

## 离子色谱法同时测定化妆品中的铵和 6 种烷基胺

钟志雄<sup>1\*</sup>, 李攻科<sup>2</sup>, 朱炳辉<sup>1</sup>, 罗志彬<sup>1</sup>, 吴西梅<sup>1</sup>

(1. 广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

**摘要** :建立同时测定化妆品中铵和 6 种烷基胺的离子色谱( IC )分析方法。优化了色谱条件和样品前处理方法,样品经 100 mmol/L 乙酸-20% ( v/v )乙腈溶液浸提,固相萃取( SPE )柱去除阴离子、中和氢离子后进样测定。考察了提取溶液的 pH、有机溶剂和共存离子对测定结果的影响。分析方法的线性范围为 0.3 ~ 15 mg/L,检出限为 2.1 ~ 7.9 mg/kg,定量限为 7 ~ 26 mg/kg。采用建立的分析方法测定了清洗、柔肤、祛斑、防晒、烫发、染发和育发类化妆品的加标回收率的范围在 80.2% ~ 109.2% 之间,相对标准偏差( RSD )的范围为 0.5% ~ 3.1%。方法选择性好,灵敏度高,抗干扰强,用于实际样品测定结果准确。

**关键词** :离子色谱法;铵;烷基胺;化妆品

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713( 2010 )07-0702-06

## Simultaneous determination of ammonium and six alkylamines in cosmetics by ion chromatography

ZHONG Zhixiong<sup>1\*</sup>, LI Gongke<sup>2</sup>, ZHU Binghui<sup>1</sup>, LUO Zhibin<sup>1</sup>, WU Ximei<sup>1</sup>

(1. Center for Disease Control and Prevention of Guangdong Province, Guangzhou 510300, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** : A method for the simultaneous determination of ammonium and six alkylamines in cosmetic products by ion chromatography ( IC ) was developed. The sample pretreatment process and the separation resolution of chromatography were investigated. The samples were extracted by 100 mmol/L acetic acid-20% ( v/v ) acetonitrile solution at room temperature, and then solid phase extraction ( SPE ) column was used to eliminate the interferences. The influences of pH value, organic solvent and coexisted ions were investigated. The separation was carried out on IonPac<sup>®</sup> CS17 ( 250 mm × 4 mm ) analytical column and IonPac<sup>®</sup> CG17 ( 50 mm × 4 mm ) guard column using 1.5 - 15 mmol/L methanesulfonic acid and 0.5% - 5% ( v/v ) acetonitrile gradient elution at a flow rate of 1.0 mL/min at 24 °C, coupled with suppressed conductivity detector. Under the optimum conditions, a measurement could be completed less than 26 min. The linearity ranged from 0.3 to 15 mg/L, the detection limits and the quantification limits were in the ranges of 2.1 - 7.9 mg/kg and 7 - 26 mg/kg, respectively. The method was successfully employed for the determination of ammonium, methylamine, dimethylamine, trimethylamine, ethylamine, propylamine and butylamine in samples including cleaning, body lotion, skin-bleaching, sun block, marcel, hair dye and pilatory cosmetics with the recoveries of 80.2% - 109.2% and the relative standard deviations ( RSDs ) of 0.5% - 3.1%. The method offered high selectivity, sensitivity, and gave satisfactory results for real sample analysis.

**Key words** : ion chromatography ( IC ); ammonium; alkylamine; cosmetic products

化妆品原料不纯和产品中蛋白质分解均能产生铵和烷基胺,这些化合物对皮肤、眼睛、上呼吸道以及肺均有强烈的刺激作用,其中二甲胺( DMA )与亚

硝酸盐能形成致癌物二甲基亚硝胺。因此检测化妆品中铵和烷基胺具有重要的现实意义。我国尚没有化妆品中铵和烷基胺的标准检测方法,对铵和烷基

\* 通讯联系人:钟志雄,硕士,主任技师,从事健康相关产品检验方法研究。E-mail: zzzxiong608@yahoo.com.cn.

基金项目:广东省医学技术研究基金( No. A 2007072 )。

收稿日期: 2010-03-16

胺测定多集中在食品、饮料、海产品、生物样品和饲料等样品,测定方法主要有液相色谱法(HPLC)<sup>[1-3]</sup>、离子色谱法(IC)<sup>[4-6]</sup>、毛细管电泳法(CE)<sup>[7-9]</sup>和气相色谱法(GC)<sup>[10]</sup>等。这些方法存在诸如不能同时测定多种烷基胺和铵;样品需经衍生处理,易受复杂样品基体的干扰,或需经繁杂的前处理操作,不易于推广应用等缺陷。现有的样品前处理方法中均采用较高浓度的盐酸、乙酸、甲磺酸、高氯酸和三氯乙酸溶液浸提胺<sup>[11]</sup>,不适合 IC 法直接进样测定;虽然固相萃取(SPE)和固相微萃取法(SPME)用于食品和饮料等样品中胺和生物胺的富集分离回收率较好<sup>[12,13]</sup>,但是采用强碱或氨水溶液洗脱,洗脱液中的碱金属、碱土金属和铵的离子明显干扰 IC 法测定铵和甲胺等<sup>[14]</sup>。因此样品前处理过程的优化成为应用 IC 法准确测定化妆品等复杂基体中铵和烷基胺的关键。

本文建立了化妆品中铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺的 IC 分析方法。样品用乙腈溶解,乙酸溶液定容,室温下浸提铵和烷基胺,经 SPE 柱净化后抑制电导测定,操作简便。并将本方法用于清洗、柔肤、祛斑、防晒、烫发、染发以及育发类化妆品样品中痕量铵和烷基胺的同时测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ICS-2500 离子色谱仪(美国 Dionex 公司)配置有 ED50 电化学检测器、AS50 自动进样器、LC30 柱温箱、CSRS<sup>®</sup>-ULTRA II 4 mm 抑制器、IonPac<sup>®</sup> CS17(250 mm × 4 mm)分析柱、IonPac<sup>®</sup> CG17(50 mm × 4 mm)保护柱;CR22G 高速离心机(日本 Hitachi 公司);2510 Branson 超声波清洗器(美国 Branson Ultrasonics 公司);LC-SAX、LC-WAX 和 LC-C<sub>18</sub> SPE 柱(3 mL, Supelco 公司);OASIS MCX SPE 柱(3 mL, Waters 公司)。

磷酸二氢铵(优级纯)、正丁胺(分析纯,均为天津大茂化学试剂厂),碳酸钠(优级纯,香港 Farco 公司),甲磺酸(优级纯,比利时 Acros 公司),高氯酸(优级纯,上海金鹿化工有限公司),盐酸、磷酸、乙酸和硫酸(均为优级纯,广州化学试剂厂),25%~30% 甲胺水溶液、33% 二甲胺水溶液、33% 三甲胺水溶液、65%~70% 乙胺水溶液和 98.5% 正丙胺(均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司)。实验用水电导率小于 1 μS/cm。

分别称取一定量的磷酸二氢铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、正丙胺和丁胺于容量瓶中,用水溶

解配成质量浓度均为 1.0 g/L 的标准储备液,分别采用滴定法<sup>[15]</sup>标定其准确浓度。

### 1.2 样品前处理

称取 0.5 g 样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 乙腈溶解,用 100 mmol/L 乙酸溶液定容至刻度(用甲磺酸和氢氧化锂溶液调节 pH 分别为 0.85、1.1、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.5、10.0、11.4),振荡 5 min,超声波浸提 5 min,在 14 000 r/min 速率的条件下离心 10 min。取 3 mL 上清液过预先活化好的 LC-SAX 柱,弃去先前流出的 2 mL 溶液,接取约 1 mL 溶液进行测定。

### 1.3 色谱条件

淋洗液及淋洗梯度程序:0~13.5 min,1.5 mmol/L 甲烷磺酸-0.5% (v/v) 乙腈混合溶液;13.51~18.0 min,2.25 mmol/L 甲烷磺酸-0.75% (v/v) 乙腈混合溶液;18.01~22.5 min,15 mmol/L 甲烷磺酸-5% (v/v) 乙腈混合溶液;22.51~26 min,1.5 mmol/L 甲烷磺酸-0.5% (v/v) 乙腈混合溶液;流速 1.0 mL/min。抑制器采用外接水模式,抑制电流 80 mA,电导检测,检测温度 24 °C,进样量 25 μL。以保留时间定性、峰面积定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的优化

SPE 柱可用于有机胺的富集分离。选取 C<sub>18</sub> 和 MCX SPE 柱,用 5 mL 甲醇清洗、5 mL 氢氧化锂溶液(pH 值为 11)平衡。加标 5 mg/L 铵和烷基胺的爽肤水用 SPE 柱富集后,采用 100 mmol/L 甲磺酸-50% 乙腈洗脱,接取滤液测定。锂离子干扰铵和甲胺的测定,铵和烷基胺的回收率小于 70%,不能满足实验要求,改用酸浸提法处理样品。

#### 2.1.1 浸提溶液的选择

稀酸常被用于食品、海产品等生物材料中的有机胺提取。为选择合适的浸提溶液,配制 150 mg/kg 铵和烷基胺的润肤霜加标样品,分别用 20、50、100 mmol/L 的乙酸、高氯酸、盐酸、硫酸、甲磺酸和磷酸各 3 个浓度的酸溶液浸提,经 SPE 柱净化后测定。高氯酸和盐酸只有在 20、50 mmol/L 浓度下提取效果尚可,回收率分别为 72.2%~126% 和 66.7%~123.6%;甲磺酸、硫酸和磷酸则在 20 mmol/L 时提取效果较好,回收率的范围分别为 88.0%~116.3%、76.1%~114.1% 和 65.3%~126.0%。这 5 种酸适用的浓度范围较小,提取效果不理想。3 个浓度的乙酸溶液对铵和烷基胺的回收率为 84.3%~111.8%(见表 1),满足实验要求。

表 1 不同浓度的乙酸溶液对润肤霜中铵和烷基胺的提取效率

Table 1 Extraction efficiencies of ammonium and alkylamines in skin care cream with three acetic acid solutions %

Analyte	Acetic acid/( mmol/L )		
	20	50	100
Ammonium	99.5	102.2	84.3
Methylamine	96.7	103.1	104.1
Ethylamine	98.0	90.8	100.8
Dimethylamine	111.8	99.9	111.6
Propylamine	102.0	104.9	105.8
Trimethylamine	92.3	93.8	100.5
Butylamine	86.6	87.6	110.6

对 150 mg/kg 铵和烷基胺润肤霜加标样品,先用乙腈溶解,再用 100 mmol/L 乙酸水溶液分别定容,室温浸提,其中浸提液中乙腈的体积分数分别为 0%、4%、20%、40%、60%。经 SPE 柱净化后的测定结果表明,乙腈有利于提高乙酸对样品中铵和烷基胺的提取效率,其中 100 mmol/L 乙酸-20% 乙腈溶液的提取效果最好,铵和烷基胺的回收率范围为 89.8% ~ 96.3%,因此选择该溶液浸提样品。

### 2.1.2 浸提溶液的 pH 值

浸提溶液 pH 值影响到样品中铵和烷基胺的提取效率,以及色谱峰的对称性和分离效果<sup>[16]</sup>。为选择合适的 pH 值,选用柔肤水化妆品配制 3.0 mg/L 铵和烷基胺加标样品,并用甲磺酸和氢氧化锂溶液调节溶液的 pH 值分别为 0.85、1.1、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.5、10.0、11.4,过滤后进样测定。当溶液 pH 值小于 3.5 或大于 10 时,溶液中离子总量超过色谱柱容量,色谱峰形变差,铵和烷基胺测定值明显偏小或偏大,而溶液 pH 范围为 4 ~ 7 时,铵和烷基胺回收率的范围为 89.0% ~ 115.1%,为合适的测定范围。

### 2.1.3 浸提溶液的净化

样品采用酸溶液浸提后,应经过净化处理使溶液的 pH 值在合适的测定范围内。SPE 柱常用于去除干扰物、净化样品,选用 LC-SAX 和 LC-WAX SPE 柱分别处理柔肤水加标样品。加标 3 mg/L 铵和烷基胺的柔肤水,用 100 mmol/L 乙酸-20% 乙腈溶液稀释 50 倍后,过预先用乙腈和水活化的 SPE 柱。2 种 SPE 柱分别处理 6 份加标样品溶液的测定结果表明,LC-SAX 柱的回收率较好,铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺的回收率范围分别为 93.3% ~ 100.5%、98.6% ~ 101.3%、89.0% ~ 99.6%、95.6% ~ 99.1%、91.6% ~ 101.6%、95.9% ~ 103.1% 和 93.1% ~ 99.9%。LC-SAX 柱使用强离子交换剂,其吸附阴离子的能力比采用弱离子交换剂的 LC-

WAX 柱强,净化效果好,测定结果满足实验要求。因此本实验选择 LC-SCX 柱净化样品。

## 2.2 色谱分析条件的优化

### 2.2.1 色谱柱和淋洗液的选择

化妆品成分复杂,钠、钾和钙等常见阳离子含量较高,而且这些离子的电导响应灵敏,容易干扰铵和烷基胺测定。根据文献[17,18],选用 IonPac<sup>®</sup> CS17 弱离子交换柱,以甲烷磺酸梯度淋洗,能较好分离烷基胺、铵、碱金属和碱土金属离子。由于三甲胺和丁胺保留较强,色谱峰拖尾,因此在淋洗液中加入少量乙腈,以改善色谱保留和峰形。从图 1 可知,当淋洗液中含有 0.5% 乙腈,铵和烷基胺分离效果较好。实验结果表明,该条件下铵和烷基胺的峰面积比其他淋洗条件下大,分离度均大于 1.4。因此选用 1.5 ~ 15 mmol/L 甲烷磺酸-0.5% ~ 5% 乙腈梯度淋洗进行实验。

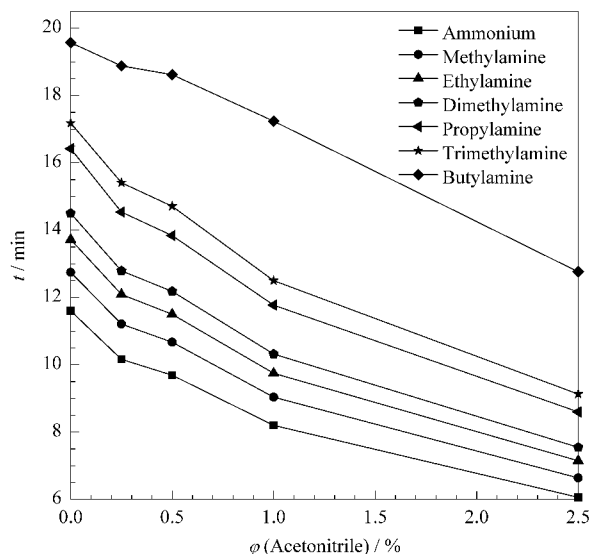


图 1 淋洗液中乙腈含量对铵和烷基胺保留时间的影响

Fig. 1 Influence of acetonitrile concentration in eluent on retention times of ammonium and alkylamines

### 2.2.2 色谱分离和检测温度

温度对 IonPac<sup>®</sup> CS17 柱的分离选择性有明显影响。固定淋洗液浓度及淋洗程序,改变柱温和检测温度,进样测定混合标准溶液中铵和烷基胺的保留时间、分离度、塔板数和峰面积,其中温度对铵和烷基胺保留时间的影响见图 2。温度升高,除丁胺外,其他烷基胺和铵的保留时间均先减小后增大;铵和烷基胺的塔板数均随温度的升高而逐渐增大,其中强保留组分丁胺和三甲胺的增大较多;铵和烷基胺的峰面积先随温度升高而增大,然后则减小。24 °C 条件下铵和烷基胺的分离度均较大,分离效果较好,电导响应较灵敏。因此选择 24 °C 下分离测定。

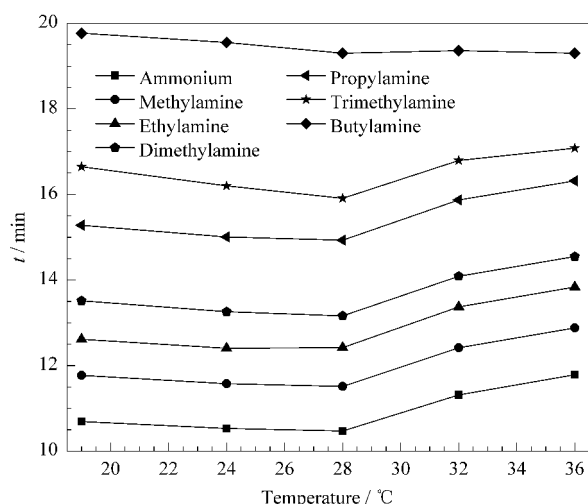


图 2 温度对铵和烷基胺保留时间的影响

Fig. 2 Influence of temperature on retention times of ammonium and alkylamines

表 2 铵和 6 种烷基胺的线性方程、相关系数、线性范围、相对标准偏差 (RSDs)、方法的检出限 (LODs) 和定量限 (LOQs)

Table 2 Regression equations, correlation coefficients, linear ranges, relative standard deviations (RSDs), limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) for ammonium and six alkylamines

Analyte	Regression equation	Correlation coefficient	Linear range/(mg/L)	RSD/%	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
Ammonium	$A = -0.0420 + 0.2004C$	0.9996	0.3 - 15	0.5	2.1	7
Methylamine	$A = -0.0904 + 0.1171C$	0.9994	0.3 - 15	1.6	5.3	18
Ethylamine	$A = -0.0483 + 0.0552C$	0.9993	0.3 - 15	1.2	5.6	19
Dimethylamine	$A = -0.0551 + 0.0555C$	0.9991	0.3 - 15	1.8	7.9	26
Propylamine	$A = -0.0281 + 0.0381C$	0.9996	0.3 - 15	0.9	3.8	13
Trimethylamine	$A = -0.0251 + 0.0272C$	0.9991	0.3 - 15	3.1	5.6	19
Butylamine	$A = -0.0281 + 0.0277C$	0.9994	0.3 - 15	0.6	4.6	15

A: peak area; C: mass concentration, mg/L.

## 2.4 样品测定

采用建立的 IC 分析方法测定清洗、柔肤、祛斑、防晒、育发、烫发和染发类市售化妆品(共 33 份)中铵和烷基胺含量,每类产品选取其中 1 种化妆品测定加标回收率。铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺含量(mg/kg)范围及检出份数( $n$ )分别为  $4.28 \sim 1.74 \times 10^4$  ( $n = 33$ );  $7.50 \sim 3.04 \times 10^2$  ( $n =$

## 2.2.3 干扰实验

干扰实验中,我们分别在样品中添加了 10 mg/L  $\text{Li}^+$ 、20 mg/L  $\text{Na}^+$ 、20 mg/L  $\text{K}^+$ 、30 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ 、30 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ ,结果表明  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  均不干扰测定, $\text{K}^+$  干扰乙胺测定。同时进行组胺、腐胺等生物胺的干扰测定,由于其保留较强,在丁胺之后出峰,不干扰测定。

## 2.3 方法的线性范围、检出限、定量限和精密度

以峰面积( $A$ )对质量浓度( $C$ , mg/L)制作工作曲线,测定铵、甲胺、二甲胺、乙胺、丙胺、三甲胺和丁胺的线性范围、线性回归方程和相关系数。对加标 4.0 mg/L 的爽肤水测定 8 次,计算相对标准偏差(RSD)。根据一低浓度混合标准溶液连续 12 次测定值的标准差( $s$ ),计算方法的检出限( $3s$ )和定量限( $10s$ )<sup>[19]</sup>,结果见表 2。

10);  $7.88 \sim 4.29 \times 10^3$  ( $n = 14$ );  $20.3 \sim 2.07 \times 10^2$  ( $n = 12$ ); 17.3 ( $n = 1$ ); 6.65, 51.1 ( $n = 2$ );  $27.6 \sim 49.7$  ( $n = 4$ )。清洗、防晒、烫发和染发类化妆品主要含有铵、甲胺、乙胺和二甲胺,其中烫发和染发化妆品中铵含量较高;祛斑、育发和柔肤类化妆品含有多种烷基胺。样品加标回收率范围为 80.2% ~ 109.2% (见表 3) 柔肤水及其标准溶液的色谱图见图 3。

表 3 样品加标回收率测定结果( $n = 4$ )Table 3 Recoveries of the analytes spiked in samples ( $n = 4$ )

Sample	Amine	Original/(mg/kg)	Added/(mg/kg)	Found/(mg/kg)	Recovery/%	RSD/%
Deep cleaning shampoo	ammonium	218.0	50.00	267.6	99.2	1.1
	methylamine	-	50.00	49.60	99.2	0.3
	ethylamine	578.8	50.00	627.1	96.6	1.1
	dimethylamine	170.7	50.00	222.6	103.8	0.7
	propylamine	-	50.00	49.71	99.4	0.4
	trimethylamine	-	50.00	46.16	92.3	0.7
	butylamine	-	50.00	43.62	87.2	0.6
daily cream	Ammonium	38.15	50.00	78.56	80.8	1.1
	methylamine	-	50.00	49.62	99.2	1.1
	ethylamine	-	50.00	45.20	90.4	1.0
	dimethylamine	33.01	50.00	80.03	94.0	3.0
	propylamine	-	50.00	44.24	88.5	0.6
	trimethylamine	-	50.00	45.35	90.7	1.5
	butylamine	-	50.00	47.92	95.8	1.1

表 3 ( 续 )  
Table 3 ( Continued )

Sample	Amine	Original/( mg/kg )	Added/( mg/kg )	Found/( mg/kg )	Recovery/%	RSD/%
Sun cream	ammonium	42.32	50.00	85.73	86.8	1.3
	methylamine	8.21	50.00	52.18	87.9	1.7
	ethylamine	-	50.00	48.70	97.4	0.8
	dimethylamine	21.05	50.00	66.86	91.6	1.3
	propylamine	-	50.00	43.53	87.1	1.0
	trimethylamine	-	50.00	43.36	86.7	1.3
	butylamine	3.60	50.00	48.47	89.7	0.4
Skin-whitening agent	ammonium	45.15	50.00	85.45	80.6	0.7
	methylamine	43.18	50.00	84.47	82.6	1.4
	ethylamine	-	50.00	47.37	94.7	1.5
	dimethylamine	97.70	50.00	144.1	92.8	1.5
	propylamine	-	50.00	43.80	87.6	0.8
	trimethylamine	-	50.00	44.38	88.8	0.4
	butylamine	-	50.00	47.07	94.1	1.0
Marcel liquid	ammonium	25.00	50.00	71.86	93.7	0.4
	methylamine	30.00	50.00	72.66	85.3	1.0
	ethylamine	-	50.00	46.09	92.2	0.4
	dimethylamine	-	50.00	54.60	109.2	1.6
	propylamine	-	50.00	49.56	99.1	1.1
	trimethylamine	-	50.00	50.96	101.9	0.7
	butylamine	-	50.00	53.08	106.2	0.6
Pilatory	ammonium	160.5	50.00	200.6	80.2	1.1
	methylamine	1.96	50.00	48.17	92.4	3.9
	ethylamine	-	50.00	44.07	88.1	0.8
	dimethylamine	-	50.00	42.09	84.2	0.6
	propylamine	-	50.00	44.31	88.6	2.1
	trimethylamine	16.10	50.00	58.84	85.5	0.5
	butylamine	-	50.00	44.52	89.0	0.7
Care essence liquid	ammonium	35.60	50.00	79.23	87.3	0.5
	methylamine	-	50.00	46.77	93.5	0.5
	ethylamine	6.73	50.00	51.14	88.8	1.1
	dimethylamine	-	50.00	43.79	87.6	0.5
	propylamine	-	50.00	45.19	90.4	0.9
	trimethylamine	-	50.00	42.82	85.6	1.1
	butylamine	-	50.00	46.34	92.7	0.7

- : The result is less than the detection limit ( LOD ).

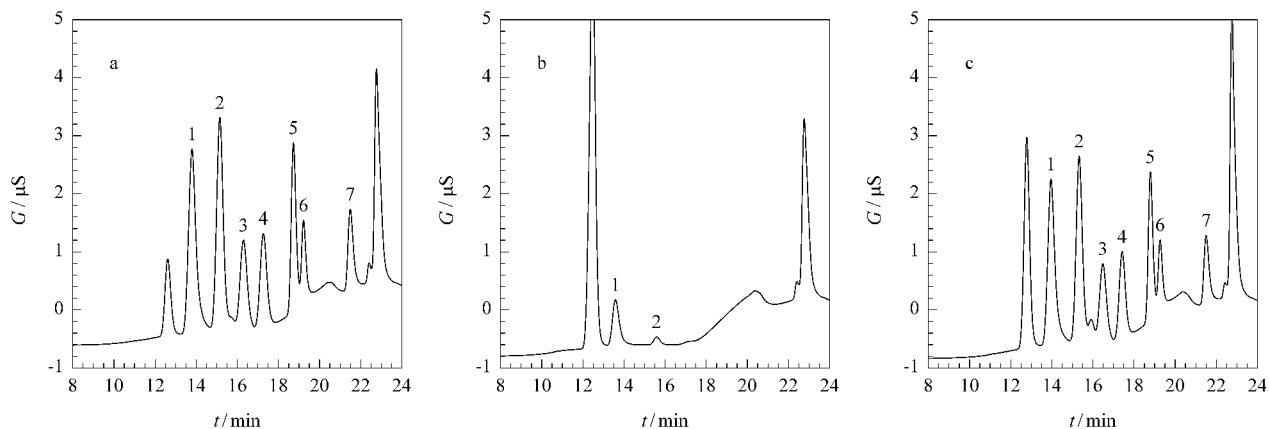


图 3 ( a )混合标准溶液、( b )柔肤水和( c )柔肤水加标样品测定的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of ( a ) the mixed standard solution , ( b ) skin softener and ( c ) a spiked skin softener sample

1. ammonium ( a. 4.00 mg/L ; b. 0.90 mg/L ; c. 3.43 mg/L ) ; 2. methylamine ( a. 4.00 mg/L ; b. 0.14 mg/L ; c. 3.08 mg/L ) ; 3. ethylamine ( a. 4.00 mg/L ; c. 3.05 mg/L ) ; 4. dimethylamine ( a. 5.63 mg/L ; c. 4.78 mg/L ) ; 5. propylamine ( a. 4.00 mg/L ; c. 3.60 mg/L ) ; 6. trimethylamine ( a. 4.00 mg/L ; c. 3.50 mg/L ) ; 7. butylamine ( a. 2.28 mg/L ; c. 1.90 mg/L ).

### 3 结语

本文建立了化妆品中铵、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、丙胺和丁胺的 IC 分析方法。对 7 类共 33 份市售化妆品的测定结果表明,优化的样品前处理方法和检测方法能有效去除干扰,方法便捷、灵敏,可同时准确测定多种组分,实用性强。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Odestan O U , Uren A. *Talanta* , 2009 , 78 : 1321
- [ 2 ] Xiao S Y , Yu P H. *Anal Biochem* , 2009 , 384 : 20
- [ 3 ] Yeğın S , Üren A. *Food Chem* , 2008 , 111 : 983
- [ 4 ] Zhang J J , Zhu Y. *J Chromatogr A* , 2007 , 1170 : 114
- [ 5 ] Ding Y S , Mou S F. *Chinese Journal of Chromatography* ( 丁永胜,牟世芬. 色谱 ) , 2004 , 22( 2 ) : 174
- [ 6 ] Yu H , Li P. *Chinese Journal of Chromatography* ( 于泓,李萍. 色谱 ) , 2001 , 19( 2 ) : 182
- [ 7 ] Sonia C R , David A R , Antonio S C , et al. *Food Chem* , 2007 , 100 : 383
- [ 8 ] Deng Y H , Wang H , Zhong L , et al. *Talanta* , 2009 , 77 : 1337
- [ 9 ] Timm M , Jorgensen B M. *Food Chem* , 2002 , 76 : 509
- [ 10 ] Chen H , Chen L. *Chinese Journal of Chromatography* ( 陈皓,陈玲. 色谱 ) , 2002 , 20( 1 ) : 84
- [ 11 ] Önal A. *Food Chem* , 2007 , 103 : 1475
- [ 12 ] Aznar M , Canellas E , Nerín C. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 5176
- [ 13 ] Iglesias J , Medina I. *J Chromatogr A* , 2008 , 1192 : 9
- [ 14 ] Casella I G , Palladino G A , Contursi M. *J Sep Sci* , 2008 , 31 , 3718
- [ 15 ] GB/T602-2002
- [ 16 ] Rey M , Pohl C. *J Chromatogr A* , 2003 , 997 : 199
- [ 17 ] De Borja B M , Rohrer J S. *J Chromatogr A* , 2007 , 1155 : 22
- [ 18 ] Favaro G , Pastore P , Sacconi G , et al. *Food Chem* , 2007 , 105 : 1652
- [ 19 ] US EPA method 317.0