

液相色谱-双通道原子荧光检测联用法同时测定砷和硒的形态

王振华, 何 滨, 史建波, 阴永光, 江桂斌*

(中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 :建立了一种利用高效液相色谱-双通道原子荧光检测联用同时进行砷和硒形态分析的方法。以 10 mmol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液(pH 5.6) 添加 2.5% (体积分数) 的甲醇为流动相, 在 12 min 内同时分离了三价砷(As(III))、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、五价砷(As(V))、硒代胱氨酸(SeCys)、硒代蛋氨酸(SeMet)和四价硒[Se(IV)]等化合物。 As(III) 、DMA、MMA、 As(V) 、SeCys、SeMet 和 Se(IV) 的检出限分别为 1.3, 2.3, 4.18 和 3 $\mu\text{g/L}$ (进样量为 200 μL) 5 次测定的相对标准偏差为 1.9% ~ 6.1% (As 100 $\mu\text{g/L}$, Se 300 $\mu\text{g/L}$)。应用该方法对人体尿样及硒酵母片中砷和硒的形态进行了分析, 目标物在尿样中的加标回收率为 83% ~ 108%, 在硒酵母片中的加标回收率为 88% ~ 105%。实验结果表明, 该方法可用于尿样及药品中砷和硒形态的日常分析。该方法减少了样品的分析时间和试剂用量, 降低了工作强度, 提高了工作效率。

关键词 :高效液相色谱 ;双通道原子荧光检测 ;形态分析 ;砷 ;硒

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2009)05-0711-06 栏目类别 :研究论文

Simultaneous speciation of arsenic and selenium by high performance liquid chromatography-double channel atomic fluorescence spectrometry

WANG Zhenhua, HE Bin, SHI Jianbo, YIN Yongguang, JIANG Guibin*

(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract : A comprehensive method for simultaneously detecting species of arsenic and selenium including arsenite (As(III)), monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA), arsenate (As(V)), selenocystine (SeCys), selenomethionine (SeMet) and selenate (Se(IV)) was developed with high performance liquid chromatography-hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS). An anion-exchange column (PRP-X100) with eluent of 10 mmol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ containing 2.5% (v/v) methanol was employed to separate these species within 12 min. The detection limits of As(III) , DMA, MMA, As(V) , SeCys, SeMet and Se(IV) were 1.3, 2.3, 4.18 and 3 $\mu\text{g/L}$ (200 μL of injection), respectively. The relative standard deviations in five independent determinations varied from 1.9% to 6.1% for arsenic and selenium species at the concentration levels of 100 and 300 $\mu\text{g/L}$. The proposed method was applied to analyze the selenium yeast tablet and human urine samples. The recoveries from spiked selenium yeast tablet and urine samples ranged from 88% to 105% and from 83% to 108%, respectively. The results showed that this method can be used for determining arsenic and selenium species in urinary metabolites and drug samples in daily analysis conveniently.

Key words : high performance liquid chromatography (HPLC); double-channel atomic fluorescence spectrometry ; speciation ; arsenic ; selenium

砷化合物广泛存在于环境中, 且能够在生物和人类体内累积。对人类来说, 砷是一种有毒及致癌

物。但是各种形态的砷化合物的毒性不一样。一般说来, 无机砷的毒性, 特别是三价砷(As(III)) 的毒

* 通讯联系人: 江桂斌, 博士, 研究员. E-mail: gbjiang@rcees.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 20677069).

收稿日期: 2009-08-09

性比有机砷(如一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA))高。无机砷在动物及人体内通过尿液排出体外前可转变成 MMA 和 DMA^[1]。

硒化合物是另外一类广泛存在于环境和生物体内的化合物。同时硒也是一种对人体和生物体健康有重要作用的微量元素。研究表明,不同形态和浓度的硒化合物对人体的作用不一致。硒能够修复砷对人体的伤害,所以它可以用来治疗砷中毒。各种形态的硒中,四价硒(Se(IV))被认为是砷最有效的拮抗剂。因此,砷和硒的共存研究很有必要^[2]。

近年来,已有多种方法应用于砷和硒化合物的测定,包括毛细管电泳、气相色谱及液相色谱,其中液相色谱与特征检测器联用得到了广泛的应用。常用的液相色谱方法有离子色谱、离子交换色谱、离子对色谱及反相液相色谱^[3]。文献报道的同时分离检测砷、硒的大部分方法主要关注无机硒(Se(IV)和 Se(VI)),关于有机硒的报道很少。Wang 等^[4]用阴离子交换色谱分离 As(III)、As(V)、MMA、DMA、砷甜菜碱(AsB)、Se(IV)和 Se(VI),采用的流动相为(NH₄)₂CO₃水溶液和甲醇。Iserete 等^[5]以 NH₄H₂PO₄水溶液为流动相,分离了 As(III)、As(V)、MMA、DMA、Se(IV)和 Se(VI)等化合物。而有机硒普遍存在于环境和生物体内,因此有必要同时分析这些形态。

通常,与高效液相色谱(HPLC)联用的元素特征检测器包括电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[4-5]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)^[6]、原子吸收光谱(AAS)及原子荧光(AFS)^[7-9]等。ICP-MS 具有灵敏度高、选择性好、可多元素同时测定等优点,但是较高的仪器价格及运行费用限制了它在实际中的应用^[10]。AAS 和 ICP-AES 虽然能够方便地与液相色谱联用,但基线噪声和检出限均较高。与以上检测器相比,AFS 具有较高的灵敏度及较低的价格和运行费用,因此被广泛应用于汞、砷、硒和锑等元素的日常检测工作中^[11]。近年来,随着多通道技术的发展,AFS 和 AAS 已可同时测定两种以上的元素。但由于缺乏合适的数据采集及硬件控制方法,多通道原子荧光与色谱联用于多元素形态分析时的设备及程序复杂,因而还未得到广泛的应用。Gómez-Ariza 等^[12]用两台 AFS 联用同时测定了 Hg 和 As 化合物;Ipolyi 等^[7]用两台 AFS 与 HPLC 联用通过控制进样同时分离检测了 5 种砷和硒化合物。这些方法均采用了两台 AFS,设备及操作过程均较复杂。

本文采用双通道原子荧光光谱仪作为特征检测器,提出了一种可同时分离测定 As(III)、As(V)、MMA、DMA、Se(IV)、硒代胱氨酸(SeCys)和硒代

蛋氨酸(SeMet)等 7 种化合物的 HPLC-AFS 联用方法,并成功应用于人尿样及硒酵母片中砷和硒的形态分析。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Labtech LC600 液相色谱仪(美国莱伯泰科仪器有限公司),配有 200 μL 样品环的 Rheodyne 进样阀(美国 Rheodyne 公司);PRP-X100 阴离子色谱柱(250 mm × 4.0 mm)及保护柱(25 mm × 4.0 mm)(美国 Hamilton 公司);使用聚四氟乙烯(PTFE)管(0.8 mm × 0.5 mm)连接色谱系统与 AFS;外壁缠绕 15 m PTFE 管(0.8 mm × 0.5 mm)的 40 W 低压汞灯用来消解有机硒并将其还原为 Se(IV)。AF-9600 型双通道原子荧光光谱仪(北京科创海光仪器有限公司),配砷、硒空心阴极灯(HCLs);HW-2000 双通道色谱工作站(南京千谱软件有限公司)用于收集、记录仪器信号。HPLC-HG(氢化物发生)-AFS 在线联用系统示意图见图 1,具体的色谱及 AFS 条件参数见表 1。

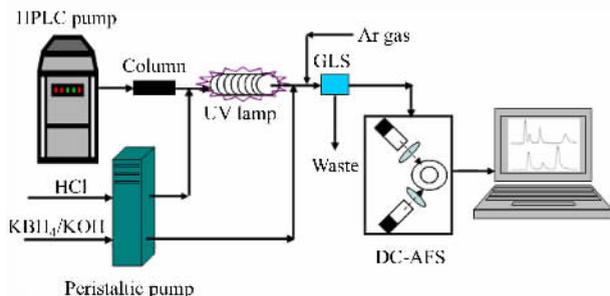


图 1 仪器设备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of HPLC-double-channel AFS

GLS: gas-liquid separator; DC-AFS: double channel atomic fluorescence spectrometry.

表 1 HPLC-HG-AFS 工作条件
Table 1 Optimized conditions of the HPLC-HG-AFS for arsenic and selenium speciation

Method	Optimized conditions
HPLC	column: PRP-X100 anion-exchange column (250 mm × 4.0 mm) with guard column (25 mm × 4.0 mm); mobile phase: 10 mmol/L NH ₄ H ₂ PO ₄ buffer solution (pH 5.6) containing 2.5% (v/v) methanol; flow rate of mobile phase: 1.5 mL/min; injection volume: 200 μL.
HG (hydride generation)	rotation speed of pump: 18 r/min; flow rate of carrier gas: 300 mL/min; flow rate of shield gas: 800 mL/min; concentration of KBH ₄ : 50 g/L; concentration of HCl: 6 mol/L.
AFS	voltage of PMT (photomultiplier tube): -330 V; atomizer temperature: 200 °C; atomizer height: 8.0 mm; lamp currents: 120 mA (Se); 100 mA (As).

1.2 试剂

As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA 储备液(以 As 计 1 000 mg/L)以及 SeCys、SeMet(以 Se 计 1 000 mg/L)分别由 As₂O₃(国家标准物质中心)、砷酸钠(北京化学试剂厂)、MMA、DMA、SeCys、SeMet(美国 Sigma 公司)溶于超纯水(美国 Barnstead International 公司,18.2 MΩ·cm)配制而成。100 mg/L Se(Ⅳ)标准储备液购自国家标准物质中心。标准储备液于 4℃ 下冷藏。所有工作溶液均为当天配制。

NH₄H₂PO₄ 缓冲溶液的配制 将 NH₄H₂PO₄(分析纯,北京化学试剂厂)溶解于超纯水中,配成 10 mmol/L 的浓度,并用 NH₄OH(优级纯,北京化学试剂公司)调节 pH 至 5.6,用 0.22 μm 滤膜过滤后备用。

6 mol/L HCl 溶液的配制 稀释浓 HCl(优级纯,北京化学试剂公司)得到。

50 g/L KBH₄ 溶液的配制 用 5 g/L 的 KOH(优级纯,北京化学试剂公司)溶液溶解 KBH₄(天津精细化学品研究所)制得。

1.3 样品制备

人尿样取自一名志愿者,样品测试当天清晨采样。样品经离心、过滤(0.22 μm)后按 1:1 的体积比稀释。

硒酵母片(治疗硒缺乏症)购自当地药店。采用热水浴法萃取硒化合物:在 50 mL 聚乙烯离心管中加入 1.0 g 硒酵母片和 25 mL 超纯水,置于沸水浴中,每隔 15 min 振荡一次,萃取 60 min,然后于 5 000 r/min 离心 20 min,取上清液过滤(0.22 μm)后备用。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 NH₄H₂PO₄ 浓度的优化

与梯度洗脱相比,等度洗脱方式在两次进样之间不需要平衡,可以较快地进行下一个样品的分析,节省分析时间。另一方面,等度洗脱需要的 HPLC 设备较简单。为了能通过简单的等度洗脱方法同时分离 4 种 As 和 3 种 Se 化合物,采用 PRP-X100 阴离子色谱柱,以不同浓度(5~20 mmol/L)的 NH₄H₂PO₄ 溶液(pH 5.6)为流动相,考察流动相浓度对砷、硒化合物分离及荧光信号的影响。NH₄H₂PO₄ 浓度超过 10 mmol/L 时,DMA 和 As(Ⅲ)不能达到基线分离,但当 NH₄H₂PO₄ 浓度低于 10 mmol/L 时 4 种砷化合物的保留时间特别是 As(Ⅴ)的保留时间延长,同时色谱峰特别是 As(Ⅴ)的峰展宽严重。对于 3 种硒化合物,实现基线分离较为容易。随着流动相浓度的增高,Se(Ⅳ)的

保留时间缩短;流动相浓度高于 10 mmol/L 时 Se(Ⅳ)与 SeMet 的色谱峰有部分重叠;流动相浓度低于 10 mmol/L 时 Se(Ⅳ)的保留时间增加,峰形展宽;流动相浓度为 10 mmol/L 时,硒的 3 种化合物能够在 9 min 内完成分离。从以上分析结果看,分离效果主要由 4 种砷化合物决定,因此本文最终选择流动相的浓度为 10 mmol/L。

2.1.2 流动相 pH 的优化

应用离子交换色谱柱分离时,流动相的 pH 对色谱分离效果有较大的影响。在 NH₄H₂PO₄ 溶液浓度为 10 mmol/L 条件下,用 NH₄OH 调节流动相的 pH 值,考察不同 pH 对砷、硒各种形态化合物分离的影响。实验结果表明,随着 pH 的降低,SeCys 和 SeMet 的保留时间减少,但 pH 小于 5.0 时,两者不能达到完全分离;随着 pH 的增加,SeMet 的保留时间增加,pH 值大于 5.0 时 3 种 Se 化合物达到了基线分离,pH 再增高,其保留时间增加,分离效果更好,但分离时间过长,峰形变宽。pH 对 As 化合物的分离影响要大于对 Se 化合物的影响。而 pH 对 As 化合物分离的影响主要是对 DMA、MMA 及 As(Ⅴ)的影响,对 As(Ⅲ)的保留时间几乎没有影响;随着 pH 的增加,DMA、MMA 及 As(Ⅴ)的保留时间减小。pH 大于 6.0 时 As(Ⅲ)与 DMA 的分离较差,难以定量,pH 为 5.6 时,分离完全,分析时间最短,pH 低于 5.0 时保留时间增加,尤其是 As(Ⅴ)的保留时间增加更大,且峰形展宽,检出限升高。综合考虑,选择流动相的 pH 为 5.6。

2.1.3 流动相中添加剂甲醇含量的优化

在离子色谱分离过程中,加入甲醇可以提高分离度、改善峰形。在流动相为 10 mol/L NH₄H₂PO₄ 溶液(pH 5.6)条件下,考察了甲醇的添加量对目标物分离及峰形的影响。当甲醇添加量小于 1.5%(体积分数,下同)时,其对分离度及峰形的改善均不明显。当甲醇添加量高于 3.5% 时,虽然分析物的峰形得到较好的改善,但砷的分离度特别是 As(Ⅲ)和 DMA 的分离度变小,不能较好分离。实验结果表明,流动相中添加 2.5% 的甲醇不仅能较好地改善峰形,还能得到较好的分离度。因此,选择在流动相中添加 2.5% 的甲醇。

2.2 紫外照射对荧光信号的影响

直接激发有机硒产生的荧光强度非常低,但四价硒的荧光强度却很高。为了提高有机硒的荧光强度,可将其消解为无机硒并将其转化为四价硒^[13]。鉴于此,对紫外灯的功率及缠绕在紫外灯外壁的 PTFE 管的长度进行了考察。采用 40 W 紫外灯,PTFE 管为 0.8 mm o. d. × 0.5 mm i. d.,考察了长

度为 5 ~ 20 m 的 PTFE 管对荧光强度的影响。实验结果表明,随着管长的增加,虽然各种形态的硒化合物的检测灵敏度增加,但各形态的砷化合物特别是 DMA 的荧光信号降低。管长为 15 m 时,有机硒化合物能够得到有效的消解,而砷化合物的信号没有大的损失。当管长超过 15 m 时,砷化合物的信号损失较大。综上考虑,本文选择 PTFE 管的长度为 15 m。

2.3 氢化物生成条件的优化

2.3.1 KBH_4 和 HCl 浓度的优化

KBH_4 有两方面作用:一是与砷、硒化合物反应生成氢化物;另一方面,通过与 HCl 反应为 AFS 火焰提供适量的氢气。本实验考察了 KBH_4 的质量浓度为 20 ~ 70 g/L 时对荧光信号的影响,结果见图 2。根据实验结果, KBH_4 的最佳质量浓度为 50 g/L。

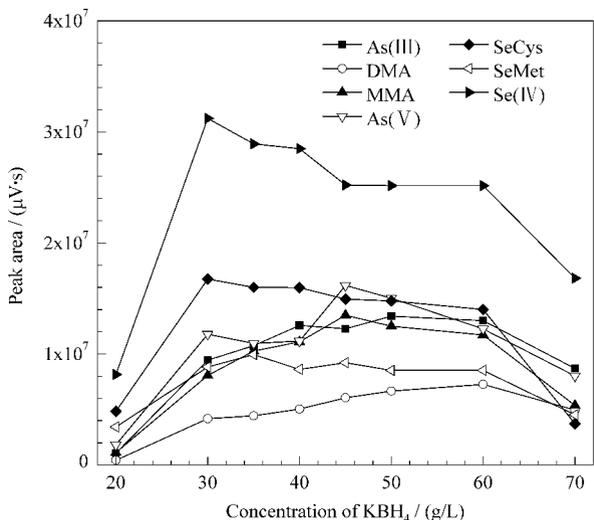


图 2 KBH_4 质量浓度对氢化物发生的影响
Fig. 2 Effect of KBH_4 concentration on hydride generation

Conditions: flow rates of KBH_4 and HCl solutions, 2.5 mL/min; flow rates of argon gas as carrier gas and shield gas, 300 and 800 mL/min, respectively; concentration of arsenic and selenium compounds, 100 and 300 $\mu\text{g/L}$, respectively.

HCl 可以阻止 Se(IV) 向 Se(VI) 的转化,并与 KBH_4 反应生成氢气及氢化物。在 1 ~ 6 mol/L 浓度范围内优化了 HCl 的浓度,结果如图 3 所示。随着 HCl 浓度的增加,除了 DMA 的荧光信号降低外,其他砷、硒化合物的信号均呈增加趋势。在 HCl 浓度为 6 mol/L 时 DMA 荧光信号是 1 mol/L 时的一半,但仍可对其进行检测。考虑到砷、硒其他化合物响应信号增加的情况,最终选择 HCl 的浓度为 6 mol/L。

另外,即使采用 6 mol/L HCl 以及紫外光照, Se(VI) 也不能在短时间内还原为 Se(IV) ^[13],所以本系统还不能分析 Se(VI) 。

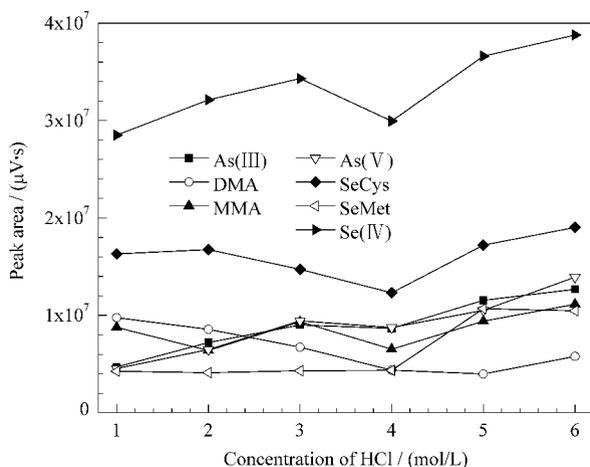


图 3 HCl 浓度对氢化物发生的影响
Fig. 3 Effect of the concentration of HCl on the hydride generation

The conditions are the same as in Fig. 2.

2.3.2 蠕动泵转速的优化

考察了传输 KBH_4 和 HCl 蠕动泵的转速(12 ~ 50 r/min)对氢化物生成的影响。从图 4 可知,转速为 18 r/min 时效果最佳。

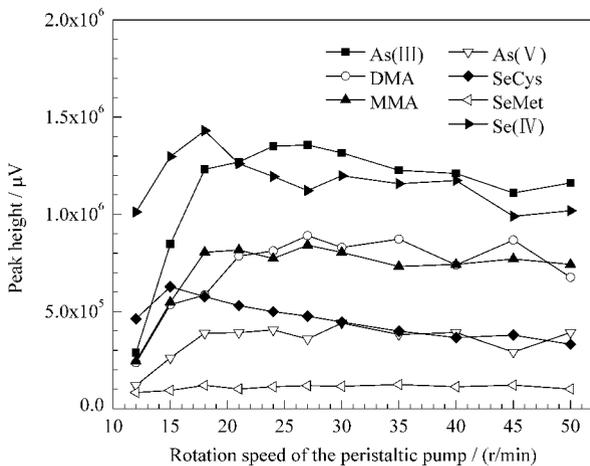


图 4 蠕动泵转速对氢化物发生的影响
Fig. 4 Effect of the rotation of the peristaltic pump on hydride generation

The conditions are the same as in Fig. 2.

2.3.3 氩气流速的优化

在 AF-9600 双通道原子荧光光谱仪中,以氩气作为载气和屏蔽气。载气的作用是携带反应产生的氢化物以及氢气混合物进入 AFS。一般来说,过高的载气流速会稀释氢化物浓度从而降低灵敏度;而过低的载气流速不能有效地将氢化物带入原子化器中而降低 AFS 灵敏度及造成峰展宽。屏蔽气可以在原子化器顶端阻止空气渗入火焰中。分别对 300 ~ 600 mL/min 及 800 ~ 1100 mL/min 的载气和屏蔽气流速进行了考察,结果见图 5 和图 6,可看出载气和屏蔽气的最佳流速分别为 300 和 800 mL/min。

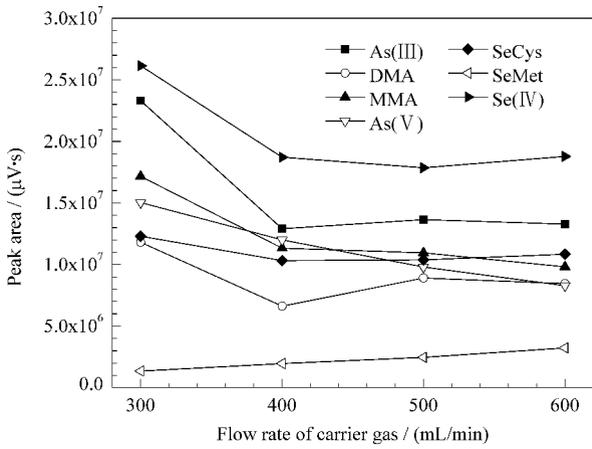


图 5 载气流速对荧光信号的影响

Fig. 5 Effect of the carrier gas on fluorescence signals

The conditions are the same as in Fig. 2 except the flow rate of the carrier gas.

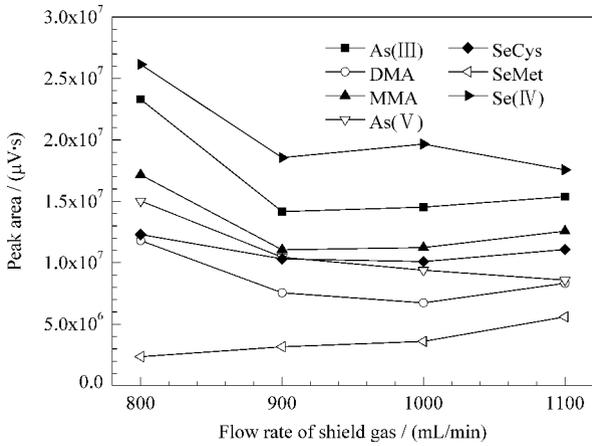


图 6 屏蔽气流速对荧光信号的影响

Fig. 6 Effect of the shield gas on fluorescence signals

The conditions are the same as in Fig. 2 except the flow rate of the shield gas.

2.4 原子荧光检测条件中空阴极灯电流的优化

在双通道原子荧光光谱仪中,两个不同的空心阴极灯被交替点亮从而产生不同波长的激发光。因为不同的空心阴极灯独立工作,所以两个灯的灯电流必须分别优化。固定其他条件分别优化砷、硒空心阴极灯的灯电流,结果表明砷灯电流为 100 mA、硒灯电流为 120 mA 时,仪器的信噪比最佳。

2.5 方法学考察

图 7 为砷化合物和硒化合物标准溶液的色谱图。方法的线性相关系数、检出限和重现性列于表 2。As(III)、DMA、MMA、As(V)、SeCys、SeMet 和 Se(IV)7 种化合物的检出限(以 3 倍基线噪声比计)分别为 1, 3, 2, 3, 4, 18 和 3 μg/L(进样量为 200 μL)。5 次平行测定的相对标准偏差(RSD)为 1.9%~6.1%(As 100 μg/L, Se 300 μg/L)。

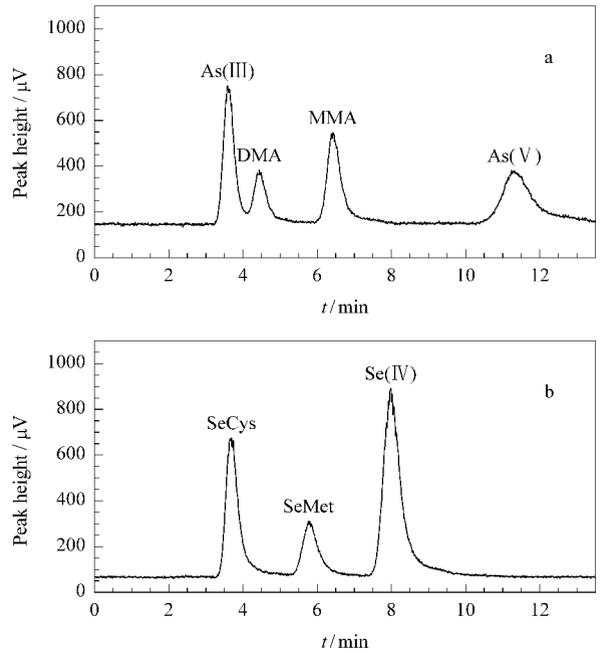


图 7 (a)砷化合物(100 μg/L)和(b)硒化合物(300 μg/L)标准溶液的色谱图

Fig. 7 Chromatograms of (a) arsenic compounds (100 μg/L) and (b) selenium compounds (300 μg/L)

2.6 实际样品的测定

应用所建立的方法分别对人尿样和硒酵母片中的砷和硒的形态进行了分析,结果如表 3 所示。在硒酵母片中检出了 3 种形态的硒化合物和 As(III),而在尿样中仅检出了 As(III)。在样品中进行了加标回收实验,结果见表 3。图 8 和图 9 是加标和未加标样品的色谱图。

表 2 7 种砷及硒化合物的线性关系、检出限和重现性

Table 2 Linear equations, correlation coefficient (r), detection limits and reproducibilities of seven compounds of arsenic and selenium

Compound	Linear equation	Linear range/(μg/L)	r	Detection limit/(μg/L)	RSD/(% (n = 5))
As(III)	$y = 109927.91 + 272702.06x$	5 - 300	0.9992	1	4.5
DMA	$y = -94810.92 + 182213.68x$	10 - 2000	0.9967	3	6.1
MMA	$y = 83310.85 + 252682.87x$	5 - 500	0.9986	2	1.9
As(V)	$y = 264098.89 + 260001.26x$	10 - 2000	0.9990	3	5.6
SeCys	$y = -10135.32 + 47106.54x$	10 - 2000	0.9991	4	2.8
SeMet	$y = -42828.13 + 46141.62x$	50 - 3000	0.9994	18	4.6
Se(IV)	$y = 36297.00 + 66629.92x$	10 - 2000	0.9998	3	2.9

y : peak area ; x : mass concentration , μg/L.

表 3 硒酵母片和人尿样中 7 种砷和硒化合物的含量及加标回收率

Table 3 Contents of arsenic and selenium compounds in selenium yeast tablet and urine and spiked recoveries

Species	Selenium yeast tablet			Urine		
	background/($\mu\text{g/g}$)	spiked/($\mu\text{g/g}$)	recovery/%	background/($\mu\text{g/g}$)	spiked/($\mu\text{g/g}$)	recovery/%
As(III)	0.27	1.25	97	8.90	50	86
DMA	ND*	1.25	105	ND	50	94
MMA	ND	1.25	88	ND	50	102
As(V)	ND	1.25	93	ND	50	83
SeCys	2.38	2.50	91	ND	100	108
SeMet	3.37	5.00	90	ND	100	103
Se(IV)	2.40	2.50	98	ND	100	99

* ND : not detected.

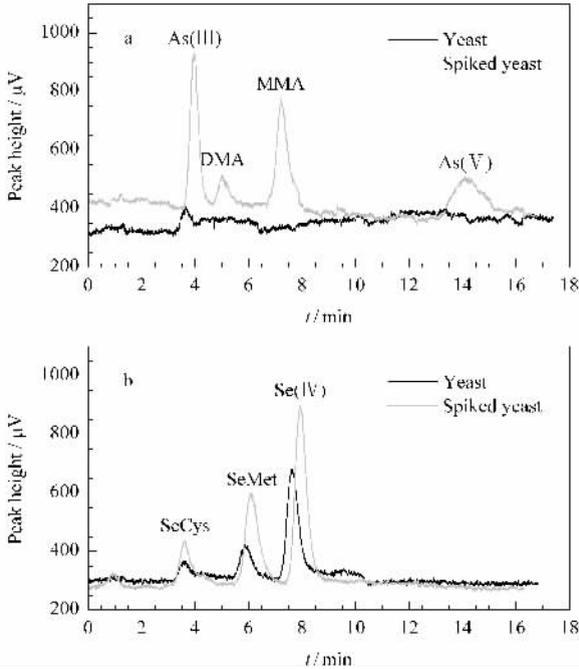


图 8 硒酵母片及其加标样品中 (a) 砷化合物和 (b) 硒化合物的色谱图

Fig. 8 Chromatograms of (a) arsenic compounds and (b) selenium compounds in a selenium yeast tablet and a spiked sample

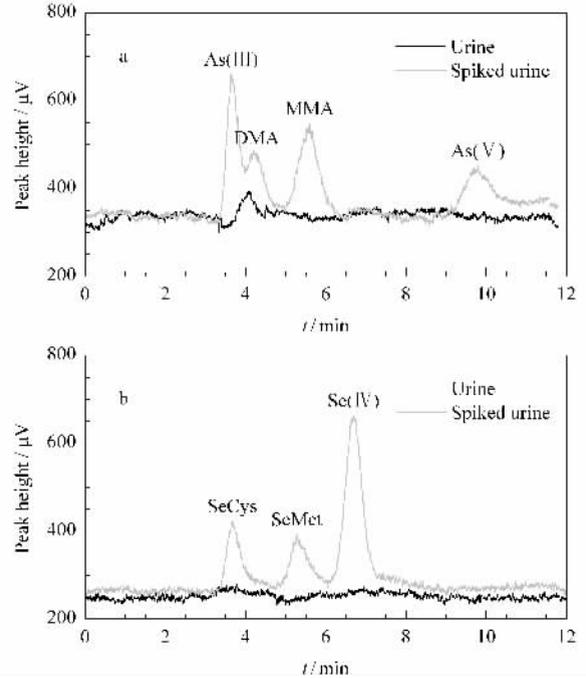


图 9 人尿样及其加标样品中 (a) 砷化合物和 (b) 硒化合物的色谱图

Fig. 9 Chromatograms of (a) arsenic compounds and (b) selenium compounds in an urine sample and a spiked sample

3 结论

本文建立了一种同时测定 7 种不同形态的砷、硒化合物的 HPLC-AFS 联用方法。运用等度洗脱在 12 min 内分离 7 种化合物,并用双通道原子荧光检测。实验结果表明,应用该方法分析砷、硒各种形态化合物时色谱峰相互无干扰;As(III)、DMA、MMA、As(V)、SeCys、SeMet 和 Se(IV) 7 种化合物的检出限分别为 1.3、2.3、4.18 和 3 $\mu\text{g/L}$ 。该方法已成功用于人尿样及硒酵母片中砷、硒的形态分析。方法具有设备便宜、运行费用低廉、易于实现等优点。

参考文献:

[1] Mandal B K, Suzuki K T. *Talanta*, 2002, 58(1): 201
 [2] Zhang A J. *Chinese Journal of Control of Endemic Disease* (张爱君. 中国地方病防治杂志), 2008, 23(1): 32
 [3] BHymer C, Caruso J A. *J Chromatogr A*, 2004, 1045(1/

2): 1

[4] Wang Y R, Hsu Y L, Chang L F, et al. *Anal Chim Acta*, 2007, 590(2): 239
 [5] Iserte L O, Roig-Navarro A F, Hernandez F. *Anal Chim Acta*, 2004, 527(1): 97
 [6] Francesconi K A, Kuehnelt D. *Analyst*, 2004, 129(5): 373
 [7] Ipolyi I, Fodor P. *Anal Chim Acta*, 2004, 413(1/2): 13
 [8] He B, Fang Y, Jiang G B, et al. *Spectrochim Acta B*, 2002, 57(11): 1705
 [9] He B, Jiang G B, Xu X B. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 368(8): 803
 [10] Gomez-Ariza J L, Sanchez-Rodas D, Giraldez I, et al. *Talanta*, 2000, 51(2): 257
 [11] Li H T, Li Z X, Yang X M, et al. *Chinese Journal of Analysis* (李海涛, 李中玺, 杨晓明, 等. 分析实验室), 2009, 28(4): 9
 [12] Gómez-Ariza J L, Lorenzo F, Garcia-Barrera T. *J Chromatogr A*, 2004, 1056(1/2): 139
 [13] Liang L N, Moa S M, Zhang P, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1118(1): 139