

基于轻质萃取剂的溶剂去乳化分散液-液微萃取- 气相色谱法测定水样中多环芳烃

祝本琼, 陈 浩, 李胜清*

(华中农业大学理学院化学系, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以密度小于水的轻质溶剂为萃取剂,建立了无需离心步骤的溶剂去乳化分散液-液微萃取-气相色谱(SD-DLLME-GC)测定水样中多环芳烃的新方法。传统分散液-液微萃取技术一般采用密度大于水的有机溶剂为萃取剂,并需要通过离心步骤促进分相。而本方法以密度比水小的轻质溶剂甲苯为萃取剂,将其与丙酮(分散剂)混合并快速注入水样,获得雾化体系;然后注入乙腈作为去乳化剂,破坏该雾化体系,无需离心,溶液立即澄清、分相;取上层有机相(甲苯)进行GC分析。考察了萃取剂、分散剂、去乳化剂的种类及其体积等因素对萃取率的影响。以40 μL 甲苯为萃取剂,500 μL 丙酮为分散剂,800 μL 乙腈为去乳化剂,方法在20~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现出良好的线性($r^2=0.9942\sim0.9999$),多环芳烃的检出限($S/N=3$)为0.52~5.11 $\mu\text{g/L}$ 。用所建立的方法平行测定5份质量浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃标准水样,其含量的相对标准偏差为2.2%~13.6%。本法已成功用于实际水样中多环芳烃的分析,并测得其加标回收率为80.2%~115.1%。

关键词: 气相色谱; 轻质溶剂; 溶剂去乳化分散液-液微萃取; 多环芳烃; 水样

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2012)02-0201-06

Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples

ZHU Benqiong, CHEN Hao, LI Shengqing*

(Department of Chemistry, College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: A novel method of low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction (SD-DLLME) was developed for the determination of eight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water samples by gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID). Conventional DLLME methods usually employ organic solvents heavier than water as the extraction solvents and achieve the phase separation through centrifugation. On the contrary, in this proposed extraction procedure, a mixture of low-density extraction solvent (toluene) and dispersive solvent (acetone) was injected into the aqueous sample solution to form an emulsion. A demulsification solvent (acetonitrile) was then injected into the aqueous solution to break up the emulsion, which turned clear quickly and was separated into two layers. The upper layer (toluene) was collected and analyzed by GC. No centrifugation was required in this procedure. Factors affecting the extraction efficiency such as the type and volume of dispersive solvent, extraction solvent and de-emulsifier were investigated in detail. Under the optimized conditions, the proposed method provided a good linearity in the range of 20–500 $\mu\text{g/L}$ ($r^2=0.9942\sim0.9999$). The limits of detection ($S/N=3$) were in the range of 0.52–5.11 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviations (RSDs) for the determination of 40 $\mu\text{g/L}$

* 通讯联系人: 李胜清, 博士, 副教授, 研究方向为环境分析. E-mail: sqingli@mail.hzau.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20705009)、教育部新教师基金项目(20070504039)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2011PY128)。

收稿日期: 2011-10-11

PAHs were in the range of 2.2%–13.6% ($n=5$). The proposed method is fast, efficient and convenient. It has been successfully applied to the determination of PAHs in natural water samples with the spiked recoveries of 80.2%–115.1%.

Key words: gas chromatography (GC); low-density solvent; solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction (SD-DLLME); polycyclic aromatic hydrocarbons; water sample

分散液-液微萃取(DLLME)作为一种新型液相微萃取模式,具有操作简单、快速、高效等优点,受到分析工作者的高度关注^[1-3]。然而,传统 DLLME 一般需以密度大于水的有机溶剂为萃取剂,以便于离心/分相。常用于 DLLME 的萃取溶剂多为 CCl₄、CHCl₃、C₂H₂Cl₄、C₂HCl₃、C₆H₅Cl 等含氯物质,限制了 DLLME 技术的应用^[4-6]。不仅如此,虽然 DLLME 过程中萃取剂以超微液滴形式高度分散在水相中,与分析物充分接触,萃取可快速达到平衡,但是一般需通过离心使有机相与水相有效分离。离心步骤已成为其中耗时最长的环节。本课题组提出基于轻质溶剂的溶剂去乳化分散液-液微萃取(SD-DLLME)技术,将甲苯(萃取剂)和乙腈(分散剂)的混合液快速注入水相,形成以甲苯微滴高度分散的雾化体系^[7]。与传统 DLLME 不同的是,该技术在萃取结束后不需要离心,而是向雾化体系中加入一定量有机溶剂(乙腈)作为去乳化剂,促进甲苯微滴的聚集,实现有机相与水相的分离。该技术具有操作简单、快速、可利用无氯轻质溶剂(密度小于水)等特点,已成功应用于环境水样中氨基甲酸酯类农药的提取^[8]。该技术受到同行关注,Zacharis 等^[9]将其用于有机氯农药的测定;Guo 和 Lee^[10]对环境水样中 16 种多环芳烃痕量污染物实现了快速预富集/测定并比较了其与传统 DLLME 技术的分析性能,认为该方法在样品制备过程中避免了电动设备的使用,因而具备在野外实现原地样品前处理的实际应用潜力。

前述文献[7-9]简化了实验参数的优化过程,仅将乙腈分为两份,先后分别作分散剂和去乳化剂使用。本文单独比较了分散剂、去乳化剂的种类及体积,并比较了溶剂辅助分散和超声波辅助分散两种制备雾化体系方式的作用效果,将基于轻质溶剂的 SD-DLLME-气相色谱(GC)用于环境水样中多环芳烃的测定。与传统 DLLME 相比,本方法操作更加简单和快速。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

SP-6890 气相色谱仪购于山东鲁南瑞宏化学仪

器有限公司,配置毛细管分流/不分流进样系统和火焰离子化检测器(FID)。数据采集系统: N2000 色谱工作站(杭州明通科技有限公司)。

萘(≥99.7%,纯度,下同)、联苯(≥99.5%)、蒽(≥99.0%)、芴(≥99.0%)、菲(≥99.5%)、蒎(≥99.0%)、茛(≥98.0%)、茚(≥99.0%) 购于 Fluka (Sigma-Aldrich, Steinheim, 德国)。去离子水由 Millipore Milli-Q 超纯水系统(Bedford, MA, USA)制得。各种 1.0 g/L 单标准溶液由色谱纯甲醇配制并贮存于 4℃条件下,日常的标准工作溶液是将母液用甲醇稀释所得。其他药品为色谱纯或分析纯。

水样分别为南湖(武汉)水、实验室自来水及雨水,用 0.45 μm 膜过滤后贮存于玻璃瓶,置 4℃冰箱贮存。

1.2 样品提取

在 5 mL 容量瓶中加入含目标物标准品的 5 mL 水样。用 1.00 mL 的微型进样针将 40 μL 甲苯和 500 μL 丙酮的混合液快速注入水样,获得浑浊、雾化的乳浊液。10 s 后,用进样针将 800 μL 乙腈作为去乳化剂注入,乳浊液很快变澄清,萃取剂液滴上浮于水相表面形成有机层。上层有机相体积用毛细管量取(约 30 μL),以 5 μL 进样针转移 1 μL 有机相入气相色谱仪分析。

1.3 GC 条件

色谱柱: SE-54 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。升温程序: 初始温度 60℃,保持 1 min,以 5℃/min 速率升至 260℃/min。进样口和检测器的温度均为 280℃,氮气流速为 12~15 cm/s。

2 结果与讨论

2.1 萃取模式选择

为了使萃取剂以微小液滴高度分散于水相,增大两相间的接触面积,可利用丙酮、甲醇、乙腈等与水及萃取剂均互溶的有机溶剂为分散剂,将分散剂与萃取剂的混合液快速注入水相;也可在超声波作用下向水溶液中直接加入甲苯萃取剂(无丙酮),利用超声波的振荡/破碎作用,获得乳浊液萃取体系。采用超声波辅助分散的方式可进一步减少有机溶剂的用量,因而本文比较了超声波辅助(USA)-SD-

DLLME 与溶剂辅助分散-SD-DLLME 两种模式的萃取效果(见图 1)。结果表明,溶剂辅助分散-SD-DLLME 对分析物有更高的萃取率。在 USA-SD-DLLME 过程中,超声波可能增加所用有机溶剂(甲苯)的挥发性损失。此外,实验中发现,在超声条件下向水相快速注入甲苯时,雾化效果不好,必须以较慢的速度注入甲苯,才可获得分散均匀的乳浊液,且操作不便,耗费时间较长。因此,采用溶剂辅助分散-SD-DLLME 进行后续实验。

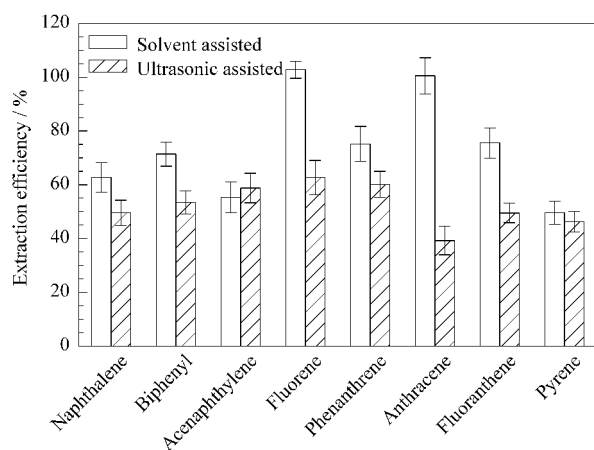


图 1 萃取模式对萃取效率的影响 ($n=3$)

Fig. 1 Effects of extraction pattern on extraction efficiency ($n=3$)

Conditions: sample volume, 5 mL; spiked mass concentration, 100 $\mu\text{g/L}$; extraction solvent, 40 μL toluene; de-emulsifier solvent, 1.0 mL acetonitrile. For ultrasonic assisted (USA)-SD-DLLME: ultrasonic time, 3 min; ultrasonic power, 40%; extraction temperature: 35 $^{\circ}\text{C}$; extraction time, 10 s. For solvent assisted-SD-DLLME: disperser solvent, 500 μL methanol; de-emulsifier solvent, 1.0 mL acetonitrile; extraction time, 10 s.

2.2 萃取条件优化

2.2.1 萃取剂及体积的影响

萃取剂是影响萃取率的关键因素。实验选取了 4 种溶解度不同的轻质溶剂(甲苯、正己烷、环己烷、正辛醇)作为萃取剂,并考察了各种萃取剂体积与各自析出相体积的关系。为获得相同体积(20 μL)的析出相,分别选择 32、37、42、31 μL 的甲苯、正己烷、环己烷、正辛醇为萃取剂,考察了 4 种萃取剂对水样中多环芳烃的萃取率。从图 2a 可以看出,甲苯的萃取率最高。甲苯与多环芳香烃有相似的苯环结构,有利于萃取。因此,选甲苯作为萃取剂,并考察了甲苯体积在 20 ~ 50 μL 时对萃取率的影响。图 2b 结果表明,大多数分析物在 40 μL 时达到最佳萃取率。因此,萃取剂选择 40 μL 甲苯。

2.2.2 分散剂及体积的影响

分散剂应与萃取剂和水均可混溶。对 3 种常见

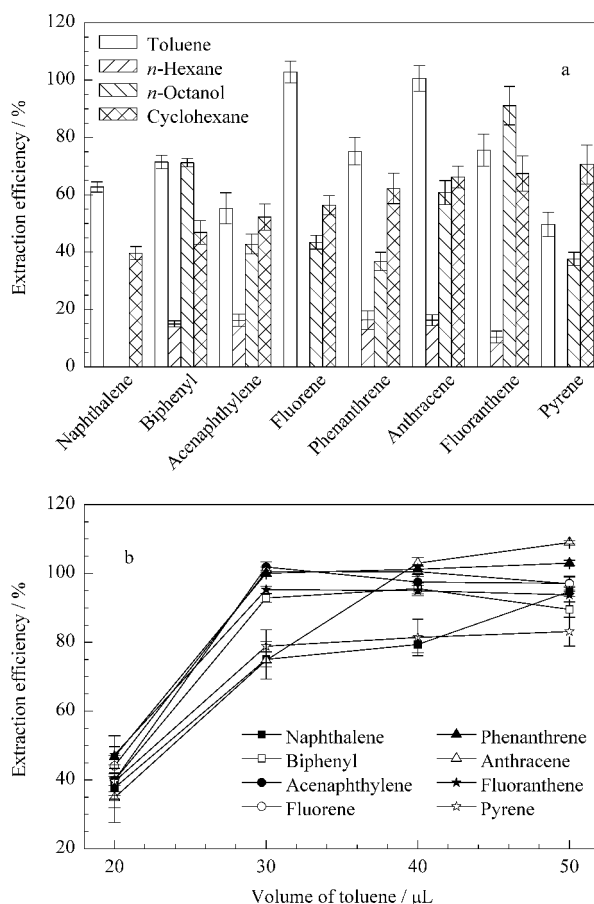


图 2 (a) 萃取剂类型和 (b) 萃取剂体积对萃取效率的影响

Fig. 2 Effects of (a) extraction solvent type and (b) extractant volume on extraction efficiency

Conditions: sample volume, 5 mL; spiked mass concentration, 100 $\mu\text{g/L}$; disperser solvent, 500 μL methanol; de-emulsifier solvent, 1.0 mL acetonitrile; extraction time, 10 s; extraction solvent, 32 μL toluene, 37 μL *n*-hexane, 42 μL cyclohexane and 31 μL *n*-octanol for Fig. 2a; toluene with different volumes for Fig. 2b.

的分散剂进行了考察,分别取 500 μL 的丙酮、乙腈、甲醇与 40 μL 甲苯混匀后注入水相,进行萃取、测定。图 3a 表明,多数化合物以丙酮为分散剂时萃取率最高。因此,选择丙酮作为分散剂并考察了分散剂体积在 400 ~ 1 000 μL 范围内对萃取率的影响。结果显示,当分散剂用量不足时,乳化效果差,萃取率低;当分散剂用量过多时,可能会促使分析物在水中的溶解量增加,萃取率亦很低。根据图 3b 的结果,选择分散剂为 500 μL 丙酮。

2.2.3 去乳化剂及体积的影响

改变油/水两相的界面作用力、表面张力、范德华力等均可能破坏乳化体系,促使分相。丙酮、乙腈、甲醇不仅作为分散剂,也可作为去乳化剂用于 DLLME。实验考察了这些溶剂的去乳化效果。结果显示,加入去乳化剂后,乳浊液在很短的时间内

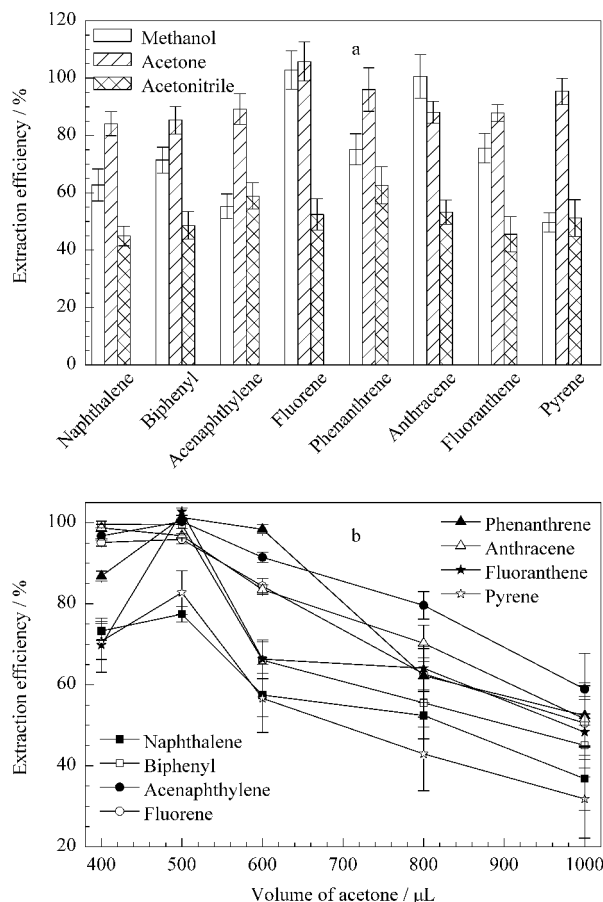


图 3 (a) 分散剂类型和(b)分散剂体积对萃取效率的影响
Fig. 3 Effects of (a) disperser solvent type and (b) disperser volume on extraction efficiency

(15 ~ 30 s) 分层。移取部分上层有机相进气相色谱仪分析。从图 4a 可以看出,大部分化合物在以乙腈作为去乳化剂时萃取率优于丙酮、甲醇。这一现象可能与表面张力有关,去乳化剂的表面张力越大,其破坏乳化体系的能力越强。20 ℃ 时,乙腈的表面张力为 27.22 mN/m,大于丙酮(24.02 mN/m)和甲醇(22.45 mN/m)。进而考察了去乳化剂(乙腈)体积在 400 ~ 1 200 μL 范围内对萃取率的影响。如图 4b 所示,当乙腈体积为 800 μL 时,萃取率最高。因此,选择去乳化剂为 800 μL 乙腈。

2.2.4 萃取时间和离子强度的影响

本实验中,萃取时间指从分散剂加入开始到去乳化剂被加入为止。考察了萃取时间在 0 ~ 5 min 范围内对萃取率的影响。结果显示,萃取时间对萃取率没有明显的影响。这也说明,溶剂辅助分散的效果较好,萃取剂与水相的接触面积非常大,分析物从水相到萃取相的萃取平衡在数秒内即已完成。

通常,增加水相的离子强度可能降低分析物在水相中的溶解度从而提高萃取率。向水样中加入 NaCl,考察了盐的加入水平在 0 ~ 250 g/L 范围内对

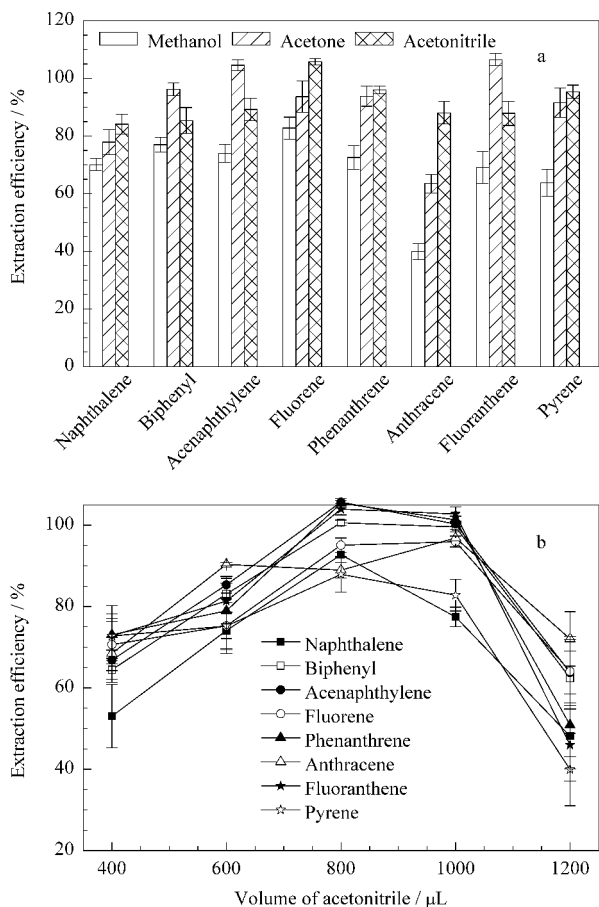


图 4 (a) 去乳化剂类型和(b)去乳化剂体积对萃取效率的影响
Fig. 4 Effects of (a) de-emulsifier solvent type and (b) de-emulsifier solvent volume on extraction efficiency

萃取率的影响。实验表明,盐的加入对本实验的萃取率没有显著影响。原因可能是由于多环芳烃分析物在甲苯中的溶解度较大,其萃取过程受水相中离子强度的影响较小。因此,向水相中加入盐,对萃取率的影响不明显。在后续实验中,没有向水样中加盐,萃取时间选为 10 s。

2.3 方法的线性关系、检出限和精密度

为了验证方法用于定量分析的可行性,在优化的萃取条件下,以 8 种多环芳烃的混合标准溶液为对象,考察了所建立方法的线性范围、检出限(LOD)、精密度(RSDs)和富集倍数(EF)等。从表 1 可以看出:方法的线性范围为 20 ~ 500 μg/L,相关系数(r^2)为 0.994 2 ~ 0.999 9;以信噪比(S/N)为 3 计算,8 种 PAHs 的检出限为 0.52 ~ 5.11 μg/L。以建立的方法平行测定 5 份质量浓度为 40 μg/L 的多环芳烃标准水样,其含量的相对标准偏差(RSDs)为 2.2% ~ 13.6%;以经富集之后的工作曲线与未经本方法富集的工作曲线的斜率比值计算富集倍数,方法的富集倍数在 131 与 185 之间。

表 1 SD-DLLME-GC-FID 测定多环芳烃的线性关系、检出限、精密度及富集倍数
Table 1 Linear relationships, limits of detection (LOD), precision (RSD), and enrichment factors (EF)
for PAHs determined by SD-DLLME-GC-FID method

PAH	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	Linear equation	r^2	RSD/%	EF	LOD/($\mu\text{g/L}$)
Naphthalene	10 – 500	$y = 162.3x + 2831.3$	0.9982	2.2	160	1.67
Biphenyl	20 – 500	$y = 185.7x + 360.9$	0.9945	2.3	131	1.74
Acenaphthylene	10 – 500	$y = 140.2x + 1304.8$	0.9942	9.4	168	0.52
Fluorene	10 – 500	$y = 192.8x + 1464.4$	0.9991	7.2	174	0.93
Phenanthrene	20 – 500	$y = 186.4x + 120.0$	0.9997	10.1	185	5.11
Anthracene	20 – 100	$y = 51.9x + 2517.9$	0.9966	13.6	162	1.91
Fluoranthene	20 – 500	$y = 135.4x + 209.9$	0.9979	7.1	177	1.33
Pyrene	20 – 500	$y = 165.3x + 44.1$	0.9999	7.2	177	0.86

y: peak area; x: mass concentration, $\mu\text{g/L}$. LOD: $S/N=3$.

2.4 方法比较

表 2 比较了本法与其他 DLLME 技术测定 PAHs 的部分性能。可以看出,几种 DLLME 技术均具有萃取时间短的显著特点。Rezaee 等^[10]和张建华等^[11]以卤化物 C_2Cl_4 为萃取剂对水样中的多环芳烃进行 DLLME 富集时,析出相体积仅为约 5 μL ,因而获得了最高的富集倍数。在本实验中,析出相体积约 30 μL ,富集倍数较前者低。但是,本法的回

收率优于文献^[10,11]。与文献^[9]相比,本文单独比较了分散剂、去乳化剂的种类及体积对萃取的影响,图 3 和图 4 结果表明,“丙酮分散剂-乙腈去乳化剂”较“乙腈分散剂-乙腈去乳化剂”组合的效果更好。本法避免了卤化物的使用,拓宽了可用于 DLLME 技术的萃取剂范围;无需离心步骤,进一步缩短了分析时间,简化了操作步骤,提高了样品处理速度。

表 2 几种分散液-液微萃取技术测定 PAHs 的比较
Table 2 Comparison of DLLME techniques for determination of PAHs

Method	Extraction time/min	Centrifugation time/min	Linear range/($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	Enrichment factor	Reference
DLLME-GC-FID	few seconds	1.5	0.02 – 200	60.3 – 111.3	603 – 1113	[10]
DLLME-HPLC-FLD	few seconds	5.0	0.01 – 10	79.5 – 92.3	674 – 1032	[11]
SFO-DLLME-HPLC-UV	1 min	2.0	5 – 500	88 – 110	88 – 118	[12]
SD-DLLME-GC-MS	few seconds	–	0.05 – 50	67.5 – 94.6	–	[9]
SD-DLLME-GC-FID	few seconds	–	20 – 500	80.2 – 115.1	131 – 185	This work

DLLME: dispersive liquid-liquid microextraction; GC-FID: gas chromatography with flame ionization detection; HPLC-FLD: high performance liquid chromatography with fluorescence detection; SFO: solidification of floating organic drop; SD: solvent demulsification.

2.5 实际样品的分析

将建立的 SD-DLLME-GC 用于雨水、自来水(实验室)、南湖(武汉)水中 8 种多环芳烃的分析,结果见表 3。雨水中没有检测出目标物。但在南湖水和自来水中,均发现了菲,含量分别为 4.62 $\mu\text{g/L}$

与 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。另外,测得南湖水中蒽含量为 23.8 $\mu\text{g/L}$ 。对水样分别加标 40 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 进行测定,所有样品的加标回收率在 80.2% 与 115.1% 之间($n=3$)。图 5a, b 分别为自来水中多环芳烃加标前和加标 40 $\mu\text{g/L}$ 后的典型色谱图。

表 3 实际水样中多环芳烃的含量及加标回收试验结果($n=3$)
Table 3 Contents of PAHs in real water samples and the results of recovery test ($n=3$)

PAH	South lake water				Rain water				Tap water			
	Added/($\mu\text{g/L}$)	Found/($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	RSD/%	Added/($\mu\text{g/L}$)	Found/($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	RSD/%	Added/($\mu\text{g/L}$)	Found/($\mu\text{g/L}$)	Recovery/%	RSD/%
Naphthalene	0	–	–	–	0	–	–	–	0	–	–	–
	40	38.4	96.4	4.7	40	38.8	96.9	5.9	40	40.4	101.1	7.6
	100	92.4	92.4	6.0	100	103.8	103.8	4.8	100	104.5	104.5	8.2
Biphenyl	0	–	–	–	0	–	–	–	0	–	–	–
	40	37.7	94.6	2.1	40	40.0	100.1	5.4	40	41.5	103.7	3.9
	100	96.2	96.2	5.6	100	108.3	108.3	6.0	100	100.1	100.1	6.8
Acenaphthylene	0	–	–	–	0	–	–	–	0	–	–	–
	40	39.1	97.6	5.6	40	40.4	101.1	7.2	40	38.5	96.4	8.7
	100	101.1	101.0	12.4	100	95.8	95.8	8.4	100	100.4	100.4	6.3

表 3 (续)
Table 3 (Continued)

PAH	South lake water				Rain water				Tap water			
	Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Found/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	RSD/ %	Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Found/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	RSD/ %	Added/ ($\mu\text{g/L}$)	Found/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	RSD/ %
Fluorene	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
	40	37.2	93.1	12.1	40	38.5	96.4	10.1	40	41.3	103.1	9.6
	100	95.2	95.2	8.3	100	106.9	106.9	9.2	100	106.0	106.0	7.5
Phenanthrene	0	4.62	—	10.5	0	—	—	—	0	0.05	—	11.2
	40	43.3	96.6	5.2	40	39.4	98.5	5.9	40	39.6	98.9	6.5
	100	97.7	93.1	8.5	100	115.1	115.1	7.8	100	104.1	104.1	4.7
Anthracene	0	23.8	—	11.8	0	—	—	—	0	—	—	—
	40	55.9	80.2	5.0	40	35.4	88.5	5.4	40	40.4	100.8	6.2
	100	105.1	81.3	3.7	100	99.6	99.6	3.1	100	95.5	95.5	2.8
Fluoranthene	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
	40	40.8	101.9	5.3	40	38.3	95.9	8.5	40	41.9	104.9	9.2
	100	106.8	106.8	2.5	100	102.2	102.2	7.7	100	96.1	96.1	8.4
Pyrene	0	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—
	40	41.2	102.9	4.0	40	33.5	83.8	4.3	40	38.5	96.3	10.2
	100	96.9	96.9	6.8	100	104.3	104.3	3.7	100	98.0	98.0	3.2

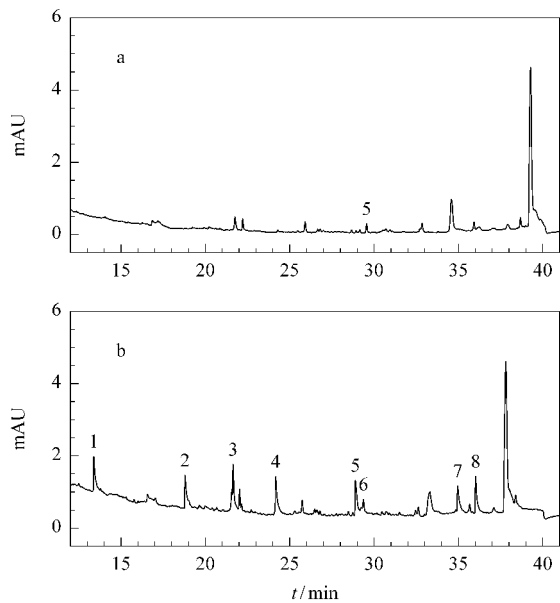


图 5 (a) 自来水样品及 (b) 加标 40 $\mu\text{g/L}$ 后该水样的色谱图
Fig. 5 Chromatograms of (a) a tap water sample and (b) a tap water sample spiked with PAHs of 40 $\mu\text{g/L}$ for each

Peak identifications: 1. naphthalene; 2. biphenyl; 3. ace-naphthylene; 4. fluorene; 5. phenanthrene; 6. anthracene; 7. fluoranthene; 8. pyrene.

3 结论

建立了基于轻质溶剂的溶剂去乳化分散液-液微萃取-气相色谱测定水样中多环芳烃的新方法。与传统 DLLME 相比,SD-DLLME 可采用轻质有机溶剂为萃取剂,有效拓宽了可用于 DLLME 技术的

萃取剂范围,有利于扩大其应用;并且,通过溶剂去乳化作用实现分相,避免了离心步骤,使其操作更为简单、快速。利用这一特点,有可能采取 SD-DLLME 对野外环境水样进行原地样品前处理,提高分析效率。

参考文献:

[1] Berijani S, Assadi Y, Anbia M, et al. J Chromatogr A, 2006, 1123(1): 1
[2] Sobhi H R, Kashtiaray A, Farahani H, et al. J Hazard Mater, 2010, 175(1/3): 279
[3] Xiong J, Hu B. J Chromatogr A, 2008, 1193(1/2): 7
[4] Saleh A, Yamini Y, Faraji M, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216(39): 6673
[5] Jian Y H, Hu Y, Wang T, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (翦英红, 胡艳, 王婷, 等. 分析化学), 2010, 38(1): 62
[6] Hu X Z, Wu J H, Feng Y Q. J Chromatogr A, 2010, 1217(45): 7010
[7] Chen H, Chen R W, Li S Q. J Chromatogr A, 2010, 1217(8): 1244
[8] Zacharis C K, Tzanavaras P D, Roubos K, et al. J Chromatogr A, 2010, 1217(38): 5896
[9] Guo L, Lee H K. J Chromatogr A, 2011, 1218(31): 5040
[10] Rezaee M, Assadi Y, Milani Hosseini M R, et al. J Chromatogr A, 2006, 1116(1/2): 1
[11] Zhang J H, Huang Y, Chen X Q, et al. Chinese Journal of Chromatography (张建华, 黄颖, 陈晓秋, 等. 色谱), 2009, 27(6): 799
[12] Xu H, Ding Z Q, Lv L L, et al. Anal Chim Acta, 2009, 636(1): 28