

◆ 环境与残留 ◆

分析保护剂在樱桃浓缩汁中农药残留检测的应用

周进杰,侯亚龙,黄伟*,杨程,金盈

(上海牡丹香精香料有限公司,上海 201210)

摘要:通过改进的QuEChERS样品前处理方法和气相色谱-串联质谱分析技术,研究樱桃浓缩汁中不同分析保护剂对24种农药的基质补偿作用。研究表明:山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯在质量浓度大于2 g/L时,对大多数农药的基质效应为80%~130%。两者复配使用,可以减少分析保护剂的使用量,且对农药基质补偿效果明显。添加分析保护剂后,24种农药质量浓度为5~400 $\mu\text{g/L}$ 时,线性关系良好,相关系数为0.987 4~0.999 7。24种农药添加回收率为67.4%~135.7%,*RSD*为0.9%~11.5%,方法定量限不超过4.746 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词:GC-MS/MS;农药残留;分析保护剂;樱桃浓缩汁;分析

中图分类号:TQ 450.2⁺63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.03.010

Application of Analyte Protectants in Determination of Pesticide Residues in Cherry Condensed Juice

ZHOU Jin-jie, HOU Ya-long, HUANG Wei*, YANG Cheng, JIN Ying

(Shanghai Peony Flavor and Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201210, China)

Abstract: The matrix compensation of different analyte protectants for 24 pesticide residues in cherry condensed juice were analyzed by revised QuEChERS method and gas chromatography tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) technology. The results showed that gulonic acid- γ -lactone and *D*-sorbitol could control the matrix effects of the majority pesticides in 80%-130%, when their concentration was more than 2 g/L. Their combination had obvious compensation effect. After applying the analyte protectants in determining of the 24 pesticide residues, good linearities were obtained in the range of 5-400 $\mu\text{g/L}$, with the coefficients of 0.987 4-0.999 7. The fortified recoveries of the 24 pesticides were 67.4%-135.7%, the relative standard deviations (*RSD*) were 0.9%-11.5%, and the limits of quantitation were less than 4.746 $\mu\text{g/L}$.

Key words: GC-MS/MS; pesticide residue; analyte protectant; cherry condensed juice; analysis

农药残留是水果等食品安全的一项重要指标,且果蔬中农药残留现象普遍存在,严重威胁消费者的健康。因此,研究浓缩果蔬汁中的农药残留检测技术尤为重要。

气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)技术具有快速、准确、灵敏度高、重现性好,在痕量分析上可以定性定量的优势,成为农药残留分析中应用最普遍的技术。农药残留的气相色谱-串联质谱分析过程中通常存在很强的基质效应,即样品中除待测物以外的其它基质成分会对待测物的测定产生影响,进

而影响检测结果的准确性^[1]。

当在纯溶剂标样溶液和待测样品溶液中加入相同量的保护剂时,保护剂能同等程度地补偿标样溶液和样品溶液的基质效应。大量研究发现,多羟基化合物类分析保护剂具有较强的基质补偿作用^[2]。3-乙氧基-1,2-丙二醇、古洛糖酸- γ -内酯和山梨糖醇等都是基质补偿作用很强的分析保护剂^[3]。分析保护剂可以与待分析农药竞争衬管中的活性位点,也可以降低高温不稳定的农药在进样口的分解率,从而提高纯溶剂中农药标准品的响应值,达到与基质中

收稿日期:2017-09-25;修回日期:2018-04-23

作者简介:周进杰(1988—),男,山东省菏泽市人,硕士。研究方向:香料开发。E-mail:zhjj314156@163.com

通讯作者:黄伟,男,上海市人,高级工程师。研究方向:香精香料研究。E-mail:cleaner119@foxmail.com

农药同等的响应^[4]。

同一种保护剂在不同的基质中,对不同类型农药的保护作用可能不同。宋春满等^[5]发现古洛糖酸- γ -内酯和3-乙氧基-1,2-丙二醇单独使用时,对混合标样没有明显诱导增强作用,不能降低烟草基质中的基质效应。林晓燕等^[6]研究发现:古洛糖酸- γ -内酯和山梨糖醇对蔬菜中有机磷类农药的基质效应影响显著,回收率为80%~120%;两者结合使用时,基质补偿效应效果最佳。

本文采用GC-MS/MS技术结合QuEChERS样品处理方法,研究分析保护剂在对樱桃浓缩汁中24种农药残留检测的基质补偿作用,进而实现无空白基质的浓缩果汁中农药的准确定量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

气相色谱-三重四级杆串联质谱仪 Agilent 7000C(美国Agilent公司);Qilinbeier 5涡旋振荡器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);Sorvall ST16和Biofuge Stratos离心机(Thermo Fisher公司)。

24种农药标准品均购于德国Dr. Ehrenstorfer公司。标准品用乙腈稀释成5 mg/L混合标样储备液,于4℃保存。乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯,购于德国Merck公司。分析保护剂山梨糖醇(Sor)、古洛糖酸- γ -内酯(Gul)和3-乙氧基-1,2-丙二醇(EP),购于Sigma公司。QuEChERS盐析包,购于Agilent公司。

莠去津(atrazine)和三苯基磷酸酯(TPP)内标溶液,质量浓度均为20 mg/L。

混合标样工作液:将100 μ L内标溶液和一定体积混合标样储备液用乙腈定容至10 mL,得标样工作溶液,质量浓度为5~400 μ g/L。

分析保护剂溶液:分别称取2 000 mg山梨糖醇、古洛糖酸- γ -内酯和3-乙氧基-1,2-丙二醇溶于乙腈+水(体积比5:5)溶液中,定容至10 mL,4℃保存备用。

1.2 样品前处理

参照AOAC 2007 QuEChERS处理方法,取5 g樱桃浓缩汁样品至50 mL离心管中,加入8 mL去离子水(4℃冷藏),4 000 r/min涡旋15 s;再加入10 mL乙腈(含1%乙酸,4℃冷藏),4 000 r/min涡旋15 s;加入QuEChERS盐析包,4 000 r/min涡旋或振摇1 min,以防结块,4 000 r/min离心5 min;取上清液1.5 mL于2 mL安捷伦净化管中,4 000 r/min涡旋或振摇1 min,10 000 r/min离心10 min。取上清液留用。

含分析保护剂的基质混标溶液:含90%(体积分

数)净化后的上清液,混标质量浓度为50 μ g/L,内标质量浓度为200 μ g/L,一定浓度的分析保护剂溶液,过0.22 μ m PTFE滤膜,待进样。

含分析保护剂的溶剂混标溶液:混标质量浓度为50 μ g/L,内标质量浓度为200 μ g/L,一定浓度的分析保护剂溶液,过0.22 μ m PTFE滤膜,待进样。

1.3 GC-MS/MS条件

色谱条件:HP-5 ms(30 m \times 250 μ m,0.25 μ m)色谱柱。升温程序:初始温度70℃保持2 min,以25℃/min升至150℃,再以3℃/min升至200℃,最后以4℃/min升至280℃,保持10 min。进样口温度280℃。恒压模式,压力189.6 kPa。载气He(\geq 99.999%)。传输线温度280℃。进样量1 μ L,不分流进样。

质谱条件:离子源温度250℃;四级杆150℃;EI源,电子能量70 eV,碰撞气为N₂(99.999%),流速1.5 mL/min;淬灭气为He(99.999%),流速2.25 mL/min;数据采集模式为多反应监测(MRM)。所有农药的母离子、子离子、碰撞能量均经过优化。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的分析保护剂对ME的影响

多羟基化合物具有降低基质效应的作用,可以作为分析保护剂^[7-9]。选用山梨糖醇、古洛糖酸- γ -内酯和3-乙氧基-1,2-丙二醇进行初步农药残留基质效应分析保护的研究。农药混标质量浓度为50 μ g/L,通过不同浓度分析保护剂对基质效应影响的单因素试验,筛选出适合樱桃浓缩汁的分析保护剂。

当向基质混标和溶剂混标溶液中添加不同浓度的山梨糖醇溶液时,不同浓度所对应的基质效应有显著差异(见表1)。当山梨糖醇质量浓度为2 g/L时,19种农药的ME值为80%~130%,效果明显,尤其是对溶剂混标中丰度较低的氧乐果和苯线磷的作用效果显著。山梨糖醇对保留时间位于中部的农药的分析保护作用比较好,这与Mastovska等^[3]的研究结果相符。

古洛糖酸- γ -内酯质量浓度为4 g/L时,可将22种农药的基质效应控制在合理范围内(80%~130%),显著降低基质诱导增强效应,且大部分农药的ME值都在100%附近。同时,古洛糖酸- γ -内酯对保留时间位于前部和中部农药的基质补偿作用较好,这与Poole^[10]和Yudthavorasit等^[11]的研究结果相符。

3-乙氧基-1,2-丙二醇对农药残留的基质效应控制不佳,不如山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯,与Anastassiades等^[7]的研究结果并不符合。原因可能

是:1)色谱条件的差异及样品基质不同,2)氧乐果的浓度和参考文献中浓度并不相同。3-乙氧基-1,2-

丙二醇对保留时间位于前部农药的分析保护作用比较好,这与Cajka等^[12]的研究结果相符。

表1 各分析保护剂对农药残留的基质效应

农药	山梨糖醇的ME/%				古洛糖酸- γ -内酯的ME/%				3-乙氧基-1,2-丙二醇的ME/%								
	0.2 g/L	0.4 g/L	1 g/L	2 g/L	4 g/L	0.2 g/L	0.4 g/L	1 g/L	2 g/L	4 g/L	0.2 g/L	0.4 g/L	1 g/L	2 g/L	4 g/L	10 g/L	20 g/L
甲氟磷	4.37	115.71	106.32	114.30	48.85	101.31	152.48	117.64	125.71	100.65	101.31	94.33	127.86	87.64	117.37	104.70	
氧乐果	10.66	499.61	252.89	125.08	79.85	93.46	3 127.60	541.85	172.25	128.15	95.80	5 034.66	3 546.06	4 193.30	772.91	606.35	
灭线磷	11.45	188.15	133.95	129.42	89.25	127.13	378.62	161.53	138.11	123.38	101.84	185.62	181.66	125.81	148.75	118.24	
甲拌磷	12.73	187.73	151.47	154.07	104.78	138.80	357.05	181.63	137.78	123.70	104.24	189.98	190.14	130.05	151.18	113.66	
六氟苯	13.17	128.07	119.08	120.32	72.06	111.34	180.36	121.38	135.38	109.68	99.75	113.74	145.03	93.08	125.38	94.49	
克百威	13.84	196.64	128.86	118.24	89.18	106.65	679.25	244.20	113.07	119.50	98.83	363.70	362.40	169.33	330.11	215.74	
特丁硫磷	14.65	153.88	127.54	129.40	97.37	133.89	382.39	191.91	118.55	113.11	101.26	197.19	202.59	136.07	163.30	127.57	
甲基毒死蜱	17.57	154.40	113.50	122.13	94.95	117.41	380.82	177.15	124.23	101.13	95.83	243.67	233.24	150.45	176.02	144.94	
七氯	17.79	130.04	113.85	119.67	83.45	109.24	228.83	133.69	129.05	106.92	98.69	137.57	164.53	120.48	156.70	123.36	
甲基对硫磷	17.57	155.71	115.92	122.95	98.30	118.77	398.17	179.72	117.57	99.59	97.14	255.79	249.97	157.44	182.71	150.97	
甲草胺	18.01	152.46	110.78	116.88	93.81	115.63	339.86	178.45	134.50	108.03	97.33	222.66	216.49	157.01	162.82	128.58	
对硫磷	20.32	213.27	148.91	125.04	100.83	123.68	521.13	247.61	162.33	130.07	102.26	398.71	353.93	226.75	222.38	179.14	
外环氧七氯	21.84	145.12	118.38	112.95	87.51	105.27	224.88	148.74	133.94	117.91	98.18	164.28	171.84	133.97	152.63	116.81	
特丁硫磷砒	22.11	227.88	157.43	104.16	98.66	113.08	587.29	281.18	180.88	140.47	114.42	539.88	513.68	336.12	298.62	199.98	
内环氧七氯	22.09	137.50	118.56	114.06	91.17	105.78	213.77	141.98	133.16	116.27	97.48	160.02	172.19	129.63	147.53	117.53	
trans-氟丹	23.17	138.34	119.80	111.13	88.66	106.77	207.87	132.69	134.26	118.20	97.40	152.64	167.83	126.03	141.77	113.67	
cis-氟丹	24.01	150.91	125.12	113.45	90.31	100.39	227.24	152.01	141.64	118.11	97.21	170.74	183.14	142.09	150.09	119.32	
狄氏剂	25.22	150.66	124.71	121.02	93.33	103.16	216.84	149.48	149.12	125.27	104.92	175.05	188.61	155.01	162.98	126.94	
苯线磷	24.95	475.56	310.88	215.37	136.41	126.76	1 041.59	569.71	359.74	283.25	176.84	3 531.85	3 941.44	1 835.89	1 702.69	393.28	
腈菌唑	25.91	318.79	220.88	156.54	118.51	105.17	796.58	392.82	267.74	188.25	128.26	619.68	636.72	510.97	384.41	227.76	
除草醚	26.46	224.78	178.61	141.71	121.30	131.17	478.17	269.89	182.20	152.72	117.30	370.22	380.43	275.48	283.41	217.33	
苯霜灵	29.10	311.66	220.81	168.82	129.59	132.28	490.48	345.18	254.46	181.15	127.00	422.35	387.80	341.83	304.57	199.69	
灭蚁灵	33.98	140.80	117.80	117.76	105.89	111.85	161.81	145.18	134.95	118.23	98.95	155.58	161.61	141.61	154.51	120.28	
氟氟菊酯	35.19	236.26	225.62	188.89	130.51	117.83	468.52	316.25	222.34	188.96	154.20	622.74	688.87	598.40	569.30	530.64	

2.2 复配分析保护剂对ME的影响

考虑到单一分析保护剂的作用存在局限性,将基质补偿效应作用效果较好的山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯复配。如图1所示,古洛糖酸- γ -内酯和山梨糖醇复配分析保护剂可将本试验中24种农药的基质效应控制在合理范围内,显著降低基质诱导增强

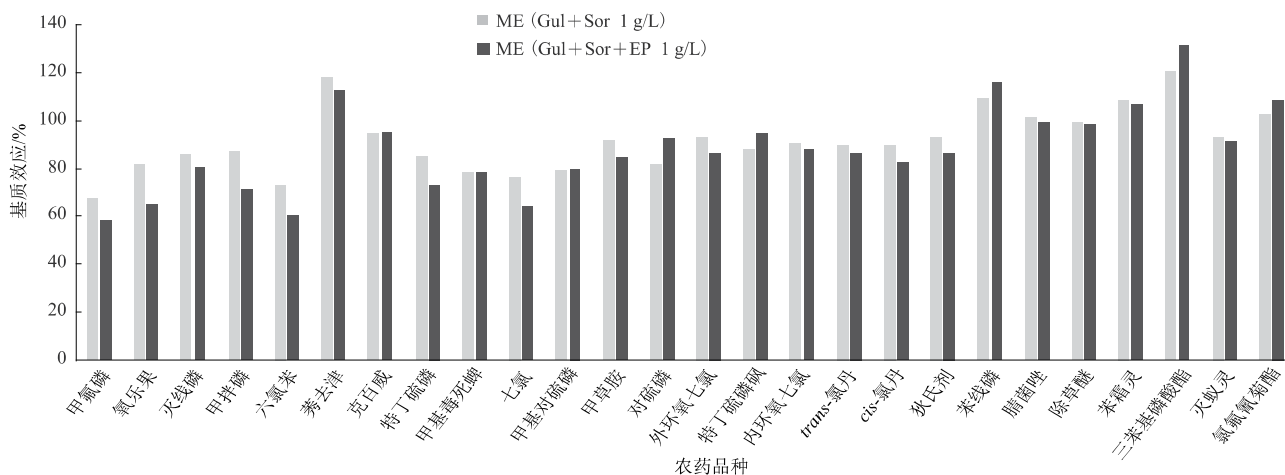


图1 复配分析保护剂对农药残留的基质效应

在樱桃浓缩汁样品中添加农药标样储备液,24种农药添加水平为20 $\mu\text{g/L}$,在加入盐析包前加入混标和内标溶液,平行测定5次。当山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯添加质量浓度为1 g/L时,所测农药回收率为67%~161%, RSD 低于11%,方法重现性较好。其中,除氧乐果、苯线磷和氯氟氰菊酯外,其余农药的回收率均为70%~130%。当山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯添加质量浓度分别为2 g/L和1 g/L时,24种农药的回收率为67.4%~135.1%。

2.3 标准曲线、检测限、回收率和精密度

将农药混合标样加入含有复配分析保护剂的乙腈溶液中,分别配制成5~400 $\mu\text{g/L}$ 系列混合工作液,加入内标校准,绘制标准曲线,计算相关系数 R^2 。在5~400 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度时,各农药具有良好的线性关系,线性相关系数为0.9874~0.9997。各农药定量限为0.251~4.746 $\mu\text{g/L}$,均低于国标GB 2763—2016中农药在水果蔬菜中最大残留限量。

分别在空白樱桃浓缩汁中添加质量浓度20 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和200 $\mu\text{g/L}$ 混合标样,以TPP和莠去津为内标,经提取、净化,添加分析保护剂后进样,计算回收率,重复5次,结果如表2所示。各农药低浓度加标回收率为67.4%~135.7%,变异系数为2.9%~11.5%;中浓度加标回收率为82.2%~125.2%,变异系数为1.1%~9.8%;高浓度加标回收率为73.4%~108.1%,变异系数为0.9%~9.7%。各组分回收率

良好,且重复性良好。

良好,且重复性良好。

2.4 实际样品测定结果

应用添加分析保护剂的方法对樱桃浓缩汁、苹果浓缩汁、梅子浓缩汁和番茄浓缩汁4种果汁样品进行了检测。结果显示,复配分析保护剂在4种果汁中均具有良好的基质补偿作用,中浓度加标回收率为80%~130%。樱桃和番茄浓缩汁中未检出农药,苹果浓缩汁中腈菌唑质量浓度为1.706 $\mu\text{g/L}$,低于定量限。梅子浓缩汁中六氯苯质量浓度为0.191 $\mu\text{g/L}$,腈菌唑质量浓度为1.507 $\mu\text{g/L}$,灭蚁灵质量浓度为0.518 $\mu\text{g/L}$,检测结果均低于定量限。

3 结论

通过改进的QuEChERS样品前处理方法结合气相色谱-串联质谱分析技术,研究了不同浓度分析保护剂对24种农药的基质补偿作用。山梨糖醇和古洛糖酸- γ -内酯在质量浓度大于2 g/L时,可以将绝大多数农药的基质效应控制在80%~130%。通过分析保护剂的组合使用可以降低分析保护剂的添加量,使基质效应控制在合理范围内。2 g/L山梨糖醇和1 g/L古洛糖酸- γ -内酯的复配分析保护剂可以将本试验中农药添加回收率控制在67.4%~135.7%, $RSD \leq 11.5%$,方法定量限 $\leq 4.746 \mu\text{g/L}$ 。

分析保护剂的添加提高了目标物响应灵敏度,改善了峰形,但其也存在一定的弊端,如个别农药

的保留时间发生一定程度的改变,分析保护剂多为水溶性多羟基化合物,在有机溶剂中溶解度有限等。此外,分析保护剂在不同基质中对农药的保护

作用存在较大差异。因此,探寻分析保护剂降低基质效应的方法,提高检测灵敏度,将是今后研究工作的重点。

表 2 24 种农药的质谱参数及添加回收率

农药	定量离子		定性离子		LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R^2	20 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$		200 $\mu\text{g/L}$	
	母离子	子离子	母离子	子离子			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
甲氧磷	110.0	44.1	154.0	44.1	1.126	0.999 6	96.6	3.4	111.4	6.1	91.3	5.3
氧乐果	155.9	110.1	155.9	78.9	1.313	0.992 7	67.4	6.1	82.2	9.8	86.6	9.7
灭线磷	157.8	96.9	157.8	114.0	1.430	0.998 3	122.0	5.5	100.4	2.8	89.7	3.9
甲拌磷	121.0	65.0	260.0	74.9	1.501	0.998 1	116.5	3.7	105.7	3.5	93.9	4.4
六氯苯	283.7	213.8	283.7	248.7	0.532	0.993 6	94.1	6.0	97.74	5.9	78.4	3.9
克百威	164.2	149.0	149.2	121.1	4.746	0.998 1	77.8	4.3	98.7	1.3	88.1	2.9
特丁硫磷	231.1	129.0	153.1	97.0	1.008	0.997 8	80.4	5.9	107.2	4.3	95.7	1.6
甲基毒死蜱	125.1	47.1	286.1	93.0	3.054	0.998 3	114.9	4.4	94.6	1.7	85.6	2.4
七氯	100.1	65.0	271.9	236.8	2.862	0.998 1	114.9	4.4	94.6	1.8	85.6	2.4
甲基对硫磷	125.1	47.1	263.2	109.1	2.171	0.998 1	104.8	5.0	92.7	5.3	84.8	3.6
甲草胺	188.2	160.1	160.2	130.1	1.756	0.996 9	104.7	3.5	90.4	1.1	84.4	1.1
对硫磷	291.2	109.1	139.1	109.1	1.931	0.995 9	93.3	7.1	99.9	2.8	102.9	2.1
外环氧七环	236.7	118.9	352.7	262.6	3.453	0.998 9	105.7	4.5	89.7	2.2	86.9	0.9
特丁硫磷砷	153.2	97.0	199.1	143.0	2.678	0.998 7	100.5	5.2	86.6	1.1	82.3	2.2
内环氧七环	182.9	119.0	182.9	154.8	2.670	0.998 5	118.4	11.5	85.4	2.3	85.6	6.4
trans-氯丹	271.8	236.8	372.7	265.1	0.494	0.997 8	98.3	5.7	85.9	1.1	81.8	1.1
cis-氯丹	271.8	236.8	372.8	265.8	0.993	0.999 6	101.6	6.9	85.5	2.5	83.5	4.5
狄氏剂	263.0	193.0	277.1	240.9	2.024	0.999 7	121.1	9.3	101.6	6.4	73.4	6.5
苯线磷	153.8	139.0	216.8	201.8	0.735	0.992 1	111.8	5.4	86.2	2.4	86.1	3.7
腈菌唑	178.9	125.0	149.9	123.0	2.498	0.994 9	126.5	8.6	93.9	4.7	80.2	6.1
除草醚	202.1	139.1	283.1	253.1	0.251	0.992 4	127.7	10.5	93.2	1.9	86.2	9.5
苯霜灵	148.2	77.0	266.2	148.1	0.728	0.996 2	126.2	4.2	93.0	2.4	99.4	6.5
灭蚊灵	271.7	236.2	269.7	234.8	0.617	0.999 6	110.6	2.9	83.8	2.9	86.1	5.1
氟氟氰菊酯	181.2	152.1	208.2	181.1	2.187	0.987 4	135.7	10.2	125.2	3.8	108.1	1.7

参考文献

- [1] Rahman M M, El-Aty A M A, Shim J H. Matrix Enhancement Effect: A Blessing or a Curse for Gas Chromatography?—A Review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 801 (4): 14-21.
- [2] Cunha S C, Lehotay S J, Mastovska K, et al. Evaluation of the QuEChERS Sample Preparation Approach for the Analysis of Pesticide Residues in Olives [J]. *Journal of Separation Science*, 2007, 30 (4): 620-632.
- [3] Mastovska K, Lehotay S J, Anastassiades M. Combination of Analyte Protectants to Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (24): 8129-8137.
- [4] Kirchner M, Huškova R, Matisova E, et al. Fast Gas Chromatography for Pesticide Residues Analysis Using Analyte Protectants [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186 (1/2): 271-280.
- [5] 宋春满, 杨叶昆, 和智君, 等. 2种分析保护剂在气质联用检测烟卤草农药残留中的应用研究 [J]. *现代农药*, 2016, 15 (1): 36-40.
- [6] 林晓燕, 曹赵云, 牟仁祥, 等. 两种基体改进剂在蔬菜样品农药残留基质效应中的补偿作用 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (12):

2439-2448.

- [7] Anastassiades M, Maštovsk K, Lehotay S J. Evaluation of Analyte Protectants to Improve Gas Chromatographic Analysis of Pesticides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1015 (1/2): 163-184.
- [8] Anastassiades M, Lehotay S J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce [J]. *Journal of AOAC International*, 2003, 86 (2): 412-431.
- [9] 张丽莉. 茶叶有机磷农药残留检测技术的改进以及基质效应的研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
- [10] Poole C F. Matrix-induced Response Enhancement in Pesticide Residue Analysis by Gaschromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1158 (1/2): 241-250.
- [11] Yudthavorasit S, Meecharoen W, Leepipatpiboon N. New Practical Approach for Using an Analyte Protectant for Priming in Routine Gas Chromatographic Analysis [J]. *Food Control*, 2015, 48: 25-32.
- [12] Cajka T, Mastovska K, Lehotay S J, et al. Use of Automated Direct Sample Introduction with Analyte Protectants in the GC-MS Analysis of Pesticide Residues [J]. *Journal of Separation Science*, 2005, 28 (9/10): 1048-1060. (责任编辑: 顾林玲)