

样品前处理-离子色谱法应用于食品分析的研究进展

王娜妮^{1,2}, 寿旦¹, 张嘉捷², 李刚³, 张培敏², 朱岩^{2*}

(1. 浙江省中医药研究院, 杭州 310007; 2. 浙江大学化学系, 杭州 310027;
3. 绍兴市环保科技服务中心, 绍兴 312000)

摘 要: 离子色谱是无机和有机离子分析中的重要手段, 已经广泛应用于食品分析领域。但是样品的前处理往往占去大部分的分析时间, 而且是决定分析结果成败的关键因素。探索快速、高效、简便、自动化的样品前处理新方法已成为目前离子色谱研究中的前沿课题。本文综述了离子色谱样品前处理技术应用于食品分析的研究进展。通过分析样品的提取、净化、浓缩与富集痕量物质 3 个方面, 总结了样品前处理-离子色谱法在食品分析中的应用现状。其中, 样品的提取主要阐述了加速溶剂萃取和微波辅助萃取的研究; 样品的净化主要包括在线超滤法、在线渗析法等膜技术和采用了反相材料、离子交换树脂、螯合树脂和其他新型材料的固相萃取技术; 浓缩方法主要综述了微波浓缩和柱切换法的进展。

关键词: 离子色谱; 样品前处理; 食品分析

Recent applications of sample pretreatment techniques in food analysis by ion chromatography

WANG Na-Ni^{1,2}, SHOU Dan¹, ZHANG Jia-Jie², LI Gang³, ZHANG Pei-Min², ZHU Yan^{2*}

(1. Zhejiang Academy of Traditional Chinese Medicine, Hangzhou 310007, China; 2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 3. Shaoxing Environmental Protection Bureau, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT: Ion chromatography was an important tool for the determination of organic and inorganic ions. It was widely used for analyzing food samples. However, the conventional sample pretreatments were always time-consuming, costly and complex. To date, many techniques were developed to eliminate the matrix and enrich the trace analytes in food samples. The applications of novel sample pretreatment techniques in ion chromatography were reviewed in this paper. The sample extraction, clean-up procedures and enrichments in food samples were described respectively. The extraction methods included the accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction; the clean-up methods included membrane techniques (on-line ultra-filtration and on-line dialysis) and solid phase extractions (reverse phase materials, ion exchange resins, chelate resins and carbon materials); the enrichment methods included microwave preconcentration and

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ090229)、浙江省自然科学基金项目(LY12B05004, Y12B050014)、浙江省公益性技术应用研究计划项目(2013C37073)、国家海洋局海洋-大气化学与全球变化重点实验室开放基金(GCMAC1208)

Fund: Supported by National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project (2012YQ090229), Natural Science Foundation of Zhejiang Province of China (LY12B05004, Y12B050014), Zhejiang Province Applied Research Project for Public Welfare (2013C37073) and Foundation of Key Laboratory of Global Change and Marine-Atmospheric Chemistry (GCMAC1208).

*通讯作者: 朱岩, 教授, 主要研究方向为离子色谱, 食品分析和环境分析。E-mail: zhuyan@zju.edu.cn

*Corresponding author: ZHU Yan, Professor, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China. E-mail: zhuyan@zju.edu.cn

column switching technique.

KEY WORDS: ion chromatography; sample pretreatment; food analysis

1 引言

离子色谱属于高效液相色谱,是分析离子类物质最有效的分析方法之一^[1],已经在食品分析领域得到了广泛应用^[2-3]。食品样品的基质非常复杂,低浓度甚至痕量的待测物质的分离和测定是目前分析化学所面临的一个挑战^[4]。因此,样品前处理方法对食品安全检测结果起着非常关键的作用。

离子色谱常用的样品前处理方法包括稀释、过滤、沉淀等手段^[5]。但是,随着离子色谱的不断发展,被测样品的种类和形态不断增加,基质复杂而理化特性各异,传统的离子色谱样品处理方法已无法满足分析的要求,因此探索快速、高效、简便、易自动化的样品前处理新方法已成为目前离子色谱分析的前沿课题和重要研究方向之一^[6-7]。本文将近年来国内外离子色谱法的样品前处理方法的研究进展,特别是这些方法在食品分析中的应用研究进行介绍。

2 样品的提取

2.1 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取是一种近年广泛应用的样品前处理技术^[8-9],其工作原理是在高温及加压条件下,增加物质溶解度和溶质扩散率,温度的升高能够提高溶剂的溶解能力,降低溶剂的黏度和溶剂基质的表面强度,克服溶剂与基质之间的作用力(范德华力、氢键等),提高目标物质的扩散能力,降低传质阻力,加快萃取过程。高压可提高溶剂沸点,使之保持液态;促进溶剂进入基质微孔,与基质更好地接触,从而提高萃取的效率,减少溶剂用量,缩短提取时间^[10-11]。实验步骤包括将样品加入含有溶剂的萃取池,保持一定的压力和温度(静态萃取),向萃取池中注入清洁溶剂,然后由压缩氮气将萃取的样品从样品池吹入收集器^[12]。加速溶剂萃取的萃取效率主要受到温度、压力、萃取液组成和样品基质的影响。在食品分析方面,加速溶剂萃取法主要用于食品中的无机污染物、防腐剂等残留的检测中。例如,曾雪灵等^[13]采用加速溶剂萃取-离子色谱法测定了肉制品中的硝酸根和亚硝酸根,检出限分别为 2.33 和 1.62 $\mu\text{g/L}$,

研究结果表明,在相同时间(10 min)和相同体积(60 mL)内,加速溶剂萃取的效率要高于超声萃取和振荡萃取方法。该方法也用于测定蔬菜中的高氯酸根离子,回收率为 96.3%~103.3%。加速溶剂萃取法也可以用于烟草中的无机阴离子和有机酸的测定^[14],回收率为 84.7%~103.6%。Gallagher 等^[15]利用加速溶剂萃取法提取了海藻中的含砷化合物,用离子色谱-等离子体电感耦合质谱法检测,萃取效率为 72.6%。可以看出,与传统的萃取方法相比,加速溶剂萃取具有以下优点:① 萃取时间短,仅用 12~20 min 即可完成;② 溶剂用量少,15~45 mL 溶剂用量;③ 萃取效率高,同时使用多元溶剂萃取;④ 安全,全自动地进行大量样品处理,且整个操作处于密闭系统,减少了对操作者的毒害和环境污染^[16,17]。

2.2 微波辅助萃取法

微波辅助萃取法是用微波能加热与样品相接触的溶剂,将所需化合物从样品基体中分离出来并进入溶剂,是在传统萃取工艺的基础上强化传热、传质的一个过程^[18]。提取过程在特定的密闭容器内进行,由于微波能的作用,体系的温度升高、压力增大,且因微波能是内部均匀加热,萃取效率较高^[19]。Papadakis 等^[20]采用微波辅助提取方法从干酪和羊奶酪中萃取 13 种有机酸,再用离子排斥色谱法测定含量,样品回收率大多在 92%以上。彭应兵等^[21]以乙醇溶液为提取剂,采用微波辅助法提取茶籽壳中的茶皂素,萃取时间为 8 min。Bermejo-Barrera 等^[22]利用微波辅助萃取了海藻中的碘离子和溴离子,萃取时间为 15 min。Brachet 等^[23]从可可叶中提取可卡因和苯甲酰芽子碱,考察了微波功率、照射时间、提取溶剂、粒径等多个参数对提取率的影响,在最优化条件下萃取时间仅为 30 s。

微波辅助萃取物纯度要比传统液相萃取法有很大提高,Arthikeyan 等^[24]应用微波辅助萃取-离子色谱法测定了多种水溶性无机阴离子和阳离子。他们将该方法与传统超声提取方法相比,结果表明微波辅助萃取的工作时间更短(5 min)及重现性更好。研究者^[25]还采用微波辅助萃取了鱼肉中的砷类化合物,再用离子对色谱-电感耦合等离子体质谱法进行测量。检

测限为 5.5~32.2 mg As/kg。

因此,与传统提取方法相比微波辅助萃取有以下优点:① 可以提高提取率;② 提取物质的纯度较高;③ 高效节能,节省溶剂。因此微波辅助提取法有利于萃取对热不稳定的物质,可以避免长时间的高温引起样品的分解,并且同时可实行多份试样同时处理,也特别适合于处理大批量样品^[26-27]。

3 样品的净化

3.1 膜技术

3.1.1 渗析法

渗析是采用半透膜作为滤膜,使试样中的小分子经扩散作用不断透出膜外,而大分子不能透过而被保留,直到膜两边达到平衡^[28]。渗析技术可以防止大分子损坏分离柱,堵塞泵甚至检测器,避免了繁琐的样品前处理,也节省了时间,提高了效率^[29]。

自 Nordmeyer 等^[30]首次将渗析作为离子色谱的样品制备技术后,渗析法经过近年来的快速发展,已经实现在线的样品前处理。在线渗析法主要包括 4 个步骤^[31]:① 渗析池淋洗,渗析池中有一张多孔薄膜,只有一定大小的离子才能通过这层薄膜,薄膜将样品液和接受液分开;② 渗析,接通样品制备阀门。样品溶液连续通过渗析池,同时接受溶液在密闭的循环通道中保持静止。此时,被测离子会穿过渗析膜扩散,扩散动力来自渗析膜两边的浓度差。由于样品溶液不断流入,样品液中的离子浓度和接受液中的离子浓度最终达到平衡,即两边等浓度。此平衡点通常 10 min 后达到足够准确的梯度;③ 转移,渗析后,接受液的一部分被转移至进样环中;④ 进样,一旦纯净的样品充满进样环,仪器便自动注射样品并开始色谱分析^[32]。

Buldini 等^[33]利用在线微渗透-离子色谱技术分析了橄榄油中的氯离子、亚硝酸根、硝酸根、磷酸根和硫酸根离子,渗析时间为 10 min,回收率为 96%~104%。Borba 等^[34]使用了全自动的在线渗析技术,用离子色谱法测定了维生素片等样品中的氯离子、磷酸氢根离子和硫酸根离子,回收率为 87%~106%。宋伟等^[35]用在线渗析离子色谱法直接测定面粉及面制品中的溴酸盐,检出限为 0.10 mg/kg,回收率为 80.8%~95.2%。通常以超纯水作为阴离子测定的接受液,以稀硝酸作为阳离子测定的接受液。该

方法对检测各类含有蛋白质、颗粒物、油脂及其他大分子物质的样品非常方便,具有操作简单、灵敏度高、重现性好等优点。姚敬等^[36]将样品用 Ag 柱处理后,再用在线渗析-离子色谱法测定熟肉制品中的硝酸根离子和亚硝酸根离子。检出限为 0.004~0.005 mg/L,回收率为 88%~105%。黄丽等^[37]采用在线渗析-离子色谱法直接测定了奶粉中的胆碱,回收率为 103.4%。

3.1.2 超滤法

超滤法是指外源加压进行膜分离,是为了克服滤膜法不耐高压等缺点,是近年来发展起来的一种膜分离技术^[38]。在食品工业中,超滤法已经应用于果蔬汁、酒类的澄清处理,它不仅能明显提高酒的澄清度,保持酒的颜色、香、味,而且可以达到无热除菌,提高酒的保质期^[39]。目前,超滤法已经成为重要的离子色谱样品前处理方法之一,主要用于去除样品中的蛋白质等大分子物质^[40-41]。Niemann 等^[42]用离子色谱法分析奶粉中的碘离子和硫氰酸根离子前,依次使用离心超滤法和固相萃取柱法对样品进行净化处理,回收率为 91%~101%。李建文等^[43]采用热水浸提、超滤法和酶解等样品前处理后,用离子色谱-脉冲安培检测法测定了多种饮料样品中的多聚葡萄糖。目前在线超滤-离子色谱法因其操作简单、自动化、处理快速等优点受到了研究者的关注。杨志国等^[44]采用了在线超滤处理牙膏样品,用离子色谱法测定了样品中的游离氟含量,检出限为 0.003 mg/L,回收率为 97.0%~101.2%。

3.2 固相萃取法

固相萃取法利用待测物质和基体的保留性能不同,实现样品的净化,现已成为十分重要的样品前处理方法^[45]。固相萃取的迅速发展也主要得益于液相色谱种类丰富的固定相,这些固定相很容易移植到固相萃取法中^[46]。本文将讨论反相材料、离子交换材料、螯合材料和其他新型固相萃取填料在离子色谱柱法中的应用。

3.2.1 反相材料

食品中往往含有多重疏水性大分子物质,现有的方法大多采用加入化学试剂、冷冻、离心等方法。虽然这些方法成本较低,但选择性和回收率都不理想,而且操作繁琐耗时。反相固相萃取材料对疏水性化合物尤其是不饱和化合物和芳香化合物具有较高

的选择性^[错误！未定义书签。]，而且填料没有离子交换位点，不会对待测离子有所保留，在较宽的 pH 范围内都可获得很好的回收率。Zerbinati 等^[47]利用 C₁₈ 固相萃取填料进行葡萄酒样品的前处理，再采用离子色谱法测定了葡萄酒中的多种无机阳离子的含量。胡平等^[48]采用反相固相萃取小柱(DIONEX OnGuard II RP)去除脂肪等疏水性化合物，离子色谱法测定乳清粉中的硝酸盐含量，检出限为 0.5 mg/kg，回收率为 87.5%~105.0%。固相萃取法可以用于农药残留的分析中。李红艳等^[49]也用了 DIONEX OnGuard II RP 对白酒样品进行前处理，再用离子色谱-抑制电导法测定白酒中的甜蜜素，回收率为 85%~103%，检测限 0.072 mg/L。孙迎雪等^[50]用了多支固相萃取小柱处理饮用水样品，然后用离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸。他们采用反相萃取柱 LiChrolut EN 对待测物进行富集，用 NaOH 洗脱目标物并收集萃取液，然后将萃取液依次用 Dionex On Guard II IC-Ba、IC-Ag、IC-H 进行样品净化。李静等^[51]分析奶粉中的碘离子和硫氰酸根离子时采用反相固相萃取小柱 On Gurad RP 对样品进行预处理，再用混合模式色谱柱离子色谱法进行分离测量。Andrade 等^[52]采用反相固相萃取小柱 Sep-Pac C₁₈ 萃取了软饮料样品中的人工食用色素。样品中的杂质为极性较大的糖类，不能再固相萃取柱上保留，而待测物色素可以保留在萃取柱上，因此可以达到富集待测物和基体消除的效果，检出限在 0.003~0.04 mg/L 范围，回收率范围为 81%~101%。

3.2.2 离子交换材料

离子交换填料也是常用的固相萃取材料^[53]。例如，H⁺阳离子交换树脂填充的前处理柱(如 Dionex OnGurad H)可用于去除样品中阳离子的干扰。Ag⁺型阳离子交换树脂填充的前处理柱(如 Dionex OnGurad Ag)可用于去除样品中卤化物的干扰。Ba²⁺型阳离子交换前处理柱(如 Dionex OnGurad Ba)用于去除硫酸根和氯酸根等离子的干扰。王勇等^[54]在测定草甘膦时，采用反相固相萃取小柱去除样品中的蛋白质等大分子物质，再用 Ag⁺型阳离子交换树脂去除氯离子的干扰。Zhang 等^[55]在分析自来水时，采用了 3 种离子交换预处理柱(OnGuard Ba/Ag/H)，其中 OnGuard H 去除了过渡金属和钙离子的干扰，OnGuard Ag 用于去除 Cl⁻、Br⁻、I⁻、AsO₄³⁻、CrO₄²⁻、CN⁻、MoO₄²⁻、PO₄³⁻、SeO₃²⁻、SeCN⁻、SO₃²⁻、S²⁻、

SCN⁻ 和 WO₄²⁻，OnGuard Ba 用于去除硫酸根离子和氯酸根离子。Ayushi 等^[56]用离子色谱法检测水样中的氨基乙醇时，采用 OnGurad H 去除钠离子和铵根离子的干扰。

阴离子交换树脂可以利用待测物质保留性能较强，基体物质保留弱或无保留的特点，实现基体消除和样品富集。Gan 等^[57]采用多种阴离子交换树脂萃取水样中的甜味剂，再用离子对色谱-质谱法检测，结果表明弱阴离子交换材料 Poly-Sery PWAX 的效果最好，回收率为 77%~99%。

用离子色谱法分析糖类样品时，由于糖是一种羟基弱酸，在强碱性淋洗液(如 KOH)中能部分或完全电离，吸附于色谱柱上，严重影响色谱柱的柱效，缩短色谱柱的寿命。所以往往采用固相萃取法进行样品前处理。Nozal 等^[58]采用阴离子固相萃取小柱去除蜂蜜中的糖类物质，再用离子色谱法测定草酸根、硫酸根、硝酸根和磷酸根离子。他们先将样品用碱溶液进行质子化，再打入活化后的固相萃取小柱，氮气吹干后用铬酸盐溶液洗脱出待测阴离子。这是因为铬酸根的保留性能比待测阴离子要强，而且不会干扰下一步的色谱分离。SPE 的回收率为 89%~96%，检测限是 0.12~1.79 μg/g。曹家兴等^[59]利用固相萃取-离子色谱法测定了甘蔗糖蜜及糖蜜酒精中的有机酸和无机阴离子。他们所用的固相萃取柱为强阴离子交换填料(Strata SAX SPE)，去除样品中的糖类和色素等干扰基质，检出限均低于 0.2 mg/L，回收率为 94%~109%。

3.2.3 螯合树脂材料

螯合树脂固相萃取法常用于离子色谱法中，实现复杂基体中痕量镧系金属离子和过渡金属离子的浓缩、富集和基体消除，也可以用于去除样品中的干扰金属离子^[60]。Siriraks 等^[61]采用了两种螯合树脂作为固相萃取材料(Chelex 100, MetPac CC-1)和一支阴离子交换小柱(TMC-1)来富集样品中的金属离子(Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺)，通过柱切换技术实现在线样品处理-离子色谱检测。样品溶液装载在螯合富集柱上后，用乙酸铵洗脱去除 Na⁺、K⁺和 Mg²⁺，再用稀硝酸洗脱螯合富集柱上的待测离子，进入另一支阴离子交换富集柱中，最后采用乙酸铵洗脱阴离子交换富集柱中的待测离子，用分析柱分离。回收率为 74%~104%。

另外，螯合固相萃取材料还可以用于复杂基体

中痕量阴离子的富集, 其工作原理是通过淋洗液浓度和阳离子种类, 来调节预处理柱的柱容量, 实现基体消除和待测物富集的目的。主要分为 3 个步骤^[62]: ①当用高浓度淋洗液冲洗富集柱时, 柱容量达到最大, 装载样品后所有离子都保留在富集柱上; ②然后用较低浓度淋洗液冲洗富集柱, 柱容量下降, 弱保留离子从富集柱中洗脱出来; ③用更低浓度的淋洗液洗脱富集柱, 富集柱容量很小, 强保留离子也从富集柱中洗脱出来, 从而实现了样品中弱保留干扰离子和强保留待测离子的分离, 达到基体消除的目的。韩静等^[63]采用螯合树脂填料色谱柱 Crytand C1 为富集柱, 通过在线样品处理-离子色谱-脉冲安培检测法分析了饱和卤水中的痕量碘离子。

3.2.4 碳材料

活性炭是由石墨微晶、单一平面网状碳和无定形碳 3 部分组成, 其中石墨微晶是构成活性炭的主体部分^[64]。活性炭有大量的空隙和很大的比表面积, 自从 1951 年 Braus 等^[65]用活性炭作为吸附剂以来, 活性炭作为吸附剂进行固相萃取备受关注。活性炭是疏水性很强的吸附材料, 对有机物有很好的吸附性, 而对无机离子的亲和力较弱, 因此可以用来去除食品样品中的色素等疏水性杂质。林华影等^[66]测量酱油、果汁、低度酒中的 21 种有机酸, 采用适量的活性炭和 C_{18} 固相萃取小柱去除色素等干扰物质。近年来, 研究者^[67,68]用有机试剂改性活性炭, 再吸附金属离子, 或者将金属离子与有机试剂形成配合物, 然后再用活性炭吸附配合物, 从而提高对金属离子的吸附效率。例如 Ensafi 等^[68]用二甲酚橙修饰活性炭富集水中的 Pb^{2+} , 检测限达 $0.4 \mu g/L$ 。活性炭是最早的固相萃取吸附剂, 具有价格便宜和不可逆强吸附性等特点, 可以在食品等复杂样品的前处理方面发挥更大的作用。

碳纳米管具有独特的中空结构、高比表面积、化学稳定性, 是很好的固相萃取材料。自从 1991 年 Iijima^[69]首次报道发现碳纳米管以来, 碳纳米管的制备和应用就受到许多研究者的关注。Cai 等^[70]采用多壁碳纳米管作为固相萃取材料富集了水样中的双酚 A、4-辛基酚和 4-壬基酚等。与其他萃取材料 C_8 、 C_{18} 等相比, 碳纳米管具有更强的萃取能力。Zhou 等^[71]利用碳纳米管萃取了水样中的除草剂、杀虫剂和杀菌剂等污染物, 得到了良好的效果。

石墨烯具有比碳纳米管更大的比表面积, 而且

石墨烯的制备更为简单, 且不受金属离子的污染, 因此可以预见石墨烯将成为比碳纳米管更优异的吸附剂而广泛用于分离领域^[72]。Wang 等^[73]采用石墨烯作为固相萃取填料, 富集奶粉样品中的双酚 A, 用离子色谱-电化学检测器测量。萃取过程中先用 10%(v/v) 乙腈-水洗脱杂质, 再用乙腈洗脱待测物质, 该方法回收率为 83.3%~104.6%, 检出限为 $0.8 \mu g/L$ 。Guan 等^[74]采用氨基化的石墨烯可以有效萃取油料作物中的多种杀虫剂, 回收率为 70.5%~100.0%。

4 浓缩与富集痕量物质

对于样品中痕量组分的测定, 一般需先浓缩或在线预处理。传统的蒸发浓缩时间较长, 且易引入污染, 所以目前微波浓缩法和在线富集法越来越受到人们的关注。

4.1 微波浓缩法

微波能既可以用于样品的萃取, 也可以用于样品的浓缩过程。但是微波浓缩没有选择性, 因此需要联用其他样品前处理手段去除干扰离子。陈蕊等^[75]利用离子色谱法测定井水中的痕量溴酸盐。他们先通过银电极电解法去除水样中的氯离子, 再通过微波浓缩水样, 方法检出限为 $5 \mu g/L$, 回收率为 78%。刘建勇等^[76]也采用了该方法测定了饮用水中的痕量高氯酸根离子。为了消除饮用水中氯离子的影响, 先采用 OnGuard Ag 柱过滤后在 15 min 内微波浓缩样品 20 倍, 回收率高于 90%。杨敏等^[77]也采用微波浓缩-离子色谱法测定了饮用水中的溴酸盐含量, 浓缩时间是 15 min, 方法检出限为 $6.2 \mu g/L$, 回收率为 91.9%~98.5%。熊文明等^[78]采用该方法浓缩了样品中的 7 种痕量无机阴离子, 检出限为 $0.5\sim 2.4 \mu g/L$, 回收率为 86%~105%。

4.2 在线富集法

近年来在线样品处理-离子色谱法的应用越来越多^[79], 待测物质的在线富集、浓缩一般通过柱切换技术来实现^[80]。具体步骤是将富集柱接在定量环的位置上, 用泵将富集柱输送样品溶液, 待测物质在富集柱中保留。然后, 通过切换六通阀, 使淋洗液流入富集柱中, 待测物质被洗脱进入分析柱中开始分离。利用柱切换技术联用两支不同保留性质的色谱柱, 不仅能够富集痕量待测离子, 还能同时实现基体消除的目的。Zhong 等^[81]将预处理柱, 浓缩柱和分析柱 3

种色谱柱联用,测定了有机质基体中的痕量离子。其中预处理柱是反相填料,用于去除有机质基体物质;浓缩柱是离子交换填料,用于富集痕量待测离子;分析柱是离子交换色谱柱,用于分离待测离子。Tian等^[82]利用在线富集的方法测定了水溶性肥料中的痕量高氯酸根离子,检出限为130 μg/kg,回收率为101%。Lamb等^[83]用该方法测定饮用水中痕量高氯酸盐的含量。离子交换填料的预处理柱也能用于实现在线基体消除。Wang等^[84]简化了柱切换法,利用富集柱和分析柱,实现了高浓度氯离子基体中痕量氯酸根离子和亚硝酸根离子的测量。其中富集柱为一支阴离子交换保护柱,而分析柱为一支阴离子交换分离柱。通过十通阀和六通阀的切换,同时实现了基体消除、待测离子富集和分析的过程。Huang等^[85]利用离子色谱柱切换法测定了食用碘盐中的碘酸根离子,回收率为98.4%~101.6%。Xiong等^[86]用弱阴离子交换树脂和强阴离子交换树脂以1:2的比例混合,自制了富集柱和分析柱,通过柱切换技术测定了果汁和红酒中的16种有机酸,检出限范围为0.01~0.22 mg/L,回收率范围为80.5%~109.8%。

5 展 望

离子色谱在近年来得到了快速的发展,在食品分析领域的地位日渐突出,但样品前处理一直是整个食品分析过程的瓶颈。如何实现快速、高通量、高选择性的前处理过程是这一领域研究的热点。在线前处理方法具有操作方便,分析速度快和自动化等优点,是离子色谱样品处理的一个重要的发展方向。另外,采用高选择性的新型材料,能够更有效去除基体干扰,提高检测灵敏度,也可能是今后研究趋势之一。

参考文献

- [1] Vermeiren K. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography: I. Matrix elimination by ion-exclusion chromatography[J]. J Chromatogr A, 2005, 1085(1): 60-65.
- [2] Önal A, Tekkeli SEK, Önal C. A review of the liquid chromatographic methods for the determination of biogenic amines in foods[J]. Food Chem, 2013, 138(1): 509-515.
- [3] Kucharska M, Grabk J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes[J]. Talanta, 2010, 80(3): 1045-1051.
- [4] 周海波, 陈林, 闫永利. 离子色谱-质谱联用(IC/MS)法检测葡萄酒样品中的柠檬酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1835-1840.
Zhou HB, Chen L, Yan YL. Determination of citric acid in wine samples by ion chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry (IC/MS)[J]. J Food Safe Qual, 2013, 4(6): 1835-1840.
- [5] Zhang Y, Thepsithar T, Jiang X, Tay JH. Direct determination of phosphate in raw Jatropha curcas oil by ion chromatography[J]. Ind Crop Prod, 2013, 44: 459-464.
- [6] Jiang S, Li YS, Sun B. Determination of trace level of perchlorate in antarctic snow and ice by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry using an automated sample on-line preconcentration method[J]. Chin Chem Lett, 2013, 24(4): 311-314.
- [7] Ray PR, Shang C, Maguire RO, *et al.* Quantifying phytate in dairy digesta and feces: Alkaline extraction and high-performance ion chromatography[J]. J Dairy Sci, 2012, 95(6): 3248-3258.
- [8] Nieto A, Borrull F, Pocurull E, *et al.* Pressurized liquid extraction: a useful technique to extract pharmaceuticals and personal-care products from sewage sludge[J]. Trends Anal Chem, 2010, 29(7): 752-764.
- [9] Wu G, Bao X, Zhao S, *et al.* Analysis of multi-pesticide residues in the foods of animal origin by GC-MS coupled with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup[J]. Food Chem, 2011, 126(2): 646-654.
- [10] Yu H, Tao Y, Le T, *et al.* Simultaneous determination of amitraz and its metabolite residue in food animal tissues by gas chromatography-electron capture detector and gas chromatography-mass spectrometry with accelerated solvent extraction[J]. J Chromatogr B, 2010, 878(21): 1746-1752.
- [11] Ding Y, Zhang W, Gu C, *et al.* Determination of pharmaceuticals in biosolids using accelerated solvent extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(1): 10-16.
- [12] 郝昀, 李挥, 孙汉文. 加速溶剂萃取在动物源食品农药残留分析中的应用进展[J]. 河北大学学报:自然科学版, 2012, 32(4): 434-448.
Hao Y, Li H, Sun HW. Application advancement of multi-residue analysis of pesticides and veterinary drugs in animal origin foods by accelerated solvent extraction[J]. J Hebei Univ: Nat Sci, 2012, 32(4): 434-448.
- [13] 曾雪灵, 叶明立, 陈永欣, 等. 加速溶剂萃取-离子色谱法测定肉制品中的硝酸根及亚硝酸根[J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 92-94.

- Zeng XL, Ye ML, Chen YX, *et al.* Accelerated solvent extraction- ion chromatography with conductivity detection for the extraction and determination of nitrate and nitrite in meat[J]. *J Instrum Anal*, 2006, 25(3): 92–94.
- [14] 王瑞琪, 王娜妮, 朱岩. 加速溶剂萃取离子色谱法测定烟草中无机阴离子和有机酸[J]. *浙江大学学报:理学版*, 2012, 39(2): 205–209.
- Wang RQ, Wang NN, Zhu Y. determination of inorganic anions and organic acids in tobacco using accelerated solvent extraction and ion chromatography[J]. *J Zhejiang Univ*, 2012, 39(2): 205–209.
- [15] Gallagher A, Shoemaker JA, Wei X, *et al.* Extraction and detection of arsenicals in seaweed via accelerated solvent extraction with ion chromatographic separation and ICP-MS detection[J]. *Fresen J Anal Chem*, 2011, 369(1): 71–80.
- [16] 付海滨, 闫超杰, 李修平, 等. 加速溶剂萃取技术在食品安全检测领域中的应用[J]. *沈阳大学学报:自然科学版*, 2013, 25(4): 279–283.
- Fu HB, Yan CJ, Li XP. Application of accelerated solvent extraction in food safety detection[J]. *J Shenyang Univ: Nat Sci*, 2013, 25(4): 279–283.
- [17] Choi JH, Lamshöfta M, Zühlkea S, *et al.* Determination of sedatives and adrenergic blockers in blood meal using accelerated solvent extraction and Orbitrap mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1260: 111–119.
- [18] Cheng XL, Wan JY, Li P, *et al.* Ultrasonic/microwave assisted extraction and diagnostic ion filtering strategy by liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry for rapid characterization of flavonoids in *spatholobus suberectus*[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(34): 5774–5786.
- [19] 范云场, 朱岩. 离子色谱分析中的样品前处理技术[J]. *色谱*, 2007, 25(5): 633–640.
- Fan YC, Zhu Y. Sample pretreatment in ion chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(5): 633–640.
- [20] Papadakis EN, Polychroniadou A. Application of a microwave-assisted extraction method for the extraction of organic acids from Greek cheeses and sheep milk yoghurt and subsequent analysis by ion-exclusion liquid chromatography[J]. *Int Dairy J*, 2005, 15(2): 165–172.
- [21] 彭应兵, 周建平, 郭华. 微波辅助法提取茶皂素工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2009(3): 27–29.
- Peng YB, Zhou JP, Guo H. Study on extraction of tea saponin by microwave-assisted method[J]. *Cereals Oils*, 2009(3): 27–29.
- [22] Romaris-Hortas V, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. Microwave assisted extraction of iodine and bromine from edible seaweed for inductively coupled plasma-mass spectrometry determination[J]. *Talanta*, 2009, 79(3): 947–952.
- [23] Brachet A, Christen P, Veuthey JL. Focused microwave - assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves[J]. *Phytochem Anal*, 2002, 13(3): 162–169.
- [24] Sathrugnan K, Balasubramanian R. Evaluation of a microwave-assisted extraction technique for determination of water-soluble inorganic species in urban airborne particulate matter[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 381(8): 1604–1608.
- [25] Karthikeyan S, Hirata S, Iyer SPC. Determination of arsenic species by microwave-assisted extraction followed by ion-pair chromatography-ICPMS: analysis of reference materials and fish tissues[J]. *Int J Environ An Ch*, 2004, 84(8): 573–582.
- [26] 苏慧, 郑明珠, 蔡丹, 等. 微波辅助技术在食品工业中的应用研究进展[J]. *食品与机械*, 2011, 27(2): 165–167.
- Su H, Zheng MZ, Cai D, *et al.* Research progress on application of microwave-assisted heating technology in food industry[J]. *Food Mach*, 2011, 27(2): 165–167.
- [27] Satpathy G, Tyagi YK, Gupta RK. A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE)–dispersive solid-phase extraction (d-SPE)–retention time locked (RTL)–gas chromatography–mass spectrometry with Deconvolution reporting software (DRS)[J]. *Food Chem*, 2011, 127(3): 1300–1308.
- [28] Kirchhoff F, Briegel J, Vogeser M. Quantification of free serum cortisol based on equilibrium dialysis and isotope dilution-liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Clin Biochem*, 2011, 44(10–11): 894–899.
- [29] Holovics HJ, Anderson CR, Levine BS, *et al.* Investigation of drug delivery by iontophoresis in a surgical wound utilizing microdialysis[J]. *Pharm Res*, 2008, 25(8): 1762–1770.
- [30] Nordmeyer FR, Hansen LD. Automatic dialyzing-injection system for liquid chromatography of ions and small molecules[J]. *Anal Chem*, 1982, 54: 2605–2607.
- [31] Kritsanankul O, Jakmunee J. Simultaneous determination of some food additives in soft drinks and other liquid foods by flow injection on-line dialysis coupled to high performance liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2011, 84(5): 1342–1349.
- [32] Wang YL, Yuan JF, Shang W, *et al.* Dialysis sampling on-line coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous investigation of the interactions between multi-components in herbs and the albumin[J]. *Analyst*, 2011, 136: 823–828.
- [33] Buldini PL, Mevoli A, Quirini A. On-line microdialysis–ion chromatographic determination of inorganic anions in olive-oil mill wastewater[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 882(1–2): 321–328.
- [34] Borba BMD, Brewer JM, Camarda J. On-line dialysis as a sam-

- ple preparation technique for ion chromatography[J]. J Chromatogr A, 2001, 919(1): 59–65.
- [35] 宋伟, 张立辉, 陆幽芳, 等. 在线渗析-离子色谱法直接测定面粉及面制品中溴酸盐[J]. 理化检验:化学分册, 2006, 42(11): 899–902.
- Song W, Zhang LH, Lu YF, *et al.* On-line dialysis-ion chromatographic determination of bromated in flour and its products[J]. Ptca:Chem Anal, 2006, 42(11): 899–902.
- [36] 姚敬, 杭义萍, 钟志雄, 等. 在线渗析-离子色谱联用同时测定熟肉制品中的亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 食品科学, 2010, 31(2): 187–190.
- Yao J, Hang YP, Zhong ZX, *et al.* Simultaneous determination of nitrite and nitrate in cooked meat by on-line dialysis-ion chromatography[J]. Food Sci, 2010, 31(2): 187–190.
- [37] 黄丽, 刘京平, 容晓文. 在线渗析-离子色谱法直接测定奶粉中胆碱[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 444–445.
- Huang L, Liu JP, Rong XW. Direct determination of choline in milk powder for infant and young children by online dialysis-ion chromatography[J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(3): 444–445.
- [38] Pretorius CJ, Galligan JP, McWhinney BC, *et al.* Free cortisol method comparison: Ultrafiltration, equilibrium dialysis, tracer dilution, tandem mass spectrometry and calculated free cortisol[J]. Clin Chim Acta, 2011, 412(11–12): 1043–1047.
- [39] 罗安伟, 刘兴华, 任亚梅, 等. 猕猴桃干酒超滤澄清技术研究[J]. 中国食品学报, 2005, 5(2): 55–59.
- Luo AW, Liu XH, Ren YM, *et al.* Study on ultra-filtration clarification technique of kiwi-fruit dry wine[J]. J Chin Ins Food Sci Tech, 2005, 5(2): 55–59.
- [40] 武婷, 郝志伟. 离子色谱法测定鲜奶中的硫氰酸根[J]. 分析实验室, 2009, 28(B12): 206–208.
- Wu T, Hao ZW. Determination of thiocyanate in milk by ion chromatography[J]. Chin J Anal Lab, 2009, 28(B12): 206–208.
- [41] Regula C, Carretier E, Wyart Y, *et al.* Ageing of Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Drinking Water Production in Contact with Sodium Hypochlorite or Formulated Detergents[J]. Proc Eng, 2012, 44: 1038–1040.
- [42] Niemann RA, Anderson DL. Determination of iodide and thiocyanate in powdered milk and infant formula by on-line enrichment ion chromatography with photodiode array detection[J]. J Chromatogr A, 2008, 1200(2): 193–197.
- [43] 李建文, 王国栋, 杨月欣. 高效离子色谱-脉冲安培检测法测定食品中多聚葡萄糖[J]. 卫生研究, 2008, 37(2): 225–227.
- Li JW, Wang GD, Yang YX. Determination of polydextrose in food by high performance anion exchange chromatographic method with pulsed amperometric detector[J]. J Hyg Res, 2008, 37(2): 225–227.
- [44] 杨志国, 吕牧羊, 曹文婷. 在线超滤-离子色谱法测定牙膏中的游离氟[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(12): 3212–3213.
- Yang ZG, Lv MY, Cao WT. Determination of F-in toothpaste by on-line ultrafiltration-Ion chromatography[J]. Chin J Health Lab Tech, 2010, 20(12): 3212–3213.
- [45] Negreira N, Alda ML, Barceló D. On-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of 17 cytostatics and metabolites in waste, surface and ground water samples[J]. J Chromatogr A, 2013, 1280: 64–74.
- [46] Augusto F, Hantao LW, Mogollón NGS, *et al.* New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction[J]. Trac-Trend Anal Chem, 2013, 43: 14–23.
- [47] Zerbinati O, Balduzzi F, Dell’Oro V. Determination of lithium in wines by ion chromatography[J]. J Chromatogr A, 2000, 881(1–2): 645–650.
- [48] 胡平, 王淑惠, 刘印平, 等. 液态乳及乳粉中硝酸盐的污染分析[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 330–333.
- Hu P, Wang SH, Liu YP, *et al.* Analysis of nitrate in liquid milk and milk powder[J]. Rock Mineral Anal, 2013, 32(2): 330–333.
- [49] 李红艳. 白酒中甜蜜素的无衍生离子色谱法检测[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 859–863.
- Li HY. Determination of sodium cyclamate in distillate spirits by non-derivatized on chromatography[J]. J Instrum Anal, 2010, 29(8): 859–863.
- [50] 孙迎雪, 黄建军, 顾平. 固相萃取-离子色谱法测定饮用水中的痕量卤代乙酸[J]. 色谱, 2006, 24(3): 298–301.
- Sun YX, Huang JJ, Gu P. Determination of trace haloacetic acids in drinking water using ion chromatography coupled with solid phase extraction[J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(3): 298–301.
- [51] 李静, 王雨, 梁立娜. 混合模式色谱柱离子色谱法同时测定奶粉中的碘离子和硫氰酸根[J]. 色谱, 2010, 28(4): 422–425.
- Li J, Wang Y, Liang LN. Simultaneous determination of iodide and thiocyanate in powdered milk using ion chromatography with mixed-mode column[J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(4): 422–425.
- [52] Andrade FI, Guedes MIF, Vieira IGP, *et al.* Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC[J]. Food Chem, 2014, 157(15): 193–198.
- [53] Fontanals N, Borrull F, Marcé RM. On-line weak cationic mixed-mode solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry to determine illicit drugs at low concentration levels from environmental waters[J]. J Chromatogr A, 2013, 1286: 16–21.
- [54] 王勇, 吴波, 连厚彬, 等. 离子色谱法检验尸体心血中草甘膦

- [J]. 色谱, 2012, 30(4): 419–422.
- Wang Y, Wu B, Lian H, *et al.* Determination of glyphosate in heart blood of corpse by ion chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(4): 419–422.
- [55] Zhang H, Zhu J, Aranda-Rodriguez R, *et al.* Pressure-assisted electrokinetic injection for on-line enrichment in capillary electrophoresis–mass spectrometry: a sensitive method for measurement of ten haloacetic acids in drinking water[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 706(1): 176–183.
- [56] Ayushi D, Sengupta A, Kumar SD, *et al.* Derivatization ion chromatography for the determination of monoethanolamine in presence of hydrazine in PHWR steam-water circuits[J]. *Int J Anal Chem*, 2011, 5: 1–5.
- [57] Gan Z, Sun H, Wang R, *et al.* A novel solid-phase extraction for the concentration of sweeteners in water and analysis by ion-pair liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1274: 87–96.
- [58] Nozal MJ, Bernal JL, Diego JC, *et al.* Determination of oxalate, sulfate and nitrate in honey and honeydew by ion-chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 881(1-2): 629–638.
- [59] 曹家兴, 杭义萍, 陆建平, 等. 固相萃取-离子色谱法测定甘蔗糖蜜及糖蜜酒精废液中的非氮有机酸和无机阴离子[J]. 色谱, 2010, 28(9): 893–897.
- Cao JX, Hang YP, Lu JP, *et al.* Determination of nonnitrogenous organic acids and inorganic anions in sugarcane molasses and molasses alcohol waste by ion chromatography with solid-phase extraction[J]. *Chin J Chromatogr*, 2010, 28(9): 893–897.
- [60] McGillicuddy N, Nesterenko EP, Nesterenko PN, *et al.* Chelation ion chromatography of alkaline earth and transition metals using monolithic silica column with bonded N-hydroxyethyliminodiacetic acid functional groups[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1276: 102–111.
- [61] Siriraks A, Kingston HM. Chelation ion chromatography as a method for trace elemental analysis in complex environmental and biological samples[J]. *Anal Chem*, 1990, 62(11): 1185–1193.
- [62] Wagner HP, Pepich BV, Pohl C, *et al.* US Environmental Protection Agency Method 314.1, an automated sample preconcentration/matrix elimination suppressed conductivity method for the analysis of trace levels (0.50 µg/L) of perchlorate in drinking water[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1118(1): 85–93.
- [63] 韩静, 梁立娜, 牟世芬, 等. 离子色谱法测定饱和卤水中痕量碘离子[J]. 分析化学, 2008, 36(2): 187–191.
- Han J, Liang LN, Mou SF, *et al.* Determination of trace iodide in saturated brine using ion chromatography[J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(2): 187–191.
- [64] 黄运瑞, 周庆祥. 固相萃取吸附剂的研究进展[J]. 冶金分析, 2012, 32(12): 22–28.
- Huang YR, Zhou QX. Research progress of solid phase extraction adsorbent[J]. *Metallurg Anal*, 2012, 32(12): 22–28.
- [65] Braus H, Middleton FM, Ruchhoft CC. Systematic analysis of organic industrial wastes[J]. *Anal Chem*, 1951, 24(12): 1872–1876.
- [66] 林华影, 林风华, 盛丽娜, 等. 淋洗液自动发生-离子色谱法同时测定食品中的 21 种有机酸[J]. 色谱, 2007, 25(1): 107–111.
- Lin HY, Lin FH, Sheng LN, *et al.* Simultaneous determination of twenty-one organic acids in food by ion chromatography with eluent autogeneration[J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(1): 107–111.
- [67] Marwaniab HM, Albishria HM, Ezzat M. Selective adsorption and determination of hexavalent chromium in water samples by chemically modified activated carbon with tris(hydroxymethyl)aminomethane [J]. *J Disper Sci Technol*, 2012, 33(4): 549–555.
- [68] Ensafi AA, Shiraz AZ. On-line separation and preconcentration of lead (II) by solid-phase extract ion using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption, spectrometry[J]. *J Hazard Mat*, 2008, 150: 554–559.
- [69] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [70] Cai Y, Jiang G, Liu J. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(10): 2517–2521.
- [71] Zhou Q, Ding Y, Xiao J. Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid-phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high-performance liquid chromatography[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385(8): 1520–1525.
- [72] Liu Q, Shi J, Sun J, *et al.* Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high-Performance adsorbents for solid-Phase extraction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 123(26): 6035–6039.
- [73] Wang Z, Cui H, Xia J, *et al.* A novel method for Bisphenol A analysis in dairy products using graphene as an adsorbent for solid phase extraction followed by ion chromatography[J]. *Food Anal Method*, 2013, 6(6): 1537–1543.
- [74] Guan W, Li Z, Zhang H, *et al.* Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry for pesticide

- multi-residue analysis in oil crops[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1286: 1–8.
- [75] 陈蕊, 王晓丽, 高怀友, 等. 离子色谱法测定农村饮水中痕量溴酸盐的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, Z1(24): 263–267.
- Chen R, Wang XL, Gao HY, *et al.* Determination of bromate in drinking water by using ion chromatography[J]. *J Agro-Environ Sci*, 2005, Z1(24): 263–267.
- [76] 刘勇建, 牟世芬, 杜兵, 等. 微波浓缩-离子色谱法测定饮用水中的痕量溴酸根和高氯酸根[J]. *色谱*, 2002, 20(2): 129–132.
- Liu YJ, Mou SF, Du B, *et al.* Determination of trace bromated and chlorate in drinking water by microwave concentration-ion chromatography[J]. *Chin J Chromatogr*, 2002, 20(2): 129–132.
- [77] 杨敏, 谢静, 杨树科, 等. 微波炉浓缩甲基橙光度法测定饮用水中溴酸盐的研究[J]. *分析试验室*, 2012, 31(3): 55–58.
- Yang M, Xie J, Yang SK, *et al.* Study on determination of trace bromate in drinking water by microwave concentrating methyl orange spectrophotometry[J]. *Chin J Anal Lab*, 2012, 31(3): 55–58.
- [78] 熊文明, 潘灿盛, 吴凌涛, 等. 微波浓缩-离子色谱法测定印刷电路板表面的7种痕量无机阴离子[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(11): 1324–1328.
- Xiong WM, Pan CS, Wu LT, *et al.* Simultaneous determination of seven inorganic anions on the surface of printed circuit board (PCB) by ion chromatography with microwave preconcentration[J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(11): 1324–1328.
- [79] Chang KC, Su JJ, Cheng C. Development of online sampling and matrix reduction technique coupled liquid chromatography/ion trap mass spectrometry for determination maduramicin in chicken meat[J]. *Food Chem*, 2013, 141(2): 1522–1529.
- [80] Pan J, Zhang C, Zhang Z, *et al.* Review of online coupling of sample preparation techniques with liquid chromatography[J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 815(7): 1–15.
- [81] Zhong Y, Zhou W, Zhu H, *et al.* A single pump column-switching technique coupled with polystyrene-divinylbenzene-carbon nanotubes column for the determination of trace anions in different concentrated organic matrices by ion chromatography[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 686(1–7): 1–8.
- [82] Tian K, Cañas JE, Dasgupta PK, *et al.* Preconcentration/preelution ion chromatography for the determination of perchlorate in complex samples[J]. *Talanta*, 2005, 65(3): 750–755.
- [83] Lamb JD, Simpson D, Jensen BD, *et al.* Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography using macrocycle-based concentration and separation methods[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1118(1): 100–105.
- [84] Wang N, Wang RQ, Zhu Y. A novel ion chromatography cycling-column-switching system for the determination of low-level chlorate and nitrite in high salt matrices[J]. *J Hazard Mat*, 2012, 235–236: 123–127.
- [85] Huang Z, Subhani Q, Zhu Z, *et al.* A single pump cycling-column-switching technique coupled with homemade high exchange capacity columns for the determination of iodate in iodized edible salt by ion chromatography with UV detection[J]. *Food Chem*, 2013, 139 (1–4): 144–148.
- [86] Xiong Z, Dong Y, Zhou H, *et al.* Simultaneous determination of 16 organic acids in food by online enrichment ion chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Anal Method*, 2014, in press.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



王娜妮, 博士研究生, 主要研究领域为离子色谱和食品分析。
E-mail: wnn8511@163.com



朱岩, 教授, 浙江大学化学系, 主要研究领域为离子色谱、食品分析和环境分析。
E-mail: zhuyan@zju.edu.cn