

联用技术应用于元素形态分析

唐安娜*, 石宜灵, 杜瑾, 孔德明

南开大学化学学院, 分析科学研究中心, 天津市生物传感与分子识别重点实验室, 化学国家级实验教学示范中心, 天津 300071

摘要: 本文介绍了元素形态分析研究的重要意义、应用于元素形态分析的各种联用技术, 及其在实际样品测定中的应用。其中涉及到多种分离技术, 如: 高效液相色谱、离子色谱、尺寸排阻色谱、气相色谱、毛细管电泳和多种检测方式, 如: 电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体发射光谱、原子荧光、原子吸收。基于此开发教学实验, 理论与实践相结合, 进一步加深学生对知识的理解、掌握和运用。

关键词: 联用技术; 形态分析; 教学实验

中图分类号: G64; O6

Application of Hyphenated Technique in Element Speciation Analysis

Anna Tang *, Yiling Shi, Jin Du, Deming Kong

Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Research Center for Analytical Sciences, National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: This paper investigates the significance of element speciation analysis, the various hyphenated techniques used in element speciation analysis, and their application in real samples. This involves a variety of separation technologies, such as high-performance liquid chromatography, ion chromatography, size exclusion chromatography, gas chromatography, and capillary electrophoresis, as well as various detection methods, such as inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, atomic fluorescence spectrometry, and atomic absorption spectrometry. Based on this, we developed teaching experiments, combined theory with practice, and further strengthened students' understanding, mastery, and application of knowledge.

Key Words: Hyphenated technique; Speciation analysis; Teaching experiment

1 元素形态分析的重要意义

一种元素在样品中的有效性和毒性既取决于它的物理形态, 也与其化学形态息息相关, 除了我们生活中常常提到的浓度以外, 化合价、有机态或是无机态、相态等因素也属于元素形态的范畴。例如: 三价铬在人体葡萄糖代谢中发挥着重要的作用, 而六价铬却具有剧毒性和致癌性; 元素硒的毒性很小, 亚硒酸钠、硒酸钠的毒性却很大。元素形态分析是分析化学的分支之一, 即识别一种或多种元素在某一样品中的浓度、分散状态等物理形态, 或电子组态、价态、分子结构等化学形态的

收稿: 2022-11-27; 录用: 2023-01-03; 网络发表: 2023-01-31

*通讯作者, Email: tanganna@nankai.edu.cn

基金资助: 国家重点研发计划(2018YFC1602400)

过程。监测环境中的有毒有害物质,分析药品中的有效成分含量和毒性大小、食品中添加剂的用量、装修材料有毒有害物质等,都是元素形态分析常见的应用场景,元素形态分析对于生产生活具有重要的意义。

2 联用技术在元素形态分析中的应用

由于实际样品往往由多种元素的不同形态组成,想要通过单独某一种仪器实现目标元素的形态分析是很困难的。不同的样品处理技术及检测器的联用在元素形态分析中能够起到提高准确性、重现性和可操作性的作用。本文综述了不同的联用技术在元素形态分析中的应用。

2.1 液相色谱联用技术应用于元素形态分析

液相色谱是以液体为流动相的高效色谱分析方法,分析速度快,分离效率高,能与不同的分析仪器联用进行更为高效的元素形态分析^[1,2],样品无需进行汽化,能用于高沸点及热不稳定化合物的分离,适用范围广。

2.1.1 液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用

(1) 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用

高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)与电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)联用(HPLC-ICP-MS)是元素形态分析研究中的应用最广泛的联用技术,关于As、Hg、Se、Sn等元素的形态分析研究均有报道。ICP-MS灵敏度高,检出限低,分析速度快,与HPLC联用可实现复杂样品的分离检测。

Chen等开发了一种基于HPLC-ICP-MS的方法^[3],用于分析鱼类中的As(III)、As(V)、单甲基胂酸(MMA)、二甲基胂酸(DMA)、砷乙烷(AsB)和Hg(II)、甲基汞(MeHg)。硒酸根Se(VI)、亚硒酸根Se(IV)、硒代胱氨酸(SeCyS)、甲基硒代半胱氨酸(MeSeCyS)、硒脲(SeUr)、硒代蛋氨酸(SeMet)、硒代乙硫氨酸(SeEt),是常见的硒存在形态,HPLC-ICP-MS是分析硒形态重要而有效的技术手段之一^[4],用于水体、果蔬、中药等样品中硒元素形态的检测。

Grotti等人引入了窄孔径色谱柱,并采用死体积很小的接口与之结合,有效降低了基质负荷和峰分散度,同时也能最大限度地减少样品量和溶剂消耗,提高检测分辨率和灵敏度。窄孔径HPLC柱与ICP-MS相结合,能够获得更低的检测限,实现更快的分离^[5]。

(2) 离子色谱与ICP-MS联用

离子色谱(Ion Chromatography, IC)是高效液相色谱的一种形式,是分析阴离子和阳离子及小分子极性化合物的一种液相色谱方法,比起普通的液相色谱法,离子色谱引入抑制系统,解决了背景信号干扰,具有分离效果好、灵敏度高和快速方便等优点,是对广泛使用的液相色谱的有益补充。

离子色谱用于金属阳离子的形态分析研究较为成熟,涉及铊(Tl)、钒(V)、铬(Cr)等多种元素,适用于无机阳离子和有机络合物的分离。强阴离子交换色谱与ICP-MS联用(IC-ICP-MS)可以用于硒代乙嘌呤、硒(VI)、硒(IV)、二甲基硒化物和二甲基二硒化物的分离与定量分析,对于无机和有机分子均适用^[6]。

(3) 尺寸排阻色谱与ICP-MS联用

鱼类消费是人类接触汞的主要途径之一。食物中汞的现有形式,尤其是与蛋白质结合的汞,可能会影响人体对汞的吸收,进而影响其潜在的毒性作用。Nong等使用基于金属组学和蛋白质组学的技术分析了从七个不同地区和国家采集的鲑鱼和金枪鱼肌肉。尺寸排阻色谱(Size Exclusion Chromatography, SEC)与ICP-MS联用(SEC-ICP-MS)表明, β -肌动蛋白是一种来自鱼肌肉的新型汞结合蛋白,该蛋白还可以结合铋(Bi)、银(Ag)和铜(Cu)。蛋白质是食用鱼中主要的汞积累位点,因此,在胃肠道消化后,增加了人体对汞的暴露^[7]。

2.1.2 液相色谱与等离子体发射光谱联用

等离子体发射光谱(Plasma Optical Emission Spectrometry, Plasma-OES)具有灵敏度高、检出限

低、线性范围宽、测试速度快、应用范围广及可同时进行多元素测定的特点。液相色谱与等离子体发射光谱联用,已广泛应用于元素形态分析的研究中^[8-10]。

(1) HPLC-MIP-OES。国际上用于铁元素的形态分析报道较少。2021年Proch等将微波诱导等离子体发射光谱法(Microwave Induced Plasma-OES, MIP-OES)用于铁形态分析,采用HPLC与氮等离子体联用技术,可在单次分析的300 s内同时测定Fe(II)和Fe(III)。HPLC-MIP-OES使用氮气发生器来供应气体,消耗量低,单次分析便宜^[8]。

(2) IC-ICP-OES/ICP-OES联用技术已用于Se、Cr等元素的形态分析中^[9,10]。沉积物中硒的形态分析,以正辛烷磺酸钠盐为离子对调节剂,在BIO Wide Pore RP-C₁₈色谱柱上,实现了亚硒酸盐、硒酸盐、硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、硒代酚胺和二甲基二硒化物的分离,ICP-OES与色谱系统耦合后用于硒元素的在线检测^[7]。

2.1.3 液相色谱与原子荧光联用

原子荧光(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)是目前常用的痕量元素检测技术之一,具有维护 and 操作费用低,能提供与ICP-MS相近的灵敏度,且易于操作等优点。色谱-氢化物发生(HG)-原子荧光光谱联用技术是目前检测分析硒形态的最重要且有效的技术手段之一。在测定水中的烷基汞的研究中,将紫外光照射、氢化物发生/原子蒸发与高效液相色谱和原子荧光光谱法联用(HPLC-UV-CV/HG-AFS),建立了一种简便快捷、灵敏度高、选择性好的天然水中烷基汞的分析方法^[11,12]。利用高效液相色谱-双通道原子荧光联用同时进行砷和硒形态分析,在12 min内同时分离了三价砷(As(III))、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、五价砷(As(V))、硒代胱氨酸(SeCys)、硒代蛋氨酸(SeMet)和四价硒(Se(IV))等化合物。实验结果表明,该方法可用于尿样及药品中砷和硒形态的分析^[13]。

2.1.4 液相色谱与原子吸收光谱联用

原子吸收光谱(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)法是测定痕量和超痕量元素的有效方法之一,由于其仪器结构简单、操作简便、易于掌握、价格便宜、分析速度快、耗费低、选择性好、精密度高等优点,在冶金、地质、化工、医药、刑侦和食品卫生等领域得到了广泛应用。Linhart等开发了一种紫外光化学发生器,能够将有机和无机汞柱后在线转化为冷蒸气(Hg⁰),随后通过石英管原子吸收光谱法进行检测。采用反相高效液相色谱分离后成功检测到汞(II)、甲基汞、乙基汞和苯基汞^[14]。

2.2 气相色谱联用技术

2.2.1 气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用

气相色谱(Gas Chromatography, GC)-电感耦合等离子体质谱联用(GC-ICP-MS)分离效果好,分析速度快,灵敏度高。与液相色谱联用技术相比,GC-ICP-MS无需雾化器,不会增加等离子体本底信号,样品损耗率极低,常用于气体和低沸点化合物的分离分析,难挥发性物质的分析需要经过处理使其挥发度增大。GC-ICP-MS可将复杂样品中的易挥发性待测元素提取出来,多用于汞、溴元素的形态分析^[15,16]。

分析无机汞、测量汞的总浓度及有机汞的浓度时,常用到GC-ICP-MS分析方法。同样的方法也应用在锡物种的检测中^[16],经过微波消解和衍生化处理,能够在高有机含量的垃圾渗透液中分离出甲基化、乙基化和丁基化锡化合物。

2.2.2 气相色谱-原子荧光联用

GC分离的样品以气体状态流出,可不经处理直接进入AFS仪器中,实现高效快速检测,在有机汞、有机铅、有机锡、有机硒的分离检测中均有应用。

近几年关于有机汞的GC-AFS分析研究较多。有机汞最主要的形态有两种:甲基汞和乙基汞(其中甲基汞的排放对生物的危害大),两者均不易挥发,大部分GC-AFS分离检测有机汞的方法是先将甲基汞和乙基汞通过水相衍生化,但因其衍生物很难直接被AFS仪原子化,文献中多采用在GC和AFS的仪器连接管路之间额外添加高温裂解加热装置,在高温下甲基汞和乙基汞的衍生化产物被裂解生成气态汞原子,从而被检测。GC-AFS已用于测定海水中甲基汞^[17]及生物样品中的甲基汞、乙基

汞^[18]等。

与有机汞不同, GC-AFS在有机硒化合物的检测中, 可直接通过氩氢火焰作光源的GC-AFS仪器, 无需在两个仪器中添加额外的装置。已有研究构建了用于二甲基硒化物和二甲基二硒化物的形态分析以及四甲基锡和四乙基铅的双通道同时测定的GC-AFS系统, 实现了高效便捷的有机硒元素检测^[19]。

2.2.3 GC-ICP-OES

已开发了固相微萃取GC-ICP-OES相结合的方法, 用于沉积物和水样中丁基锡和苯基锡化合物的形态分析, 并通过分析参考沉积物和废水样品来验证该技术的可靠性^[20]。

2.3 毛细管电泳联用技术

毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)是以毛细管为分离通道、以高压直流电场为驱动力的新型液相分离技术。CE分离用的电解质、缓冲液及其操作pH正好在许多元素形态的稳定范围内, 是分离过程中能够保持原有化学信息的一种难得的分离技术。此外CE还有分离效率高、分析速度快、样品适应面宽、试剂和样品消耗量少、重复性好、分离模式多等优点。CE在生命科学、生物技术、临床医学、药物分析和环境科学等领域显示了极其重要的应用前景。CE用于元素形态分析也引起人们的关注。

2.3.1 CE-ICP-MS

将CE与ICP-MS联用, 能够准确识别同种元素的不同形态具体的存在形式, 也能够精确定量, 具有通用性好、分析时间短、分离效率高且分析成本低的特点。CE-ICP-MS能够提供待测物完整的形态信息, 适用于痕量元素检测, 因此, 能将其用于研究蛋白质与金属的相互作用, 探究不同金属与蛋白质之间的组合^[21]。Shuai等开发了一种CE-ICP-MS联用技术, 在优化的分离条件下, 基线分离并测定了六种砷物种, 包括亚砷酸盐、砷酸盐, 单甲基砷酸, 二甲基砷甲酸, 砷乙烷和砷胆碱。该方法与密闭容器微波辅助萃取法相结合, 成功地用于龙葵样品中砷的测定^[22]。

2.3.2 CE-AAS

氢化物发生与原子吸收光谱联用技术可扩展AAS对氢化物形成元素的检测能力, 几乎消除了基体干扰, 开辟了解决复杂基体样品分析新途径。开发了一种毛细管电泳、冷蒸气发生(CVG)与电热石英管炉原子吸收光谱(EQTF-AAS)在线耦合系统, 用于干金鱼肌肉中无机汞和甲基汞的形态分析^[23]。

2.3.3 CE-AFS

基于AFS检测器的优点^[24], Yan等通过CE-AFS在线联用, 建立了一种测定无机汞、甲基汞、乙基汞EtHg和苯基汞PhHg的半胱氨酸复合物的方法。所开发的技术已成功应用于标准物质(DORM-2, 狗鱼肌肉)中汞的形态分析^[25]。

2.3.4 CE-ICP-OES

CE-ICP-OES联用技术结合了CE分离效率高和ICP-OES选择性好、检出限低及线性范围宽等优点, 为复杂样品的元素形态分析提供了一种有力的分析手段^[26,27]。通过CE-ICP-OES在线耦合, 开发了一种大鼠血浆中镁物种形态分析和游离镁浓度定量方法^[27]。

2.4 微芯片毛细管电泳联用技术

使用电泳作为分离机制的微细加工分析系统可以大大减少分离时间并简化仪器设计。在微流体CE系统中, 分离通道被蚀刻到固体基质中, 从而取代了传统CE中使用的毛细管。通道可以用非常小的直径蚀刻, 更重要的是, 通道的壁比毛细管厚得多, 这可以实现更有效的热分散。此外, 即使需要温度控制, 实际上从微芯片中分散热量也比从毛细管中分散热量要容易得多。微芯片技术的另一个优点是, 预蚀刻通道网络可用于提供多个流, 省略管连接器, 从而减少死体积。具有分辨率高、分析快速、样品试剂消耗低, 污染少、体积小、自动化、集成化程度高等优点, 是一种很有吸引力的形态分离技术。

微芯片毛细管电泳(Chip-CE)和元素选择性检测器联用,具有选择性好、灵敏度高的特点,AFS十分适合用作Chip-CE形态分析时的柱后检测器^[28]。Li等采用在线联用微芯片毛细管电泳与氢化物发生原子荧光光谱(HG-AFS)建立了无机砷形态分析方法^[29]。

2.5 流动注射联用技术

流动注射(Flow Injection, FI)在线预富集分离技术可有效克服手工和间歇式预富集分离操作的缺点。FI与原子光谱的联用是实现复杂样品中超痕量元素全自动测定的行之有效的方法。

2015年Escudero等提出了一种利用FI-HG-ICP-OES对水样、能量饮料、葡萄酒和茶叶中无机硒进行在线预富集方法。提取和预浓缩步骤使用聚氯乙烯(PVC)柱进行,Se形态是通过用紫外灯选择性光还原来实现的。采用两级分数阶乘设计,评估实验变量,包括缓冲液、样品及洗脱液的流速和浓度等^[30]。

3 存在的问题及解决办法

联用技术用于元素形态分析已经得到广泛应用(表1),但仍存在一定局限性,对于固体样品需要采用提取步骤,复杂的样品前处理过程可能导致元素形态发生变化。开发简便、快速、自动化的样品前处理技术是解决这个问题的关键,如采用流动注射在线样品前处理技术、QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugger, Safe)技术^[31]等。开发新颖的样品前处理材料,如:功能化硅基质纳米材料、COFs (Covalent Organic Frameworks)/MOFs (Metal Organic Frameworks)材料、分子印迹材料等,以提高材料的选择性和吸附效率。联用技术还受接口问题影响,采用窄孔径色谱柱,并采用死体积很小的接口与之结合,有效降低了基质负荷和峰分散度,同时也能最大限度地减少样品量和溶剂消耗,提高检测分辨率和灵敏度,实现更快的分离。

表1 联用技术应用于元素形态分析

分离模式	联用技术	元素形态	实际样品	参考文献
液相色谱	HPLC-ICP-MS	As、Hg、Se、Cr、Pb等元素的不同形态	鱼肉、土壤、水样、尿液、血清等	[3-5]
	HPLC-MIP-OES	Fe(II)、Fe(III)、Se的不同形态	沉积物、土壤	[8]
	HPLC-AFS	As、Se、Hg的形态	水样、血液	[11,12]
	HPLC-AAS	Hg形态	鱼肉	[13]
	SEC-ICP-MS	Hg键合蛋白	金枪鱼、蛙鱼	[7]
	IC-ICP-MS	As、Hg、Se、Cr、Sb的不同形态	废水、土壤、鱼肉、尿液、血清等	[6]
	IC-ICP-OES	Se、Cr	沉积物、矿泉水样	[9,10]
	IC-AFS	As、Se的不同形态	人体尿液、药物	[14]
	GC-ICP-MS	Hg、As、Se、Sb、Cr、Sn等元素的不同形态	浮游生物、水样、沉积物、土壤、废弃物、生物样品	[15,16]
气相色谱	GC-AFS	Hg、As、Se、Sn不同形态	沉积物、浮游生物	[17-19]
	GC-ICP-OES	Sn形态	沉积物	[20]
	CE-ICP-MS	As、Se、Cr、Hg、Pb的不同形态	食品、藻类、鱼类、水样	[21,22]
毛细管电泳	CE-AAS	Hg、Cd不同形态	鱼肉、生物样品	[23]
	CE-AFS	As、Se、Hg不同形态	水、土壤、空气、生物群、食物	[24,25]
	CE-ICP-OES	Ca、Mg不同形态	血浆	[26,27]
	Chip-AFS	As、Hg不同形态	生物样品、环境水样	[28,29]
流动注射	FI-HG-ICP-OES	Se形态	水果、饮料、葡萄酒、茶叶	[30]

4 联用技术应用于实验教学

为了使理论学习和实践相结合,我们开发了联用技术用于元素形态分析的实验。实验一:流动注射编结反应器(KR)在线吸附-火焰原子吸收光谱(FAAS)联用技术测定痕量铅离子。KR通常是由疏水性材料如聚四氟乙烯(PTFE)等微管编结而成,分析物与反应试剂所形成的中性配合物是通过分子吸附而被富集于KR内壁上。操作程序基本上分为两步:第一步为分析物与配位剂在线形成中性配位化合物,并吸附在KR内壁上;第二步为被吸附在KR内壁上的分析物洗脱后,采用FAAS在线检测。实验二:流动注射微柱在线置换吸附-电热原子吸收光谱联用技术测定痕量钼。本实验使用普通的配位剂吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)和简单易得的吸附剂(香烟过滤嘴纤维),首先将Cu与APDC形成的络合物预涂覆在填充纤维表面,由于Pd-PDC的稳定性比Cu-PDC高,Pd(II)通过与Cu-PDC发生置换反应富集在纤维表面,基体中的那些与APDC络合稳定性比Cu低的共存金属离子,由于不能与Cu-PDC进行置换反应,不会干扰Pd的测定,从而可对Pd进行选择性的测定。通过实验,学生能更深入地理解和掌握联用技术在形态分析中的应用。

5 总结和展望

联用技术结合了各种分离技术和检测方式的优势,本文通过对各种用于元素形态分析的联用技术的总结和比较,了解其适用范围、对样品的要求及目前存在的问题,并展望发展前景。元素形态分析中的联用技术,可用于关乎人类生命健康的环境污染治理、食品安全、疾病诊疗等领域,具有重要的研究意义。在对知识总结的基础上,开发设计教学实验,理论与实践相结合,加深学生对知识的理解、掌握和运用。

参 考 文 献

- [1] Song, X. C.; Huang, X. J. *Advances in Sample Preparation* **2022**, 2, 100019.
- [2] Song, X. C.; Luo, Q.; Huang, X. J. *Anal. Chim. Acta* **2022**, 1223, 340175.
- [3] Chen, Y. C.; Jiang, S. J. *J. Anal. At. Spectrom.* **2021**, 36, 938.
- [4] 郭丽丽, 李俊, 贺博, 肖志明, 蒋晨阳, 张秉璇. 食品安全质量检测学报, **2019**, No. 10, 4376.
- [5] Grotti, M.; Terol, A.; Todolí, J. L. *Trac-Trend Anal. Chem.* **2014**, 61, 92.
- [6] 陈建国, 彭国俊, 朱晓艳, 金献忠, 陈少鸿, 魏丹毅. 理化检验, **2015**, 51 (6), 881.
- [7] Nong, Q. Y.; Dong, H. Z.; Liu, Y. Q.; Liu, L. H.; He, B.; Huang, Y. S.; Jiang, J.; Luan, T. G.; Chen, B. W.; Hu, L. G. *Chemosphere* **2021**, 263, 128110.
- [8] Proch, J.; Niedzielski, P. *Talanta* **2021**, 231, 122403.
- [9] Ochsenkuhn-Petropoulou, M.; Michalke, B.; Kavouras, D.; Schramel, P. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 478, 219.
- [10] Spanu, D.; Monticelli, D.; Binda, G.; Dossi, C.; Rampazzi, L.; Recchia, S. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 412, 125280.
- [11] Iwai-Shimada, M.; Kobayashi, Y.; Isobe, T.; Nakayama, S. E.; Sekiyama, M.; Taniguchi, Y.; Yamazaki, S.; Michikawa, T.; Oda, M.; Mitsubuchi, H.; *et al. Toxics* **2021**, 9, 82.
- [12] 赵云芝, 钱蜀, 王俊伟, 李海霞, 万旭畅. 中国环境监测, **2011**, No. 3, 17.
- [13] 王振华, 何滨, 史建波, 阴永光, 江桂斌. 色谱, **2009**, 27 (5), 711.
- [14] Linhart, O.; Kolorosová-Mrázová, A.; Kratzer, J.; Hraníček, J.; Červený, V. *Anal. Lett.* **2019**, 52, 613.
- [15] Cossart, T.; Garcia-Calleja, J.; Worms, I. A. M.; Tessier, E.; Kavanagh, K.; Pedrero, Z.; Amouroux, D.; Slaveykova, V. I. *Environ. Pollut.* **2021**, 288, 117771.
- [16] Pinel-Raffaitin, P.; Rodriguez-Gonzalez, P.; Ponthieu, M.; Amouroux, D.; Le Hecho, I.; Mazeas, L.; Donard, O. F. X.; Potin-Gautier, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 258.
- [17] Azemard, S.; Vassileva, E. *Talanta* **2021**, 232, 122492.

- [18] Górecki, J. *Measurement* **2018**, *117*, 419.
- [19] Zeng, Y.; Xu, K.; Hou, X.; Jiang, X. *Microchem. J.* **2014**, *114*, 16.
- [20] Aguerre, S.; Pecheyran, C.; Lespes, G.; Krupp, E.; Donard, O. F. X.; Potin-Gautier, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 1429.
- [21] Chamoun, J.; Hagège, A. *Radiachim. Acta* **2005**, *93*, 659.
- [22] Shuai, P. Y.; Yang, X. J.; Qiu, Z. Q.; Wu, X. H.; Zhu, X.; Pokhrel, G. R.; Fu, Y. Y.; Ye, H. M.; Lin, W. X.; Yang, G. D. *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*, 3239.
- [23] Deng, B. Y.; Xiao, Y.; Xu, X. S.; Zhu, P. C.; Liang, S. J.; Mo, W. M. *Talanta* **2009**, *79*, 1265.
- [24] Sanchez-Rodas, D.; Corns, W. T.; Chen, B.; Stockwell, P. B. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 933.
- [25] Yan, X. P.; Yin, X. B.; Jiang, D. Q.; He, X. W. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 1726.
- [26] Deng, B.; Li, X.; Zhu, P.; Xu, X.; Xu, Q.; Kang, Y. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 1534.
- [27] 朱平川, 徐祥书, 肖艳, 杨坤国, 邓必阳. *分析化学*, **2008**, *36*, 1555.
- [28] 李峰, 王冬冬, 严秀平, 苏荣国, 林金明. *光谱学与光谱分析*, **2006**, *26* (6), 1158.
- [29] Li, F.; Wang, D. D.; Yan, X. P.; Su, R. G.; Lin, J. M. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1081*, 232.
- [30] Escudero, L. A.; Pacheco, P. H.; Gasquez, J. A. *Food Chem.* **2015**, *169*, 73.
- [31] Braun, D.; Ezekiel, C. N.; Abia, W. A.; Wisgrill, L.; Degen, G. H.; Turner, P. C.; Marko, D.; Warth, B. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 14569.