对称烷基咪唑离子液体单滴微萃取—气质联用测定天然香料中酯类成分

李明^{a,b} 李在均^{*,a,b} 李观燕^b 陈琳洁^b
王丽娜^b 姜翠翠^b 李路路^b 张壮太^b

(^a 江南大学食品胶体与生物技术教育部重点实验室 无锡 214122)

(^b 江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘要 设计合成 3 种新型对称 1,3-二正烷基咪唑六氟磷酸盐离子液体([DC_n-IM][PF₆], *n*=4, 5, 8). 研究发现, 离子液体热稳定性好, 其憎水性和黏度随烷基碳原子数的增加而增加, 但密度和极性却逐渐降低. 以离子液体为顶空单滴萃取剂, 分别考察了不同离子液体对 5 种酯类化合物的萃取性能. 结果表明, 离子液体的萃取率既受其黏度、憎水性和极性的影响, 还与分析物本身的结构及性质密切相关. [DC₄-IM][PF₆]的萃取效率明显高于其他离子液体而被确定为萃取剂, 并结合气质联用技术对萃取与分析条件进行优化. 在 0.36 g/mL NaCl 溶液中, 以 1.0 μL 离子液体 40 °C 萃取分析物 35 min 后, 250 °C 解吸 1 min, 得到富集倍数为 260~1429, 检出限为 0.46~16.1 μg/L. 该方法应用于天然香料中 5 种酯类成分的同时测定, 回收率为 93.8%~108.9%, 表明有高的灵敏度和准确性.

关键词 顶空单滴微萃取; 离子液体; 气相色谱-质谱联用; 酯类; 香料

Symmetrical 1,3-Dialkylimidazolium Ionic Liquid Based Single-Drop Microextraction Coupled to GC-MS for the Determination of Esters in Natural Flavors

Li, Ming^{a,b} Li, Zaijun^{*,a,b} Li, Guanyan^b Chen, Linjie^b
Wang, Lina^b Jiang, Cuicui^b Li, Lulu^b Zhang, Zhuangtai^b

(^a The Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

(^b School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Three novel symmetrical 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids ([DC_n-IM][PF₆], *n*=4, 5, 8) were designed and synthesized in the laboratory. The research revealed that all the symmetrical ionic liquids studied exhibit excellent thermal stability. Besides, the hydrophobicity and viscosity of the ionic liquid increase and its density and polarity decrease with the increase of the alkyl chain length in the imidazole ring. To investigate the extraction performance of different ionic liquid for five esters flavors, the ionic liquid was chosen as the extractant for headspace single-drop microextraction (HS-SDME) in this study. The results showed that the extraction efficiency depend not only on the viscosity, hydrophobicity and polarity of the ionic liquid, but also on the structure and properties of the analyte. Since the ionic liquid 1,3-di-*n*-butylimidazolium hexafluorophosphate abbreviated as [DC₄-IM][PF₆] offers obviously better extraction efficiency than other ionic liquids, it was selected as headspace drop. Moreover, experimental parameters for the extraction and analysis were also optimized based on the coupling with gas chromatography-mass spectrometry. Under optimal conditions, *i.e.* the headspace volume of [DC₄-IM][PF₆] 1.0 μL, the concentration of salt 0.36 g/mL, reaction temperature of 40 °C, reaction time 35 min and desorption 1 min at 250 °C, the enrichment factors and detection limits were in the range of 260—1429 and 0.46—16.1 μg/L for the five esters, respectively. This method has been applied to simultaneous determination of five esters in natural flavors such as rose oil, rose absolute and jasmin absolute, and the recoveries of standard additives varied in the range of 93.8%—108.9%. The fact confirmed that the proposed method is of high sensitivity and good precision.

Keywords headspace single drop microextraction; ionic liquid; gas chromatography-mass spectrometry; esters; flavors

1 引言

酯类化合物是鲜花、水果香成分的重要组成部分, 它们大都具有花香、果香、酒香或蜜香香气^[1]. 酯类香料在香料工业中占有特别重要的地位, 是配制日化香

精、食品香精及烟酒香精不可缺少的原料. 如, 庚酸乙酯天然存在于苹果、葡萄汁、朗姆酒等中, 具有强烈的酒香和果香, 常用于玫瑰、草莓、白兰地等香精的配制. 乙酸芳樟酯天然存在于薰衣草、香柠檬等植物精油中,

* E-mail: zaijunli@263.net

Received April 30, 2012; published June 4, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21176101), National Key Technology R & D Program (No. 2011BAK10B00), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. Y407321), and the Qing Lan Project of Jiangsu Province.

项目受国家自然科学基金(No. 21176101)、国家科技支撑计划(No. 2011BAK10B00)、浙江省自然科学基金(No. Y407321)和江苏省“青蓝工程”资助.

有令人愉快的花香和果香, 广泛用于香水、化妆品和食品香精. 乙酸苄酯天然存在于茉莉、栀子花、依兰等精油中, 花香清甜透发, 并带有香蕉似的果香, 适用于各种档次的化妆品香精及苹果、香蕉等食用香精中^[2]. 目前, 香料香精分析方法主要是气相色谱、气质联用和气相色谱-傅里叶红外联用^[3]. 但上述方法仍不够灵敏, 一些阈值较低、香气强度很大的化合物由于含量很低而难以直接测定, 对样品的预先分离与富集对确保分析结果准确十分必要.

液相微萃取是 1996 年发展起来的一种新型样品前处理技术^[4,5], 顶空-单滴微萃取(headspace single drop microextraction, HS-SDME)即是其中一种^[6~8]. HS-SDME 主要通过将一滴有机溶剂悬挂于微量进样器针头, 并置于待测溶液顶部的空气中, 分离富集溶液中的挥发性物质. 该技术操作简单、方便, 集采样、萃取和浓缩为一体, 而且成本远比固相微萃取低, 因而被广泛应用于环境、食品、医药与生物样品等分析领域. 但 HS-SDME 所使用的萃取剂一般为易挥发的有机溶剂, 萃取微滴体积小, 萃取时间较短, 不易高温萃取, 致使富集的倍数和重现性均不够理想.

近年, 离子液体(Ionic Liquids, ILs)被应用于单滴液相微萃取中的样品前处理收到了较好效果^[9~11]. 它不仅消除了有机溶剂带来的诸多弊端, 而且萃取效率大大提高^[12,13]. ILs 具有极低的蒸汽压、不挥发、良好的热稳定性、黏度和密度大等特点, 还可以通过改变阴、阳离子的组合来调节其极性、溶解性等性质^[14,15]. 目前, 应用最广的离子液体是 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐^[16~18]. 然而, 此类离子液体仅能改变咪唑环 1-位 N 上的烷基链长, 受液程范围小的限制烷基链的碳原子数通常小于 8, 离子液体的可设计性差, 给想通过增加在离子液体中溶解水平而提高富集倍数的酯类香料分析带来较大困难. 为了克服以上不足, 我们设计合成了三种新型对称烷基咪唑离子液体——1,3-二正烷基咪唑六氟磷酸盐 $[(DC_n-IM)][PF_6]$, $n=4, 5, 8$ (图 1). 由于在咪唑环的 1,3-位上同时引入两个相同的烷基, 利用阳离子与阴离子的更大不对称性扩大了离子液体的液程, 并增加了对极性较小的有机化合物的溶解能力. 在此基础上, 本研究采用对称离子液体顶空单滴微萃取结合气质联用方法实现了天然香料中庚酸乙酯、乙酸芳樟酯、乙酸薄荷酯、乙酸苄酯和乙酸苯乙酯的同时测定.

图 1 离子液体的结构

Figure 1 Molecular structure of the ionic liquid

2 结果与讨论

2.1 离子液体的物化性质

离子液体的物理性质是影响萃取行为的关键因素. 我们分别测定了 3 种新型对称烷基咪唑六氟磷酸盐的热稳定性、憎水性、密度、黏度和极性, 结果列于表 1. 从表 1 可知, 3 种新型离子液体的热分解温度均在 370 °C 以上, 呈现较高的热稳定性. 随着咪唑环上烷基碳链的增长, 阴阳离子之间作用力减小, 导致离子液体的密度逐渐减小. 与常用的离子液体——1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[(C_4-MIM)][PF_6]$ 相比, 对称烷基咪唑离子液体的黏度均有所增加, 同时在水中的溶解度却大大减小. 随着咪唑环上烷基碳链的增长, 离子液体的黏度逐渐增加, 而在水中的溶解度逐渐减小. 这是由于咪唑环上烷基碳链增长, 范德华引力增加从而导致黏度上升, 而 1,3 位 N 原子上烷基碳链的同时引入也增加了离子液体的憎水性.

为了测定离子液体极性的相对大小, 我们将芘引入到离子液体中作为荧光探针试剂, 可以根据 I_f/I_m 强度比测得其极性. 图 2 是芘在不同离子液体中的荧光光谱, 其 I_f/I_m 计算结果见表 1. 结果显示, 3 种新的离子液体极性均低于 $[BMIM][PF_6]$, 这对萃取极性较小的酯类香料成分是非常有利的. 由于烷基碳链的增长, 离子液体中阳离子的有机性增强, 导致其极性降低. 因此, 3 种新的离子液体的极性由高到低的顺序是: $[DC_4-IM][PF_6] \rightarrow [DC_5-IM][PF_6] \rightarrow [DC_8-IM][PF_6]$.

2.2 解吸条件的确定

实验表明, 随着气化室温度的升高, 气化效率增大. 达到 250 °C 后, 峰面积不再增加, 即在此温度下这些酯类分析物完全解吸. 250 °C 时解吸 1 min 后, 将单滴离子液体收回并再次注入气化室解吸, 在所得色谱图上未发现明显的色谱峰, 表明解吸完全. 因此, 后续实验的解吸条件为: 250 °C 时解吸 1 min.

表 1 新型离子液体的分解温度、密度、黏度、水中溶解度和极性

Table 1 Decomposition temperature, density, viscosity, solubility and polarity of the novel ionic liquids

离子液体	分解温度/°C	密度	黏度(25 °C)/cP	水中溶解度(25 °C)/(g·L ⁻¹)	芘(I_f/I_m)
$[DC_4-IM][PF_6]$	389.1	1.225	221	1.93	1.708
$[DC_5-IM][PF_6]$	384.5	1.194	395	1.60	1.573
$[DC_8-IM][PF_6]$	378.2	1.126	421	1.24	1.120
$[C_4-MIM][PF_6]$	—	—	165	18	1.850

图2 芘在三种新型离子液体中的荧光光谱

Figure 2 Fluorescent spectra of pyrene in three novel ionic liquids (a) [DC₄-IM][PF₆]; (b) [DC₅-IM][PF₆]; (c) [DC₈-IM][PF₆])

2.3 萃取条件的优化

为了优化萃取条件,我们固定以离子液体[DC₄-IM][PF₆]为萃取剂用于顶空单滴微萃取中,分别考察了萃取剂体积、离子强度、萃取温度和时间对萃取庚酸乙酯、乙酸芳樟酯、乙酸薄荷酯、乙酸苄酯和乙酸苯乙酯的影响。分别吸取0.5、1.0和1.5 μL 离子液体进行萃取,结果表明随着萃取体积的增大,萃取量增加,但微滴在针尖的悬挂稳定性变差,综合考虑萃取效率和微滴的稳定性,选择萃取体积为1.0 μL 。

离子强度对萃取效率的影响列于图3。由图3可知,随着盐浓度的增加5种酯类化合物的萃取效率均有不同程度的提高,在饱和NaCl溶液达到最大。其原因可能是:在水相中,随着NaCl的加入,由于盐析效应,分析物在水中的溶解度将明显减小,这使得分析物更容易逸出水相,增加了其在气相中的浓度,使离子液体对该分析物的萃取增加。因此,萃取实验选择在0.36 g/mL NaCl溶液中进行。

图3 离子强度对萃取率的影响

Figure 3 Effect of ionic intensity on extraction efficiency (1) ethyl heptanoate; (2) linalyl acetate; (3) menthyl acetate; (4) benzyl acetate; (5) phenylethyl acetate

温度对萃取效率的影响列于图4。从图4可知,温度对萃取效率的影响较大。温度升高,萃取效率均增大。其中,庚酸乙酯、乙酸芳樟酯和乙酸薄荷酯在温度40 $^{\circ}\text{C}$ 时达到平衡,而乙酸苄酯和乙酸苯乙酯在温度50 $^{\circ}\text{C}$ 时达到平衡,随后萃取效率随着萃取温度的升高而显著减小。这是由于当萃取体系未达到平衡状态时,提高温度会使分析物向溶剂的传质系数大大增加,所以萃取效率增大,但温度过高会引起离子液体的黏度变化,部分水蒸气也会凝结在离子液体表面阻碍传质的进行,从而影响对目标化合物的萃取。综合考虑5种酯类香料的萃取效率,选择萃取温度为40 $^{\circ}\text{C}$ 。

图4 萃取温度对萃取率的影响

Figure 4 Effect of extraction temperature on extraction efficiency (1) ethyl heptanoate; (2) linalyl acetate; (3) menthyl acetate; (4) benzyl acetate; (5) phenylethyl acetate

离子液体的萃取行为是需要一个过程才能达到平衡的,只有达到萃取平衡才能得到最佳的萃取率。然而,不同萃取化合物因本身的结构与性质差异往往造成平衡时间的较大不同。我们分别考察了时间对离子液体萃取5种酯类香料的影响,结果列于图5。从图5可知,不

图5 萃取时间对萃取率的影响

Figure 5 Effect of extraction time on extraction efficiency (1) ethyl heptanoate; (2) linalyl acetate; (3) menthyl acetate; (4) benzyl acetate; (5) phenylethyl acetate

同化合物的萃取平衡时间存在明显差异. 庚酸乙酯、乙酸芳樟酯和乙酸薄荷酯在 30 min 达到平衡, 乙酸苄酯为 35 min, 而乙酸苯乙酯在 40 min 仍未达到平衡. 这是由于在 HS-SDME 实验中, 被分析物分子首先从样品液体中挥发至气相, 再被萃取至离子液体相, 因此被分析物的挥发性越强, 在气相中的浓度越大, 则越容易被离子液体萃取而先达到平衡. 基于对各酯类香料萃取率和节省时间两方面因素的综合考虑, 我们将萃取时间确定为 35 min.

2.4 离子液体种类对萃取效率的影响

固定在 0.36 g/mL NaCl 溶液中, 以 1.0 μ L 离子液体在 40 $^{\circ}$ C 顶空萃取分析物 35 min 后进行 GC-MS 分析, 考察了不同离子液体对这 5 种酯类香料的萃取行为, 结果见图 6 所示. 3 种新型对称型离子液体中, [DC₄-IM][PF₆] 表现出最优的萃取效能, 且明显优于常用离子液体 [C₄MIM][PF₆]. 具体来说, [DC₄-IM][PF₆] 和 [DC₅-IM][PF₆] 对芳香酯类的乙酸苄酯和乙酸苯乙酯的萃取效率都远远高于 [DC₈-IM][PF₆], 对萜酯类的乙酸芳樟酯、乙酸薄荷酯萃取效率随着烷基链的增长而逐渐降低, 但三者对饱和脂肪族酯类的庚酸乙酯萃取效率都较低. [C₄MIM][Br] 的萃取性能最差, 它只对芳香酯类的乙酸苄酯和乙酸苯乙酯有较低的萃取效率, 而对其余 3 种酯类香料基本不能萃取.

图 6 不同离子液体顶空单滴微萃取 5 种酯类香料的萃取结果
Figure 6 Results of esters flavors extracted by different ILs based on HS-SDME-GC-MS.
(1) ethyl heptanoate; (2) linalyl acetate; (3) menthyl acetate; (4) benzyl acetate; (5) phenylethyl acetate

表 2 分析参数

Table 2 Analytical parameters of the proposed method

分析物	检出限/(μ g·L ⁻¹)	线性范围/(μ g·L ⁻¹)	相关系数(<i>r</i>)	相对标准偏差 RSD/% (<i>n</i> =5)	富集倍数
庚酸乙酯	16.1	27~4000	0.9994	5.3	260
乙酸芳樟酯	5.3	8.8~4000	0.9994	8.5	469
乙酸薄荷酯	2.4	4.0~4000	0.9998	9.0	736
乙酸苄酯	0.46	0.76~1000	0.9990	3.1	1424
乙酸苯乙酯	0.88	1.5~1000	0.9922	2.0	1429

萃取效率与离子液体的黏度、憎水性和极性等物理性质有着密切的关系. 与常用离子液体 [C₄MIM][PF₆] 相比, 新型离子液体 [DC₄-IM][PF₆] 的黏度有所升高, 但同时憎水性也大大提高、极性明显减小. 高黏度会减慢化学反应过程中热和质的转换, 降低萃取效率, 但实验却给出相反的结果. 其原因可能是 [DC₄-IM][PF₆] 在水中的溶解度仅为 [C₄MIM][PF₆] 的 1/9, 良好的憎水性有利于样品中微量组分的高效富集. 另一方面, 由于烷基甲基咪唑离子液体的极性大小相当于短链的醇类^[19], 而酯类化合物的极性要比醇类弱得多, [DC₄-IM][PF₆] 相对较低的极性更有利于对酯的萃取, 所以萃取性能明显优于 [C₄MIM][PF₆]. 此外, 分析物的结构也会影响萃取效率. 在 5 种酯类分析物中, 介电常数大小按照芳香酯、萜酯和饱和脂肪族酯依次递减, 即极性从大到小依次为乙酸苄酯、乙酸苄酯、乙酸薄荷酯、乙酸芳樟酯和庚酸乙酯, 这与实验的萃取效率高低次序基本符合. 另据文献^[18]报道, 离子液体的咪唑环会与芳香化合物的芳环之间产生 π - π 相互作用, 从而导致离子液体对芳香酯的萃取效率都较高. 但 [DC₈-IM][PF₆] 是个例外, 这可能是由于 [DC₈-IM][PF₆] 的高黏度成为影响萃取效率的主导因素造成的. 至于 [C₄MIM][Br] 水溶性较大是造成其低萃取率的主要原因.

2.5 单滴萃取-气质联用的分析特征

在上述优化的实验条件下, 固定 [DC₄-IM][PF₆] 为萃取剂, 对 5 种酯类香料的检出限、线性范围、重现性和富集倍数进行了考察, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 5 种酯类香料的检出限为 0.46~16.1 μ g/L (*S/N*=3); 线性范围为 0.76~4000, 相关系数为 0.9922~0.9998, 相对标准偏差为 2.0%~9.0%, 富集倍数(根据 c_{IL}/c_0 计算求得, c_{IL} 为离子液体单滴萃取到的分析物浓度, c_0 为原分析溶液中分析物的浓度)为 260~1429, 可见新型离子液体 [DC₄-IM][PF₆] 对芳香族酯类的萃取效率最高, 萜酯其次, 饱和脂肪族酯相对最低.

2.6 天然香料中酯类成分的测定

取 10 mL 去离子水于 15 mL 萃取瓶中, 加入 3.6 g NaCl 和搅拌子, 再加入 10 mg/mL 玫瑰精油、玫瑰净油或茉莉净油溶液 1.0 μ L. 按照 4.3 节实验方法进行萃取, 再按 4.4 节的方法进行 GC-MS 分析, 所得结果列于表 3, 加标回收率在 93.8%~108.9% 之间.

表3 天然香料中5种酯类成分的测定

Table 3 Determination results of the five esters in natural flavors ($n=5$)

分析物	含量/(mg·mL ⁻¹)			回收率/%		
	玫瑰精油	玫瑰净油	茉莉净油	玫瑰精油	玫瑰净油	茉莉净油
庚酸乙酯	0.002	NA ^a	NA	97.3	103.1	103.7
乙酸芳樟酯	NA	0.003	NA	93.8	105.7	107.8
乙酸薄荷酯	0.003	NA	NA	95.9	104.8	105.4
乙酸苻酯	NA	NA	4.230	106.8	108.9	100.3
乙酸苯乙酯	0.431	0.227	0.026	102.9	107.5	104.9

^a NA=not available.

3 结论

在研究离子液体萃取行为的构-效关系的基础上,建立了离子液体顶空单滴微萃取-气质联用测定天然香料中酯类成分的分析方法. 采用离子液体作为萃取剂,有效地避免传统有机溶剂用量大、造成环境污染及出现大的溶剂峰等问题,更重要的是离子液体萃取效率明显高于有机溶剂单滴萃取. 该方法操作简单、富集倍数高,可广泛应用于复杂体系中微量组分的同时测定.

4 实验部分

4.1 离子液体水溶性分析

配制不同浓度的离子液体甲醇溶液,以离子液体的浓度为横坐标,在波长为 210 nm 处的吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线,得线性回归方程. 称取一定量的离子液体于容量瓶中,超纯水定容,测定水相在 210 nm 处的吸光度值. 将吸光度值代入标准工作曲线计算出离子液体在水中的溶解度.

4.2 离子液体极性评价方法

实验采用芘的荧光探针法来测定所合成离子液体极性的相对强弱. 准确移取浓度为 10 $\mu\text{mol/L}$ 的芘-甲醇溶液 3 mL,置于 10 mL 棕色小瓶中,加入离子液体 3 mL,将上述混合液 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 6 h,除去甲醇,剩余溶液用于荧光检测. 检测条件为:激发波长 339 nm,激发和发射狭缝宽度都为 1.5 nm,于 35 $^{\circ}\text{C}$ 氙灯检测,扫描范围为 300~500 nm.

4.3 离子液体顶空单滴微萃取

取 10 mL 去离子水于 15 mL 萃取瓶中,加入 3.6 g NaCl 和搅拌子,再加入 1.0 μL 混合标准溶液,将萃取瓶密封. 用微量进样器抽取 1.0 μL 离子液体,穿过胶垫插入瓶中,推出液滴进行顶空萃取,控制萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度为 800 r/min,35 min 后将液滴收回,立即插入 GC 进样口中解吸 1 min. 用清洁的离子液体将微量进样器清洗 10 遍,再进行下一次萃取.

4.4 气质联用分析

色谱条件:色谱柱 DB-WAX (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;载气为 He(纯度 >

99.999%),恒流模式,流速为 0.8 mL/min;分流比 8:1;程序升温:起始柱温 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min.

质谱条件:接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI^+ ,电子能量 70 eV,质量扫描范围 33~204 amu. 参考文献[17]中改进的气相进样口装置,以避免离子液体进入色谱柱,提高分析检测的灵敏度. 目标分析物经离子液体萃取后,进行 GC-MS 分析(图 7),所得色谱峰峰形良好.

图7 离子液体顶空单滴微萃取5种酯类香料的总离子流色谱图

Figure 7 GC-MS Chromatogram of esters flavors extracted by ionic liquid based HS-SDME

(1) ethyl heptanoate; (2) linalyl acetate; (3) menthyl acetate; (4) benzyl acetate; (5) phenylethyl acetate

References

- [1] Sun, B. G.; He, J. In *Chemistry and Technology of Perfumes*, 2nd ed., Chemical Industry Press, Beijing, **2004**, p. 249. (孙宝国, 何坚, 香料化学与工艺学(第二版), 化学工业出版社, 北京, **2004**, p. 249.)
- [2] Li, M.; Wang, P. Y.; Tian, H. X. *Basic Applications of Flavors and Fragrances*, China Textile & Apparel Press, Beijing, **2010**, p. 118, 84, 76. (李明, 王培义, 田怀香, 香料香精应用基础, 中国纺织出版社, 北京, **2010**, p. 118, 84, 76.)
- [3] Bicchi, C.; Rubiolo, P.; Cordero, C. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 384, 53.
- [4] Liu, H.; Dasgupta, P. K. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1817.
- [5] Jeannot, M. A.; Cantwell, F. F. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2236.
- [6] Przyjazny, A.; Kokosa, J. M. *J. Chromatogr. A* **2002**, 977, 143.
- [7] Theis, A. L.; Waldack, A. J.; Hansen, S. M.; Jeannot, M. A. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5651.
- [8] Tankeviciute, A.; Kazlauskas, R.; Vickackaite, V. *Analyst* **2001**, 126, 1674.
- [9] Liu, J. F.; Jiang, G. B.; Chi, Y. G.; Cai, Y. Q.; Zhou, Q. X.; Hu, J. T. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5870.
- [10] Liu, J. F.; Chi, Y. G.; Jiang, G. B.; Tai, C.; Peng, J. F.; Hu, J. T. *J.*

- Chromatogr. A* **2004**, 1026, 143.
- [11] Liu, J. F.; Jönsson, J. Å.; Jiang, G. B. *Trends Anal. Chem.* **2005**, 24, 20.
- [12] Aguilera-Herrador, E.; Lucena, R.; Cardenas, S.; Valcarcel, M. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1201, 106.
- [13] Chisvert, A.; Roman, I. P.; Vidal, L.; Canals, A. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 1290.
- [14] Zhao, H.; Xia, S.-Q.; Ma, P.-S. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, 80, 1089.
- [15] Anderson, J. L.; Armstrong, D. W.; Wei, G. T. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 2892.
- [16] Fan, J.; Fan, Y. C.; Wang, J. J.; Cui, F. L. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 1455. (樊静, 范云场, 王键吉, 崔凤灵, 化学学报, **2006**, 64, 1455.)
- [17] Zhao, F. Q.; Li, J.; Zeng, B. Z. *Chin. J. Anal. Chem.* **2009**, 37, 939. (赵发琼, 李晶, 曾百肇, 分析化学, **2009**, 37, 939.)
- [18] Yao, C.; Twu, P.; Anderson, J. L. *Chromatographia* **2010**, 72, 393.
- [19] Reichardt, C. *Green Chem.* **2005**, 7, 339.

(Qin, X.)