

凝胶渗透色谱净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定 皮革制品中 7 种尼泊金酯类防腐剂

吴 刚^{1,2*}, 赵珊红¹, 吴俭俭¹, 董锁拽³, 郭方龙¹, 王力君¹, 叶庆富²

(1. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 浙江 杭州 310015 ; 2. 浙江大学原子核农业科学研究所, 浙江 杭州 310029 ; 3. 浙江出入境检验检疫局丝类检测中心, 浙江 杭州 310012)

摘要 利用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)结合凝胶渗透色谱(GPC)技术,建立了一种快速分离和测定皮革制品中 7 种尼泊金酯类防腐剂的分析方法。样品经超声提取、浓缩、GPC 净化,甲醇-水溶液(1:1, v/v)溶解,采用 Acquity UPLC[®] BEH C₁₈ 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离,以甲醇和水为流动相,梯度洗脱,电喷雾负离子模式电离,采用多反应监测模式检测和外标法定量。该方法在 0.1 ~ 1.0 mg/L 范围内线性关系良好($r > 0.99$);在添加量为 0.5 ~ 3.0 mg/kg 时,平均回收率为(79.44 ± 5.67)% ~ (98.07 ± 9.50)%,相对标准偏差(RSD)为 4.24% ~ 14.00%;方法的检出限(LOD)为 4 ~ 12 μg/kg,定量限(LOQ)为 13.2 ~ 39.6 μg/kg。该方法操作简便、快捷、灵敏、准确,适合皮革中多种尼泊金酯类防腐剂的确证和定量测定。

关键词 凝胶渗透色谱;超高效液相色谱-串联质谱;尼泊金酯;防腐剂;皮革

中图分类号 :O658

文献标识码 :A

文章编号 :1000-8713(2011)06-0501-06

Determination of 7 nipagin ester preservatives in leather by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with gel permeation chromatographic clean-up

WU Gang^{1,2*}, ZHAO Shanhong¹, WU Jianjian¹, DONG Suozhuai³,
GUO Fanglong¹, WANG Lijun¹, YE Qingfu²

(1. Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection & Quarantine, Hangzhou 310015, China ;

2. Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China ;

3. Silk Testing Center, Zhejiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Hangzhou 310012, China)

Abstract : A novel method has been developed for the rapid separation and determination of 7 nipagin ester preservatives in leather by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) coupled with gel permeation chromatographic (GPC) clean-up. Nipagin ester preservatives in leather were extracted by ultrasonic extraction with methanol. The extract was dried by a rotavapor and purified by GPC, then redissolved in the solvent of methanol-water (1:1, v/v). The chromatographic analysis was performed on an Acquity UPLC[®] BEH C₁₈ column (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with a gradient elution of methanol and water as the mobile phases. The analytes were detected by electrospray ionization (ESI) tandem mass spectrometry with multiple reaction monitoring (MRM) in negative ion mode. Good linearity ($r > 0.99$) was observed between 0.1 and 1.0 mg/L for all the analytes. The recoveries and relative standard deviations (RSDs) were checked by spiking samples with the 7 nipagin ester preservatives at the three levels of 0.5, 1.0 and 3.0 mg/kg. The average recoveries of the 7 nipagin ester preservatives were from (79.44 ± 5.67)% to (98.07 ± 9.50)%. The precision

* 通讯联系人 :吴 刚,博士,高级工程师,主要从事生态纺织品检测与环境毒理学研究。Tel : (0571) 28969301, E-mail : wug_hz@163.com.

基金项目 :国家质检总局科研项目(项目编号 2011IK110)与浙江出入境检验检疫局科研项目(项目编号 ZK200955)。

收稿日期 2011-02-19

values expressed as RSD ranged from 4.24% to 14.00% ($n=6$). The limits of detection were 4–12 $\mu\text{g/kg}$ and the limits of quantification were 13.2–39.6 $\mu\text{g/kg}$ for the analytes. The method is simple, rapid, sensitive and accurate, and suitable for the quantitative determination and confirmation of 7 nipagin ester preservatives in leather.

Key words : gel permeation chromatography (GPC); ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); nipagin esters; preservatives; leather

尼泊金酯(nipagin esters)亦称对羟基苯甲酸酯(*p*-hydroxybenzoate),是国际上公认的广谱、高效、低毒类防腐剂,在食品、化妆品、纺织品与皮革和医药等领域中广泛使用^[1-3]。尼泊金酯具有酚羟基结构,抗菌性能比苯甲酸、山梨酸都强,其抑菌活性主要是由分子态起作用,且其分子内的羧基已被酯化,不再电离,所以它在 pH 3~8 的范围内均有很好的抑菌效果^[4]。目前,国际上已商品化的尼泊金酯类防腐剂有甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯以及碳原子数更多的庚酯及辛酯等,其中尼泊金乙酯和丁酯复配成的抗菌剂对纺织品与皮革的各种致病菌均有效,其应用前景日益广阔^[3-5]。尼泊金酯类防腐剂尽管低毒,但是使用量过大会危及人体健康,研究发现此类防腐剂能导致良性和恶性乳房肿瘤、皮肤炎症等^[6,7]。因此,开展皮革制品中尼泊金酯的检测方法研究有着重要的前瞻性和现实意义。

李洁等^[8]、关崇新等^[9]、周建科等^[10]采用反相高效液相色谱法(HPLC)同时测定化妆品中尼泊金酯类防腐剂,郭江红等^[11]建立了高效液相色谱法同时测定氯霉素滴眼液中有关物质(氯霉素二醇物和对硝基苯甲醛)和防腐剂(对羟基苯甲酸甲酯、乙酯和丙酯)的含量。这些方法多数都是常量分析,故一般只需对样品进行溶解、稀释处理后就可以用于定量分析。漆爱明等^[12]应用微滴液相微萃取(SDME)与气相色谱-离子阱质谱联用测定药品中的酞酸酯和对羟基苯甲酸酯。沈昊宇等^[13]采用超声协助甲醇提取、固相萃取净化、气相色谱/选择离子质谱联用法同时测定化妆品中 8 种邻苯二甲酸酯和 4 种对羟基苯甲酸酯。这两种方法均采用气相色谱-质谱联用测定尼泊金酯,样品需要采用固相萃取进行净化处理,比较繁琐,几种化合物在气相色谱-质谱联用仪上的响应也不是特别理想。本文采用超声萃取法进行样品提取,经过凝胶渗透色谱(GPC)进行样品净化,利用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)快速分离和准确测定皮革制品中 7 种尼泊金酯类防腐剂。该方法具有简便、快捷、灵敏、准确以及覆盖面广等优点。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪(Acquity UPLC Quattro Premier XE 型,配电喷雾离子源(ESI),美国 Waters 公司),色谱柱:Acquity UPLC®BEH C₁₈柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm ;美国 Waters 公司),凝胶渗透色谱仪(AccuPrep MPS™)与凝胶渗透色谱柱(300 mm×10 mm,自行填充聚苯乙烯凝胶填料(Bio-Beads S-X3,200 目)(美国 J2 Scientific 公司),0.22 μm 聚四氟乙烯过滤头等。

甲醇、乙酸乙酯、环己烷(均为 HPLC 级);标准物质:尼泊金甲酯(methyl paraben,MP,纯度 80%)、尼泊金乙酯(ethyl paraben,EP,纯度 97.5%)、尼泊金丙酯(propyl paraben,PP,纯度 100%)、尼泊金异丙酯(isopropyl paraben,IPP,纯度 100%)、尼泊金丁酯(butyl paraben,BP,纯度 100%)、尼泊金异丁酯(isobutyl paraben,IBP,纯度 99%)、尼泊金庚酯(heptyl paraben,HP,纯度 100%)等,均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH;皮革和 PU 革试样为本实验室自制样品。

1.2 实验步骤

1.2.1 提取

从实验室样品中取 5 g 有代表性的皮革试样,剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。从混合样中称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于 50 mL 聚四氟乙烯具塞离心管中,加入 20 mL 甲醇,旋紧旋盖,置于 70℃ 超声波浴中萃取 30 min。冷却至室温后,将萃取液转入平底烧瓶中。再加入 20 mL 甲醇到样品中,重复以上操作一次。合并两次提取液,于 40℃ 下减压浓缩至近干。

1.2.2 净化

将浓缩的样品用 2 mL 乙酸乙酯-环己烷(1:1,v/v)溶液充分溶解,过 GPC 柱净化处理,定量环体积为 1 mL,柱流速为 5 mL/min,弃去前 6 min 的洗脱液,收集第 6~12 min 时间段内的洗脱液,于 40℃ 减压浓缩至近干,用氮气吹干,然后用甲醇-水(1:

1, v/v)溶液定容为 5 mL,经过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤头过滤后,滤液供 UPLC-MS/MS 分析。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱为 Acquity UPLC® BEH C₁₈ 柱,柱温 40 ℃,样品室温度 20 ℃,进样体积 5 μL。流动相 A: 甲醇;流动相 B: 水;梯度洗脱程序 0~1 min 40% A~60% A;1~2 min 60% A~40% A;2~4 min, 40% A~80% A;4~6 min 80% A~90% A;6~7 min 90% A~40% A。流速 0.3 mL/min。

1.3.2 质谱条件

离子源:ESI;检测方式:负离子扫描多反应监测(MRM)模式;毛细管电压 3.0 kV;萃取电压 4.0 kV;离子源温度 110 ℃;脱溶剂气温度 380 ℃;脱溶剂气流速 600 L/h;锥孔反吹气流速 50 L/h;其他质谱条件参见表 1。

表 1 7 种尼泊金酯类防腐剂的质谱参数					
Table 1 MS parameters for 7 nipagin ester preservatives					
Analyte	Parent ion (<i>m/z</i>)	Daughter ion (<i>m/z</i>)	Dwell time/ s	Cone voltage/ V	Collision energy/ V
MP	151.1	91.9*, 136.0	0.1	30	20
EP	165.1	91.9*, 136.0	0.1	30	15
IPP	179.2	91.9*, 137.0	0.1	35	25
PP	179.2	91.9*, 137.0	0.1	35	20
IBP	193.2	91.9*, 136.0	0.1	35	20
BP	193.2	91.9*, 136.0	0.1	35	25
HP	235.3	91.9*, 136.0	0.1	45	25

* quantitative ion.

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 提取溶剂的选择

尼泊金酯类微溶于水,易溶于醇、乙醚、丙酮等有机溶剂^[1-3]。比较了甲醇、乙醚与丙酮的提取效果,发现丙酮与甲醇的提取效率相差不大,但都比乙醚提取效果好。由于丙酮提取液的颜色最深,对样品净化的影响较大,因此选择甲醇作为提取溶剂。

2.1.2 超声萃取条件的选择

选取代表性空白皮革样品,剪至 5 mm×5 mm 以下,混匀,添加尼泊金甲酯标准溶液,使其含量为 60 mg/kg。准确称取 1 g 上述剪碎样品,精确至 0.01 g,放入 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 甲醇,置于超声萃取仪中,设置 25、40、50、60 及 70 ℃ 等不同的萃取温度,在输出功率为 500 W、频率为 45 kHz 的超声波浴中对样品超声提取 30 min,其结果见图 1。可以看出,在相同的输出功率与工作频率下,70 ℃ 时超声萃取效果最好。

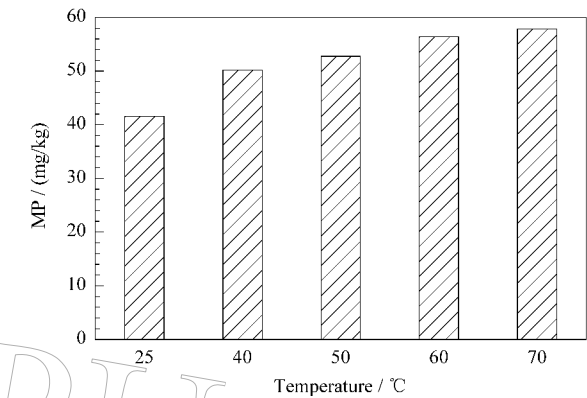


图 1 尼泊金甲酯在不同水浴温度下的超声萃取结果
Fig. 1 Ultrasonic extraction of MP at different bath temperatures

在水浴温度为 70 ℃ 时对超声萃取时间进行选择。样品经过 30、60、90、120 和 150 min 超声萃取,测得尼泊金甲酯的含量分别为 58.1、59.1、59.3、59.2 和 59.2 mg/kg。结果表明,样品经过 60、90、120 和 150 min 的超声萃取,所得结果差异并不显著。考虑到样品提取的方便性和提取的彻底性,采用超声重复提取 2 次,每次 30 min。

基于以上实验结果,表明 70 ℃ 水浴中超声萃取两次共 60 min 是超声提取的最佳条件。

2.1.3 样品的净化

皮革样品的提取物主要含有油脂、蛋白质、染料、填充物料及涂饰材料等成分,样品提取液的颜色也较深,因此必须进行净化处理。由于 GPC 是依靠被分离物质本身相对分子质量的大小对样本进行分离的,凝胶本身与被分离试样之间没有相互作用,因此被分离物质在分离过程中不会发生化学变化,是较为适宜的样品净化方法^[14]。

在 1.2.2 节所述步骤和条件下,标准物质与加标皮革样品的 GPC 色谱图分别如图 2 和图 3 所示,由此可以看出,皮革样品提取物中的油脂、类脂化合物、聚合物、蛋白质、色素及类固醇等大分子物质主要在前 6 min 流出,因此前 30 mL 洗脱液应弃去,目标分析物尼泊金酯类化合物则集中在第 6~12 min 时间段,收集 30 mL 洗脱液用于样品分析。

2.2 色谱条件的选择

本文研究的 7 种尼泊金酯类化合物,随着烷烃链的增加,相对分子质量增大,极性渐弱,其中还有两组同分异构体:尼泊金丙酯与尼泊金异丙酯,尼泊金丁酯与尼泊金异丁酯,较难分离。尼泊金酯类化合物不耐酸,在 pH 2.5 时很快分解,因此,流动相体系中不加酸,采用甲醇与水作为流动相,以一定的梯度洗脱能将 7 种尼泊金酯有效分离。UPLC 系统使

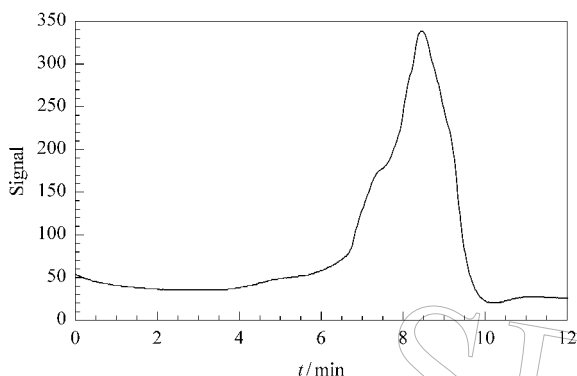


图 2 7 种尼泊金酯类化合物标准品在 254 nm 下的 GPC 色谱图

Fig. 2 GPC chromatogram of 7 nipagin ester reference materials at 254 nm

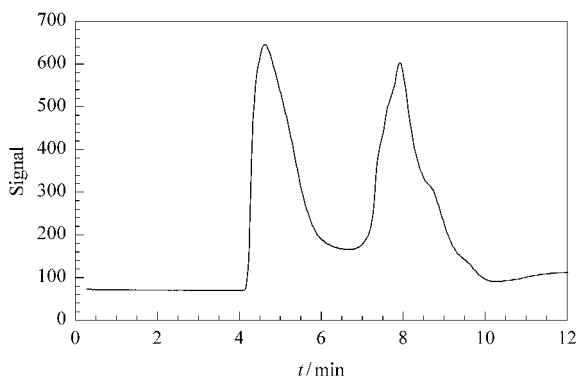


图 3 皮革样品中添加 7 种尼泊金酯类化合物标准品在 254 nm 的 GPC 色谱图

Fig. 3 GPC chromatogram of 7 nipagin esters spiked in a leather sample at 254 nm

用了 1.7 μm 的颗粒,它提供的柱效是 5 μm 颗粒的 3 倍。因为分离度与粒度的平方根成反比,因此 1.7 μm 颗粒的分离度比 5 μm 颗粒提高了 70%。由于色谱峰变得更窄,峰高也就更高了,从而获得了更高的灵敏度^[15]。7 种尼泊金酯类化合物标准溶液的 UPLC-MS/MS 总离子流图见图 4。图 5 为通道 1 采集的尼泊金甲酯、尼泊金乙酯和尼泊金异丙酯的 MRM 谱图;图 6 为通道 2 采集的尼泊金丙酯和尼泊金异丁酯的 MRM 谱图;图 7 为通道 3 采集的尼泊金丁酯和尼泊金庚酯的 MRM 谱图。由此可知,以上色谱条件完全能够满足 7 种尼泊金酯类化合物的分离与测定。

2.3 线性关系

用甲醇-水(1:1, v/v)溶液配制 7 种尼泊金酯类化合物的混合标准溶液,质量浓度分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 和 1.0 mg/L,在所选定的色谱与质谱条件下进样,每个质量浓度水平至少重复进样 3 次,得到峰面积的平均值,对进样质量浓度 x (mg/L)与峰面积(y)绘制标准工作曲线,其线性方程与相关

系数 r 及各化合物的保留时间见表 2。以 3 倍信噪比($S/N=3$)确定最低检出浓度(LOD),以 $S/N=10$ 确定最低定量浓度(LOQ),结果见表 2。

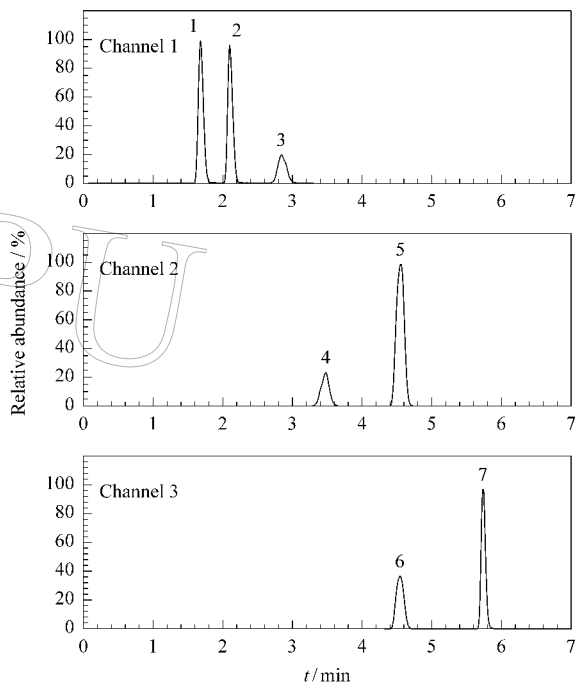


图 4 3 个通道采集的 7 种尼泊金酯类化合物标准物质的 UPLC-MS/MS 总离子流色谱图

Fig. 4 Total ion chromatograms of UPLC-MS/MS from three channels for 7 nipagin ester reference materials

1. MP; 2. EP; 3. IPP; 4. PP; 5. IBP; 6. BP; 7. HP.

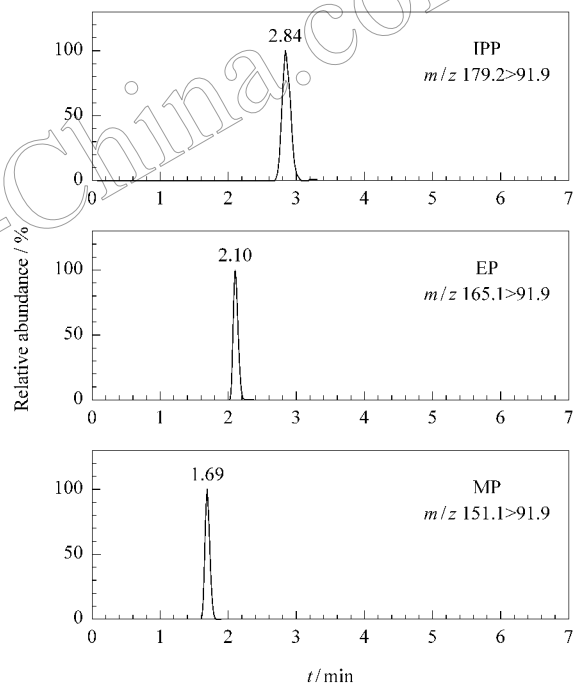


图 5 通道 1 采集的尼泊金酯类化合物的 UPLC-MS/MS 多反应监测谱图

Fig. 5 MRM chromatograms of channel 1 for nipagin ester reference materials

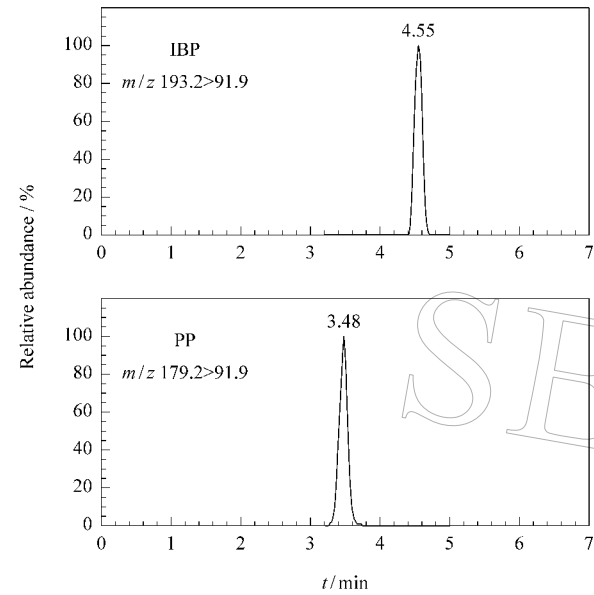


图 6 通道 2 采集的尼泊金酯类化合物的 UPLC-MS/MS 多反应监测谱图

Fig. 6 MRM chromatograms of channel 2 for nipagin ester reference materials

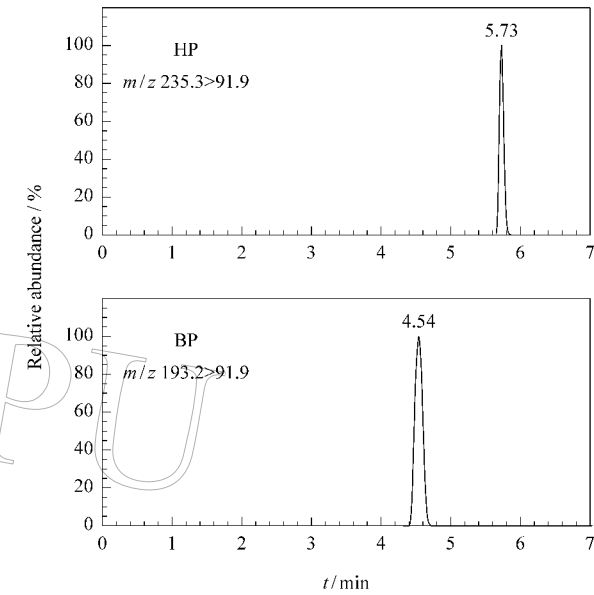


图 7 通道 3 采集的尼泊金酯类化合物的 UPLC-MS/MS 多反应监测谱图

Fig. 7 MRM chromatograms of channel 3 for nipagin ester reference materials

表 2 7 种尼泊金酯类化合物的保留时间、线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Retention times , linear equations , correlation coefficients (*r*) , limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) of 7 nipagin esters

Compound	Retention time/min	Linear equation	<i>r</i>	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
MP	1. 69	$y = 10487. 6x + 339. 68$	0. 9986	4. 5	14. 8
EP	2. 10	$y = 5619. 89x + 158. 09$	0. 9979	4. 5	14. 8
IPP	2. 84	$y = 5408. 15x + 77. 63$	0. 9993	11. 4	37. 6
PP	3. 48	$y = 12188. 6x + 177. 00$	0. 9961	12. 0	39. 6
IBP	4. 55	$y = 19560. 4x + 889. 82$	0. 9983	4. 8	15. 8
BP	4. 54	$y = 19863. 3x + 887. 81$	0. 9974	4. 7	15. 5
HP	5. 73	$y = 14667. 4x + 854. 44$	0. 9992	4. 0	13. 2

y : peak area ; *x* : mass concentration , mg/L.

2.4 添加回收率与精密度

分别在空白皮革和 PU 革试样中加入 7 种尼泊金酯类化合物的混合标准溶液 ,添加量分别为 0. 5、1. 0 和 3. 0 mg/kg ,每个水平样品平行测定 6 次 ,按上述 1. 2 节的实验步骤 ,测定试样的添加回收率 ,结

果见表 3 和表 4。6 次平行检测结果的相对标准偏差(RSD)最小为 4. 24% ,最大为 14. 00% ,同一试样的重现性较好 ,但是皮革试样中的 RSD 绝大部分高于 PU 革样品 ,可能与样品基质对尼泊金酯类化合物的吸附有关。

表 3 UPLC-MS/MS 法测定 7 种尼泊金酯在皮革中的添加回收率(*n* = 6)
Table 3 Recoveries of 7 nipagin esters spiked in the leather by UPLC-MS/MS (*n* = 6)

Compound	0. 5 mg/kg		1. 0 mg/kg		3. 0 mg/kg	
	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD
MP	96. 65 ± 10. 20	10. 55	92. 42 ± 12. 37	13. 38	91. 23 ± 7. 34	8. 05
EP	93. 40 ± 9. 84	10. 54	90. 57 ± 9. 90	10. 93	92. 13 ± 10. 04	10. 90
IPP	91. 42 ± 11. 74	12. 85	83. 29 ± 11. 18	13. 43	87. 73 ± 10. 44	11. 90
PP	89. 48 ± 8. 33	9. 31	82. 13 ± 11. 34	13. 80	91. 27 ± 10. 85	11. 89
IBP	90. 31 ± 11. 46	12. 69	93. 63 ± 9. 63	10. 28	90. 47 ± 10. 96	12. 11
BP	88. 33 ± 11. 06	12. 52	88. 74 ± 7. 68	8. 65	85. 03 ± 10. 22	12. 02
HP	91. 18 ± 9. 55	10. 48	88. 05 ± 8. 28	9. 41	98. 07 ± 9. 50	9. 69

表 4 UPLC-MS/MS 法测定 7 种尼泊金酯在 PU 革中的添加回收率($n=6$)

Table 4 Recoveries of 7 nipagin esters spiked in PU leather by UPLC-MS/MS ($n=6$)

%

Compound	0.5 mg/kg		1.0 mg/kg		3.0 mg/kg	
	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD	Recovery ($\bar{x} \pm SD$)	RSD
MP	88.68 $\pm$ 3.76	4.24	92.13 $\pm$ 7.62	8.27	89.50 $\pm$ 5.88	6.57
EP	88.35 $\pm$ 8.12	9.19	85.34 $\pm$ 7.27	8.52	90.10 $\pm$ 12.61	14.00
IPP	80.93 $\pm$ 7.59	9.37	81.58 $\pm$ 9.98	12.23	84.43 $\pm$ 6.84	8.10
PP	81.72 $\pm$ 9.09	11.13	89.98 $\pm$ 9.91	11.01	79.70 $\pm$ 6.96	8.73
IBP	83.01 $\pm$ 9.22	11.10	89.98 $\pm$ 7.39	8.21	80.43 $\pm$ 10.89	13.54
BP	83.45 $\pm$ 6.41	7.68	79.44 $\pm$ 5.67	7.14	90.60 $\pm$ 9.64	10.64
HP	87.83 $\pm$ 6.18	7.03	91.32 $\pm$ 5.98	6.55	96.50 $\pm$ 8.98	9.31

3 结 语

利用超高效液相色谱-串联质谱联用结合凝胶渗透色谱技术同时分离测定皮革制品中 7 种尼泊金酯类防腐剂,在 7 min 内能够快速定性、定量地分析样品,方法灵敏度高、操作简便、准确可靠。

参考文献：

[1] Wan S Y , Li L , Wang H J. Food Preservation and Food Preservatives. Beijing : China Light Industry Press (万素英, 李琳, 王慧君. 食品防腐和食品防腐剂. 北京 : 中国轻工业出版社), 1998 : 3

[2] Li X L , Zhang N R , Zhang Y H , et al. Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry (李晓莉, 张乃茹, 张永宏, 等. 河北轻化工学院学报), 1995 , 16(1) : 58

[3] Huang M F. Manual of Analysis and Application of Chemical Additives. Beijing : China Textile Press (黄茂福. 化学助剂分析与应用手册. 北京 : 中国纺织出版社), 2001 : 1767

[4] Zhang Q L , Liu Y , Li J , et al. Anhui Medical and Pharmaceutical Journal (张群林, 刘毅, 李俊, 等. 安徽医药), 2006 , 10(4) : 241

[5] Yang S Q. Beverage & Fast Frozen Food Industry (杨寿清. 冷饮与速冻食品工业), 2003 , 9(3) : 30

[6] Routledge E J , Parker J , Odum J , et al. Toxicol Appl Pharmacol , 1998 , 153 : 12

[7] Darbre P D , Aljarrah A , Miller W R , et al. J Appl Toxicol , 2004 , 24(1) : 5

[8] Li J , Zhao J H. China Public Health (李洁, 赵金辉. 中国公共卫生), 2000 , 17(1) : 93

[9] Guan C X , Zeng X E , Hui R H , et al. Journal of Anshan Normal University (关崇新, 曾秀娥, 回瑞华, 等. 鞍山师范学院学报), 2004 , 6(6) : 56

[10] Zhou J K , Song G , Liu R Y , et al. Journal of Hebei University : Natural Science Edition (周建科, 宋歌, 刘瑞英, 等. 河北大学学报 : 自然科学版), 2010 , 30(4) : 385

[11] Guo J H , Jiang H , Zhao Y P , et al. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis (郭江红, 姜红, 赵亚萍, 等. 药物分析杂志), 2009 , 29(12) : 2071

[12] Qi A M , Li M G , Mao L Q. Chinese Journal of Chromatography (漆爱明, 李玫瑰, 毛丽秋. 色谱), 2008 , 26(3) : 306

[13] Shen H Y , Ying L Y , Cao Y F , et al. Chinese Journal of Chromatography (沈昊宇, 应丽艳, 曹云峰, 等. 色谱), 2007 , 25(2) : 272

[14] Wu G , Bao X X , Wang H X , et al. Chinese Journal of Chromatography (吴刚, 鲍晓霞, 王华雄, 等. 色谱), 2008 , 26(5) : 577

[15] Jin M , Zhou W , Liu H W , et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (金明, 周围, 刘红卫, 等. 分析试验室), 2009 , 28(2) : 16