

低共熔溶剂在萃取分离中的应用

朱书强¹, 孙世琨¹, 周佳¹, 张海霞^{2*}

(1. 甘肃省食品检验研究院, 甘肃 兰州 730030; 2. 甘肃有色金属化学与资源利用重点实验室 兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 随着绿色化学的不断发展, 如何在分析过程中应用和体现绿色化学特点, 避免分析过程对环境产生二次污染及对人员造成危害也得到了关注。开发和具有绿色化学特点的溶剂和方法是分析工作者努力的方向之一。在已经出现的新溶剂中, 低共熔溶剂(DES)与离子液体(ILs)物理性质相似, 并具有环境友好、不可燃、生物降解、价廉、易制备等特点, 因而近几年来获得了迅速发展。该文总结了低共熔溶剂的制备、性质及分类, 综述了近年来其在萃取和分离中的应用进展。

关键词: 绿色化学; 低共熔溶剂; 萃取分离; 综述

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)06-0755-06

Applications of Deep Eutectic Solvent in Extraction and Separation

ZHU Shu-qiang¹, SUN Shi-kun¹, ZHOU Jia¹, ZHANG Hai-xia^{2*}

(1. Gansu Food Inspection and Research Institute, Lanzhou 730030, China; 2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Chemistry and Resources Utilization of Gansu Province and State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: With the continued development of green chemistry, how to apply and reflect the characteristics of green chemistry in analysis process, avoiding the secondary pollution of the analysis process and the possible harm to the analysts have received an extensive attention. Therefore, the development and use of solvents with green chemistry characteristics is one of the main work for analysts. Deep eutectic solvents(DESs) are another type of solvents with similar physical properties to ionic liquids(ILs). Compared with ILs, DESs have showed some advantages such as environmental friendliness, non-combustibility, biodegradability, low cost and simple preparation, etc. DESs have been used as green solvents in the extraction and separation of target compounds in different samples. The preparation, properties and classification of DESs are summarized this review, and their applications in extraction and separation are also presented.

Key words: green chemistry; deep eutectic solvent; extraction separation; review

绿色化学的关键问题之一是使用环境友好的溶剂。为实现生产技术和环境安全清洁之间的平衡, 许多研究认为应消除和限制有害有机溶剂的使用, 并以新的、温和、更环保的溶剂和反应介质代替它们。离子液体(ILs)作为具有“绿色化学”特点的代表溶剂之一, 在过去二十年中得到了广泛应用; 但另一方面, 由于其相对差的生物降解性、生物相容性和可持续性^[1], ILs的“绿色”特征常常受到质疑。

低共熔溶剂(DES)^[2]是ILs的类似物, 许多特征和性质与ILs相似, 被广泛认为是一类新的离子液体。虽然DES和ILs的定义在很多文献中互换使用, 但实际上它们是两种不同类型的溶剂。ILs是一类熔点等于或低于100℃的熔融盐, 通常由有机阳离子和有机/无机阴离子组成, 具有许多优越的物理化学性质, 包括环境温度下可以忽略的蒸气压、高的热稳定性、宽的电化学窗口和可调的溶剂化性质; DES是由共晶混合物形成的系统路易斯或布朗斯台德酸和碱, 可以由非液体的前驱体组合成液体溶剂, 含有多种阴离子和/或阳离子物质。DES除具有离子液体的特点外, 还具有自身的独特优势, 如环境友

收稿日期: 2018-09-05; 修回日期: 2018-12-01

基金项目: 甘肃省食品药品科研计划项目(2018GGSF0102); 甘肃省科技计划重点研发项目(18YF1FA048)

* 通讯作者: 张海霞, 教授, 研究方向: 色谱固定相的制备、新型材料在样品前处理中的应用、新型材料在药物载体中的评价和应用, E-mail: zhanghx@lzu.edu.cn

好、不可燃、可生物降解、价廉、易制备等。DES 和 ILs 物理性质类似, 而其化学性质决定了两者的制备和应用领域明显不同。本文介绍了低共熔溶剂的制备、性质和分类, 综述了近年来其在萃取和分离中的应用进展。

1 低共熔溶剂的制备、性质及分类

1.1 低共熔溶剂的制备

DES 可以定义为两种或多种含氢键供体 (HBD) 和氢键受体 (HBA) 化合物的混合物, 典型的

DES 是特定摩尔比的季铵盐 (氯化胆碱) 和氢键供体 (脲、甘油、糖或羧酸) 以一定物质的量之比混合, 在熔点相互渗透, 室温下形成的液体混合物^[1-4]。氢键甚至范德华力会干扰初始化合物结晶的能力, 而 HBA 可以屏蔽电荷的某些 HBD, 获得 DES (图 1)^[5]。由于 DES 含有大的非对称离子, 具有低晶格能量, 通过例如卤素离子与氢供体部分之间的氢键发生的电荷离域可使混合物的熔点远远低于单个组分^[6]。

大量的化合物作为氢键供体和氢键受体用以合成 DES, 图 2 是常见可以形成低共熔溶剂的 HBD 和对应的 HBA^[7]。最早的 DES 是通过在 80 °C 下加热氢键供体和氢键受体混合物, 并搅拌至呈均匀液体而得^[2], 这一方法被广泛用于 DES 的制备。后来又有文献报道了其他的制备方法, 如冷冻干燥法^[8]等。

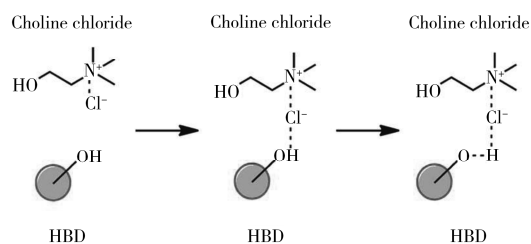


图 1 氢键供体 (HBD) 和季铵盐氯化胆碱相互作用的示意图^[5]

Fig. 1 Interaction of an HBD with the quaternary ammonium salt choline chloride^[5]

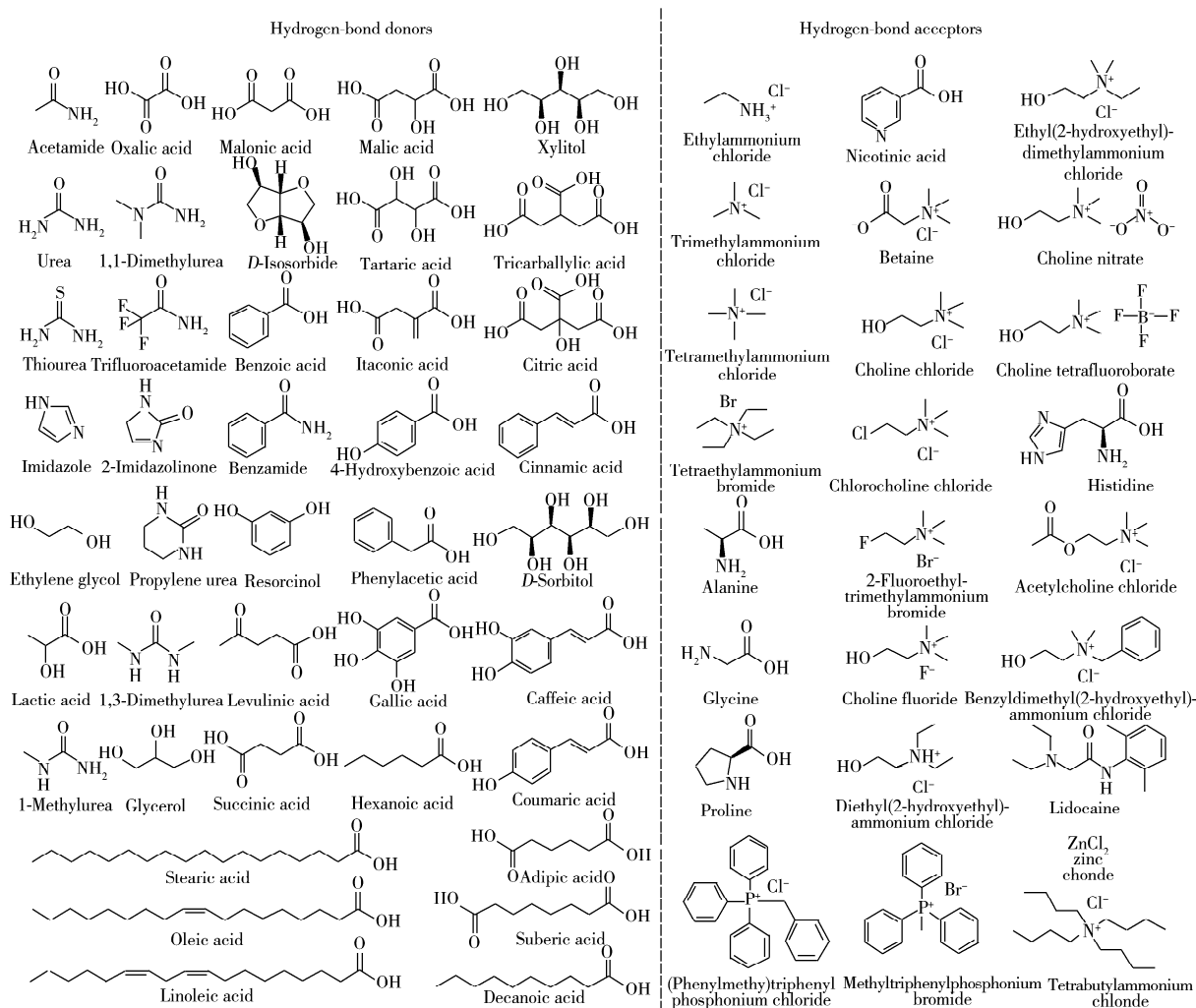


图 2 常见形成 DES 的氢键供体和氢键受体^[7]

Fig. 2 Some HBD and HBA counterparts that can be combined to form a DES^[7]

1.2 低共熔溶剂的性质

虽然 DES 和常规 ILs 具有不同的化学性质, 但其物理性质相似, 特别是两者都可根据特定要求进行化学制备; 同时两者还表现出低的蒸气压、较宽的液体范围和不可燃性。表 1 给出了 298 K 下共组成的各种 DES 的典型物理性能, 并将其与离子液体、离散阴离子和一些分子溶剂进行了比较^[9]。DES 比其他离子液体和分子溶剂的粘度大, 电导率低。这种差异由离子系统中离子的大尺寸和相对自由的体积所引起。离子液体和 DES 的粘度比大多数常见的分子溶剂高得多, 且粘度随温度的变化按照 Arrhenius 方式改变, 即温度越高, 具有越大的粘性流动活化能值。这证明粘度与离子尺寸和液体中空隙平均半径的比例相关^[3]。相比传统的 ILs, DES 具有环保、易于降解、易于制备, 并且组分价格相对低廉, 更容易获得^[10-13]的优点; DES 的制备涉及两种组分的简单混合并适度加热, 这使其相对于传统的 ILs 生产成本相对较低并允许大规模使用。

尽管组成 DES 的各个化合物多无毒, 环境影响小, 但这并不能保证由其组成的混合物 DES 也无毒并具有“绿色”特征, 因为 DES 具有有别于其组成化合物的独特属性。Paiva 等发现不同 DES 的细胞毒性远低于常用的咪唑类 ILs^[14]。Radošević 等研究了 3 种基于氯化胆碱的 DES, 并建议将其分类为易生物降解且具有低至中等毒性的 DES^[15]。Hayyan 等^[16-17]测试了氯化胆碱和甘油、乙二醇、三甘醇和尿素合成的 4 种 DES 的毒性和细胞毒性, 发现 DESs 的细胞毒性远高于其个体组分, 且毒性和细胞毒性随组分的结构而变化。显然, 在 DES 真正被称为无毒和可生物降解之前, 需要对其毒性进行更多的研究。

表 1 常见 DESs, ILs 和分子溶剂物理性质 (298 K)^[9]
Table 1 Physical properties of DESs, ionic liquids and molecular solvents at 298 K^[9]

Salt	HBD	Viscosity /cP	Conductivity /(mS · cm ⁻¹)	Density /(g · cm ⁻³)	Surface tension /(mN · m ⁻¹)
ChCl	Urea	632	0.75	1.24	52
ChCl	Ethylene glycol	36	7.61	1.12	49
ChCl	Glycol	376	1.05	1.18	55.8
ChCl	Malonic acid	721	0.55		65.7
C ₄ mimCl	AlCl ₃	19	9.2	1.33	
ChCl	CrCl ₃ · 6H ₂ O	2 346	0.37		77.3
C ₄ mimBF ₄		115	3.5	1.14	46.6
C ₄ mim(CF ₃ CO ₂) ₂ N		69	3.9	1.43	37.5
	Ethanol	1.04		0.785	22.39

1.3 低共熔溶剂的分类

DES 通常是由氢键受体(HBA)(如季盐)与氢键供体(HBD)(如胺、羧酸、醇和碳水化合物)组成的混合物。为了简化和更好地了解 DES 的行为, Abbott 等^[18]将 DES 分为 4 种类型: I 型(季铵盐和金属卤化物), II 型(季铵盐和水合金属卤化物), III 型(季铵盐和氢键供体)和 IV 型(金属卤化物和氢键供体)。

I 型主要是金属卤化物/咪唑盐系统, 包括氯铝酸盐/咪唑鎓盐熔体, 以及由咪唑鎓盐和各种金属卤化物(包括 FeCl₃)形成的离子液体。虽然形成 I 型 DES 的非水合金属卤化物种类有限, 但形成 II 型 DES 的水合金属卤化物却广泛存在, 由于水合金属卤化物成本相对较低, 且具有空气/水分不敏感性, 使之可以在大规模工业过程中使用。由氯化胆碱和氢键供体形成的 III 型 DES 因可溶剂化各种过渡金属物质(包括氯化物和氧化物)的能力而受到关注^[2,19]。迄今为止已经研究了一系列氢键供体, 包括酰胺、羧酸和醇。这类 DES 的主要特点是: 易于制备, 并且与水不起反应; 大多可生物降解, 成本相对较低; 氢键供体范围广泛, 可以轻松地针对特定应用进行定制。其应用包括从生物柴油中除去甘油^[19]、加工金属氧化物^[20], 以及纤维素衍生物的合成^[21]。Abbott 等^[22-23]发现金属卤化物与尿素的混合物可以形成熔点 < 150 °C 的共晶体, 这表明一系列过渡金属可以被并入到 DES 中, 被称为 IV 型 DES。

2 DES 在萃取分离中的应用

DES 作为溶剂具有独特优势, 新的 DES 数量正迅速增加并用于多种领域^[24], 如金属加工^[25-27]、

合成介质^[28-30]、吸附气体^[31-32]、溶解药物^[33-34]、稳定天然色素^[35]、纯化原油^[36-37]和生物柴油^[20]，以及作为流动相添加剂^[38]用于改善色谱分离。此外，DES 也被用于一些材料(聚合物或二氧化硅)^[39]的修饰，这些经 DES 改性的材料被用于萃取和分离。材料的物理性质决定其潜在应用，例如，具有非常低的表面张力的 DES 可以作为粘合剂或润湿剂，高导电性 DES 可以在电化学行业中得到应用^[40]。

DES 可用于从不同样品中萃取和分离目标化合物^[41]，如植物中酚类化合物^[42-43]、黄酮类化合物^[44-45]、儿茶素^[46]、皂苷^[47]，以及生物样品中重金属的萃取^[48-49]。Dai 等^[42]将制备的 DES 用于花红中酚类化合物代谢物的萃取。通过使用不同的 DES 并进行多元数据分析发现，DES 的含水量对酚类化合物的萃取率影响最大，DES 对极性和极性较小的代谢物的萃取率比常规溶剂高，在 75%~97% 之间。该工作提示，作为一种简单、低成本、绿色和高效的方法，DES 可用于从生物材料中萃取和分离天然产物。Karimi 等^[49]以 DES 作为液相微萃取剂(DES-LPME)结合电热原子吸收光谱法(ETAAS)分离萃取植物油中的铅和镉，该研究将 DES 和 2% 硝酸(200 μL)按照体积比 4:1 加入植物油样品中，50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中振荡搅拌 5 min，离心分离 DES 相，用 ETAAS 分析，方法具有较高的准确度、精密度以及可以接受的回收率。该结果表明 DES 可通过简单的样品前处理步骤分析复杂基质，如亲脂性样品植物油中的重金属。相比其他方法，该法具有简单、易操作、准确度高、萃取时间短及环境友好等特点。本课题组也将 DES 用以萃取和分离辣椒等食品中的非法添加染料^[50]，获得了较高的回收率。

早期 DES 多为水溶性的，限制了其在含水样品中的应用。为了扩展 DES 的应用范围，制备疏水性的 DES 受到广泛的关注。如使用癸酸和各种季铵盐制备疏水性 DES，并以其萃取水溶液中的挥发性脂肪酸^[51]。该研究首次通过将癸酸作为氢键供体(HBD)，季铵盐作为氢键受体(HBA)来开发疏水性 DES。结果表明随着碳链长度的增加，所制备的 DES 含水量减少，而对挥发性脂肪酸的萃取效率增加，即随着疏水性增加，萃取效率增加。另外，Ribeiro 等^[52]报道了以薄荷醇为基础的疏水性低粘度 DES，也有研究利用疏水 DES 除去水中碱金属和过渡金属离子^[53]，使用疏水共晶和低转变温度混合物从盐酸和草酸中萃取铟^[54]，这些报道极大地拓展了 DES 的研究思路。本课题组在此基础上，制备了一种疏水性 DES，结合液液微萃取技术快速萃取分离了饮料中 8 种人工合成色素^[55]，进一步扩展了 DES 的应用范围。更多 DES 在重金属、农药残留、活性成分等萃取分离中的应用见表 2。

表 2 DES 在萃取分离中的应用

Table 2 Application of deep eutectic solvents as extraction media

DES composition	Mole ratio	Sample	Target compounds	Detection technique	Ref.
Choline chloride(ChCl): oxalic acid	1:2	Soil	As, Cr, Mo, Sb, Se, V	ICP-AES	[56]
ChCl: urea	1:2	Water, urine	Cu, Ni	FAAS	[57]
ChCl: phenol	1:3	Water	Cr	FAAS	[58]
ChCl: tartaric acid, oxalic acid, and citric acid	1:1	Vegetable	Mn	ICP-OES	[59]
[DMIM]Cl: 1-undecanol	1:2	Blood	Hg	GFAAS	[60]
ChCl: oxalic acid	1:1	Grape skin	Catechin	HPLC	[61]
ChCl: glycerol	1:1	Tartary buckwheat	Rutin	HPLC	[62]
ChCl: laevulinic acid	1:2	Herbal	Myricitrin, quercitrin, amentoflavone, hinokiflavone	HPLC	[63]
Thymol: camphor	1:1	Aqueous	Polycyclic aromatic hydrocarbons	GC-MS	[64]
Tricaprylmethylammonium chloride: 1-octanol	1:4	Water	Antibiotics	HPLC	[65]
ChCl: urea	1:2	Water	Organochlorine pesticides	GC-ECD	[66]
ChCl: 5, 6, 7, 8-tetrahydro-5, 5, 8, 8-tetramethylnaphthalen-2-ol	1:2	Urine	Methadone	GC-FID	[67]
ChCl: 4-chlorophenol	1:2	Urine, plasma	Tricyclic antidepressant	GC-MS	[68]
ChCl: 4-chlorophenol	1:2	Fruit, vegetable	Pesticide, residues	HPLC	[69]
1-Octyl-3-methylimidazolium chloride: 1-dodecanol	1:2	Water	Benzoylureas	HPLC	[70]
Hexafluoroisopropanol: L-carnitine	1:2	Tea beverages, fruit juices	Pyrethroids	HPLC	[71]
Tetrabutyl ammonium chloride: decanoic acid	1:2	Cosmetic, water	Rhodamine B	UV-Vis	[72]
Trioctylmethyl ammonium chloride: oleic acid	1:2	Water, urine	Nitrite	HPLC	[73]
ChCl: phenol	1:4	Herbal tea	Curcumin	UV-Vis	[74]
ChCl: fructose	5:2	Crinum powellii	Alkaloids	HPTLC	[75]

3 结论与展望

由于大多数 DES 是水溶性的, 限制了其在萃取和分离领域中的应用。目前文献报道的疏水性 DES 的应用数量有限。在今后的工作中, 通过对 DES 性质的深入研究, 选择绿色的原料, 合成和制备更加绿色的 DES, 并将其应用于含水样品中目标化合物的萃取和分离是有意义的发展方向。

参考文献:

- [1] Zhang Q H, Vigier K D O, Royer S, Jérôme F. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21): 7108–7146.
- [2] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Chem. Commun.*, **2003**, 9(1): 70–71.
- [3] Abbott A P, Boothby D, Capper G, Davies D L, Rasheed R K. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, 126(29): 9142–9147.
- [4] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43(11): 3447–3452.
- [5] Harris R C. *Physical Properties of Alcohol based Deep Eutectic Solvents*. Leicester: University of Leicester, **2009**.
- [6] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Munro H L, Rasheed R K, Tambyrajah V. *Chem. Commun.*, **2001**, 19(19): 2010–2011.
- [7] Tang B K, Bi W T, Zhang H, Row K H. *Chromatographia*, **2014**, 77(3/4): 373–377.
- [8] Gutiérrez M C, Ferrer M L, Mateo C R, Monte F. *Langmuir*, **2009**, 25(10): 5509–5515.
- [9] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(21): 11060–11082.
- [10] Yu Y, Lu X, Zhou Q, Dong K, Yao H, Zhang S. *Chemistry*, **2008**, 14(35): 11174–11182.
- [11] Weaver K D, Kim H J, Sun J, MacFarlane D R, Elliott G D. *Green Chem.*, **2010**, 12(3): 507–513.
- [12] Ilgen F, Ott D, Kralisch D, Reil C, Palmberge A, König B. *Green Chem.*, **2009**, 11(12): 1948–1954.
- [13] Reinhardt D, Ilgen F, Kralisch D, König B, Kreisel G. *Green Chem.*, **2008**, 10(11): 1170–1181.
- [14] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis R L, Duarte A R C. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2(5): 1063–1071.
- [15] Radošević K, Bubalo M C, Srček V G, Grgas D, Dragičević T L, Redovniković I R. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2015**, 112(112): 46–53.
- [16] Hayyan M, Hashim M A, Hayyan A, Saadi M A A, Nashef I M A, Mirghani M E S, Saheed O K. *Chemosphere*, **2013**, 90(7): 2193–2195.
- [17] Hayyan M, Hashim M A, Saadi M A A, Hayyan A, Nashef I M A, Mirghani M E S. *Chemosphere*, **2013**, 93(2): 455–459.
- [18] Abbott A P, Barron J C, Ryder K S, Wilson D. *Chemistry*, **2007**, 13(22): 6495–6501.
- [19] Abbot A P, Cullis P M, Gibson M J, Harris R C, Raven E. *Green Chem.*, **2007**, 9(8): 868–872.
- [20] Abbott A P, Capper G, Davies D L. *Green Chem.*, **2006**, 51(4): 1280–1282.
- [21] Abbott A P, Bell T J, Handa S, Stoddart B. *Green Chem.*, **2006**, 8(9): 784–786.
- [22] Gambino M, Gaune P, Nabavian M, Escard M G, Bros J P. *Thermochim. Acta*, **1987**, 111(15): 37–47.
- [23] Gambino M, Bros J P. *Thermochim. Acta*, **1988**, 126(3): 117–127.
- [24] Li X, Row K H. *Chromatographia*, **2015**, 78(21/22): 1321–1325.
- [25] Salomé S, Pereira N M, Ferreira E S, Pereira C M, Silva A F. *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, 703(16): 80–87.
- [26] Wang H, Jia Y, Wang X, Yao Y, Yue D, Jing Y. *Electrochim. Acta*, **2013**, 108(10): 384–389.
- [27] Bougouma M, Elewuyck A V, Steichen M, Herman, C B, Doneux T J. *J. Solid State Chem.*, **2013**, 17(2): 527–536.
- [28] Azizi N, Davoudpour A, Eskandari F, Batebi E. *Cheminform*, **2013**, 144(3): 405–409.
- [29] Mamajanov I, Engelhart A E, Bean H D, Hud N V. *Angew. Chem.*, **2010**, 49(36): 6310–6314.
- [30] Mondal D, Sharma M, Mukesh C, Gupta V, Prasad K. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(83): 9606–9608.
- [31] Leron R B. *Thermochim. Acta*, **2013**, 551(1): 14–19.
- [32] Lin C M, Leron R B, Caparanga A R, Li M H J. *J. Chemom.*, **2014**, 68: 216–220.
- [33] Dai Y, Spronsen J D, Witkamp G J, Verpoorte R, Choi Y H. *Anal. Chim. Acta*, **2013**, 766(5): 61–68.
- [34] Morrison H G, Sun C C, Neervannan S. *Int. J. Pharm.*, **2009**, 378(1/2): 136–139.
- [35] Dai Y, Verpoorte R, Choi Y H. *Food Chem.*, **2014**, 159(6): 116–121.
- [36] Gu T, Zhang M, Tang T, Chen J, Li Z, Zhang Q, Qiu H. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(79): 11749–11752.
- [37] Pang K, Hou Y, Wu W, Gui W, Peng W, Marsh K N. *Green Chem.*, **2012**, 14(9): 2398–2401.
- [38] Tan T, Zhang M, Wan Y, Qiu H. *Talanta*, **2016**, 149: 85–90.
- [39] Tang B K, Row K H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(27): 42203–42208.
- [40] Francisco M, Bruinhorst A V D, Kroon M C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(11): 3074–3085.
- [41] Tang B, Zhang H, Row K H. *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38(6): 1053–1064.
- [42] Dai Y, Witkamp G J, Verpoorte R, Choi Y H. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(13): 6272–6278.
- [43] Paradiso V M, Clemente A, Summo C, Pasqualone A, Caponio F. *Food Chem.*, **2016**, 212: 43–47.
- [44] Bi W, Tian M, Row K H. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1285(2): 22–30.
- [45] Nam M W, Zhao J, Lee M S, Jeong J H, Lee J. *Green Chem.*, **2015**, 17(3): 1718–1727.

- [46] Zhang H, Tang B, Row K. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2014**, 30(1): 37–41.
- [47] Ribeiro B D, Coelho M A Z, Marrucho I M. *Eur. Food Res. Technol.*, **2013**, 237(6): 965–975.
- [48] Ghanemi K, Navidi M A, Mehrjardi M F, Sohrab A D. *Anal. Methods*, **2014**, 6(6): 1774–1781.
- [49] Karimi M, Dadfarnia S, Shabani A M H, Tamaddon F, Azadi D. *Talanta*, **2015**, 144(1987): 648–654.
- [50] Zhu S Q, Liu D L, Zhu X Y, Su A L, Zhang H X. *J. Anal. Methods Chem.*, **2017**, DOI: 10.1155/2017/2753752.
- [51] van Osch D J G P, Zubeir L F, van den Bruinhorst A, Rocha M A A, Kroon M C. *Green Chem.*, **2015**, 17(9): 4518–4521.
- [52] Ribeiro B D, Florindo C I S, Iff L, Coelho M A, Marrucho I M. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3(10): 2469–2477.
- [53] van Osch D J G P, Parmentier D, Dietz C H J T, van den Bruinhorst A, Tuinier R, Kroon M C. *Chem. Commun.*, **2016**, 52(80): 11987–11990.
- [54] Tereshatov E E, Boltoeva M Y, Folden C M. *Green Chem.*, **2016**, 18(17): 4616–4622.
- [55] Zhu S Q, Zhou J, Jia H F, Zhang H X. *Food Chem.*, **2018**, 243: 351–356.
- [56] Matong J M, Nyaba L, Nomngongo P N. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2017**, 135: 152–157.
- [57] Karimi M, Dadfarnia S, Shabani A M H. *Biol. Trace Elem. Res.*, **2017**, 176(1): 207–215.
- [58] Yilmaz E, Soylak M. *Talanta*, **2016**, 160: 680–685.
- [59] Bağda E, Altundağ H, Soylak M. *Biol. Trace Elem. Res.*, **2017**, 179(2): 334–339.
- [60] Akramipour R, Golpayegani M R, Gheini S, Fattahi N. *Talanta*, **2018**, 186: 17–23.
- [61] Bubalo M C, Urko N Č, Tomašević M, Ganić K K, Redovniković I R. *Food Chem.*, **2016**, 200: 159–166.
- [62] Huang Y, Feng F, Jiang J, Qiao Y, Wu T, Voglmeir J, Chen Z G. *Food Chem.*, **2017**, 221: 1400–1405.
- [63] Zhuang B, Dou L L, Li P, Liu E H. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2017**, 134: 214–219.
- [64] Makos P, Przyjazny A, Boczkaj G. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1570: 28–37.
- [65] Tang W Y, Dai Y L, Row K H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2018**, 410(28): 7325–7336.
- [66] Yousefi S M, Shemirani F, Ghorbanian S A. *Talanta*, **2017**, 168: 73–81.
- [67] Lamei N, Ezoddin M, Abdi K. *Talanta*, **2017**, 165: 176–181.
- [68] Mohebbi A, Yaripour S, Farajzadeh M A, Mogaddam M R A. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1571: 84–93.
- [69] Farajzadeh M A, Dabbagh M S, Yadeghari A. *J. Sep. Sci.*, **2017**, 40(10): 2253–2260.
- [70] Zeng H Z, Qiao K X, Li X, Yang M Y, Zhang S B, Lu R H, Li J, Gao H X, Zhou W F. *J. Sep. Sci.*, **2017**, 40(23): 4563–4570.
- [71] Deng W W, Yu L, Li X, Chen J, Wang X X, Deng Z X, Xiao Y X. *Food Chem.*, **2019**, 274: 891–899.
- [72] Yilmaz E, Soylak M. *Spectrochim. Acta A*, **2018**, 202: 81–86.
- [73] Zhang K G, Li S Y, Liu C, Wang Q, Wang Y H, Fan J. *J. Sep. Sci.*, **2018**, 42(2): 574–581.
- [74] Aydin F, Yilmaz E, Soylak M. *Food Chem.*, **2018**, 243: 442–447.
- [75] Takla S S, Shawky E, Hammada H M, Darwish F A. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1567: 99–110.

(责任编辑: 盛文彦)