

戴晨颖, 洪诚毅, 阙茂垚, 等. 离子色谱在食品分析中的应用进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 453–461. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100185

DAI Chenying, HONG Chengyi, QUE Maoyao, et al. Application and Progress of Ion Chromatography in Food Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 453–461. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100185

· 专题综述 ·

离子色谱在食品分析中的应用进展

戴晨颖¹, 洪诚毅^{2,*}, 阙茂垚¹, 梁瑞芳¹, 张晓婷¹, 范群艳¹, 柳训才¹

(1.厦门市燕之屋丝浓食品有限公司燕窝研究院, 福建厦门 361100;

2.集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建厦门 361021)

摘要: 离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 是基于待测物质在离子色谱柱上的差别化升迁, 从而对不同物质进行分离, 再通过检测仪器对待测物质含量进行测定。因其具有方便快捷、灵敏度高、选择性好等优点被广泛应用于食品分析、环境监测等领域, 随着科技的不断发展, 离子色谱的更新优化及开发新型高效的联用技术成为了研究重点。近年来随着离子色谱的升级和完善, 其对常规无机离子的检测技术与日俱进, 同时离子色谱的联用技术拓宽了离子色谱在食品领域的应用范围。本文通过探析近五年离子色谱在食品领域所取得的研究成果及新的发展趋势, 为后续研究者提供方向与参考。

关键词: 离子色谱, 联用技术, 食品分析, 同时测定, 优化, 高效

中图分类号: O657.7; TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)19-0453-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100185

本文网刊:



Application and Progress of Ion Chromatography in Food Analysis

DAI Chenying¹, HONG Chengyi^{2,*}, QUE Maoyao¹, LIANG Ruifang¹,
ZHANG Xiaoting¹, FAN Qunyan¹, LIU Xuncui¹

(1.Xiamen Yan Palace Seelong Food Co.,Ltd., Bird's Nest Research Institute, Xiamen 361100, China;

2.College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Ion chromatography (IC) is based on the differential promotion of the substance to be tested on the ion chromatography column, so as to separate different substances, and then determine the content of the substance to be tested through the detection instrument. Because of its convenience, high sensitivity and good selectivity, it is widely used in the fields of food detection, industrial production and environmental monitoring. In recent years, with the continuous development of science and technology, the update of ion chromatography and the development with new and efficient coupling technologies have become the focus of research. In recent years, with the upgrading and improvement of ion chromatography, its detection technology for conventional inorganic ions is advancing with each passing day. At the same time, the combined technology of ion chromatography has greatly broadened the application scope of ion chromatography in the field of food. This paper reviews the research results and new trend of ion chromatography in the field of food in recent five years and also provides direction and reference for follow-up researchers.

Key words: ion chromatography; coupling technique; food analysis; simultaneous determination; optimize; high efficiency

离子色谱法(IC)因其具有分析速度快、选择性好、灵敏度高、可多组分同时分析且环境友好等特点^[1], 被广泛应用于水质分析^[2-5]、食品分析^[6-7]等领域。近五年, 离子色谱仪的不断研发改进以及对离子

色谱检测标准的建立和修订, 推动了离子色谱及其联用技术的快速发展。日趋成熟的前处理方法为复杂样品的分析提供了支持, 其中膜分离组件、多阀多柱自动化切换装置的应用实现了在线消除分析过程中

收稿日期: 2021-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.21804050)。

作者简介: 戴晨颖 (1998-), 女, 本科, 研究方向: 食品安全与控制, E-mail: daichenyingde@163.com。

* 通信作者: 洪诚毅 (1990-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: cyhong@jmu.edu.cn。

产生的基质干扰;电化学抑制器因抑制容量高,且具备自再生的特性,因而作为离子色谱检测系统中常用的抑制器,能够有效降低淋洗液背景电导,改善信噪比,提高分析灵敏度;在对复杂样品中的多组分进行分析时,多采用梯度淋洗的方法,可达到良好的分离目的,提高分析速度和分离能力,同时色谱峰型也能得到较大改善;固定相的制备也引入了新型的基质和修饰材料,改善了其耐压性、热稳定性和亲水性,使传质更快,选择性更优;脉冲安培检测器的应用,提高了检测系统的稳定性,有效减少了色谱噪声;离子色谱与质谱、原子荧光光谱等联用技术做到了优势互补,优化了离子色谱的各方面性能。近年来的诸多升级改造使得离子色谱及其联用技术的应用领域得到了拓宽,其检测目标也由简单的无机阴、阳离子扩展到有机酸、糖类、氨基酸、生物胺等复杂组分。现如今食品分析已成为离子色谱技术的主要应用和研究方向之一,在食品营养成分分析及食品添加剂安全监控方面起着不可或缺的作用。本文将对近五年离子色谱法在食品分析中的应用现状及发展进行叙述。

1 离子色谱在检测中的应用

1.1 无机阴离子、阳离子

无机阴离子是水质监测的一项重要指标,其在水中的含量若超出规定范围,则会对生态环境造成破坏,甚至危害人体健康,因此对水质中无机阴离子的检测必须重视。相较于紫外分光光度法、滴定法和比色法等常用的水中阴离子检测方法,离子色谱法的灵敏度和分离度更高,分析快速准确且成本低,在测定水质中的无机阴离子时更具优势^[8]。薛智凤等^[9]利用 ICS-1500 色谱仪和 AQUION 色谱仪建立两种不同体系,对使用的淋洗液浓度进行优化,使得水质中的 6 种阴离子(Cl^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^-)可在 25 min 内完全分离并测定,同时,在此基础上又对实验用水进行优化,结果表明蒸馏水与市售纯净水可以替代 I 级去离子水作为实验用水,且能够达到同样的实验效果,满足方法验证要求和阴离子检测目的。邱韵心等^[10]将待测水样经微孔滤膜和 C_{18} 柱过滤处理后直接进样,采用离子色谱法同时对水样中 7 种阴离子(Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^-)的含量进行测定,该方法能够将 7 种阴离子有效分离,并在短时间内完成分析测定,回收率良好,适用于地表水和饮用水等大批量水样中阴离子的检测。

无机阳离子的测定同样具有重要意义,其在果汁和饮料中是重要的质量控制指标,离子色谱法也常用于无机阳离子的检测,然而,传统的利用离子转换色谱检测无机阳离子的技术,如阳离子-阴离子-大气阴极辉光放电光度检测^[11]、阴离子-阳离子-紫外可见分光光度检测^[12]、阴(阳)离子-阴(阳)离子-安培选择性电极检测^[13-14]等,因常出现灵敏度低、峰形不对称、出峰拖尾和重现性差等缺点,无法实现日常的无

机阳离子检测分析。对此,吴家钰等^[15]开发了基于离子转换色谱原理采用紫外检测器检测的阳离子-阴离子-阳离子-紫外检测模式,通过二次转化将不同阳离子定量转化为具有相同紫外响应的碘酸盐,然后通过紫外检测器进行测定,实现了对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 6 种无机阳离子的快速分离和准确测定,并将该方法应用于实际饮料检测,得到的结果与常规电导检测器相当,实现了饮料中无机阳离子的定量检测。

1.2 有机酸

有机酸作为一类无毒、无污染、无抗药性的绿色环保型添加剂,在养殖业和食品制造业中广泛应用。目前测定有机酸含量的检测方法主要有气相色谱法、毛细管电泳法、液相色谱法以及离子色谱法等^[16]。但气相色谱法操作复杂,准确度不高且无法直接定性;毛细管电泳法缓冲剂制备较繁琐,重现性差;高效液相色谱法易受温度和 pH 等环境影响,对样品要求较高。相比之下离子色谱法中常用于检测有机酸的离子排斥色谱法,具有样品前处理简单、准确度高、稳定性和重现性良好等优点,是分析有机酸的有效方法^[17]。

在饲用抗生素弊端渐露的现今,饲料酸化剂凭借其绿色健康的优点逐渐替代抗生素被广泛使用。不同的饲料酸化剂效果不同,其用量配比是影响饲料利用率的重要因素之一。贾铮等^[18]基于离子排斥色谱技术,针对饲料酸化剂中含有的乳酸、柠檬酸、苹果酸等 9 种有机酸进行同时分析检测,实验还进一步优化了流动相浓度、柱温、流速、检测波长等影响因素,实现了饲料酸化剂中 9 种有机酸成分的快速同步定量、定性分析,同时为规范饲用酸化剂的使用和管理提供了有效方法。

有机酸也是食醋中的重要风味化合物,因此食醋中的有机酸成分会影响食醋最终的品质。对此纪凤娣等^[19]利用离子色谱法对镇江香醋及其相关产品中乳酸、酒石酸和柠檬酸等 14 种有机酸建立了分析方法,该方法前处理简单、灵敏度高、选择性和准确性好,适用于食醋产品中 14 种有机酸的含量测定,也为食醋及其相关衍生产品的质量监测提供了技术手段。

饮料酒中含有的有机酸对酒的风味也具有重要影响,王勇等^[20]利用离子色谱法分析测定牛栏山二锅头原酒中 21 种有机酸的含量。该方法能够在短时间内将多种有机酸有效分离,检测灵敏度高,适用于白酒原酒中有机酸的分析测定,为白酒中有机酸种类和含量的分析研究提供了技术支持,同时也对酿酒工艺的优化改进起到重要的作用。

近几年我国甲壳类水产养殖产量不断增长,“洗虾粉”这一类有毒清洁剂也随之出现,其主要成分中的草酸属于化工生产原料,不可使用于食品中,若消费者进食大量经草酸处理的甲壳类水产品,则会引发

草酸中毒症状,更甚则会危及生命,因此建立对甲壳类水产品中草酸残留的检测方法十分必要。黄嘉乐等^[21]根据草酸水溶性强,且在碱性条件下呈稳定的阴离子状态等特点,建立了一种固相萃取净化-阴离子交换色谱-电导检测的分析方法,用于对甲壳类水产品中草酸的残留量进行测定。该方法前处理简单,抗干扰能力强,灵敏度和准确性良好,能够快速测定草酸残留量并分析残留分布情况,对甲壳类水产品食品质量安全监控具有重要意义。

2,4-二氯苯氧乙酸被广泛用作除草剂或预防果实早期脱落剂等,但据相关研究表明,2,4-二氯苯氧乙酸易引起基因突变,造成机体氧化损伤^[22],因此需要重视其在作物中的残留。卢思佳等^[23]建立了离心超滤/离子色谱-三重四极杆质谱法对蔬菜中的 2,4-二氯苯氧乙酸进行测定,实验对比乙腈沉淀蛋白、离心超滤和固相萃取小柱净化三种前处理方法,选取提取回收率最高的离心超滤净化方式,利用离子色谱串联质谱来提高检测灵敏度,有效避免检验结果出现“假阳性”。该方法快捷高效,特异性强,检测结果满足对蔬菜中 2,4-二氯苯氧乙酸残留的限量要求,为果蔬食品安全监测提供了有效的技术手段。

1.3 糖类

糖类是人体最主要的能量来源,也是必需营养素之一,其在日常食物中广泛存在,因此也是食品质量检测中的一项重要指标。糖类分子具有弱酸性和电化学活性,这使其在强碱溶液中呈离子化状态^[24],一般采用直流安培电化学检测-阴离子交换色谱法在碱性条件下测定糖类,该方法检测灵敏,且无需复杂的样品前处理^[25]。沈燕飞等^[26]在此方法的基础上进一步建立了阀切换离子色谱技术,用于饮料中糖类、甜味剂和防腐剂的同时检测。试验通过设置合适的阀切换时间,将多种糖类物质进行分离,再经电化学检测分析。该方法准确度高、重现性好,适用于食品和饮料的品质监测和成分分析。

婴幼儿摄入的糖分大部分来源于乳粉,乳粉中若添加了过多糖则会增加热量,影响婴幼儿的健康,因此,建立可靠且快速的可以同时定性、定量检测乳粉中糖类的方法十分重要。李莉等^[27]用阴离子交换色谱-积分安培检测器同时测定乳粉中 8 种糖类,通过优化色谱柱、柱温、检测波形和淋洗液浓度及流速等实验因素,实现了乳粉中 8 种糖类的高效分离。该方法前处理时间短、成本低,定量分析检出限低,灵敏度高,重复性好,操作简单,能够满足乳粉中多种糖类的检测要求。

蜂蜜作为常见的糖类物质,多被用做食品添加剂,不同种的蜂蜜所含糖的种类及含量也存在一定的差异。对此,陈熠熠等^[28]采用离子色谱法对市售蜂蜜中的糖类物质进行分离和测定,该方法能够同时测定蜂蜜中的 7 种糖类,且实验分析速度快,结果稳定性良好,为蜂蜜中糖类的种类及含量的测定提供了方

法,也为监测行业中的蜂蜜勾兑现象提供了技术支持。Tedesco 等^[29]采用高效阴离子交换色谱结合质谱检测器对蜂蜜样品中的糖类成分进行研究,实现了对不同蜂蜜样品中的 7 种单糖、8 种双糖、4 种三糖和 1 种四糖的测定。该方法的线性范围广、重复性良好,已被用于建立基于不同意大利蜂蜜之间糖类水平的关系,同时,实验结果也表明,单糖和低聚糖的图谱可用于根据花期特征和年际变化区分不同的蜂蜜。

在啤酒、葡萄酒、黄酒、白酒四大酒类中,黄酒的营养价值属最高,特别是黄酒中所含的丰富糖类物质能够对人体起到保健作用,因此,徐诺等^[30]建立了离子色谱-积分脉冲安培法对黄酒中的阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、葡萄糖、核糖、乳糖进行同时检测,方法可在短时间内实现 6 种糖的分离,检测快速且操作便捷,将该方法用于市售黄酒样品中的单糖测定,分析其检测结果可初步判断黄酒中单糖的含量以及来源,对研究不同类型黄酒中的糖类成分有十分重要的意义,同时对预防饮酒导致的过量糖分摄入造成的一系列人体疾病也具有一定的价值。

除了常见的糖类,在生物系统中还存在另一种天然糖类化合物——唾液酸,又名“N-乙酰基神经氨酸”,其广泛存在于母乳和动物乳汁中,有利于提高人体免疫力和促进智力发育。刘爽等^[31]建立了高效阴离子交换色谱偶联脉冲安培检测器法用于测定母乳及牛乳中的总 N-乙酰基神经氨酸。该方法前处理简单,分析范围宽,准确性和精密度良好。将该方法用于测定不同泌乳阶段的母乳,可分析 N-乙酰神经氨酸在不同阶段的含量变化,有助于研究其在婴幼儿发育时期起到的生理作用,同时将市售牛乳中 N-乙酰神经氨酸的含量与母乳检测结果对比分析,可为婴幼儿配方粉中适宜 N-乙酰神经氨酸摄入量提供科学依据。

1.4 氨基酸

氨基酸对维持人体正常生理机能和代谢活动起着十分重要的作用,通过食物摄入是人体获取必需氨基酸的主要途径。离子色谱法因能够进行多组分同时分析,故在多种氨基酸的同时检测方面具有显著的优势。Albin 等^[32]采用异硫氰酸苯酯柱前衍生化离子交换色谱对 6 种不同豆制品中的氨基酸含量进行分析,实验还研究了水解时间对氨基酸水平的影响,并确定了标准化氨基酸水平至水解 24 h 的校正因子。该方法能够准确测定豆制品中的氨基酸含量,有助于优化膳食配方和氨基酸的添加。

无麸质作物(如小米)中所含的必需氨基酸是宝贵的营养素,Wiedemair 等^[33]对 35 份不同品种的黍属植物样品(包括 23 个全谷和 12 个去壳谷),采用酸性水解和茚三酮衍生化离子交换色谱法,再通过光度法检测的方法对其氨基酸组分进行了研究。实验结果表明不同品种的谷物,去壳对其氨基酸组成并没有显著影响,另外,与其他无麸质谷物相比,小米含有

更多的必需氨基酸。该方法也为研究谷物中含有的氨基酸组分提供了技术支持。

几乎所有茶叶中都富含氨基酸,这些氨基酸不仅对人体有益,其种类、含量也影响着茶饮的品质和口感。贺习文等^[34]选取了市场上较具有代表性的 5 款绿茶,对其中所含的游离氨基酸含量进行测定,实验采用了离子交换色谱—柱后衍生法,并对其样品前处理过程和色谱条件进行优化,使得检测的 39 种游离氨基酸分离度良好,检出限低,且方法前处理简单、操作方便、实用性强,为监测绿茶中游离氨基酸含量提供了有力的技术支撑。然而,柱后衍生法可能存在氨基酸衍生物的不稳定性和干扰副产物等限制因素,因此,聂钰洪等^[35]使用积分脉冲安培检测-离子色谱法代替柱后衍生法,采用梯度淋洗的方式对信阳毛尖茶叶中含有的 17 种氨基酸进行同时分离和测定,此方法便捷、高效,不仅适用于茶叶中氨基酸种类和含量的测定,也适用于豆谷、果蔬中氨基酸的分析。

果汁作为生活中常见的饮品,逐渐成为了人们摄入各种营养物质的一种途径,氨基酸也是果汁所富含的营养物质之一。宋卫得等^[36]采用脉冲安培检测-离子色谱法,设计出了适用于测定果汁中 20 种氨基酸组分的多级梯度淋洗条件,建立了积分脉冲安培检测-梯度淋洗-离子色谱法,实现快捷、灵敏的多种氨基酸的同时检测。在此基础上,又对上述多级梯度淋洗条件进行优化改进,进一步实现了对酱油中 20 种氨基酸和 6 种糖的同时测定^[37],该方法高效、准确,为酱油中 20 种氨基酸和 6 种糖的同时测定提供了有效方法,也为酱油的掺假辨别提供了技术支持。

1.5 生物胺

生物胺是一种含有氨基(氮)的小分子量有机化合物的统称,人体若摄入过量的生物胺,会导致头疼、恶心、呕吐等过敏反应,甚至会有生命危险^[38]。食品中生物胺测定存在的主要问题是样品基质复杂,检测过程中易受其他物质干扰;且生物胺分子量大,大多数既没有荧光特性,也没有特异性紫外吸收基团。目前,离子色谱法是分析生物胺最常用的检测方法^[39],朱作艺等^[40]将抑制电导与紫外检测器串联,以紫外检测作为电导检测的补充,利用阳离子交换分离,实现了肉制品中腐胺、组胺、酪胺等 7 种生物胺的同时检测。方法前处理简单,准确度高,具有较低的检出限和良好的重现性,适用于复杂样品基体中多种生物胺的同时测定。赵好等^[41]采用离子色谱法针对动物源食品中存在的 5 种生物胺进行快速检测,样品无需进行衍生化处理,操作快捷、高效,且实用性强,适用于突发中毒事件中对动物源食品中 5 种常见生物胺含量的快速分析。Kouti 等^[42]采用离子色谱耦合荧光检测法对干酪和腌制肉制品中的组胺进行特异性测定,实验对组胺与邻苯二甲醛的荧光柱后反应进行了系统优化,并从线性、LOD、精密度、

基体效应和准确度等方面对方法进行了验证。该方法没有基质效应,从而避免了复杂的预处理,操作简便,检测限低,被成功用于分析各种奶酪和腌肉制品中的组胺成分。

对于水产品这类蛋白含量丰富的食品,其生物胺含量是评价食品鲜度的一个重要指标。周勇等^[43]针对冷冻海产品中含有的酪胺、多巴胺、尸胺、腐胺等 10 种生物胺含量的测定,建立了柱后加碱脉冲积分安培检测-离子交换色谱法。该方法分离度良好,分析结果稳定,适用于海产品及其加工食品中的大部分生物胺的检测。

1.6 无机盐

随着现代农业对化肥的依赖性增强,也导致蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量严重超标。因此,Zhang 等^[44]采用最简便的方法和适宜的离子色谱条件,同时测定了蔬菜(食用器官)中硝酸盐和亚硝酸盐的含量,测定方法简便、快速、重现性好。另外,在实验中发现采用 0.45 μm 滤膜对蔬菜样品进行预处理,对蔬菜中的色素、脂类等有机物有较好的去除效果;并且使用 C_{18} 柱或填充 PVP 的预处理柱,对色谱柱能起到较好的保护。该方法对加强合理施肥和防治病虫害方面的研究提供了一定的技术支持。

亚硝酸盐和硝酸盐作为具毒性的食品添加剂而被限量使用^[45],成年人在日常饮食中摄入的非人为添加的亚硝酸盐和硝酸盐的含量,对人体健康几乎没有影响,但由于新生婴儿对这两种污染物质较敏感,且牲畜饲料、生产用水或人为掺假等因素都有可能影响乳及乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐的含量,因此对乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐进行安全监控是十分必要的。对此,武伦玮等^[46]采用离子色谱法对乳与乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐含量进行测定,并对方法的前处理、流动相配制、色谱柱比较、结果稳定性等多方面进行优化,建立了一种操作方便快捷、检测成本低、回收率良好、精密度高的离子色谱检测方法,适用于生牛乳、乳粉及乳饮料中亚硝酸盐和硝酸盐含量的测定,能够满足生产线的要求,并为生产提供有效数据,更好地提升乳制品质量和生产效率。

高氯酸盐具有一定毒性,可在自然水系中持续迁移,是饮用水监测的重要指标之一。张耀光等^[47]采用离子色谱法对饮用水中高氯酸盐进行测定,优化改进实验设计,选用大容量的阴离子交换色谱柱,通过大体积进样方式,克服了高氯酸盐保留时间过长,灵敏度低,易受水中常见阴离子干扰等问题,有效提高了方法的精密度和准确度,可以满足饮用水和环境水中高氯酸盐的测定,对水质安全评估提供了技术支持。

我国包装饮用水采用的消毒剂如二氧化氯、臭氧、氯及氯胺等会与饮用水中的天然物质反应生成一系列消毒副产物,例如亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐等,其对人体可能产生致病影响。因此,邹沫君等^[48]建立了一种梯度淋洗-离子色谱-抑制电导检测法同

表 1 检测方法一览表
Table 1 List of test methods

检测物质	检测方法	分离时间(min)	仪器检出限	参考文献
无机阴离子	离子色谱-电导检测器法	25	0.006~0.051 mg/L	[9]
	离子转换色谱-紫外检测器法	—	6.063~28.34 µg/L	[15]
	离子排斥色谱-二极管阵列检测器法	20	0.01~2.4 mg/L	[18]
有机酸	离子色谱-电导检测器法	35	0.001~0.09 µg/mL	[19]
	离子色谱-电导检测器法	50	7.87~250.00 µg/L	[20]
	固相萃取净化-离子色谱法	—	0.033~0.041 mg/kg	[21]
	离心超滤/离子色谱-三重四极杆质谱法	—	0.05 µg/L	[23]
	阀切换离子色谱法	—	0.0057~0.5745 mg/L	[26]
	阴离子交换色谱-积分安培检测检测器法	32	3.0~12.0 µg/L	[27]
糖类	阴离子交换色谱法	40.2	0.0002~0.0005 µg/mL	[28]
	离子色谱-质谱法	45	0.005~0.4 mg/L	[29]
	离子色谱-积分脉冲安培法检测器法	20	2.99~13.28 µg/L	[30]
	高效阴离子交换色谱偶联脉冲安培检测器法	24	4.3 mg/L	[31]
	阳离子交换色谱-柱后衍生法	119.5	—	[33]
氨基酸	阳离子交换色谱-茚三酮柱后衍生法	123	1~10 µg/L	[34]
	离子色谱-积分脉冲安培检测器法	75	—	[35]
	积分脉冲安培检测-梯度淋洗-离子色谱法	50	0.00107~0.06427 mg/L	[36]
	积分脉冲安培检测-梯度淋洗-离子色谱法	50	0.0017~0.0705 mg/L	[37]
	阳离子交换色谱-抑制电导串联紫外检测器法	—	0.35~3.16 mg/kg	[40]
	离子色谱-电导检测器法	30	2.6~6.5 mg/kg	[41]
生物胺	离子色谱-荧光检测器法	—	0.15 mg/kg	[42]
	柱后加碱脉冲积分安培检测-离子交换色谱法	45	12~48 µg/kg	[43]
	离子色谱-电导检测器法	45	0.1~0.2 mg/kg	[46]
无机盐	阴离子交换色谱-电导检测器法	—	1.4 µg/L	[47]
	梯度淋洗-离子色谱-抑制电导检测法	18	0.26~1.04 µg/L	[48]

时测定包装饮用水中的亚氯酸盐、溴酸盐和氯酸盐。实验采用大容量阴离子色谱柱,以 KOH 梯度淋洗,背景更低,且具有良好的重现性;通过大体积直接进样,能够有效提高检测的灵敏度,方法分析结果满足实际检测的要求,适用于包装饮用水中亚氯酸盐、溴酸盐、氯酸盐的同时测定。检测方法的详细信息见表 1。

2 离子色谱联用技术的应用

离子色谱联用技术是离子色谱发展的一个重要方向,近年来关于离子色谱仪配合多种仪器的使用技术层出不穷,例如离子色谱-质谱联用技术(Ion chromatography mass spectrometry, IC-MS)^[49]、离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(Ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometer, IC-ICP/MS)^[50]、离子色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术(Ion chromatography hydride generation atomic fluorescence spectrometry, IC-HG-AFS)^[51]等。离子色谱作为分离技术与其他高灵敏度的检测器联用,集高效分离与高灵敏度于一体的检测技术,将成为离子色谱发展的主要趋势。

2.1 IC-MS

IC-MS 被广泛应用于水质检测、食品分析等领域。任洁芳等^[52]建立的离子色谱串联四极杆质谱联用法,解决了常规反向液相色谱柱寿命短的问题,将

过滤后的饮用水直接进样检测所含的 9 种卤代乙酸,无需萃取、衍生化等繁琐的前处理,使用 Analyst 的自动优化功能,并建立 MRM 采集方法,快速分析,可操作性强,检出限低,适用于饮用水中 9 种卤代乙酸的检测,同时也为饮用水的安全监测提供了有效的技术支持。我国现行有效的食品中溴酸盐的测定方法采用的是电导检测-离子色谱法,由于电导检测器其对溴酸盐没有特异性响应,且溴酸盐的色谱保留较差,因此容易出现假阳性,尤其当待测物中氯化物含量较高时,还需增加除氯的前处理步骤,基于上述方法存在的这些制约问题,封丽娟等^[53]选用 Dionex-AS16 离子交换色谱柱,采用 0.7 mol·L⁻¹ 甲胺溶液作为流动相,建立了离子色谱-质谱联用技术对面制品中含有的氯酸盐、溴酸盐和高氯酸盐进行测定,所选流动相具有挥发性,无需在柱后除盐,提高了方法的适用性,且面制品中基质对目标化合物无干扰,故检测结果准确性高,为面制品中有害添加剂氯酸盐、溴酸盐和高氯酸盐的灵敏检测提供了有效方法。Suo 等^[54]通过利用乙腈-水混合液提取待测物, C₁₈ 固相萃取柱净化,色谱柱分离,同位素内标法定量,以及质谱检测器检测的离子色谱法串联质谱法实现对动物饲料、血液和尿液中的胆碱、肉碱、乙酰胆碱和乙酰胆碱的测定,该方法回收率良好,准确度较高,结果可靠,适用于对饲料、血液和尿液中胆碱、肉碱、乙

酰胆碱和乙酰胆碱的同时测定,对动物饲料配方研制及饲料转化率研究提供了有效的技术支持。Gasparini等^[55]开发并验证了一种使用离子色谱法与高分辨率质谱联用的分析方法,用于量化草甘膦、草铵膦、乙烯利、氟甲基铝及其相关代谢物。该方法能够在单次色谱运行中对11个高极性分子进行多残留分析,且无需衍生步骤,方法特异性强、稳定性好,适用于实验室的常规分析,同时也对果蔬、蜂蜜等食品中杀虫剂的使用监测具有重要意义。迄今为止,鲜少有方法能够在无衍生化处理下分析糖组,而Rumachik等^[56]利用新开发的IC柱和改进的IC-MS仪器配置,在保持电荷分离能力的同时分离中性聚糖,以此建立了离子色谱-质谱法对一系列化学性质不同的聚糖进行结构表征,定性考察了牛粪素和猪胃粘蛋白中的O-糖苷键型,为聚糖结构的分析鉴别提供了方法。

2.2 IC-ICP/MS

近年来,IC-ICP/MS技术不断发展成熟,王艳萍等^[57]采用IC-ICP/MS联用技术检测饮用水中砷、铬、碘、溴四种元素11种形态的含量,克服了传统方法需采用不同流动相和色谱柱切换分析,检测过程耗时长、效率低等缺点。方法采用单一模式进行测定,能够在10 min内完成分析,操作快捷方便,此外,还通过氦气碰撞模式降低了多原子离子对待测元素的干扰,使其分析过程稳定,方法检出限为0.0018~0.45 g·L⁻¹,满足标准限定和检测要求,为环境水质监控提供了有效的分析方法。赵彤等^[58]利用IC-ICP/MS技术检测经微波消解的香菇粉末水样中含有的SeMet、SeCys₂、MeSeCys等5种硒形态,试验选择在质谱上有明显增敏效应的柠檬酸作为流动相,解决了电感耦合等离子体质谱法对硒的响应相对较低的问题,能够在15 min内同时测定5种硒的形态,回收率和提取率良好,为香菇中硒元素的研究提供了方法依据。

2.3 IC-HG-AFS

离子色谱具备分离效果好、污染低、试用范围广泛等优点;原子荧光光谱仪(AFS)因其成本低,且有较低的检出限和优异的灵敏度而被广泛应用,韩婷婷等^[59]将两者联用,建立了IC-HG-AFS技术,以此测定胶州湾海产品中SeCys、SeMet、Se(IV)和Se(VI)4种硒的形态。该方法方便可靠,准确度和灵敏度较高,4种硒各形态的最低检出限为0.30 μg·L⁻¹,加标回收率良好,为有效评价海产品的品质提供了技术支持。Keller等^[60]提出了一种使用IC-HG-AFS分析含硫化物水样中砷形态的方法,该方法可以对水样中的多种无机As³⁺和As⁵⁺(亚砷酸盐、硫代亚砷酸盐、砷酸盐等)进行检测分析,可明确鉴定水样中的七种砷,方法准确度高,检测限低,适用于区分是否符合饮用水标准中10 μg·L⁻¹ As限值的水质,同时该方法已成功应用于天然硫化物水域中砷物种的现场测定。

3 总结与展望

近年来离子色谱技术日益成熟,已广泛应用于各个领域,并发挥着不可替代的作用,但与此同时样品的多样性和复杂性也在不断增加,离子色谱技术的改进和升级成为了研究的重点,例如研发新型的色谱柱固定相,提高固定相的稳定性和分离效果;开发更高效的离子色谱联用技术,如与燃烧炉、质谱仪、原子荧光等技术间进行优势互补,以解决实际应用中存在不足,此外,软件也是国内离子色谱技术需要提升和突破的方向,以实现在数据处理方面更加的便捷高效。综上所述,随着离子色谱技术的不断更新,在各领域的应用将会有更广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 郑冬梅,刘静,程素艳,等.离子色谱法在标准中的应用现状及展望[J].中国石油和化工标准与质量,2020,40(4):11-12. [ZHENG D M, LIU J, CHENG S Y, et al. Application status and prospect of ion chromatography in standards[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2020, 40(4): 11-12.]
- [2] 周晓艳.离子色谱法在水质分析中的应用[J].绿色环保建材,2019(4):38-41. [ZHOU X Y. Application of ion chromatography in water quality analysis[J]. Green Environmental Protection Building Materials, 2019(4): 38-41.]
- [3] WANG Z Z, LIAO Y M, PENG J H, et al. Field sample preparation of trace inorganic anions in environmental waters with in-tip microextraction device based on anion-exchange monolithic adsorbent followed by ion chromatography quantification[J]. Microchemical Journal, 2021, 169: 106604.
- [4] FITZHENRY C, JOWETT L, ROCHE P, et al. Portable analyser using two-dimensional ion chromatography with ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detection for nitrate monitoring within both saline and freshwaters[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1652: 462368.
- [5] LI X P, CHANG H L. Chip-based ion chromatography (chip-IC) with a sensitive five-electrode conductivity detector for the simultaneous detection of multiple ions in drinking water[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2020, 6(1): 1-8.
- [6] 于璐.离子色谱法在食品中糖类化合物的应用研究[D].西南大学,2017. [YU L. Study on the application of Ion chromatography in carbohydrate of food samples[D]. Southwest University, 2017.]
- [7] D'AMORE T, DI TARANTO A, BERARDI G, et al. Going green in food analysis: A rapid and accurate method for the determination of sorbic acid and benzoic acid in foods by capillary ion chromatography with conductivity detection[J]. LWT, 2021, 141: 110841.
- [8] 胡淑莉.离子色谱法在庄浪县农村饮用水水质检测中的应用[J].农业科技与信息,2021(16):50-51,57. [HU S L. Application of ion chromatography in rural drinking water quality detection in Zhuanglang County[J]. Agricultural Science Technology and Information, 2021(16): 50-51,57.]
- [9] 薛智凤,胡智杰,王亚娇,等.离子色谱法测定水中无机阴离子检测条件的优化与探索[J].分析仪器,2020(6):133-136. [XUE Z F, HU Z J, WANG Y J, et al. Optimization and explo-

- ration of detection conditions for determination of inorganic anions in water by ion chromatography[J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(6): 133-136.]
- [10] 邱韵心, 罗庆, 牛伟伟, 等. 离子色谱法同时测定水样中七种阴离子含量的方法[J]. *食品安全导刊*, 2021(6): 117-118. [QIU Y X, LUO Q, NIU W W, et al. Simultaneous determination of seven anions in water samples by ion chromatography[J]. *China Food Safety Magazine*, 2021(6): 117-118.]
- [11] SCHWARTZ A J, WANG Z, RAY S, et al. Universal anion detection by replacement-ion chromatography with an atmospheric-pressure solution-cathode glow discharge photometric detector[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(1): 129-137.
- [12] TAKEUCHI T, SUZUKI E, ISHII D. Indirect photometric detection of monovalent cations via postsuppressor ion replacement in microcolumn ion chromatography[J]. *Chromatographia*, 1988, 25(7): 582-584.
- [13] TROJANOWICZ M, POBOZY E, MEYERHOFF M E. Direct and replacement ion chromatography with potentiometric detection using a silver/silver bromide electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 222(1): 109-119.
- [14] TROJANOWICZ M, MEYERHOFF M E. Replacement ion chromatography with potentiometric detection using a potassium-selective membrane electrode[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1989, 222(1): 95-107.
- [15] 吴家钰, 王勇, 李泳谊, 等. 基于离子转换色谱的紫外检测系统测定饮料中的无机阳离子含量[J]. *离子交换与吸附*, 2021, 37(1): 88-96. [WU J Y, WANG Y, LI Y Y, et al. Determination of inorganic cations in beverages by replacement chromatography with ultraviolet detector[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2021, 37(1): 88-96.]
- [16] 杨朝霞, 王珣璆, 李梅. 有机酸分析方法之比较[J]. *啤酒科技*, 2009(9): 17-20. [YANG Z X, WANG X Q, LI M. Comparison of analytical methods for organic acids[J]. *Beer Science and Technology*, 2009(9): 17-20.]
- [17] 原小寓, 吴伟, 于泓. 离子排斥色谱法分析有机酸的新进展[J]. *生命科学仪器*, 2005(3): 29-33. [YUAN X Y, WU W, YU H. New advances of organic acid analysis by ion-exclusion chromatography[J]. *Life Science Instruments*, 2005(3): 29-33.]
- [18] 贾铮, 肖志明, 李兰, 等. 基于离子排斥色谱的饲料酸化剂中多种有机酸同步检测[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(12): 303-308. [JIA Z, XIAO Z M, LI L, et al. Simultaneous determination of multi-organic acids in feed acidifier by ion exclusion chromatography[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(12): 303-308.]
- [19] 纪凤娣, 夏蓉, 陶汇源, 等. 离子色谱法测定食醋及其制品中有机酸的分析方法[J]. *食品科学*, 2020, 41(18): 239-244. [JI F D, XIA R, TAO H Y, et al. Determination of organic acids in vinegar and related products by ion chromatography[J]. *Food Science*, 2020, 41(18): 239-244.]
- [20] 王勇, 魏金旺. 应用离子色谱法检测牛栏山二锅头原酒中有机酸类物质[J]. *中国酿造*, 2018, 37(11): 176-179. [WANG Y, WEI J W. Determination of organic acids in Erguotou base liquor of Niulanshan by ion chromatography[J]. *China Brewing*, 2018, 37(11): 176-179.]
- [21] 黄嘉乐, 党华, 吴滋灵, 等. 固相萃取净化-离子色谱法测定甲壳类水产品中草酸的残留[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(12): 301-308. [HUANG J L, DANG H, WU Z L, et al. Determination of oxalic acid in crustacean aquatic products by ion chromatography with solid phase extraction[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(12): 301-308.]
- [22] 张榜军, 张佳乐, 陈联国. 2, 4-D 对赤子爱胜蚓抗氧化系统和基因表达的影响[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(5): 89-95. [ZHANG B J, ZHANG J L, CHEN L G. Effects of 2, 4-D on the antioxidant system and the gene expression of the earthworm *Eisenia fetida*[J]. *Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 49(5): 89-95.]
- [23] 卢思佳, 杨瑞琴, 于素华, 等. 离心超滤/离子色谱-三重四极杆质谱法同时测定蔬菜中乙烯利与 2, 4-二氯苯氧乙酸[J]. *分析测试学报*, 2021, 49(5): 89-95. [LU S J, YANG R Q, YU S H, et al. Simultaneous determination of ethephon and 2, 4-D in vegetables by centrifugal ultrafiltration/ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 49(5): 89-95.]
- [24] 张磊, 周光明, 张丽君, 等. 离子色谱法测定鲜果和干果中的三种糖[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2014, 51(4): 791-796. [ZHANG L, ZHOU G M, ZHANG L J, et al. Determination of three kinds of sugar in fresh fruit and dried fruit by ion chromatography[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2014, 51(4): 791-796.]
- [25] 朱松, 戴军, 陈尚卫, 等. 高效阴离子交换色谱法检测酱油中的单糖及双糖[J]. *分析测试学报*, 2012, 31(11): 1411-1415. [ZHU S, DAI J, CHEN S W, et al. Determination of monosaccharide and disaccharide in soy sauce by ion chromatography[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(11): 1411-1415.]
- [26] 沈燕飞, 朱仙娜, 姚澄, 等. 阀切换离子色谱技术同时检测饮料中的糖类、甜味剂和防腐剂[J]. *食品科学*, 2018, 39(16): 311-316. [SHEN Y F, ZHU X N, YAO C, et al. Simultaneous determination of sugars, edulcorants, and preservatives in beverages using ion chromatography coupled with valve switching[J]. *Food Science*, 2018, 39(16): 311-316.]
- [27] 李莉, 曹文军, 薛伟锋, 等. 离子色谱法测定婴幼儿配方乳粉中的糖类[J]. *乳业科学与技术*, 2020, 43(1): 9-14. [LI L, CAO W J, XUE W F, et al. Determination of sugars in infant formula by ion chromatography[J]. *Journal of Dairy Science and Technology*, 2020, 43(1): 9-14.]
- [28] 陈熠熠, 赵瑜, 度苏行, 等. 离子色谱法同时测定蜂蜜中的多种糖类物质[J]. *广东化工*, 2015, 42(8): 193-194, 192. [CHEN Y Y, ZHAO Y, TUO S X, et al. Determination of seven kinds of carbohydrates in honey at the same time by ion chromatography[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(8): 193-194, 192.]
- [29] TEDESCO R, BARBARO E, ZANGRANDO R, et al. Carbohydrate determination in honey samples by ion chromatography-mass spectrometry (HPAEC-MS)[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412: 5217-5227.
- [30] 徐诺, 姚哲渊, 车金水, 等. 离子色谱-积分脉冲安培法检测黄酒中的阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、葡萄糖、核糖、乳糖[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 254-259. [XU N, YAO Z Y, CHE J S, et

- al. Determination of arabinose, galactose, mannose, glucose, ribose and lactose in Chinese rice wine by ion chromatography-integral pulsed amperometric detection[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(3): 254-259.]
- [31] 刘爽, 陈磊, HASELBERGER P, 等. 离子色谱法测定母乳和牛乳中的 N-乙酰神经氨酸[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(9): 250-256. [LIU S, CHEN L, HASELBERGER P, et al. Determination of N-acetylneuraminic acid in human milk and milk by ion chromatography[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(9): 250-256.]
- [32] ALBIN D M, WUBBEN J E, GABERT V M. Effect of hydrolysis time on the determination of amino acids in samples of soybean products with ion-exchange chromatography or precolumn derivatization with phenyl isothiocyanate[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(5): 1684-1691.
- [33] WIEDEMAIR V, SCHOLL-BUERGI S, KARALL D, et al. Amino acid profiles and compositions of different cultivars of *Panicum miliaceum* L. [J]. *Chromatographia*, 2020, 83: 829-837.
- [34] 贺习文, 高勤叶, 黄姣姣, 等. 离子交换色谱-茚三酮柱后衍生法同时测定绿茶饮料中 39 种游离氨基酸[J]. *饮料工业*, 2020, 23(1): 35-40. [HE X W, GAO Q Y, HUANG J J, et al. Simultaneous determination of 39 free amino acids in green tea beverages by ion exchange chromatography with ninhydrin post-column derivatization[J]. *Beverage Industry*, 2020, 23(1): 35-40.]
- [35] 聂钰洪, 张蓓, 李小娟, 等. 离子色谱法测定信阳毛尖中 17 种氨基酸试验研究[J]. *现代农业科技*, 2016(17): 253-255. [NIE Y H, ZHANG B, LI X J, et al. Study on determination of 17 kinds of amino acids in Xinyang Maojian tea by ion chromatography[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2016(17): 253-255.]
- [36] 宋卫得, 杜利君, 高尧华, 等. 积分脉冲安培检测-离子色谱法同时测定果汁中 20 种氨基酸[J]. *中国食品添加剂*, 2019, 30(8): 132-138. [SONG W D, DU L J, GAO Y H, et al. Simultaneous determination of twenty amino acids in fruit juice by ion chromatography with integrated pulsed amperometric detection[J]. *China Food Additives*, 2019, 30(8): 132-138.]
- [37] 宋卫得, 苏征, 惠希东, 等. 离子色谱-积分脉冲安培检测法同时测定酱油中 20 种氨基酸和 6 种糖[J]. *色谱*, 2019, 37(9): 996-1003. [SONG W D, SU Z, HUI X D, et al. Simultaneous determination of twenty amino acids and six carbohydrates in soy sauce by ion chromatography with integrated pulsed amperometric detection[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(9): 996-1003.]
- [38] 张雪, 谷晓博, 王克清, 等. 葡萄酒中生物性来源有害产物的研究进展[J]. *中国酿造*, 2020, 39(11): 9-15. [ZHANG X, GU X B, WANG K Q, et al. Recent advances on harmful products of biological origin in wine[J]. *China Brewing*, 2020, 39(11): 9-15.]
- [39] MICHALSKI R, PECYNA-UTYLSKA P, KERNERT J. Determination of ammonium and biogenic amines by ion chromatography: A review[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021: 462319.
- [40] 朱作艺, 张玉, 王君虹, 等. 离子色谱-抑制电导-紫外串联检测肉类产品中的生物胺[J]. *浙江农业科学*, 2017, 58(4): 572-576. [ZHU Z Y, ZHANG Y, WANG J H, et al. Detection of biogenic amines in meat products by ion chromatography-suppressed conductance and UV series[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2017, 58(4): 572-576.]
- [41] 赵好, 查河霞, 赵士权. 离子色谱法快速测定动物源食品中 5 种生物胺[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2017, 53(11): 1345-1347. [ZHAO H, CHA H X, ZHAO S Q. Rapid determination of five biogenic amines in animal derived foods by ion chromatography[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2017, 53(11): 1345-1347.]
- [42] KOUTI E, TSIASOTI A, ZACHARIS C K, et al. Specific determination of histamine in cheese and cured meat products by ion chromatography coupled to fluorimetric detection[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 168: 106513.
- [43] 周勇, 王萍亚, 赵华, 等. 离子色谱法测定冷冻海产品中的生物胺[J]. *食品工业*, 2014, 35(5): 238-241. [ZHOU Y, WANG P Y, ZHAO H, et al. Determination of biogenic amines in frozen meat products by high performance ion-exchange chromatography-electrochemical[J]. *The Food Industry*, 2014, 35(5): 238-241.]
- [44] ZHANG Y B, TANG X X. Determination and contents analysis of negative ions in vegetable simultaneous by ion chromatography[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 260: 01010.
- [45] 李晓莹. 离子色谱检测全血中的亚硝酸盐及其代谢产物[J]. *中国医疗器械信息*, 2018, 24(5): 11, 19. [LI X Y. Determination of nitrite and its metabolites in whole blood by ion chromatography[J]. *China Medical Device Information*, 2018, 24(5): 11, 19.]
- [46] 武伦玮, 胡雪, 段国霞, 等. 离子色谱法对乳与乳制品中亚硝酸盐和硝酸盐含量测定的方法改进及探讨[J]. *饮料工业*, 2021, 24(4): 22-30. [WU L W, HU X, DUAN G X, et al. Improvement and discussion on method of using ion chromatography to determine nitrite and nitrate in milk and milk products[J]. *Beverage Industry*, 2021, 24(4): 22-30.]
- [47] 张耀光, 张若楠, 张文豪, 等. 饮用水中高氯酸盐含量的离子色谱测定法[J]. *实用预防医学*, 2021, 28(10): 1266-1268. [ZHANG Y G, ZHANG R N, ZHANG W H, et al. Determination of perchlorate in drinking water by ion chromatography[J]. *Practical Preventive Medicine*, 2021, 28(10): 1266-1268.]
- [48] 邹沫君, 唐诗文, 陈诚. 离子色谱法测定包装饮用水中消毒副产物含量[J]. *食品工业*, 2021, 42(8): 266-269. [ZOU M J, TANG S W, CHEN C. Determination of disinfection by-products in packaging drinking water by ion chromatography[J]. *The Food Industry*, 2021, 42(8): 266-269.]
- [49] 张涛. 基于离子色谱-质谱联用技术在食品检测领域分析方法的研究[D]. 青岛理工大学, 2018. [ZHANG T. Study on analysis method of ion chromatography-mass spectrometry technology in the food detection field[D]. Qingdao University of Technology, 2018.]
- [50] 祖文川, 汪雨, 李冰宁, 等. ICP-MS 相关联用技术在食品元素形态分析中的应用及进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(4): 247-256. [ZU W C, WANG Y, LI B N, et al. The application and development of elemental speciation analysis in foods by icp-ms related hyphenated technique[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2013, 34(4): 247-256.]
- [51] 滕曼, 梁立娜, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-氯化物发生原子荧光光谱联用技术在砷形态分析中的应用[J]. *分析实验室*, 2007(1):

- 22–26. [TENG M, LIANG L N, CAI Y Q, et al. Hyphenation of ion chromatography and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry for arsenic speciation[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007(1): 22–26.]
- [52] 任洁芳, 姜振邦, 王瑾, 等. 离子色谱串联四极杆质谱联用法快速检测饮用水中 9 种卤代乙酸[J]. *分析仪器*, 2020(4): 25–29. [REN J F, JIANG Z B, WANG J, et al. Determination of nine halogenated acetic acids in drinking water by IC-MS/MS[J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(4): 25–29.]
- [53] 封丽娟, 张昊, 刘晓华, 等. 离子色谱-质谱法测定面制品中溴酸盐、氯酸盐和高氯酸盐[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2021, 57(2): 160–162. [FENG L J, ZHANG H, LIU X H, et al. IC-MS determination of bromate, chlorate and perchlorate in flour products[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2021, 57(2): 160–162.]
- [54] SUO D C, FAN X, WEI S L, et al. Analysis of choline, carnitine, acetylcarnitine and acetylcholine in animal feeds, blood and urine using ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2021, 59(5): 405–411.
- [55] GASPARINI M, ANGELONE B, FERRETTI E. Glyphosate and other highly polar pesticides in fruit, vegetables and honey using ion chromatography coupled with high resolution mass spectrometry: Method validation and its applicability in an official laboratory[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 55(11): e4624.
- [56] RUMACHIK N, TIAN T, HOU Y, et al. Towards a more complete glycome: Advances in ion chromatography-mass spectrometry (IC-MS) for improved separation and analysis of carbohydrates[J]. *Journal of Chromatography B*, 2021, 1175: 122719.
- [57] 王艳萍, 郭于枫, 张玲帆. IC-ICP-MS 联用技术同时测定饮用水中砷、铬、碘、溴四种元素的不同形态[J]. *分析试验室*, 2021, 40(7): 827–831. [WANG Y P, GUO Y F, ZHANG L F. Simultaneous determination for elements species of arsenic, chromium, iodide and bromine in drinking water by IC-ICP-MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2021, 40(7): 827–831.]
- [58] 赵彤, 周慧敏, 江洁. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定香菇中 5 种硒形态[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2020, 56(10): 1113–1117. [ZHAO T, ZHOU H M, GANG J. IC-ICP-MS determination of 5 selenium species in mushrooms[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2020, 56(10): 1113–1117.]
- [59] 韩婷婷, 崔鹤, 宋田, 等. 离子色谱-氢化物发生-原子荧光光谱 (IC-HG-AFS) 联用技术检测胶州湾海产品中硒的赋存形态[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(18): 81–84. [HANG T T, CUI H, SONG T, et al. Selenium speciation analysis in aquatic products of Jiaozhou Bay by ion chromatographic hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(18): 81–84.]
- [60] KELLER N S, STEFANSSON A, SIGFUSSON B. Determination of arsenic speciation in sulfidic waters by ion chromatography hydride-generation atomic fluorescence spectrometry (IC-HG-AFS)[J]. *Talanta*, 2014, 128: 466–472.