 1 GPC chromatogram for sample purification

2.3 质谱条件的优化

对 8 种苏丹类染料(正离子模式)和 21 种水溶性合成色素及染料化合物(负离子模式)的 Q-TOF MS/MS 碰撞能量进一步优化, 得到每一种化合物的二级质谱对应的最优碰撞能量(见表 1 和表 2)。其中的 M_r 为化合物的理论相对分子质量, $[M+H]^+$ 即进行 Target MS/MS 扫描时的前导离子。对于苏丹类染料化合物, 进行正离子模式电离时形成的带电离子为 $[M+H]^+$; 而对于其他水溶性化合物, 由于分子中含有 Na(或 Ca), 因此在进行负离子模式电离时首先丢失其中的 Na 离子(或 Ca 离子), 形成 $[M-nNa+nH-H]^-$ (专利蓝 V 为 $[(M-Ca+H)/2-H]^-$ 的带电离子。

2.4 LC/Q-TOF MS 分析结果

加标水平为 1 mg/L 的奶酪样品经 1.2 节方法处理后, 通过 LC/Q-TOF MS 分析, 分别得到 8 种苏丹类染料和 21 种水溶性合成色素的分子特征离子提取色谱图(见图 2 和图 3)。

通过检索精确质量谱库, 得到每种染料化合物与精确质量谱库中化合物的匹配度。对色谱图进行积分, 计算得到每种化合物的加标回收率。用基质提取液添加低浓度水平的标准溶液, 获得每种化合物对应信噪比等于 3($S/N=3$)时的浓度, 以此为该化合物的检出限(LOD), 结果见表 3。

表 1 8 种苏丹类染料目标母离子及碰撞能量
Table 1 Precursor ions and collision energies of 8 Sudan dyes

No	Analyte	Molecular formula (M)	M_r	$[M+H]^+ (m/z)$	Collision energy/eV	CAS No
1	Sudan Orange G (苏丹橙 G)	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	214.0742	215.0815	15	842-07-9
2	Sudan Yellow (苏丹黄)	$C_{14}H_{15}N_3$	225.1266	226.1339	20	60-11-7
3	Sudan Red G (苏丹红 G)	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	278.1055	279.1128	10	1229-55-6
4	Sudan Red III (苏丹红 III)	$C_{22}H_{16}N_4O$	352.1324	353.1397	25	85-86-9
5	Sudan Red I (苏丹红 I)	$C_{16}H_{12}N_2O$	248.0950	249.1022	15	842-07-9
6	Sudan Red IV (苏丹红 IV)	$C_{24}H_{20}N_4O$	380.1637	381.1710	25	85-83-6
7	Sudan Red II (苏丹红 II)	$C_{18}H_{16}N_2O$	276.1263	277.1335	15	3118-97-6
8	Sudan Black B (苏丹黑 B)	$C_{24}H_{21}N_5$	456.2062	457.2135	30	4197-25-5

表 2 21 种合成色素及染料化合物的目标母离子及碰撞能量
Table 2 Precursor ions and collision energies of 21 colorants and dyes

No	Analyte	Molecular fomula (M)	$M_{r-nNa+nH}$	$[M-nNa+nH-H]^-$ (m/z)	Collision energy/eV	CAS No
1	Tartrazine (柠檬黄)	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	468.0046	466.9973	10	1934-21-0
2	Amaranth (苋菜红)	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	537.9820	536.9738	30	915-67-3
3	Acid Fuch sine 6B (酸性红 6B)	$C_{20}H_{16}N_4Na_2O_9S_2$	522.0529	521.0042	25	4321-69-1
4	Allura Red AC (诱惑红)	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	452.0337	451.0275	25	25956-17-6
5	Sunset Yellow FCF (日落黄)	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	408.0093	407.0013	30	2783-94-0
6	Ponceau 3R (丽春红 3R)	$C_{19}H_{16}N_2Na_2O_7S_2$	450.0558	449.0483	35	3564-09-8
7	Reactive Blue 19 (反应艳蓝 KN-3RL)	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	582.0071	581.0000	10	2580-78-1
8	Acid Black 1 (酸性黑 1)	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	572.0423	571.0347	30	1064-48-8
9	Ponceau 2R (丽春红 2R)	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_7S_2$	436.0403	435.0326	35	3761-53-3
10	Acid Carmosine B (酸性紫红 B)	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	458.0250	457.017	30	3567-69-9
11	Direct Yellow 12 (直接艳黄 4R)	$C_{30}H_{26}N_4Na_2O_8S_2$	636.1356	635.1276	45	2870-32-8
12	Patent Blue V (专利蓝 V)	$C_{54}H_{62}CaNa_4O_{14}S_4$	560.1668 [*]	559.1578	35	3536-49-0
13	Orange II (橙色 II)	$C_{19}H_{16}N_2Na_2O_7S_2$	328.0528	327.0445	30	633-96-5
14	Acid Blue 113 (酸性深蓝 P-2RB)	$C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$	637.1077	636.1017	25	3351-05-1
15	Acid Violet 48 (酸性紫 N-FBL)	$C_{37}H_{38}N_2Na_2O_9S_2$	720.2194	719.2103	25	12220-51-8
16	Orange I (橙色 I)	$C_{19}H_{16}N_2Na_2O_7S_2$	328.0531	327.0445	25	523-44-4
17	Acid Blue 7 (酸性翠蓝 2G)	$C_{37}H_{35}N_2Na_2O_6S_2$	668.2034	667.1942	40	3486-30-4
18	Acid Blue 120 (酸性深蓝 P-B)	$C_{33}H_{23}N_5Na_2O_6S_2$	651.1231	650.1174	25	3529-01-9
19	Erythrosine (赤鲜红)	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$	835.6550	834.6478	40	568-63-8
20	Acid Black 24 (酸性黑 P-7BR)	$C_{36}H_{23}N_5Na_2O_6S_2$	687.1270	686.1174	25	3071-73-6
21	Acid Orange 67 (酸性橙 RXL)	$C_{26}H_{21}N_4Na_2O_8S_2$	582.0901	581.0806	25	12220-06-3

* The value of 560.1668 is calculated by $(M_r - Ca + H) / 2$ n: the amount of Na in molecular fomula

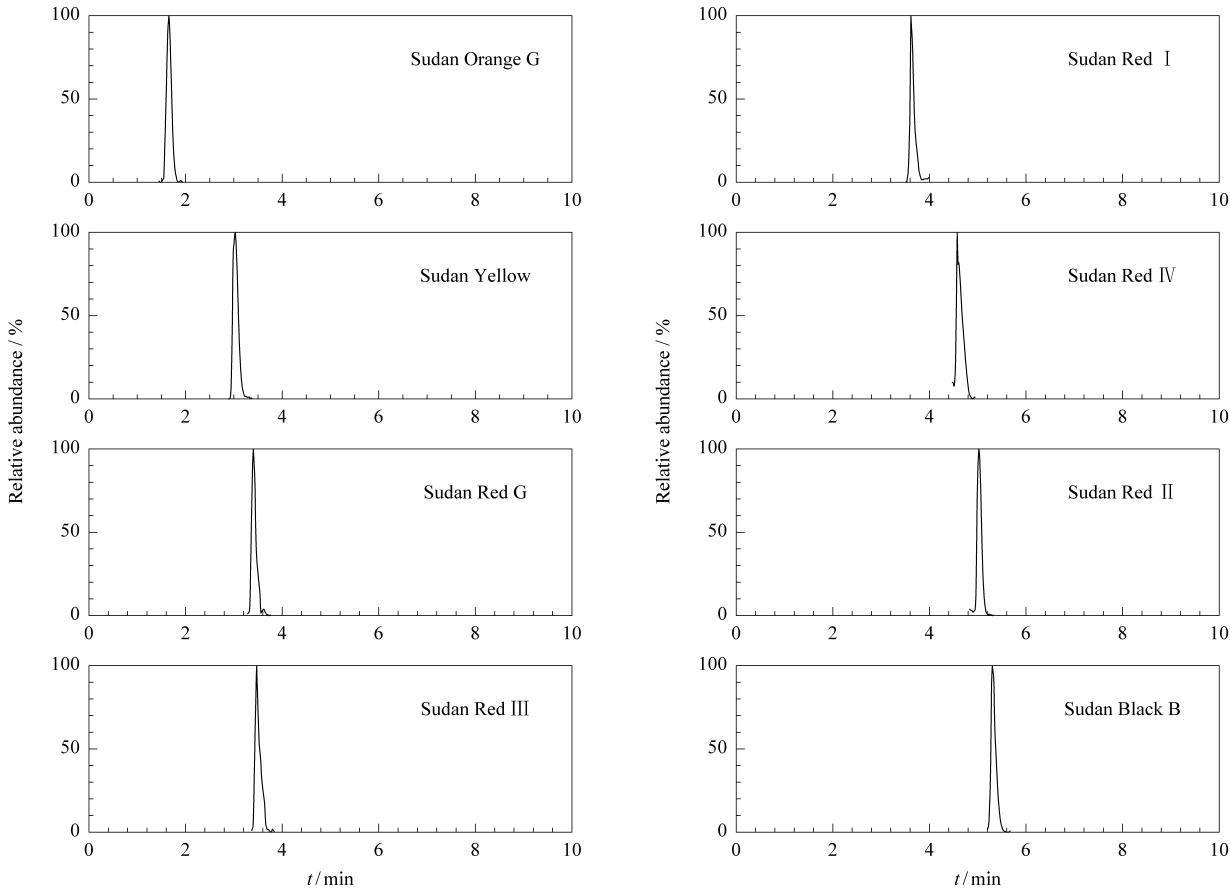


图 2 正离子模式下 8 种苏丹类染料的 LC/Q-TOF MS 分子特征提取色谱图
Fig 2 Molecular feature extractive chromatograms of 8 Sudan dyes by LC/Q-TOF MS in positive ion mode

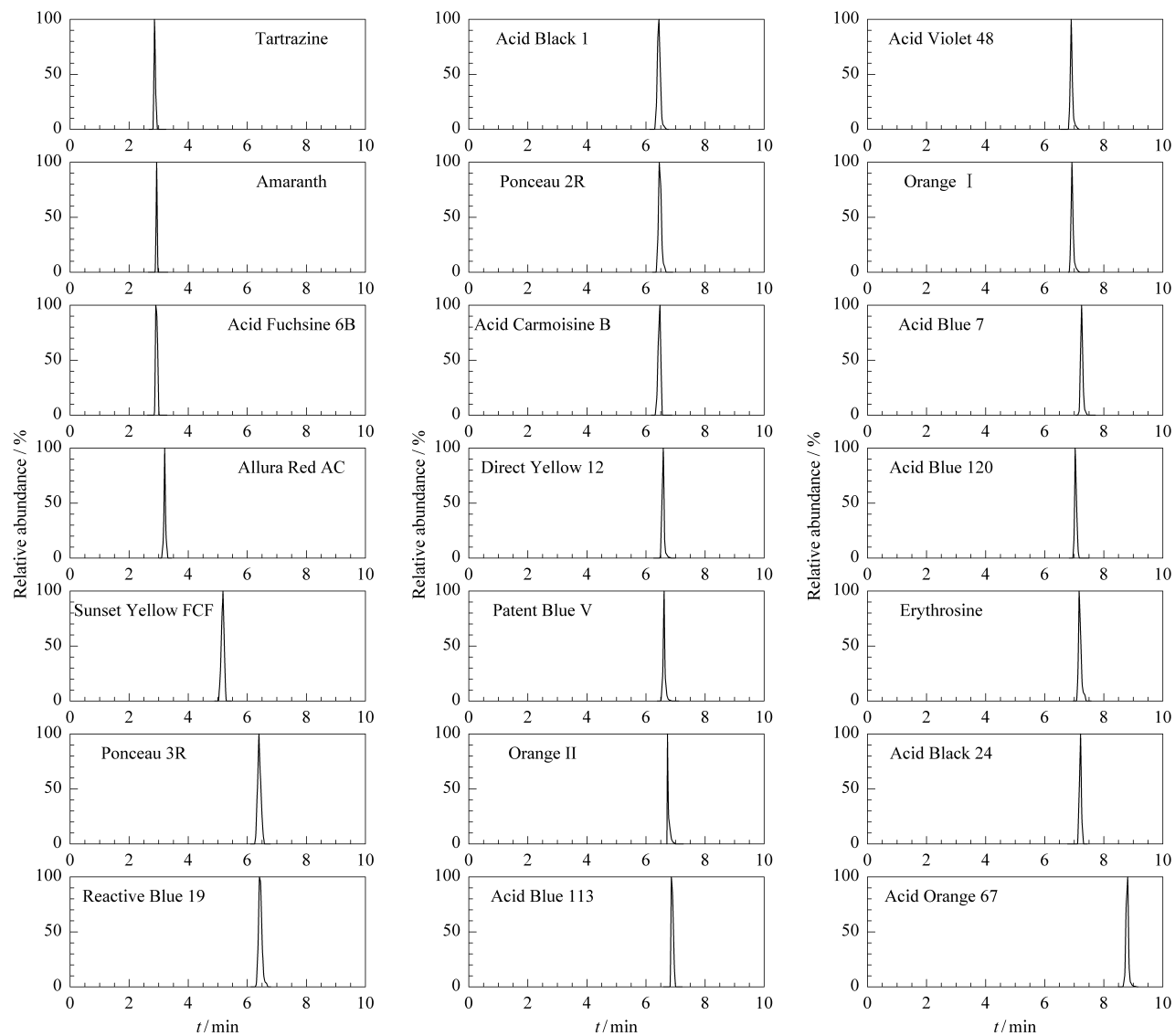


图 3 负离子模式下 21 种水溶性合成色素分子的 LC/Q-TOF MS 分子特征提取色谱图
Fig 3 Molecular feature extractive chromatograms of 21 water soluble synthetic pigments by LC/Q-TOF MS in negative ion mode

表 3 奶酪样品中 8 种苏丹类染料和 21 种合成色素的 Q-TOF MS 谱库检索匹配结果及加标回收率 (n = 6)
Table 3 Matching results and recoveries of 8 Sudan dyes and 21 synthetic pigments spiked in a cheese sample by Q-TOF MS (n = 6)

No	Scan mode	t _R / min	Name	Determined mass	Theoretical mass	Deviation / 10 ⁻⁶	Matching score	LOD / (μg/kg)	Recovery / %
1	positive	1 656	Sudan Orange G	214 0733	214 0742	4.20	95.81	2.5	81.05
2	positive	3 028	Sudan Yellow	225 1262	225 1266	1.78	94.42	0.4	89.96
3	positive	3 405	Sudan Red G	278 1200	278 1201	0.36	72.97	2.0	73.35
4	positive	3 473	Sudan Red III	352 1325	352 1324	-0.28	99.47	2.2	68.58
5	positive	3 618	Sudan Red I	248 0946	248 095	1.61	99.15	2.2	76.78
6	positive	4 575	Sudan Red IV	380 1643	380 1637	-1.58	98.73	1.6	75.55
7	positive	5 022	Sudan Red II	276 1259	276 1263	1.45	99.39	2.2	99.14
8	positive	5 303	Sudan Black B	456 2070	456 2062	-1.75	98.50	1.5	91.17
9	negative	2 857	Tartrazine	468 0046	468 0046	0.00	90.05	75	70.13
10	negative	2 929	Amaranth	537 9820	537 9818	-0.37	59.66	65	90.41
11	negative	3 183	Acid Fuchsin 6B	522 0529	522 0529	0.00	85.92	60	95.64
12	negative	3 202	Allura Red AC	452 0337	452 0348	2.43	74.72	75	97.47
13	negative	5 202	Sunset Yellow FCF	408 0093	408 0086	-1.72	70.06	80	89.63

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

No	Scan mode	t _R / min	Name	Determined mass	Theoretical mass	Deviation / 10 ⁻⁶	Matching score	LOD / (μg/kg)	Recovery / %
14	negative	6 396	Ponceau 3R	450 0558	450.0558	0.00	90.13	75	85.87
15	negative	6 413	Reactive Blue 19	582 0071	582.0055	-2.75	62.63	50	92.11
16	negative	6 439	Acid Black 1	572 0423	572.042	-0.52	96.81	30	73.76
17	negative	6 451	Ponceau 2R	436 0403	436.0399	-0.92	97.50	30	76.43
18	negative	6 475	Acid Camoisine B	458 0250	458.0247	-0.65	66.30	60	82.74
19	negative	6 582	Direct Yellow 12	636 1356	636.1355	-0.16	94.59	30	75.59
20	negative	6 614	Patent Blue V	560 1668	560.1662	-1.07	97.07	80	74.45
21	negative	6 729	Orange II	328 0528	328.0518	-3.05	93.79	25	74.72
22	negative	6 856	Acid Blue 113	637 1077	637.1076	-0.16	91.80	25	91.77
23	negative	6 898	Acid Violet 48	720 2194	720.2189	-0.69	78.33	75	90.41%
24	negative	6 923	Orange I	328 0531	328.0528	-0.91	89.87	25	87.69
25	negative	7 025	Acid Blue 7	668 2034	668.2015	-2.84	94.34	20	85.61
26	negative	7 031	Acid Blue 120	651 1231	651.1219	-1.84	97.43	30	86.30
27	negative	7 165	Erythrosine	835 6550	835.6551	0.12	95.47	80	87.12
28	negative	7 213	Acid Black 24	687 1270	687.1274	0.58	64.21	55	83.49
29	negative	8 81	Acid Orange 67	582 0901	582.0904	0.52	98.48	75	78.45

经 LC/Q-TOF MS 分析, 8 种苏丹类染料化合物的检出限在 0.4~2.5 μg/kg 之间, 21 种水溶性合成色素及染料的检出限在 20~80 μg/kg 之间。经过精确分子质量及标准物质谱图数据库的检索, 29 种化合物的匹配度均较高, 其中 21 种色素的匹配度在 80% 以上。综合回收率结果分析表明, 经正己烷-水、乙腈、甲醇-氨水提取和凝胶渗透色谱净化, 29 种合成色素化合物均能够被四极杆-飞行时间质谱有效筛查出来。

2.5 方法应用

应用本方法对超市采集到的 20 份奶酪样品(进口样品 10 份, 国产样品 10 份)进行测定, 均未筛查出上述 29 种合成色素。下一步将以奶酪基质相似样品作为采集对象, 扩大筛查范围和样品种类。

3 结语

建立了奶酪样品中 29 种禁用和限用合成色素的液相色谱-四极杆-飞行时间质谱筛查方法。样品前处理采用正己烷-水、乙腈、氨水-甲醇多种溶剂体系提取, 实现了不同极性的合成色素的有效提取; 利用四极杆-飞行时间质谱的精确质量数定性功能可实现不同种类合成色素化合物的筛查。该方法对禁用和限用合成色素筛查范围广泛, 对含有蛋白质、脂肪等基质食品具有较好的适用性。

参考文献:

[1] Ding C X, Dai H H, Chen D D. Journal of Inspection and Quarantine (丁成翔, 代汉慧, 陈冬东. 检验检疫学刊), 2009, 19(2): 70

[2] GB 2760-2007
[3] Ma M, Luo X B, Chen B, et al. J Chromatogr A, 2006, 1103: 170
[4] Minioti K S, Sakellariou C F, Thomaidis N S. Anal Chim Acta, 2007, 583: 103
[5] Yoshioka N, Ichihashi K. Talanta, 2008, 74: 1408
[6] Ji C, Feng F, Chen Z X, et al. J Liq Chromatogr Related Technol, 2011, 34: 93
[7] Güler Z. J Food Quality, 2005, 28: 98
[8] Wang H H, Niu Z Y, Ye X W, et al. Journal of Instrumental Analysis (王卉卉, 牛增元, 叶曦雯, 等. 分析测试学报), 2009, 28(8): 944
[9] Fang H W, Chen X, Lu Y P, et al. Journal of Instrumental Analysis (方慧文, 陈曦, 卢跃鹏, 等. 分析测试学报), 2010, 29(12): 1178
[10] Ma Q, Bai H, Wang C, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (马强, 白桦, 王超, 等. 分析化学), 2010, 38(1): 51
[11] Lin M, Li X L, Bi W, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘敏, 李小林, 别玮, 等. 色谱), 2011, 29(2): 162
[12] Lin S J, Tu H Y, Sun L, et al. Chinese Journal of Chromatography (林赛君, 屠海云, 孙岚, 等. 色谱), 2011, 29(1): 79
[13] Hu X, Xiao G, Pan W, et al. Chinese Journal of Chromatography (胡侠, 肖光, 潘炜, 等. 色谱), 2010, 28(6): 590
[14] Zhao R, Li B, Zhao H Y, et al. Chinese Journal of Food Hygiene (赵榕, 李兵, 赵海燕, 等. 中国食品卫生杂志), 2010, 22(4): 305
[15] Zhao S, Zhang J, Yang Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (赵珊, 张晶, 杨奕, 等. 色谱), 2010, 28(4): 356
[16] Cui X Y, Gao X W, Chu X G, et al. Anal Lett, 2007, 40: 1117
[17] Li X Q, Zhang F, Sun Y Y, et al. Anal Chim Acta, 2008, 608: 165
[18] Li X Q, Ji C, Sun Y Y, et al. Food Chem, 2009, 113: 692
[19] GB/T 5009.35-2003