

加速溶剂萃取/气相色谱-负化学电离质谱法对广东凉茶冲剂中有机氯杀虫剂残留的测定

邓洁薇, 李娜, 杨运云*

(中国广州分析测试中心 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 建立了加速溶剂萃取/气相色谱-负化学电离质谱法(ASE/GC-NCI-MS)测定广东凉茶颗粒冲剂中有机氯杀虫剂(OCPs)含量的方法。采用ASE萃取冲剂中的OCPs, 萃取溶剂为正己烷-二氯甲烷(1:1), 萃取温度100℃, 萃取压力10 MPa, 萃取时间10 min×3。萃取液经SPE净化, 浓缩定容后, 经色谱柱DB-1MS (30 m×0.25 mm×0.1 μm)分离, 采用GC-NCI-MS测定其中OCPs的含量。25种OCPs的线性范围为1~500 pg, 相关系数(*r*)均大于0.999, 方法的检出限为1.0~34.4 pg/g, 定量下限为3.4~114.6 pg/g, 回收率为86%~105%。将该方法用于分析不同厂家和批次的凉茶颗粒冲剂样品, 25种OCPs均未检出。该方法快速、灵敏, 是广东凉茶中有机氯杀虫剂残留检测的有效手段。

关键词: 广东凉茶; 有机氯; 气相色谱负化学电离质谱; 加速溶剂萃取; 残留

中图分类号: O657.63; S482.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)09-1001-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.09.009

Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Chinese Herbal Tea Granule by Accelerated Solvent Extraction Combined with Gas Chromatography - Negative Chemical Ionization - Mass Spectrometry

DENG Jie-wei, LI Na, YANG Yun-yun*

(Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center Guangzhou, Guangzhou 510070, China)

Abstract: A method was developed for the determination of organochlorine pesticide residues in Chinese herbal tea granule by accelerated solvent extraction combined with gas chromatography - negative chemical ionization - mass spectrometry(ASE/GC-NCI-MS). The samples were extracted with ASE for 10 min×3 times using hexane - dichloromethane(1:1) as solvent at temperature of 100℃ and pressure of 10 MPa. The extracts were purified by solid phase extraction using a SampliQ Silica column, concentrated with a gentle stream of nitrogen, and then separated on a DB-1MS column(30 m×0.25 mm×0.1 μm). The quantitative analysis of 25 organochlorine pesticides was carried out by GC-NCI-MS under selected ion monitoring mode. The calibration curves of 25 organochlorine pesticides were linear in the range of 1-500 pg, with correlation coefficients more than 0.999. The limits of detection and limits of quantitation were in the ranges of 1.0-34.4 pg/g and 3.4-114.6 pg/g, respectively. The spiked recoveries ranged from 86% to 105%. The method was applied in the determination of the Chinese herbal tea granule samples with different batches from different manufactures, and none of the 25 organochlorine pesticides was detected. The method was sensitive and efficient, and could meet the requirement for the quality control of organochlorine pesticide residues in Chinese herbal tea granule.

Key words: Chinese herbal tea; organochlorine pesticide; gas chromatography - negative chemical ionization - mass spectrometry; accelerated solvent extraction; residue

广东凉茶是岭南人民根据本地的气候和水土特性, 在长期预防疾病与保健过程中以中医养生理论

收稿日期: 2011-04-20; 修回日期: 2011-06-28

基金项目: 广东省科技计划重点项目(2010A030100013)

* 通讯作者: 杨运云, 硕士, 副研究员, 研究方向: 质谱分析、中药分析, Tel: 020-37656885-823, E-mail: james_yyy@163.com

为指导,以中草药为基础,研制总结出的具有清热解毒、生津止渴等功效的一类植物饮料^[1]。2006年,国务院批准了凉茶为首批国家级非物质文化遗产^[1],凉茶产业迅速发展,并开始走向国际化。有机氯杀虫剂(OCPs)是一类广谱杀虫剂^[2],其性质稳定、不易降解,在土壤环境中持久存在,在中药种植过程中可能会通过植物根部吸收而迁入,从而造成药材中的杀虫剂残留^[3-4]。因此,建立针对广东凉茶中OCPs的分析测试方法具有非常重要的实用价值。

中草药中有机氯杀虫剂的分析检测,通常采用气相色谱电子俘获法(GC/ECD)和气相色谱电子轰击质谱法(GC-EI-MS)^[5]。GC/ECD法简单、快速、灵敏,但选择性差,仅能根据保留时间进行定性,对复杂体系中痕量目标物分析结果的可靠性不理想^[6]。GC-EI-MS法采用选择离子扫描方式,能够满足大部分样品分析的要求,但对于OCPs含量很低、基体复杂的样品,灵敏度通常不高^[7]。气相色谱-负化学电离质谱法(GC-NCI-MS)由于对含卤素等电负性强的化合物具有特别高的响应灵敏度,通常比GC-EI-MS高出1~3个数量级,在复杂体系中痕量OCPs的分析方面具有很大的应用前景^[8-9]。

加速溶剂萃取(ASE)是近年发展起来的一种可在较高温度(50~200℃)和较高压力(10.3~20.6 MPa)下,采用有机溶剂萃取固体和半固体样品的前处理方法^[10],已成为美国EPA SW-846的标准方法(Method-3545A)^[11]。与传统的萃取方法相比,ASE具有操作简便、萃取速度快、有机溶剂用量少、回收率高、容易实现自动化等优点,在痕量有机污染物萃取领域有着广阔的应用前景^[12-13]。

本文建立了ASE/GC-NCI-MS测定广东凉茶中OCPs残留的方法。方法快速、灵敏度高、重复性好,能满足广东凉茶中OCPs残留分析的需要,为广东凉茶中农药残留建立统一的质量评价标准提供了有效的技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-600QSE加速溶剂萃取仪(上海光谱仪器有限公司);GCMS-QP2010气相色谱质谱联用仪(日本Shimadzu公司);DB-1MS毛细管气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.1 μm)、DB-5MS毛细管气相色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),美国J&W公司;SampliQ Silica固相萃取柱(硅胶填料,500 mg/6 mL,美国Agilent公司)。

六氯苯(HCB)、 α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、七氯(Heptachlor)、环氧七氯(Heptachlor epoxide)、 α -氯丹(α -Chlordane)、 γ -氯丹(γ -Chlordane)、 α -硫丹(α -Endosulfan)、 β -硫丹(β -Endosulfan)、硫丹硫酸盐(Endosulfan sulfate)、*o,p'*-滴滴伊(*o,p'*-DDE)、*p,p'*-滴滴伊(*p,p'*-DDE)、*o,p'*-滴滴滴(*o,p'*-DDD)、*p,p'*-滴滴滴(*p,p'*-DDD)、*o,p'*-滴滴涕(*o,p'*-DDT)、*p,p'*-滴滴涕(*p,p'*-DDT)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、异狄氏剂(Endrin)、异狄氏剂醛(Endrin aldehyde)、异狄氏剂酮(Endrin ketone)、甲氧基氯(Methoxychlor)、灭蚊灵(Mirex)均购自美国AccuStandard公司。正己烷和二氯甲烷为农残级(北京迪克马科技有限公司)。

王老吉广东凉茶颗粒冲剂(批号:100205,100321,100401,100604,100706,100707,100801,100810,1003026,1011113)、邓老凉茶颗粒冲剂(批号:D11002,D11013,D11014,D11015,D21006,D21007,D21008,D21009)、二十四味凉茶颗粒冲剂(批号:100502,100702)购自广州不同药店。

1.2 实验方法

1.2.1 样品萃取 准确称取5.0 g凉茶颗粒冲剂样品于ASE萃取池中,萃取池放入仪器的加热炉体,在设定的条件下进行ASE萃取。萃取溶剂为正己烷-二氯甲烷(1:1,体积比),萃取温度100℃,萃取压力10 MPa,静态循环萃取模式,循环次数3次,每次萃取时间10 min。

1.2.2 样品净化 萃取液旋转蒸馏浓缩至约2 mL,氮气吹干,加入2 mL正己烷溶解,待固相萃取(SPE)净化。SPE净化采用SampliQ Silica柱,上样前用5 mL二氯甲烷清洗,10 mL正己烷平衡,自上样开始接收流出洗脱液,上样后用5 mL正己烷-二氯甲烷(1:1)洗脱,洗脱液氮气吹至近干,用0.1 mL正己烷溶解,待分析。

1.2.3 样品分析 采用GC-NCI-MS分析样品中OCPs含量。色谱柱DB-1MS(30 m×0.25 mm×0.1

μm); 进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; 不分流进样, 不分流时间 2 min , 2 min 后分流比为 $1:50$; 载气为高纯 He 气 (99.99% 以上), 恒线速度模式, 流速 36.5 cm/s ; 进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 。程序升温: 初始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min , 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min 。质谱条件: 负化学电离源 (NCI), 离子源温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电源 1.40 kV , 选择离子流 (SIM) 模式记录, 定性和定量离子的详细信息见表 1。

2 结果与讨论

2.1 加速溶剂萃取条件的优化

影响 ASE 萃取效率的因素有萃取溶剂、萃取温度、静态萃取时间和萃取循环次数^[10,13]。本研究采用加标回收法, 以 γ -六六六、 α -氯丹和 p,p' -滴滴涕的相对萃取效率为指标, 采用单因素实验对上述萃取参数进行优化。由于 ASE 的萃取压力是为保证溶剂在高温条件下仍处于液体状态, 不是影响萃取效率的重要参数^[8], 本研究选择萃取压力为 10 MPa 。

萃取溶剂是影响 ASE 萃取效率的重要参数, 一般根据“相似相溶”的原则进行选择^[14]。OCPs 为弱极性化合物, 本研究选择正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇、丙酮-二氯甲烷 ($1:1$) 和正己烷-二氯甲烷 ($1:1$) 6 种溶剂进行萃取 (实验条件为: 萃取温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 萃取压力 10 MPa , 静态萃取时间 10 min , 连续萃取 3 次), 结果见图 1A。结果表明, 萃取效率最高的溶剂为正己烷-二氯甲烷 ($1:1$), 其次为丙酮-二氯甲烷 ($1:1$), 混合溶剂的萃取效率比单一溶剂更为理想。本研究选择正己烷-二氯甲烷 ($1:1$) 为最佳萃取溶剂。

温度是影响 ASE 萃取效率的重要参数, 升高温度能够增加目标物在溶剂中的溶解度, 加快目标物在溶剂中的扩散速度, 同时降低溶剂的粘度, 使其更易渗透到样品基体中, 从而提高萃取效率^[14]。本研究分别考察了萃取温度为 60 、 80 、 100 、 120 、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的萃取效率 (实验条件: 正己烷-二氯甲烷 ($1:1$) 为萃取溶剂, 萃取压力 10 MPa , 静态萃取时间 10 min , 连续萃取 3 次), 结果见图 1B。结果表明, 当温度从 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 萃取效率逐渐升高, 继续升高至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 萃取效率反而下降, 这是由于萃取温度过高会造成 OCPs 热分解所致。因此, 最佳萃取温度选择 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

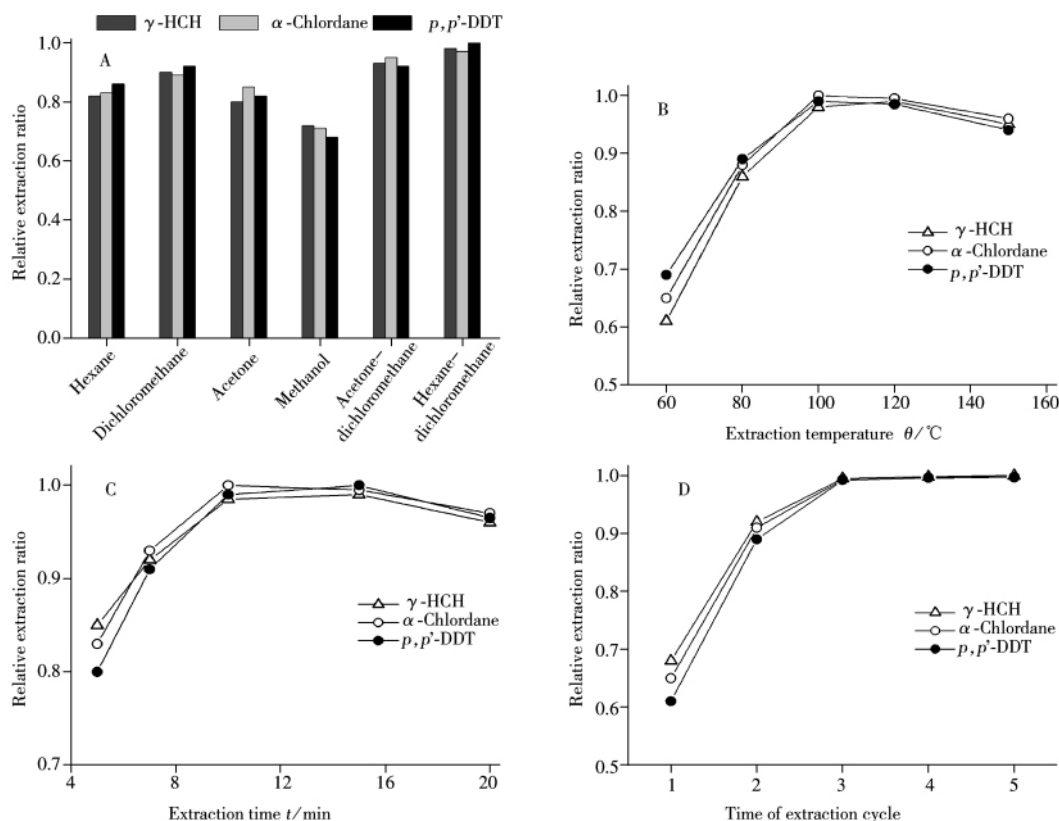


图1 萃取溶剂(A)、温度(B)、静态时间(C)和循环次数(D)对 ASE 萃取回收率的影响
Fig. 1 Effects of solvent(A), temperature(B), time(C) and number of cycles(D) on recoveries by ASE

静态萃取时间也是影响 ASE 萃取效率的重要参数^[12,14], 某些样品基体能将目标物束缚在基体的小孔或其它结构内, 提高温度后增加静态萃取时间, 可使目标物充分扩散到溶剂中, ASE 的静态萃取时间一般为每个循环 5~15 min。本研究选择 5、7、10、15、20 min 进行静态萃取时间优化(实验条件为: 以正己烷-二氯甲烷(1:1)为萃取溶剂, 萃取温度 100 °C, 萃取压力 10 MPa, 萃取 1 次), 实验结果见图 1C。静态萃取时间从 5 min 增至 10 min 的过程中, 萃取效率逐渐增加, 在 10 min 时达到稳定, 继续增加萃取时间, OCPs 由于高温萃取时间太长造成热分解, 其萃取效率反而下降。因此, 最佳静态萃取时间选择 10 min。

增加萃取循环次数能不断引入新鲜溶剂而使萃取更为完全, 非常适于难渗透样品的萃取, ASE 的萃取循环次数一般为 2~4 次^[14]。本研究采用同一样品连续萃取 5 次的方法进行萃取循环次数优化实验(实验条件为: 以正己烷-二氯甲烷(1:1)为萃取溶剂, 萃取温度 100 °C, 萃取压力 10 MPa, 静态萃取时间 10 min, 连续萃取 5 次, 每次萃取液分开收集进行检测), 结果见图 1D。结果表明, 连续萃取 3 次时已萃取完全, 继续增加萃取次数萃取效率升高不明显, 且会消耗更多的溶剂和时间。因此, 选择循环 3 次。

2.2 GC-NCI-MS 条件的优化

OCPs 为弱极性化合物, 适于采用非极性或弱极性气相色谱柱分离, 本文比较了 DB-1MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.1 μm) 和 DB-5MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 的分离效果。结果表明, DB-5MS 色谱柱不能将 α-氯丹和 α-硫丹分离, 而这两个化合物由于采用 GC-NCI-MS 分析时的定性和定量离子完全相同, 导致不能有效进行定量分析。而 DB-1MS 色谱柱可将 25 种 OCPs 完全分离, 因此, 本文选用 DB-1MS 色谱柱分析, 图 2A 为 100 pg 的 25 种 OCPs 混合标准溶液的总离子流色谱图。大部分 OCPs 在 NCI 电离模式下, [Cl]⁻ 和 [HCl₂]⁻ 的丰度占绝对优势, 选择作为定量离子, 而 [M]⁻、[M-H]⁻、[M-Cl]⁻、[M+Cl]⁻ 的丰度相对较低, 可作为定性依据。

2.3 方法学考察

本方法分析了 25 种 OCPs 的线性范围、线性方程、相关系数、仪器检出限(IDL)、仪器定量下限(IQL)以及测定广东凉茶颗粒冲剂样品中 OCPs 的方法检出限(MDL)、定量下限(MQL)和加标回收率, 结果见表 1。由表 1 可知, 方法的检出限为 1.0~34.4 pg/g, 定量下限为 3.4~114.6 pg/g, 回收率为 86%~105%, 可满足实际样品的检测要求。

表 1 ASE/GC-NCI-MS 分析 25 种 OCPs 的保留时间、SIM 离子、线性参数、检出限、定量下限及回收率

Table 1 Retention time, SIM ions, linear parameters, IDLs, IQLs, MDLs, MQLs and recoveries of 25 OCPs determined by ASE/GC-NCI-MS

Compound	<i>t_R</i> /min	SIM ions(<i>m/z</i>)	Linear range <i>m/pg</i>	Regression equation	<i>r</i>	IDL <i>m/pg</i>	IQL <i>m/pg</i>	MDL <i>w/</i> (<i>pg · g⁻¹</i>)	MQL <i>w/</i> (<i>pg · g⁻¹</i>)	Recovery <i>R/%</i>
α-HCH	14.57	35* 37 71 73	1~250	<i>y</i> = 3 533 <i>x</i> + 7 639	0.999 7	0.11	0.37	2.2	7.4	92
β-HCH	14.93	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 1 189 <i>x</i> + 3 078	0.999 7	0.32	1.07	6.4	21.4	86
HCB	15.05	35 282 284* 286	1~250	<i>y</i> = 2 685 <i>x</i> + 6 176	0.999 7	0.05	0.17	1.0	3.4	90
γ-HCH	15.42	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 3 614 <i>x</i> + 6 413	0.999 7	0.10	0.33	2.0	6.6	93
δ-HCH	15.57	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 3 051 <i>x</i> + 6 108	0.999 9	0.13	0.43	2.6	8.6	89
Heptachlor	17.97	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 3 828 <i>x</i> + 7 942	0.999 9	0.09	0.30	1.8	6.0	91
Aldrin	19.08	35* 37	1~250	<i>y</i> = 8 252 <i>x</i> + 2 482	0.999 8	0.05	0.17	1.0	3.4	89
Heptachlor epoxide	20.22	35* 37 71 73	1~250	<i>y</i> = 5 053 <i>x</i> + 6 513	0.999 6	0.08	0.27	1.6	5.4	93
γ-Chlordane	20.94	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 5 534 <i>x</i> + 7 107	0.999 8	0.08	0.27	1.6	5.4	95
<i>o,p'</i> -DDE	21.30	35* 37	1~500	<i>y</i> = 3 675 <i>x</i> + 1 400	0.999 8	0.13	0.43	2.6	8.6	97
α-Endosulfan	21.37	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 4 213 <i>x</i> + 7 730	0.999 7	0.10	0.33	2.0	6.6	92
α-Chlordane	21.52	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 5 926 <i>x</i> + 2 701	0.999 8	0.08	0.27	1.6	5.4	93
Dieldrin	22.21	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 4 260 <i>x</i> + 4 027	0.999 7	0.10	0.33	2.0	6.6	102
<i>p,p'</i> -DDE	22.37	35* 37	1~500	<i>y</i> = 5 512 <i>x</i> - 3 614	0.999 7	0.08	0.27	1.6	5.4	98
<i>o,p'</i> -DDD	22.48	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 1 693 <i>x</i> + 753	0.999 7	0.20	0.67	4.0	13.4	97
Endrin	22.78	35* 37 71 272	1~500	<i>y</i> = 2 211 <i>x</i> + 4 059	0.999 6	0.15	0.50	3.0	10.0	104
β-Endosulfan	22.88	35* 37 71 73	1~500	<i>y</i> = 2 231 <i>x</i> + 2 613	0.999 7	0.17	0.57	3.4	11.4	98
Endrin aldehyde	23.41	35* 37 71 272	1~500	<i>y</i> = 1 639 <i>x</i> + 1 668	0.999 6	0.27	0.90	5.4	18.0	96

(续表 1)

Compound	t_R /min	SIM ions (m/z)	Linear range m/pg	Regression equation	r	IDL m/pg	IQL m/pg	MDL $w/$ ($pg \cdot g^{-1}$)	MQL $w/$ ($pg \cdot g^{-1}$)	Recovery $R/\%$
<i>p, p'</i> -DDD	23.55	35* 37 71 73	1~500	$y = 1801x + 1407$	0.9997	0.20	0.67	4.0	13.4	99
<i>o, p'</i> -DDT	23.82	35* 37 71 73	1~500	$y = 1051x + 1550$	0.9997	0.30	1.00	6.0	20.0	102
Endosulfan sulfate	24.26	35 37 97* 386	1~500	$y = 2380x + 2121$	0.9996	0.07	0.23	1.4	4.6	103
<i>p, p'</i> -DDT	24.93	35* 37 71 73	1~500	$y = 934x + 1603$	0.9997	0.29	0.97	5.8	19.4	105
Endrin ketone	25.55	35* 37 71 272	1~500	$y = 2125x + 2138$	0.9997	0.17	0.57	3.4	11.4	97
Methoxychlor	26.87	35* 37 71 272	5~500	$y = 222x + 110$	0.9995	1.72	5.73	34.4	114.6	101
Mirex	28.11	35* 37 71 73	1~500	$y = 2169x + 1447$	0.9996	0.19	0.63	3.8	12.6	104

* quantitative ion

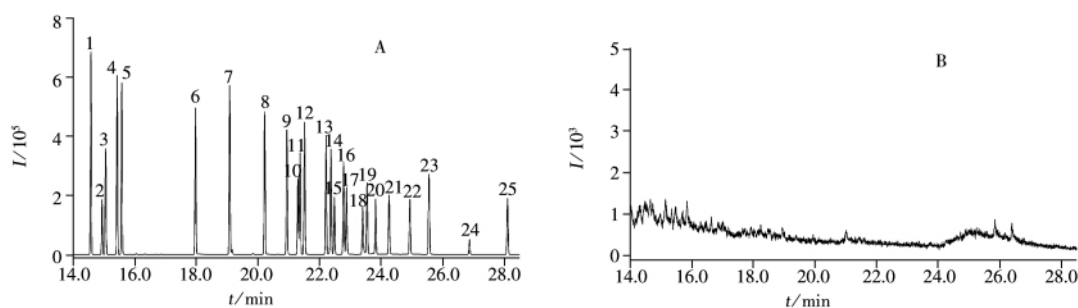


图2 100 pg 的 25 种 OCPs 混合标准溶液(A)与实际样品(B)的总离子流色谱图

Fig. 2 Chromatograms of 100 pg 25 mixed OCPs standard solution (A) and sample (B) obtained by total SIMs of NCI-MS sample: Wanglaoji herbal tea granule batch of 100205 (王老吉凉茶颗粒样品批号 100205)

2.4 实际样品的测定

用建立的 ASE/GC-NCI-MS 方法测定不同厂家不同批次的 20 个凉茶颗粒冲剂样品, 结果 25 种 OCPs 均未检出。图 2B 为王老吉凉茶(批号: 100205)的 GC-NCI-MS 色谱图。

参考文献:

- [1] Wang P, Xiao G S, Zhang Y S, Guo M M, Tan W L. *Food Sci. Technol.* (王萍, 肖更生, 张友胜, 郭鸣鸣, 谭文乐. 食品科技), **2010**, 35(2): 77-80.
- [2] Xie W M, Hu Y Y, Liu H B, Xu Z C. *Environ. Monit. China* (谢武明, 胡勇有, 刘焕彬, 许振成. 中国环境监测), **2004**, 20(2): 58-61.
- [3] Hao L L, Xue J. *Chin. J. Anal. Chem.* (郝丽丽, 薛健. 分析化学), **2006**, 34(2): 231-234.
- [4] Zhang M S, Zhang Z K, Xia P H, Chen W S, Wu Q. *J. Shenyang Pharm. Univ.* (张明时, 张泽楷, 夏品华, 陈文生, 伍庆. 沈阳药科大学学报), **2009**, 26(6): 473-477.
- [5] Jin B H, Chen P J, Xie L Q, Zhao Q H, Wu W D, Lan F, Lin L. *J. Instrum. Anal.* (靳保辉, 陈沛金, 谢丽琪, 赵琼晖, 吴卫东, 蓝芳, 林黎. 分析测试学报), **2010**, 29(5): 473-477.
- [6] Cuadros-Rodríguez L, Hernandez Torres M E, Almansa Lopez E, Egea Gonzalez F J, Arrebola Liebanas F J, Martinez Vidal J L. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 454(2): 297-314.
- [7] Lin Z G, Jin Z, Liu Y, Fan Y L, Tan J, Ma Y, Chen M Y, Chen Z B. *Chem. J. Chin. Univ.* (林竹光, 金珍, 刘勇, 范玉兰, 谭君, 马玉, 陈美瑜, 陈招斌. 高等学校化学学报), **2005**, 26(12): 2218-2222.
- [8] Chaler R, Vilanova R, Santlago-Silva M, Fernandez P, Grimalt J O. *J. Chromatogr. A*, **1998**, 823(1/2): 73-79.
- [9] Zhang M M, Wang X H, Yan J M, Wu S P. *Environ. Chem.* (张萌萌, 王新红, 闫景明, 吴水平. 环境化学), **2010**, 29(3): 376-382.
- [10] Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, Porter N L. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(6): 1033-1039.
- [11] Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3545. US EPA SW-846, 3rd ed, Update III, US GPO, Washington D C, **1995**.
- [12] Chen J H, Wang F M, Liu J, Lee F S C, Wang X R, Yang H H. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 613(2): 184-195.
- [13] Li Q L, Xu X Q, Li X C, Wang X R. *J. Instrum. Anal.* (李庆玲, 徐晓琴, 黎先春, 王小如. 分析测试学报), **2006**, 25(5): 33-37.
- [14] Yang Y Y, Deng J W, Luo H T, Wu Q H, Guo P R. *Chin. J. Anal. Chem.* (杨运云, 邓洁薇, 罗辉泰, 吴庆晖, 郭鹏然. 分析化学), **2010**, 38(11): 1583-1587.