

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2018.11.012

高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿谷物食品中 11种苯氧羧酸类除草剂

王可*, 曹倩玉, 赵灵芝, 陈龙星, 张梦妍

(石家庄市疾病预防控制中心 理化检验所, 河北 石家庄 050011)

摘要: 建立了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)同时检测婴幼儿谷物食品中11种苯氧羧酸类除草剂的分析方法。试样采用含2%甲酸的乙腈溶液提取,以N-丙基乙二胺(PSA)和无水硫酸镁(MgSO₄)净化后,经ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈色谱柱(4.6 mm×50 mm, 1.8 μm)分离,采用电喷雾离子源(ESI)负离子,多反应监测(MRM)模式进行检测,外标法定量。11种苯氧羧酸类除草剂在0.5~200 μg/L范围内线性关系良好,相关系数(*r*²)均大于0.999,在3个加标水平下的平均回收率为77.4%~99.9%,相对标准偏差(RSD, *n*=7)为1.5%~8.0%,方法的检出限(*S/N*=3)为0.1~2.4 μg/kg,定量下限(*S/N*=10)为0.4~8.1 μg/kg。该方法操作简便、准确度高、灵敏度好,适用于婴幼儿谷物食品中11种苯氧羧酸类除草剂的快速同时检测。
关键词: 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS); 苯氧羧酸类除草剂; QuEChERS; 婴幼儿谷物食品
中图分类号: O657.63; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)11-1349-05

Determination of 11 Phenoxy Acid Herbicides in Infant Cereal Food by High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

WANG Ke*, CAO Qian-yu, ZHAO Ling-zhi, CHEN Long-xing, ZHANG Meng-yan

(Department of Physico-Chemical Inspection, Shijiazhuang Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050011, China)

Abstract: A method was developed for the simultaneous determination of 11 phenoxy acid herbicides in infant cereal food by high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (HPLC - MS/MS). The samples were extracted with acetonitrile containing 2% formic acid, then purified with N-propyl ethylenediamine (PSA) and anhydrous magnesium sulfate (MgSO₄). The target compounds were separated on a ZORBAX Eclipse XDB - C₁₈ column (4.6 mm × 50 mm, 1.8 μm), and detected by HPLC - MS/MS with electrospray ionization (ESI) in negative ion mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by the external standard method. The calibration curves for 11 phenoxy acid herbicides were linear in the range of 0.5 - 200 μg/L with their correlation coefficients (*r*²) larger than 0.999. The average recoveries at 3 spiked levels were in the range of 77.4% - 99.9%, with relative standard deviations (RSDs, *n* = 7) of 1.5% - 8.0%. The limits of detection (*S/N* = 3) and quantitation (*S/N* = 10) of the method were 0.1 - 2.4 μg/kg and 0.4 - 8.1 μg/kg, respectively. Owing to the advantages of simple operation, high accuracy and sensitivity, this method is suitable for the rapid and simultaneous detection of 11 phenoxy acid herbicides in infant cereal food.

Key words: high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry (HPLC - MS/MS); phenoxy acid herbicides; QuEChERS; infant cereal food

苯氧羧酸类除草剂是世界第二大选择性除草剂,亦为世界第一大杀除阔叶杂草的除草剂^[1],广泛应用于小麦、玉米、水稻等禾本科作物,可有效防除水、旱田中阔叶和莎草科杂草^[2]。此类除草剂易溶于水,自然降解速度较慢,极易在土壤、水环境及果实中残留^[3],其代谢产物(尤其是一些卤化物)可引起人类肝肾损伤和迟发性神经病变^[4]。因此,苯氧羧酸类除草剂在环境和食品中的残留受到越来越

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2018-10-15

* 通讯作者: 王可, 博士, 副主任技师, 研究方向: 食品安全及毒物分析, E-mail: wkecdc@163.com

越多的关注。世界卫生组织(WHO)规定饮用水中苯氧羧酸类除草剂的最大污染物水平(MCL)为0.05~0.07 mg/L^[5]; 欧盟规定谷物中苯氧羧酸类除草剂的残留限量为0.01~7 mg/kg^[6]; 我国食品安全国家标准《GB 2763-2016》规定不同食品中2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、二甲四氯和麦草畏的残留限量分别为0.01~2 mg/kg、0.05~0.1 mg/kg和0.5 mg/kg^[7]。

目前,苯氧羧酸类除草剂的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[8]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[9]、液相色谱法(LC)^[10]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[11]和毛细管电泳法(CE)^[12]等。其中,LC-MS/MS法因具有灵敏度高、定性定量准确、可实现复杂基质中多种物质痕量测定等优点,在农药残留检测方面应用广泛。国内外文献对于此类除草剂的检测对象多为土壤、水体与禾谷类农作物,且主要集中于1种或几种除草剂^[13-15],而关于婴幼儿谷物食品(米粉和饼干)中多种苯氧羧酸类除草剂残留的检测未见报道。本文采用优化的QuEChERS方法对样品进行快速处理,以电喷雾负离子多反应监测模式进行检测,建立了高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)同时测定婴幼儿谷物食品中11种苯氧羧酸类除草剂残留的检测方法。该方法操作简便、分析时间短,精密度高、准确度高,可推广应用于大批量婴幼儿谷物食品中苯氧羧酸类除草剂残留的定性定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Exion-TRIPLE QUAD 5500型高效液相色谱串联质谱仪(美国AB SCIEX公司); T660/H型超声清洗器(德国Elma公司); C3 I型台式离心机(法国Jouan公司); MS3型涡旋振荡器(德国IKA公司); Milli-Q型超纯水机(美国Millipore公司)。

苯氧乙酸(Phenoxyacetic acid)、麦草畏(Dicamba)、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、2-甲基-4-氯苯氧乙酸(MCPA)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、2,4-二氯苯氧丙酸(2,4-DP)、2-甲基-4-氯苯氧丙酸(MCPP)、游离吡草酸(Clodinafop free acid)、2,4-二氯苯氧丁酸(2,4-DB)、2-甲基-4-氯苯氧丁酸(MCPB)、2,4,5-三氯苯氧丙酸(2,4,5-TP)纯度均大于98.5%,购于Dr. Ehrenstorfer公司; 甲酸(美国Dikma公司)、甲醇(美国Fisher公司)、乙腈(美国Merck公司)均为色谱纯; N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(GCB)(美国Dikma公司); C₁₈(40~50 μm,美国Welch公司); 氯化钠、无水硫酸镁(天津永大化学试剂有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

分别称取适量苯氧羧酸类除草剂标准品,用乙腈配制成20 mg/L的标准储备液,储存于-20℃冰箱中。取适量各标准储备液,用乙腈定容,得到1 mg/L的混合标准溶液。根据实验需要用乙腈逐级稀释,配成适当浓度的系列标准工作溶液。

1.3 样品处理

准确称取1 g(精确至0.01 g)样品于50 mL离心管中,加入2 mL水浸润,再加入4 mL含2%甲酸的乙腈溶液,涡旋30 s,超声10 min,加入0.5 g NaCl,涡旋混匀后以4 000 r/min离心8 min,移取2 mL有机相溶液至盛有0.1 g PSA和0.3 g无水MgSO₄的15 mL离心管中,涡旋30 s,以8 000 r/min离心5 min,取1 mL上清液,过0.2 μm滤膜后供HPLC-MS/MS分析。

1.4 分析条件

1.4.1 色谱条件 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈色谱柱(4.6 mm×50 mm, 1.8 μm); 柱温: 40℃; 进样量: 4 μL。流动相: A为0.01%甲酸水溶液, B为乙腈。梯度洗脱程序: 0~0.5 min, 50% B; 0.5~0.6 min, 50%~55% B; 0.6~2.9 min, 55% B; 2.9~3.0 min, 55%~95% B; 3.0~4.5 min, 95% B; 4.5~4.6 min, 95%~50% B; 4.6~8.0 min, 50% B。

1.4.2 质谱条件 离子源: 电喷雾离子源(ESI); 扫描方式: 负离子扫描; 检测方式: 多反应监测(MRM); 离子源电压: -4 500 V; 源温度: 550℃; 气帘气(N₂)压力: 275.8 kPa; 雾化气(N₂)压力: 379.2 kPa; 辅助加热气(N₂)压力: 413.7 kPa; 11种苯氧羧酸类除草剂的母离子、碎片离子、去簇电压(DP)和碰撞能量(CE)见表1。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

采用针泵连续进样, 首先进行母离子扫描(Q1 MS), 获取目标物的母离子, 然后通过子离子扫描(Product ion)获取其碎片离子, 将母离子和2个响应信号较强的碎片离子组成检测离子对, 以MRM扫描方式优化DP和CE。实验发现, 11种苯氧羧酸类除草剂易失去 H^+ , 形成 $[M-H]^-$, 其中2, 4-D、2, 4-DB、2, 4, 5-T、苯氧乙酸、2, 4-DP、MCPD、2, 4, 5-TP和游离吡草酸均能得到两个丰度较高的碎片离子。而MCPA、MCPB和麦草畏仅有1个碎片($[M-RCOOH]^-$)的响应值较高, 由于这3种物质的苯环上均含有氯原子, 其同位素 $[M+2-H]^-$ 峰及碎片($[M+2-RCOOH]^-$)的响应值较好。因此, 对于此3种化合物, 选取其同位素母离子和产生的较强的二级碎片离子作为另一个监测离子对, 具体参数见表1。

表1 11种苯氧羧酸类除草剂的色谱保留时间及质谱参数

Table 1 Retention times and mass spectrometric parameters of 11 phenoxy acid herbicides

No.	Compound	Retention time/min	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	DP/V	CE/eV
1	Phenoxyacetic acid	2.16	151.0	93.0*, 107.1	-50	-18, -14
2	Dicamba	2.52	219.0, 221.0	174.9*, 176.9	-20	-9, -9
3	2, 4-D	3.51	219.0	161.0*, 125.0	-30	-15, -37
4	MCPA	3.60	198.9, 200.9	141.0*, 143.0	-50	-18, -18
5	2, 4, 5-T	4.42	254.9	196.8*, 161.0	-34	-18, -40
6	2, 4-DP	4.43	233.0	161.0*, 124.9	-80	-30, -27
7	MCPD	4.53	213.1	141.1*, 71.1	-53	-16, -13
8	Clodinafop free acid	4.91	310.0	238.1*, 71.2	-66	-18, -16
9	2, 4-DB	5.18	247.0	161.0*, 125.0	-33	-11, -35
10	MCPB	5.24	227.0, 229.0	141.0*, 143.0	-38	-12, -17
11	2, 4, 5-TP	5.46	266.9	194.9*, 159.0	-60	-13, -39

* quantitative ion

2.2 色谱条件的优化

比较了有机相为甲醇和乙腈, 水相为纯水及添加不同含量甲酸(0.001%、0.01%、0.1%)的分离效果、峰形及响应强度。结果显示, 以乙腈为有机相时, 各化合物均有较强的响应, 分离度较好。以纯水为水相时, 11种目标物的响应信号较强, 但峰形较差, 拖尾严重且出现分裂峰, 加入甲酸后虽改善了峰形但响应受抑制, 且甲酸含量越高, 抑制作用越大, 尤其对MCPB、2, 4-DB和苯氧乙酸最为明显。因此, 综合考虑各种因素, 最终选择0.01%甲酸水溶液-乙腈为流动相, 采用梯度洗脱程序进行分离, 8 min内可以完成11种除草剂的分析(图1)。

2.3 前处理方法的优化

QuEChERS作为一种新型的样品提取净化方法, 由于具有快速(Quick)、简单(Easy)、廉价(Cheap)、有效(Effective)、可靠(Rugged)和安全(Safe)的特点, 近年来受到国内外广泛关注与应用^[16]。该方法常以乙腈为提取剂, NaCl为盐析剂, 并在提取液中加入吸附剂与脱水剂(无水 $MgSO_4$)以去除样品中的杂质和水分。常见的吸附剂有PSA(去除基质中的脂肪酸、有机酸、碳水化合物等杂质)、 C_{18} (去除脂肪性和非极性物质)和GCB(去除样品中的色素和甾醇)^[17-18]。

苯氧羧酸类除草剂的化学结构中均含有羧基官能团, 属于酸性农药。因此, 本实验在传统QuECh-

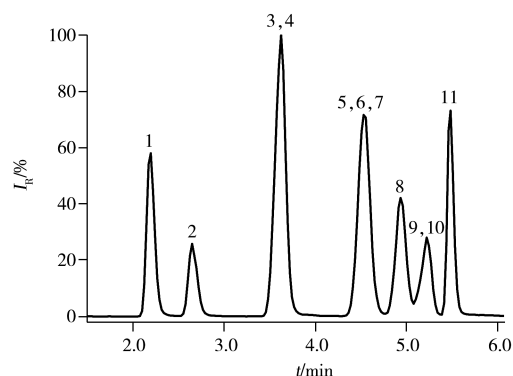


图1 11种苯氧羧酸类除草剂混合标准溶液(50 $\mu\text{g/L}$)的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 11 phenoxy acid herbicides mixed standard solution (50 $\mu\text{g/L}$) the peak number was the same as that in Table 1

ERS 方法的基础上以酸化乙腈为提取剂, 考察了甲酸含量分别为 0.1%、1%、2%、3% 时的提取效率。结果表明, 2, 4-D、MCPA、2, 4, 5-T 和苯氧乙酸受酸度影响较大, 提取率随酸度升高而增强, 但酸度超过 2% 时回收率变化不大; 其他 7 种除草剂在甲酸含量为 2% 和 3% 时, 回收率均在 60% 以上且差异不大。综上, 最终选择含 2% 甲酸的乙腈作为提取剂。同时对吸附剂进行了比较, 发现 GCB 对 2, 4, 5-T、2, 4-D 和 2, 4, 5-TP 有较强的吸附作用, C_{18} 对苯氧乙酸和麦草畏有较强的吸附作用, 而以 PSA 净化时目标物的回收率均大于 75%, 净化效果较好。对吸附剂用量进行了优化, 最终选用 0.1 g PSA 和 0.3 g 无水 $MgSO_4$ 进行净化。

2.4 基质效应

基质效应 (ME) 是指样品中目标分析物以外的其他成分对待测物测定值的影响, 使用 ESI 模式检测时, 基质主要影响目标化合物的离子化, 使其响应信号增强或减弱, 从而形成基质增强或抑制效应^[19]。实验采用同一浓度待测物在基质溶液与溶剂中响应值的比值评价基质效应, 比值为 80%~120% 时, 表明基质效应较小, 可忽略; 比值低于 80% 或高于 120% 时, 表明有较强的基质抑制或增强作用, 需用基质匹配标准溶液进行校正。将不含目标物的样品按“1.3”方法进行提取和净化得到基质溶液, 分别比较了质量浓度为 10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 时米粉和饼干的基质效应, 得到 ME 为 85.2%~104.3%, 表明无明显的基质效应, 可直接用溶剂标准曲线进行外标法定量分析。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性关系、检出限与定量下限 用乙腈逐级稀释混合标准储备液, 配制成 0.5~200 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液, 按照优化的实验条件测定, 以各化合物的质量浓度 (x , $\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 相应定量离子对的峰面积 (y) 为纵坐标绘制标准曲线, 分别计算得到各化合物的检出限 (LOD, $S/N=3$) 和定量下限 (LOQ, $S/N=10$)。如表 2 所示, 11 种苯氧羧酸类除草剂在 0.5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 相关系数 (r^2) 均大于 0.999; 方法的 LOD 为 0.1~2.4 $\mu\text{g/kg}$, LOQ 为 0.4~8.1 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 2 11 种苯氧羧酸类除草剂的线性关系、检出限与定量下限
Table 2 Linear relationships, LODs and LOQs of 11 phenoxy acid herbicides

Compound	Linear range ($\mu\text{g/L}$)	Linear equation	r^2	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ ($\mu\text{g/kg}$)
Phenoxyacetic acid	0.5~200	$y=71\ 427x+23\ 995$	0.999 2	0.3	1.1
Dicamba	0.5~200	$y=25\ 945x+5\ 219$	0.999 9	2.4	8.1
2, 4-D	0.5~200	$y=50\ 788x+3\ 204$	0.999 8	0.3	1.0
MCPA	0.5~200	$y=107\ 438x+7\ 518$	0.999 8	0.1	0.4
2, 4, 5-T	0.5~200	$y=41\ 668x+758$	0.999 7	0.1	0.4
2, 4-DP	0.5~200	$y=20\ 328x+836$	0.999 2	0.4	1.3
MCPP	0.5~200	$y=96\ 409x+18\ 643$	0.999 8	0.2	0.7
Clodinafop free acid	0.5~200	$y=71\ 942x+3\ 781$	0.999 7	0.3	1.0
2, 4-DB	0.5~200	$y=15\ 725x+1\ 556$	0.999 5	0.2	0.7
MCPB	0.5~200	$y=29\ 349x+1\ 303$	0.999 8	0.1	0.4
2, 4, 5-TP	0.5~200	$y=83\ 511x+9\ 176$	0.999 5	0.3	1.0

2.5.2 回收率与精密度 对米粉和饼干样品分别进行低、中、高 3 个水平的加标回收实验, 每个水平平行测定 7 次, 得到 11 种苯氧羧酸类除草剂的平均回收率为 77.4%~99.9%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.5%~8.0% (表 3)。表明本方法的准确度高, 精密度好, 可满足婴幼儿谷物食品中 11 种苯氧羧酸类除草剂的检测要求。

2.6 实际样品的测定

应用本方法对市售 22 份婴幼儿谷物食品 (14 份米粉和 8 份饼干) 进行 11 种苯氧羧酸类除草剂的同时检测, 其中 2 份饼干样品检出麦草畏, 含量分别为 8.08、18.42 $\mu\text{g/kg}$, 低于《GB 2763-2016》中谷物类食品的最大残留限量要求 (500 $\mu\text{g/kg}$)^[7]; 2 份饼干样品分别检出 2, 4-DP (3.05 $\mu\text{g/kg}$) 和 MCPP (3.24 $\mu\text{g/kg}$); 2 份米粉样品分别检出 MCPB (2.42 $\mu\text{g/kg}$) 和 2, 4, 5-TP (4.50 $\mu\text{g/kg}$)。目前, 我国国家标准中未有针对婴幼儿谷物食品中苯氧羧酸类除草剂的限量标准, 《GB 2763-2016》中的谷物类食品农药最大残留限量也未涉及 2, 4-DP、MCPP、MCPB 和 2, 4, 5-TP。

表3 11种苯氧羧酸类除草剂的加标回收率及相对标准偏差($n=7$)
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of 11 phenoxy acid herbicides($n=7$)

Compound	Spiked ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%		RSD/%	
		Rice cereal	Biscuit	Rice cereal	Biscuit
Phenoxyacetic acid	5, 40, 100	82.9, 79.1, 77.4	85.8, 80.1, 86.0	1.8, 3.7, 4.7	3.1, 2.6, 4.1
Dicamba	5, 40, 100	82.7, 81.5, 78.8	84.2, 88.9, 93.0	2.8, 8.0, 6.2	2.5, 3.8, 3.2
2, 4-D	5, 40, 100	92.8, 93.4, 95.5	90.2, 89.9, 85.2	3.7, 4.1, 3.3	3.4, 5.7, 7.2
MCPA	5, 40, 100	90.1, 92.7, 91.2	86.5, 82.4, 89.2	1.6, 5.5, 1.5	4.9, 2.0, 3.6
2, 4, 5-T	5, 40, 100	96.6, 96.5, 91.4	91.0, 89.5, 85.1	2.3, 4.6, 2.8	2.0, 2.7, 2.5
2, 4-DP	5, 40, 100	92.2, 97.7, 93.9	85.1, 82.4, 90.9	2.6, 3.4, 2.0	5.8, 7.3, 4.2
MCPP	5, 40, 100	90.4, 94.7, 99.9	93.2, 92.1, 93.8	1.8, 6.0, 2.5	4.6, 4.2, 3.5
Clodinafop free acid	5, 40, 100	85.4, 91.9, 89.8	90.2, 88.6, 89.8	4.3, 5.3, 1.7	3.9, 5.1, 3.3
2, 4-DB	5, 40, 100	92.9, 91.8, 91.1	90.6, 85.1, 86.8	3.4, 3.4, 3.9	4.2, 4.2, 4.0
MCPB	5, 40, 100	90.0, 85.5, 83.6	83.3, 83.4, 83.2	8.0, 6.1, 4.9	3.1, 3.0, 2.9
2, 4, 5-TP	5, 40, 100	89.1, 91.1, 93.6	96.9, 99.8, 93.6	3.4, 6.9, 6.0	4.7, 2.0, 2.4

3 结 论

本文采用 HPLC-MS/MS 建立了同时测定婴幼儿谷物食品中 11 种苯氧羧酸类除草剂的检测方法。实验对提取剂、吸附剂、色谱-质谱条件分别进行了优化,并考察了基质效应的影响。结果表明,该方法能有效避免基质干扰,前处理操作简便、分析时间短、准确度高、灵敏度好,适用于大批量婴幼儿谷物食品中 11 种苯氧羧酸类除草剂的定性定量分析。

参考文献:

- [1] Xu H H. *Phytochemical Protection*. Beijing: China Agriculture Press(徐汉虹. 植物化学保护学. 北京: 中国农业出版社), 2008.
- [2] Jiang X P, Shao Z J. *Special Economic Animal and Plant*(姜晓萍, 邵泽军. 特种经济动植物), 2017, 20(3): 49-50.
- [3] Xu R J, Cai C P, Ding L P, Chen L Y, Fang T, Chen J Q. *Food Ind.* (许仁杰, 蔡春平, 丁立平, 陈丽叶, 方婷, 陈锦权. 食品工业), 2017, 38(1): 258-262.
- [4] Bradberry S M, Watt B E, Proudfoot A T, Vale J A. *Clin. Toxicol.*, 2000, 38(2): 111-122.
- [5] National Primary Drinking Water Regulations, Office of Ground Water and Drinking Water, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- [6] The Health and Consumer Protection Directorate General of the European Commission Home Page. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides/index_en.htm (accessed September 2018).
- [7] GB 2763-2016. National Food Safety Standard - Maximum Residue Limits for Pesticides in Food. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量. 中华人民共和国国家标准).
- [8] Kuang H, Chu X G, Hou Y X, Qi Y. *Chin. J. Food Hyg.* (匡华, 储晓刚, 侯玉霞, 祁彦. 中国食品卫生杂志), 2006, 18(6): 503-508.
- [9] Cao G H, Wang X N. *J. Instrum. Anal.* (曹桂红, 王兴宁. 分析测试学报), 2017, 36(7): 911-915.
- [10] Martín-Biosca Y, Escuder-Gilabert L, Marina M L, Sagrado S, Villanueva-Camañas R M, Medina-Hernández M J. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 443(2): 191-203.
- [11] Herrero-Hernández E, Carabias-Martínez R, Rodríguez-Gonzalo E. *Anal. Chim. Acta*, 2009, 650(2): 195-201.
- [12] Valimaña-Traverso J, Morante-Zarcero S, Pérez-Quintanilla D, García M Á, Sierra I, Marina M L. *J. Chromatogr. A*, 2018, 1566: 146-157.
- [13] Zhang P, Bui A, Rose G, Allinson G. *J. Chromatogr. A*, 2014, 1325: 56-64.
- [14] Kaczyński P, Łozowicka B, Jankowska M, Hrynko I. *Talanta*, 2016, 152: 127-136.
- [15] Koesukwiat U, Sanguankaew K, Leepipatpiboon N. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 626(1): 10-20.
- [16] López-Blanco R, Nortes-Méndez R, Robles-Molina J, Moreno-González D, Gilbert-López B, García-Reyes J F, Molina-Díaz A. *J. Chromatogr. A*, 2016, 1456: 89-104.
- [17] Wu X H, Xu J, Dong F S, Liu X G, Li Y B, Zheng Y Q. *J. Chromatogr. A*, 2014, 1329: 30-37.
- [18] González-Curbelo M Á, Socas-Rodríguez B, Herrera-Herrera A V, González-Sálamo J, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado M Á. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2015, 71: 169-185.
- [19] Huang H H, Zhang J, Xu D M, Zhou Y, Luo J, Lü M L, Chen S B, Wang L Z. *Chin. J. Chromatogr.* (黄何何, 张缙, 徐敦明, 周昱, 罗佳, 吕美玲, 陈树宾, 王连珠. 色谱), 2014, 32(7): 707-716.