

# 离子色谱中的安培检测方法及其应用

于泓 牟世芬<sup>#</sup>

(哈尔滨师范大学化学系 哈尔滨 150025; <sup>#</sup> 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

**摘要** 综述了离子色谱中的安培检测方法及其应用。这些方法包括恒电位安培检测法、脉冲安培检测法和积分脉冲安培检测法。分别讨论了每一种方法的原理和应用。脉冲安培检测法与高效阴离子交换色谱结合是一种新的分析糖类化合物的方法 (HPAEC-PAD)。积分脉冲安培检测法与高效阴离子交换色谱结合是一种新的氨基酸分析方法 (HPAEC-IPAD)。引用文献 49 篇。

**关键词** 离子色谱 安培检测法 糖类化合物 氨基酸 评述

## Methods of Amperometric Detection and Its Applications in Ion Chromatography

Yu Hong, Mou Shifen<sup>#</sup>

(Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150025;

<sup>#</sup> Research Center for Eco-Environmental Sciences, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** The methods of amperometric detection and its applications in ion chromatography are reviewed. These methods include constant potential amperometric detection, pulsed amperometric detection (PAD), and integrated pulsed amperometric detection (IPAD). Principle and application of the methods are discussed. The high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD) is a new method for analysis of carbohydrates. The high-performance anion-exchange chromatography with integrated pulsed amperometric detection (HPAEC-IPAD) is a new method for analysis of amino acids. 49 references are cited.

**Key words** Ion chromatography, Amperometric detection, Carbohydrate, Amino acid, Review

### 对审稿意见的说明:

1. 根据审稿专家意见我们对有关液相色谱和毛细管电泳中的安培检测技术的综述文章做了介绍,指出了本综述文章的侧重点是新近发展的积分脉冲安培检测法及其在氨基酸分析方面的应用,见修改稿第 2 页第 11~13 行。

2. 根据审稿专家意见,我们将检测限单位统一表示为 fmol 及 pmol。

---

于泓 男, 43 岁, 博士, 教授, 主要从事离子色谱研究。E-mail: yuhonghsd@yahoo.com.cn

黑龙江省教育厅科学技术研究项目 (10551103) 与黑龙江省高校骨干教师创新能力资助计划项目 (1054G022)

1975年, Small等人<sup>[1]</sup>创立的离子色谱通过使用柱后抑制技术降低流动相背景电导, 使无机离子的检测成为可能。正是因为这一新奇的检测技术有别于液相色谱中常用的其他检测方法, 因此, 离子色谱自创立之始就成为色谱分析的一个重要分支领域。长期以来, 检测器的研制与改进一直是离子色谱的一个主要研究方向, 在检测器的灵敏度、选择性和稳定性方面均取得了长足的发展。离子色谱中常用的检测方法主要有电导检测(抑制型和非抑制型)、紫外-可见光度检测、安培检测和荧光检测。安培检测是一种电化学检测技术, 是用于测量电活性物质在工作电极表面发生氧化或还原反应时产生电流变化的检测器, 其主要优点是灵敏度高、选择性好、响应范围宽及结构简单。安培检测器的检测池有3种电极, 它们分别是工作电极、参比电极和对电极。电化学反应发生在工作电极上, 但反应的前提是需要在工作电极与参比电极之间施加一个适当的电位(电压)。根据施加电位方式的不同, 安培检测法可分为恒电位安培检测法、脉冲安培检测法(Pulsed amperometric detection, PAD)和积分脉冲安培检测法(Integrated pulsed amperometric detection, IPAD)。有关液相色谱和毛细管电泳中的安培检测技术的综述已有报道<sup>[2, 3]</sup>, 本文分别就离子色谱中的三种安培检测方法的原理及其应用进行综述, 重点是新近发展的积分脉冲安培检测法及其在氨基酸分析方面的应用。

## 1 恒电位安培检测法

从离子色谱发展的初期开始, 恒电位安培检测法就作为电导检测法和光度检测法的一种补充而被广泛采用。该方法是将一个恒定的直流电位连续地施加于检测池的电极上, 当待测物被氧化时, 电子从待测物转移至电极, 得到电流信号。在此过程中, 电极本身为惰性, 不参与氧化反应。

为了得到良好的信噪比, 工作电位选择在被测离子伏安图的平台区, 即受溶质离子扩散控制的电流区域。实验中确定最佳工作电位时, 可以测量在不同施加电压下, 由相同进样量的被测离子标准溶液所得到的色谱峰的峰高(或峰面积), 施加电位与色谱峰高曲线上极大值所对应的电位就是最佳工作电位。同时分析多个具有不同标准电位的离子时, 工作电位必须足够大, 以保证处于所有离子的伏安图上的平台区。

恒电位安培检测法具有较高的灵敏度, 可以测定 pmol 级的无机和有机离子, 如与环境有关的阴离子、硫化物、氰化物、砷、卤素等。此方法在离子色谱中的应用实例见表 1。

表 1 恒电位安培检测法在离子色谱中的应用

Tab. 1 Applications of constant potential amperometric detection in ion chromatography

| 被测离子   | 分离方法  | 流动相   | 工作电极  | 参比电极    | 电位      | 文献   |
|--|-------|---|-------|---------|---------|------|
| CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>  | 阴离子交换 | 乙二醇 + NaH <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,<br>pH 11.0 | Ag    | Ag/AgCl | 0 V     | [4]  |
| I <sup>-</sup>   |       | NaNO <sub>3</sub>   |       |         | +0.20 V |      |
| Br <sup>-</sup>  |       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   |       |         | +0.30 V |      |
| As(III)  | 阴离子交换 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>                                  | Pt    | Ag/AgCl | +0.40 V | [5]  |
| S <sup>2-</sup>  | 阴离子交换 | NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , pH 2.3   | 玻璃碳   | SCE     | +0.8 V  | [6]  |
| Br <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> ,<br>S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> | 阴离子交换 | NaNO <sub>3</sub> + NaH <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> , pH 7                           | 镀铂玻璃碳 | SCE     | +1 V    | [7]  |
| I <sup>-</sup>   | 阴离子交换 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>                                  | Ag    | Ag/AgCl | +0.05 V | [8]  |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> ,<br>S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup>  | 离子对   | TBAOH + EDTA + 甲醇 + 磷酸<br>缓冲液, pH 5.5   | 玻璃碳   | Ag/AgCl | +1 V    | [9]  |
| Br <sup>-</sup>  | 阴离子交换 | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>                                  | Ag    | Ag/AgCl | +0.2 V  | [10] |
| S <sup>2-</sup>  | 离子排斥  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl   | Pt    | Ag/AgCl | +0.40 V | [11] |
| S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>  | 阴离子交换 | NaH <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 乙二醇,<br>pH 11.1  | Ag    | Ag/AgCl | +0.03 V | [12] |
| AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>   | 离子排斥  | 磷酸  | Pt    | Ag/AgCl | +0.8 V  | [13] |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 阴离子交换 | 邻苯二甲酸 + 丙酮  | 多孔石墨  | Ag/AgCl | +0.7 V  | [14] |
| SCN <sup>-</sup>   | 阴离子交换 | NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | Au/Cu | Ag/AgCl | +0.7 V  | [15] |

## 2 脉冲安培检测法

脉冲安培检测器出现在 20 世纪 80 年代初, 是美国 Dionex 公司为满足糖的测定而研制<sup>[16, 17]</sup>, 并投入市场与离子色谱仪配套使用的检测器。

虽然糖可以在贵金属(金、铂等)电极上被氧化, 但氧化反应的产物亦会毒化电极的表面, 抑制了对被测物的进一步检测。为解决工作电极表面钝化的问题, 脉冲安培检测在实验中使用三阶电位  $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$ , 每个电位需要相应的持续时间  $t_1$ 、 $t_2$  和  $t_3$ , 见图 1。 $E_1$  是工作电位, 在该电位下测量待测物的氧化电流;  $E_2$  为比  $E_1$  高的氧化清洗电位, 用于完全氧化电极表面, 使吸附的反应产物脱离电极;  $E_3$  为比  $E_1$  负得多的还原清洗电位, 使贵金属电极表面还原为金属本身。三电位连续自动循环。工作电位  $E_1$  下的时间  $t_1$  由延迟时间和积分时间两部分组成。由电位  $E_3$  到  $E_1$  的脉冲过程中, 会引起电极/溶液界面的充电电流, 因此, 施加脉冲电位产生的电流是由电极表面的充电电流和分析物的氧化电流两部分组成, 而前者是必须扣除的。在检测时, 延迟一定时间检测, 此时, 充电电流迅速衰减为零, 所测电流仅为分析物氧化电流。延迟时间一般为 0.2 s, 足以使充电电流衰减为零。

最佳三阶电位  $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$  的确定比恒电位安培检测法复杂。一种比较实用的选择脉冲安培检测操作参数的方法是：先将  $E_1$  设定为一个小的正电位值， $E_2$  设定为在所用淋洗液介质中工作电极的正电位极限值左右， $E_3$  靠近负的极限电位，然后改变  $E_1$  值直至获得最佳检测信号。对于脉冲安培检测的电位和时间参数的设定，LaCourse 和 Johnson<sup>[18-20]</sup>做了大量的研究，给出了一般的和优化的脉冲安培检测参数。

脉冲安培检测法可用于糖、糖醇、醛、醇、脂肪胺和氨基糖等的检测。糖类化合物的  $pK_a$  值为 12~14，在强碱性介质中以阴离子形式存在，可以用阴离子交换色谱分离。因为糖的分离是在碱性条件下完成的，检测方法必须与此相匹配。用金电极的脉冲安培检测法适合于这个条件。金电极的表面可为糖的电化学氧化反应提供一个反应环境。用脉冲安培检测法可检测 pmol~fmol 级的糖，而且不需要衍生反应和复杂的样品纯化过程。基于糖的以上两方面的特性，发展了一种分析糖的选择性好而且灵敏度高的色谱方法：高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法（HPAEC-PAD）。自 1983 年 Rocklin 等人<sup>[16]</sup>报道了 HPAEC-PAD 分析糖以来，人们在此方面开展了许多应用研究。此方法的应用实例见表 2。

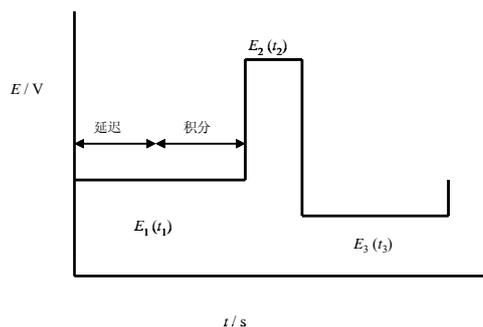


图 1 脉冲安培检测电位波形图

Fig. 1 Waveform of pulsed amperometric detection

表 2 HPAEC-PAD 的应用

Tab. 2 Applications of HPAEC-PAD

| 分析物    | 样品              | 色谱柱                   | 流动相                        | 文献   |
|--------|-----------------|-----------------------|----------------------------|------|
| 糖、糖醇   | 橄榄植物            | Dionex CarboPac PA1   | NaOH + Ba(Ac) <sub>2</sub> | [21] |
|        |                 | Dionex CarboPac MA1   |                            |      |
| 氨基糖    | 环境样品            | Dionex CarboPac PA1   | NaOH + Ba(Ac) <sub>2</sub> | [22] |
|        |                 |                       | NaOH + NaAc                |      |
| 寡半乳糖醛酸 | 草莓汁             | Dionex CarboPac PA100 | NaOH + NaAc                | [23] |
| 单糖     | Pamiteplase     | Dionex CarboPac PA1   | NaOH                       | [24] |
| 多糖     | 古墙壁画            | Dionex CarboPac PA1   | NaOH + NaAc 梯度             | [25] |
| 醛醇     | 食品              | Dionex CarboPac PA1   | NaOH                       | [26] |
|        |                 |                       | NaOH + NaAc                |      |
| 糖      | 泥塘湖水、土壤         | Dionex CarboPac PA1   | NaOH                       | [27] |
|        |                 | Dionex CarboPac PA10  |                            |      |
|        |                 | Dionex CarboPac MA1   |                            |      |
| 糖、醛醇   | 食品              | Dionex CarboPac MA1   | NaOH + Sr(Ac) <sub>2</sub> | [28] |
|        |                 |                       | NaOH + Ba(Ac) <sub>2</sub> |      |
| 肌醇     | 临床药品            | Dionex CarboPac MA1   | NaOH                       | [29] |
| 磷酸化糖   | 小组织 (生)         | Dionex CarboPac PA1   | NaOH + NaAc 梯度             | [30] |
| 糖      | 血浆              | Dionex CarboPac PA20  | NaOH                       | [31] |
| 单糖、糖醛酸 | 多糖水解液、木材半纤维素水解液 | Dionex CarboPac PA20  | NaOH + NaAc 梯度             | [32] |

### 3 积分脉冲安培检测法

积分脉冲安培检测法是另一种新形式的脉冲安培检测法, 于 1989 年由 Welch 等人<sup>[33]</sup>首先提出, 并运用此技术, 用金电极实现了对氨基酸的检测。

用安培法检测氨基酸时, 通常采用金工作电极、Ag/AgCl (或玻璃-Ag/AgCl) 参比电极和钛对电极。在 pH 12~13 溶液中, 在金工作电极和 Ag/AgCl 参比电极之间施加一个较高的电位, 氨基酸在金电极表面被氧化, 大多数氨基酸开始先被氧化为亚胺 (1), 然后进一步氧化为腈基化合物 (2), 另外, 少量的亚胺发生水解生成醛类化合物 (3), 反应过程如下:



在金电极上得到氨基的最大氧化电流所需的电位已超过金表面被氧化的电位。在高电位时, 金电极本身形成表面氧化层和氨基酸氧化产物的附着, 金电极会很快失效。金电极表面氧化时所产生的电流无疑会

增加背景和基线噪音以及基线的不稳定性。为了得到氨基氧化时所产生的检测信号，抑制金电极氧化所产生的背景信号，Welch 等人<sup>[33]</sup>引入了积分脉冲安培检测法。与脉冲安培检测法相似，积分脉冲安培检测法中加到工作电极上的也是一种自动重复的电位对时间的脉冲电位波形，见图 2。其不同之处是：脉冲安培检测法是对每次脉冲前的单电位下产生的电流积分；而积分脉冲安培检测法是对每次脉冲前循环方波或三角波电位下产生的电流积分，即是对电极被氧化形成氧化物和氧化物还原为其初始状态的一个循环电位扫描过程中产生的电流积分。由积分整个高-低采样电位下的电流所得到的信号仅仅是被分析物产生的信号。在没有待测物（可氧化物）存在时，静电荷为零。积分脉冲安培检测法的优点在于通过施加方波或三角波电位消除了氧化物形成和还原过程中产生的电流。正、反脉冲方向的积分有效地扣除了电极氧化产生的背景效应，使得那些可受金属氧化物催化氧化的分子产生较强的检测信号和获得稳定的检测基线成为现实。

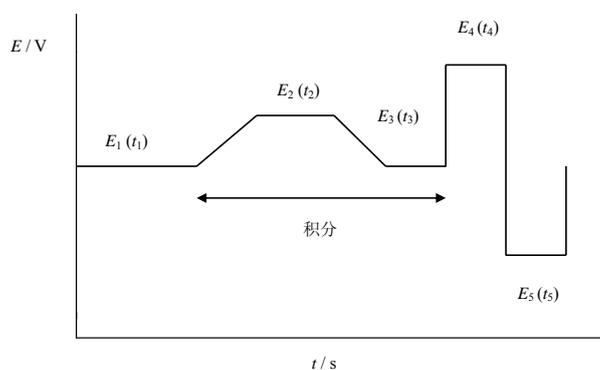


图 2 典型的积分脉冲安培检测电位波形图

Fig. 2 Waveform of integrated pulsed amperometric detection

Clarke 等人<sup>[34]</sup> 经过对检测氨基酸的施加电位波形<sup>[33]</sup>的优化克服了基线漂移，改进了线性、信噪比和长时间的重现性，而且降低了金工作电极的损耗。新的波形见图 3。首先采用较低的电位  $E_1$  和  $E_2$  为吸附/引发区，保持电极的活性。在较高的电位  $E_3$  和  $E_4$  进行积分，此时金电极表面会形成一层单分子 AuOH 催化膜，可以促进氨基酸的氧化反应。 $E_5$  和  $E_6$  作为清洗活化电位，去除金电极表面的反应产物，活化金电极。每个电位的持续时间影响氨基酸测定的灵敏度、线性范围、色谱峰对称性和基线。波形循环扫描时间为 600 ms，其中积分时间约为 450 ms。图 3 波形与图 2 波形的一个主要差别是清洗、活化电位的施加次序不同，前者是先施加较低的还原负电位，后施加较高的氧化正电位；而后者与此相反。

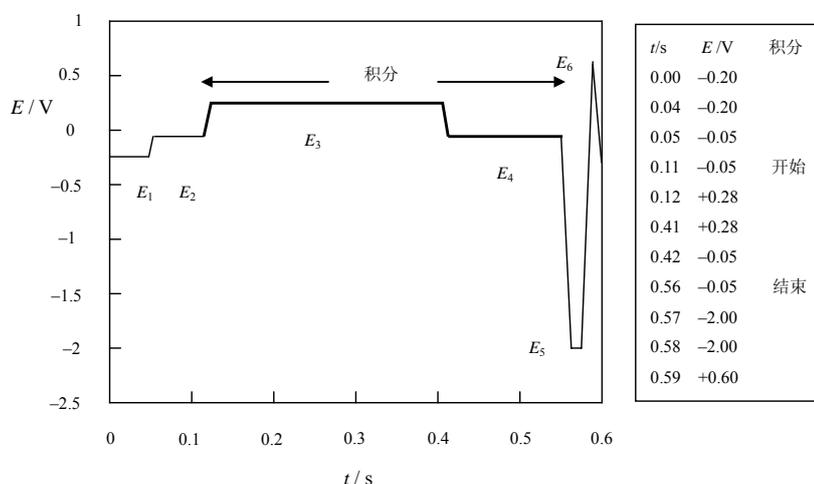


图3 分析氨基酸的积分脉冲安培检测电位波形图(Ag/AgCl 参比电极)

Fig. 3 Waveform of integrated pulsed amperometric detection for analysis of amino acids

图3中的检测波形既可检测氨基酸,又可检测糖类化合物。若将此检测波形采样步电位(波形中0.12~0.41s之间电位)改为-0.05V,所得到的检测波形可选择性地检测糖类化合物<sup>[35]</sup>。

氨基酸具有两性离子结构,在碱性介质中以羧基阴离子状态存在,因此可用阴离子交换色谱分离。积分脉冲安培检测法与高效阴离子交换色谱结合是一种新的氨基酸分析方法(HPAEC-IPAD)。此方法分析氨基酸不需要对氨基酸进行衍生化处理,可直接进行分离检测,对氨基酸的检出限可达 pmol~fmol 级。HPAEC-IPAD 除了可以分析氨基酸(包括含磷、硫氨基酸)以外,亦可以分析糖类化合物、氨基糖和糖酸等物质。表3列出了用此方法测定的样品及相关文献。

用积分脉冲安培法检测氨基酸时,存在金工作电极污染问题,而且尚无有效的清洗方法。为克服金电极的污染,Cheng 等人<sup>[49]</sup>研制了“可抛弃”金电极,用此电极分析氨基酸的结果与普通金电极一致。

以上讨论了安培检测的3种方法,在每种方法中所使用的工作电极不尽相同。安培检测器主要使用4种不同材料的工作电极:银电极、玻璃碳电极、铂电极和金电极。4种工作电极的主要应用范围见表4。

#### 4 结束语

目前,安培检测法已成为离子色谱中的一种重要检测方法并得到了广泛应用。由于安培检测法的采用,使一些不能用电导法和光度法检测的极性脂肪族化合物(糖、氨基酸等)的离子色谱测定成为可能,扩大了离子色谱的应用范围。安培检测法分为恒电位安培检测法、脉冲安培检测法和积分脉冲安培检测法。三种安培检测法的差异主要在于施加电位波形的不同。通过波形的改变使电极达到清洗和活化的目的,扩大了检测物质的范围。安培检测法未来将在电极研制、检测波形优化及检测机理等方面开展深入的研究。随着安培检测技术的发展,其检测物质的种类将不断增多。

表 3 HPAEC-IPAD 的应用

Tab. 3 Applications of HPAEC-IPAD

| 分析物       | 样品              | 文献   |
|-----------|-----------------|------|
| 基本氨基酸和氨基糖 | 蛋白质水解液          | [34] |
| 基本氨基酸和糖   | 发酵液、细胞培养液       | [35] |
| 基本氨基酸和糖   | 蛋白质水解液          | [36] |
| 基本氨基酸     | 胡萝卜汁            | [37] |
| 基本氨基酸     | 大豆水解液、细胞培养液     | [38] |
| 高半胱氨酸和蛋氨酸 | 血浆              | [39] |
| 基本氨基酸和葡萄糖 | 氨基酸注射液          | [40] |
| 色氨酸       | 蛋白质、肽水解液, 细胞培养液 | [41] |
| 基本氨基酸和糖   | 液体调味品           | [42] |
| 基本氨基酸和糖   | 绿茶              | [43] |
| 基本氨基酸     | 缬氨酸产品           | [44] |
| 基本氨基酸和糖   | 黄酒              | [45] |
| 基本氨基酸     | 细胞培养液、发酵液       | [46] |
| 基本氨基酸     | 玉米粉、鱼粉水解液       | [47] |
| 含硒氨基酸     | 大蒜、发酵粉          | [48] |

\* 色谱柱: Dionex AminoPac PA10。流动相: NaOH + NaAc 梯度淋洗。

表 4 安培检测器中 4 种主要工作电极的应用范围

Tab. 4 Application of four kinds of working electrodes in amperometric detector

| 工作电极  | 检测方法      | 检测的物质  |
|-------|-----------|--|
| Ag    | 恒电位安培检测法  | $\text{CN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}^{2-}$ 等   |
| 玻璃碳电极 | 恒电位安培检测法  | $\text{I}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{NO}_2^-$ 等 |
| Pt    | 恒电位安培检测法  | $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ 等  |
|       | 脉冲安培检测法   | 醛、醇、硫脲等  |
|       | 积分脉冲安培检测法 | 脂肪胺、氨基酸等   |
| Au    | 脉冲安培检测法   | 糖、脂肪胺、氨基糖、醛、醇等   |
|       | 积分脉冲安培检测法 | 氨基酸、糖、脂肪胺、氨基糖、醛、醇等   |

## 参考文献

- [1] H Small, T S Stevens, W C Baumann. *Anal. Chem.*, 1975, 47: 1801 ~ 1809
- [2] 屈锋, 牟世芬, 刘克纳. *色谱*, 1999, 17 (5): 444 ~ 447
- [3] 李凤屏, 莫金垣, 谢天尧. *分析科学学报*, 2004, 20 (1): 87 ~ 92
- [4] R D Rocklin, E L Johnson. *Anal. Chem.*, 1983, 55: 4 ~ 7
- [5] L K Tan, J E Dutrizac. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 1383 ~ 1389
- [6] T Okutani, K Yamakawa, A Sakuragawa et al. *Anal. Sci.*, 1993, 9(5): 731 ~ 734
- [7] A H Liu, L Xu, T Li et al. *J. Chromatogr. A*, 1995, 699: 39 ~ 47
- [8] B Michalke, P Schramel, S Hasse. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354(5-6): 576 ~ 579
- [9] J R Xu, M H Xin, T Takeuchi et al. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 276: 261 ~ 264
- [10] S Seefeld, U Baltensperger. *Anal. Chim. Acta*, 1993, 283: 246 ~ 250
- [11] R Leubolt, H Klein. *J. Chromatogr.*, 1993, 640: 271 ~ 277
- [12] 牟世芬, 韩铠, 骆元章 等. *分析化学*, 1985, 13 (6): 457 ~ 460
- [13] R S Stojanovic, A M Bond, E C V Butler. *Electroanalysis*, 1992, 4(4): 453 ~ 461
- [14] N Bosch-Bosch, M Garcia-Mata, M J Penuela et al. *J. Chromatogr. A*, 1995, 706: 221 ~ 228
- [15] I G Casella, M R Guascito, G E De Benedetto. *Analyst*, 1998, 123: 1359 ~ 1363
- [16] R D Rocklin, C A Pohl. *J. Liq. Chromatogr.*, 1983, 6(9): 1577 ~ 1590
- [17] P Edwards, K K Haak. *Int-Lab.*, 1983, 13(5): 38 ~ 40, 42 ~ 44
- [18] W R LaCourse. *Analisis*, 1993, 21(4): 181 ~ 195
- [19] D C Johnson, W R LaCourse. *Anal. Chem.*, 1990, 62(10): 589A ~ 597A
- [20] W R LaCourse, D C Johnson. *Anal. Chem.*, 1993, 65(1): 50 ~ 55
- [21] T R I Cataldi, G Margiotta, L Iasi et al. *Anal. Chem.*, 2000, 72(16): 3902 ~ 3907
- [22] K Kaiser, R Benner. *Anal. Chem.*, 2000, 72(11): 2566 ~ 2572
- [23] A Versari, S Biesenbruch, D Barbanti et al. *Food Chemistry*, 1999, 66: 257 ~ 261
- [24] H Yokota, K Mori, H Yamaguchi et al. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1999, 21: 767 ~ 774
- [25] M P Colombini, A Ceccarini, A Carmignani. *J. Chromatogr. A*, 2002, 968: 79 ~ 88
- [26] C Corradini, G Canali, E Cogliandro et al. *J. Chromatogr. A*, 1997, 791: 343 ~ 349
- [27] J B Jahnel, P Ilieva, F H Frimmel. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, 360: 827 ~ 829
- [28] T R I Cataldi, G Margiotta, C G Zambinin. *Food Chemistry*, 1998, 62: 109 ~ 115
- [29] E G Tagliaferri, G Bonetti, C J Blake. *J. Chromatogr. A*, 2000, 879: 129 ~ 135
- [30] S M De-Bruijn, R G F Visser, D Vreugdenhil. *Phytochemical-Analysis*, 1999, 10(3): 107 ~ 112
- [31] Y Q Cai, J S Liu, Y L Shi et al. *J. Chromatogr. A*, 2005, 1085: 98 ~ 103
- [32] 梁立娜, 张萍, 蔡亚歧 等. *分析化学*, 2006, 34 (10): 1371 ~ 1374
- [33] L E Welch, W R LaCourse, Jr D A Mead et al. *Anal. Chem.*, 1989, 61: 555 ~ 559
- [34] A P Clarke, P Jandik, R D Rocklin et al. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 2774 ~ 2781
- [35] P Jandik, A P Clarke, N Avdalovic et al. *J. Chromatogr. B*, 1999, 732: 193 ~ 201

- [36] P Jandik, C Pohl, V Barreto et al. In: C Cooper, N Packer, K Williams, editors. *Methods in Molecular Biology: Amino Acid Analysis Protocols*, vol. 59. Totowa NJ, Humana Press Inc, 2001: 63~85
- [37] P Jandik, J Cheng, D Jensen et al. *J. Chromatogr. B*, 2001, 758: 189 ~ 196
- [38] P Jandik, J Cheng, D Jensen et al. *Anal. Biochem.*, 2000, 287: 38 ~ 44
- [39] P Jandik, J Cheng, J Evrovski et al. *J. Chromatogr. B*, 2001, 759: 145 ~ 151
- [40] 于泓, 丁永胜, 牟世芬. *色谱*, 2002, 20 (5): 398 ~ 402
- [41] V P Hanko, J S Rohrer. *Anal. Biochem.*, 2002, 308: 204 ~ 209
- [42] H Yu, Y S Ding, S F Mou et al. *J. Chromatogr. A*, 2002, 966: 89 ~ 97
- [43] Y S Ding, H Yu, S F Mou. *J. Chromatogr. A*, 2002, 982: 237 ~ 244
- [44] H Yu, Y S Ding, S F Mou. *J. Chromatogr. A*, 2003, 997: 145 ~ 153
- [45] H Yu, Y S Ding, S F Mou. *Chromatographia*, 2003, 57: 721 ~ 728
- [46] V P Hanko, J S Rohrer. *Anal. Biochem.*, 2004, 324: 29 ~ 38
- [47] 蔡亚歧, 刘京生, 牟世芬. *分析化学*, 2005, 33 (4): 475 ~ 478
- [48] L Liang, S M Mo, Y Q Cai et al. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1118: 134 ~ 138
- [49] J Cheng, P Jandik, N Avdalovic. *Anal. Chem.*, 2003, 75: 572 ~ 579