

综 述

糖离子色谱分析进展

祝耀初 胡德骅 张 奇

(中央研究所)

0 前 言

糖是人类赖以生存必不可少的食品之一,又是很多工业部门的重要原料,对它的分析测定已成为分析化学中很重要的一个方面。

分析测定糖的方法很多,总糖的测定通常采用化学法^[1],由于这种方法不能提供糖组分的信息,干扰也多,所以现在一般都采用色谱法^[2]。最早用于分析糖的色谱法是 1946 年 Partridge^[3]开创的纸色谱(PC)法,这种方法设备简单,可分离不同种类的糖,但对结构类似的糖分离不好,定量精度差,操作时间长^[1,2],分析糖的第二种色谱法是气液色谱(GLC)法,1958 年 McInnes^[4]首先采用该法分离各种糖。由于配用合适的检测器,获得了较高的灵敏度,但因糖的挥发性差,分析时须先将糖制成易挥发的衍生物,该过程较费时,衍生也难以达到定量,另外衍生后一些糖的分离也存在问题,所以给正确定量带来一定的困难^[2]。分析糖的第三种色谱法是薄层色谱(TLC)法,1961 年由 Stahl^[5]等最先研究,这种方法虽所用设备简单,但也存在同 PC 法类似的问题。高效薄层色谱(HPTLC)法^[6,7]的发展弥补了经典 TLC 分析糖的不足。高效液相色谱(HPLC)是第四种分析糖的色谱法,始于 1973 年,当时 Brobst^[8]用离子交换树脂分离了甜味剂中的糖,由于 HPLC 分析糖不存在上述几种色谱法的缺点,所以问世以来其进展速度之快是其他色谱法所不能比拟的^[1]。HPLC 分析糖,一般使用折光检测器(RI),但这种检测器的灵敏度低,且不适宜做梯度。HPLC 常用的氨基键合硅胶柱对某些糖的分离以及在柱的使用寿命方面尚有不足^[9,10]。离子色谱(IC)法中用高性能阴离子交换(HPAC)柱,配合脉冲安培检测器(PAD)分析糖是一种卓有成效的糖的色谱分析法^[11],具有灵敏度高、选择性好等特点,这种方法在 1981 年首先由 Hughes 和 Johnson^[12]报道,详见本文检测部分。

自 1946 年创立 PC 法分析糖至今已有 46 年历史,本文除 IC 外,对另外几种色谱法分析糖仅引入起始文献,其他文献则从略。以下就 IC 对糖分析在分离型式、检测方法和应用等方面作一简单介绍。

1 分离型式

收稿日期: 1991-11-08

1.1 阴离子交换分离

糖是一种多羟基的醛或酮的化合物，具弱酸性，当淋洗液的 pH 在 12—14 时，会发生离解^[13]，所以能被阴离子交换树脂保留，并且糖的离解随淋洗液的 pH 增大而变得更容易。几种常见单糖和二糖的电离常数列于表 1^[14,15]，用 pH 为 12 或更大 pH 的 NaOH 溶液作淋洗液可实现糖的分离。淋洗时 NaOH 的浓度一般在 0.1—0.15(mol/L)^[16,17,18]，也有稍低^[19]和稍高^[20]一些的，但浓度小于 0.001mol/L 时，检测反应将难以进行，此外还有用 Ba(OH)₂ 作流动相的^[21]。

表 1 糖的电离常数 P^{Ka}

化合物	P^{Ka}	化合物	P^{Ka}
葡萄糖	12.35	蔗糖	12.51
半乳糖	12.35	乳糖	11.98
甘露糖	12.08	麦芽糖	11.94
果糖	12.03		

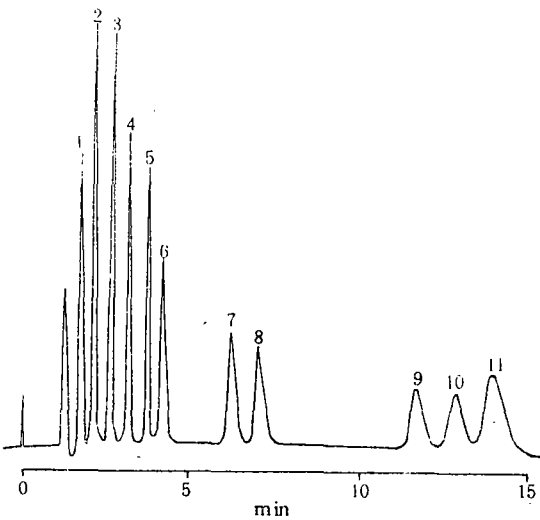


图 1 11 种糖的色谱图

柱子：HPIC-AS6 或 HPIC-AS6A；淋洗液：
对 AS6 柱，150m mol/L NaOH，1—2ml/min
对 AS6A 柱，100m mol/L NaOH；0.8ml/min
检测方式：脉冲安培检测。
1. 木糖醇 2. 山梨糖醇 3. 鼠李糖 4. 阿拉伯糖
5. 葡萄糖 6. 果糖 7. 乳糖 8. 蔗糖
9. 棉子糖 10. 水苏糖 11. 麦芽糖

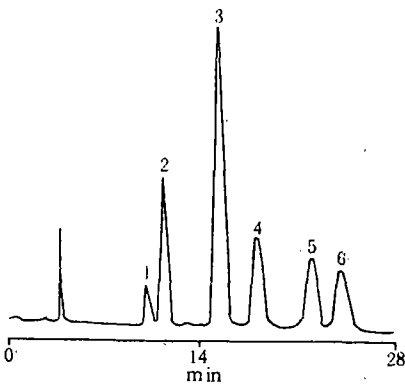


图 2 梯度淋洗的色谱图

色谱柱：Carbopac PA1(4×250mm)
淋洗液 1：100m mol/L NaOH，淋洗液
2：去离子水梯度淋洗，流速 1.0ml/min。
脉冲安培(金电极)检测，柱后加 NaOH
1. 鼠李糖 2. 阿拉伯糖 3. 半乳糖
4. 葡萄糖 5. 木糖 6. 甘露糖

据报道^[22]，用 0.15mol/L NaOH 作淋洗液，在 15min 内可分离出 11 种糖，见图 1，如果采用 NaOH 加去离子水作梯度淋洗，柱后加 NaOH，则在 30min 内可成功地分离常见的 6 种单糖，见图 2^[23]，若不具备梯度淋洗及柱后加碱条件，则采用 Ba(OH)₂ 和醋酸溶液作淋

洗液,同样可以实现8种常见单糖的分离,见图3^[22],但这种操作要求较严格,主要是防止 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 形成沉淀危及泵和柱子。对聚合度较高的低聚糖的分析可通过提高淋洗液的强度或淋洗液中加入乙酸钠来实现,见图4^[13],这两种做法均能缩短低聚糖的保留。

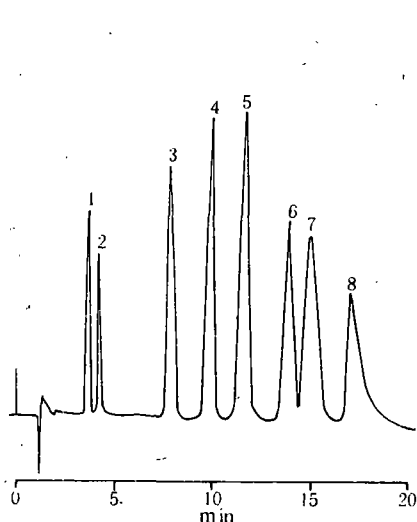


图3 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 作淋洗液的色谱图

色谱柱: HPIC-AS6 或 HPIC-AS6A;

淋洗液及流速: 1m mol/L

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ —0.125m mol/L HOAC,

1. 0 ml/min, 检测方式: 脉冲安培。1. 岩藻糖

2. 脱氧核糖 3. 阿拉伯糖 4. 半乳糖

5. 葡萄糖 6. 木糖 7. 甘露糖 8. 果糖

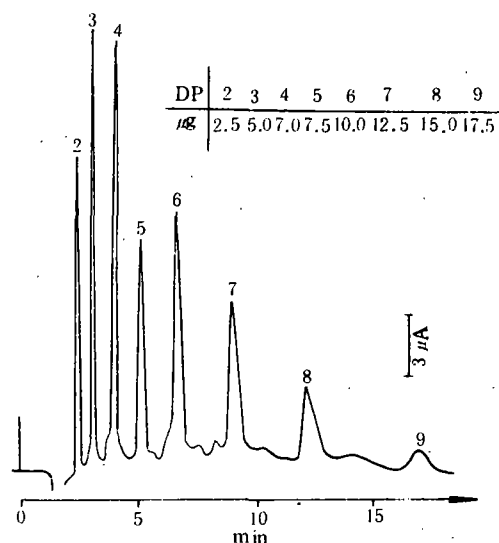


图4 低聚麦芽糖的色谱图

淋洗液: 0.2 mol/L NaOH, 0.2 mol/L CH_3

COONa , 1 ml/min; 检测方法: 三重脉冲安培;

色谱柱: HPIC-AS6 阴离子交换柱, 30°C 恒温。

阴离子交换分离可采用强碱型阴离子交换柱,如 Dionex 公司的 HPIC-AS6 柱^[13]和 HAMILTON 公司的 PRP-X100 及 RCX-10 柱^[15]等。

糖的阴离子交换分离是 IC 的新进展之一,据报道^[15],分析过程中阴离子交换的保留值随糖的分子尺寸增大而增加,因此这种分离形式糖醇在先,随后是单糖、二糖,余此类推。温度变化对糖的洗脱有影响,总的趋势是升高温度保留提前,温度的影响程度与糖分子的大小有关,低聚糖>二糖>糖醇>单糖^[24]。流动相的 pH 直接影响淋洗液的强度,改变糖的电离度,影响糖的选择性^[15],为了获得高的灵敏度,要求流动相维持有高的 pH^[18,21]。

1.2 配位体交换分离

配位体交换分配型式是糖混合物分离的一种很早就使用的方法^[25,26]。用阳离子交换树脂与金属离子接触生成金属—离子交换树脂离子对,进行色谱分析时,在洗脱过程中糖与流动相配位体争夺吸附在树脂上的金属离子以形成新的络合物,利用各种糖与金属离子形成络合物能力的差异达到各种糖的分离^[27]。

配位交换分配型式的固定相是 4%—8% 交联的聚苯乙烯磺酸盐,通常用去离子水作流

动相。最普通的配位体交换分离柱是钙型聚苯乙烯磺酸盐柱,用这个柱子分离糖见图 5^[15],分离时通过糖分子上负电性的氧原子和固定相上正电性的金属阳离子(钙离子)之间的立体排斥和静电吸引起作用。

在流动相中加入 10%—40% 的乙腈可改变配位体交换分离的色谱选择性或通过改变进入聚苯乙烯磺酸盐上的金属平衡离子来实现。据报道^[15],钙型柱对葡萄糖具优良的选择性,铅型柱对糖醇具良好的选择性,而对有机酸和低聚糖则分别选用氢型柱和银型柱比较合适。

在常温条件下配位交换分离结构类似的糖,其分辨率和柱效并不好,所以这种分离型式常在较高温度(80—90℃)下进行^[13,15,28],因为提高温度既降低了流动相的粘度和压力要求,同时对固定相与流动相之间的分配比以及旋光性的变化都有利,这样不仅改进了柱效,而且使得多种糖的 α 和 β 异构体之间成一种平均选择性,因而呈单一的峰洗脱。例如在室温或接近室温的色谱条件下,许多种糖会部分分解成两种异构体,这是因为旋光变化的动力学要比配位交换动力学慢得多的缘故,对柱子采取加热可以避免这种现象,但是用折

光检测器时,温度提高对检测不利。此外,对低交联的配位交换固定相其可压缩性应给予注意,因为这种可压缩性会造成柱填充床的收缩,在柱内形成空隙,从而严重影响柱效和分辨率,操作时宜在低流速下进行。

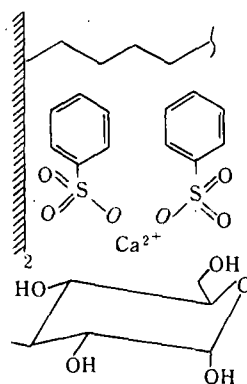


图5 糖与聚苯乙烯磺酸盐平衡离子钙的配位交换相互作用

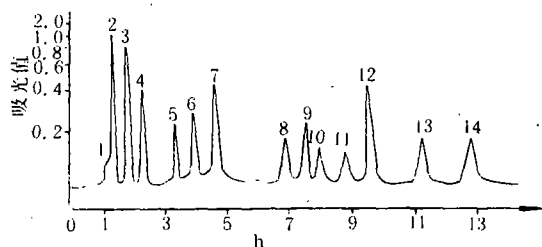


图6 用硼酸复合离子交换色谱分离糖

色谱柱: 150×0.62cm, 10 Aminex A-27 阴离子交换树脂, 用糖类分析器以硼酸盐缓冲液作梯度洗脱。

峰号鉴定:

1. 脱氧核糖 2. 蔗糖 3. 棉子糖 4. 纤维二糖
5. 麦芽糖 6. 乳糖 7. 鼠李糖和核糖 8. 甘露糖
9. 果糖 10. 阿戊糖 11. 半乳糖 12. 山梨糖和木糖
13. 葡萄糖 14. 蜜二糖

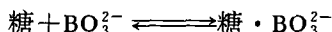
脱和检测,不仅如此,还有可能实现对其他的单糖以及糖醇的洗脱和检测^[31]。

1.3 糖-硼酸根络合物的阴离子分离

上面介绍了山梨醇、果糖等和硼酸通过形成配位络合物的途径以配位交换分配型式在阳离子交换柱上分离各种糖。还有一种型式即是糖和硼酸根离子间形成一种阴离子络合

不久前,Okada^[29]在分析糖时,将山梨醇、果糖等加到硼酸水溶液中组成多元醇的酸性络合物溶液,用这种溶液作流动相。在色谱分析过程中,山梨醇、果糖作为一种配位体与被分析的其他糖进行配位交换。Okada 利用这种方法在 TSK-gel SCX H⁺ 阳离子交换柱上实现了多种糖的分离,并指出,硼酸的 $P^{K_a} = 9.2$,而在 0.5mol/L 的 D-果糖水溶液中其 $P^{K_a} = 4.5$ ^[30],可见果糖促进了硼酸的离解^[29],提高了溶液的酸度,使溶液的 pH 降低^[32],扩大了糖洗脱的种类。这就是说,由于果糖、山梨醇等加入到硼酸淋洗液中后,使得原先不能洗脱的聚糖、简单的醇、乳糖、葡萄糖、果糖均能实现洗

物^[13,27,32]。



作阴离子交换色谱分析。用这种方法曾成功地一次分析了14种糖类化合物^[27]，见图6所示。

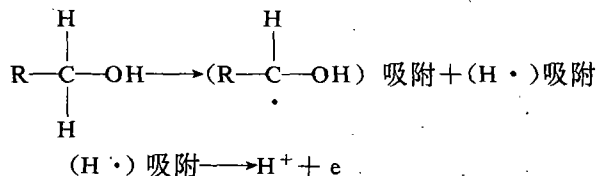
Bertrand^[31]等人研究了糖与硼酸之间的络合，发现糖与硼酸根离子的络合比硼酸强，并导出了比Okada^[29]更普遍适合的糖和硼酸根之间络合的数学模型。

糖和硼酸根之间形成络合物的阴离子交换分离有较好的选择性，然而因糖和硼酸根之间缓慢而复杂的平衡动力学过程，使色谱效率降低，分析时间延长，因而这种分析技术的普遍推广仍受到一定程度的限制。

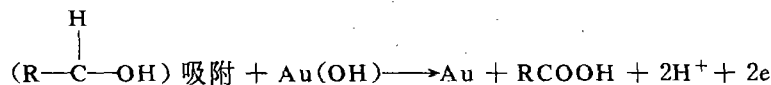
2 检 测

用三重脉冲安培检测技术能满足IC检测糖时灵敏度高和选择性好的要求。该方法利用糖在强碱性溶液中能离解的特点，用强碱型的阴离子交换柱进行分离，再用三重脉冲安培检测器(PAD)进行检测。PAD是在单电位安培检测器的基础上发展起来的。单电位安培检测器测定糖时，反应产物会沉积在电极表面致使电极“中毒”，PAD可克服这个缺点。检测过程^[13]为：在第一脉冲电位时，被检测的糖在电极(金)表面发生氧化，仪器瞬间采样测量氧化电流；第二脉冲电位为清洗电位，清洗电极上形成的氧化产物；第三脉冲电位为负电位，再次清洗电极。三重脉冲在较短的周期内循环进行。反映在电极上的反应可以用下列反应式表示^[11]：

a. 糖分子的吸附和吸附氢的阳极氧化：



b. 由上述反应形成的Au(OH)电催化，吸附的糖被氧化：



c. 覆盖在电极表面的金属氧化物阴极还原。

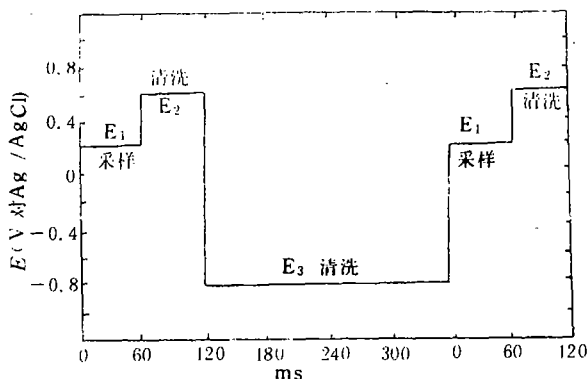


图7 检测糖时的三重脉冲安培检测器的电位程序

注：在E₁电位开始40—56.7ms时氧化电流测定采样。

整个过程在 360ms 内完成,脉冲程序见图 7^[11,13]。

为了说明高性能阴离子交换(HPAC)分离配合 PAD 对糖检测具有选择性好,灵敏度高,检测精度好的特点,现把 HPAC-PAD 与 HPLC-RI 作比较予以说明。

选择性比较^[33]见图 8 和图 9,所分析的是 10 种单糖和 1 种二糖的混合物,从图中可以看出 HPAC-PAD 能将 10 种单糖和 1 种二糖都检测出来,而 HPLC-RI 明显地只能检测出 7 种糖。

检测限和检测精度的比较见表 2^[33]。

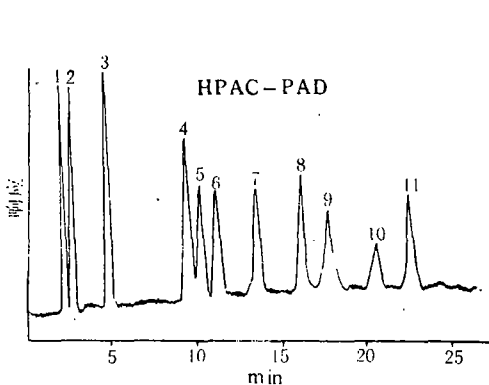


图 8 HPAC-PAD 检测糖的色谱图

色谱柱:Dionex Carbo Pac PA1(250×4mm);
流动相(A)HPLC 级水 93%+(B)50m mol/L NaOH-1.5m mol/L NaOAC 7%,
15min 后梯度升至 100%(B),保持 25min,
流速 0.8ml/min,室温。峰号:
1. 肌醇 2. 核糖醇 3. 岩藻糖 4. 阿拉伯糖
5. 鼠李糖 6. 半乳糖 7. 葡萄糖 8. 木糖
9. 甘露糖 10. 核糖 11. 乳糖

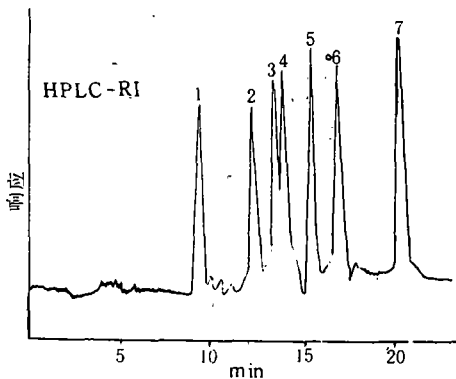


图 9 HPLC-RI 检测糖的色谱图

色谱柱:Beckman-μ-Spherogel×7.5 糖柱
(300×7.5mm);流动相 HPLC 级水,
流速 0.5ml/min;温度 85℃。
峰号: 1. 乳糖 2. 葡萄糖 3. 木糖,半乳糖,
鼠李糖和甘露糖 4. 阿拉伯糖和岩藻糖
5. 核糖醇 6. 甘露糖醇 7. 核糖

表 2 HPAC-PAD 和 HPLC-RI 对糖分析的检测限和检测精度

糖	相对标准偏差(%)**		检测限(mg/L)***	
	HPAC-PAD	HPLC-RI	HPAC-PAD	HPLC-RI
异麦芽糖	0.24	0.30	0.25	15
纤维素二糖	0.15	0.60	0.20	8
麦芽糖	0.22	0.35	0.30	6
肌 醇	0.15	0.95	0.05	20
赤藓醇	0.18	0.75	0.10	25
核糖醇	0.10	0.80	0.12	30
甘露糖醇	0.13	0.95	0.20	10
岩藻糖	0.25	0.90	0.25	15
2-脱氧-D-核糖	0.28	0.60	0.50	12
2-脱氧-D-葡萄糖	0.25	0.70	0.25	15

续表 2

糖	相对标准偏差(%)**		检测限(mg/L)***	
	HPAC-PAD	HPLC-RI	HPAC-PAD	HPLC-RI
鼠李糖	0.34	0.55	0.36	20
阿拉伯糖	0.40	0.50	0.34	16
半乳糖	0.36	0.60	0.40	12
葡萄糖	0.40	0.55	0.40	20
木糖	0.35	0.45	0.41	8
甘露糖	0.40	0.90	0.50	8
核糖	0.45	1.20	0.50	50

* 色谱柱同图 8 和图 9. HPLC-RI 测试条件也同图 8. HPAC-PAD 淋洗液为 15m mol/L NaOH—1.5m mol/L NaOAC, 运行 15min 后梯度升至 50m mol/L NaOH, 保持 15min.

** 注射 10 针标准液. 对于 HPAC-PAD 浓度为 1mg/L, 对 HPLC-RI 为 20mg/L. 进样量 HPAC-PAD 为 200 μ l 进样环进样, HPLC-RI 为 20 μ l 进样环进样, 超过 20 μ l 分离变差.

*** 信噪比($S/N=3$).

HPAC-PAD 对糖的检测灵敏度比 HPLC-RI 几乎高二个数量级^[33,34]. 从表 2 可见, 检测精度 HPAC-PAD 也比 HPLC-RI 好. 此外, 国内据朱岩^[17,19]等报道和孙群^[35]等的最新研究报告, 他们选用 HPAC-PAD 测定了各种糖的灵敏度, 线性和标准偏差, 同样获得了很好的结果. 表 3 是朱岩等人在上述检测器上测得各种糖的线性范围, 相关系数以葡萄糖、果糖和蔗糖为代表在 0.9997 与 0.9987 之间.

表 3 HPAC-PAD 对各种糖的线性范围(50 μ l 进样)*

糖	甘露醇	鼠李糖	葡萄糖	果糖	乳糖	蔗糖	棉子糖	麦芽糖
线性**	400	400	400	400	400	2000	2500	2500
范围								
(μ g/ml)			1—400	1—400	8—2000	8—2000	15—4000	15—4000

* 色谱柱为 Dionex AG6-AS6 柱

** 单淋洗液标准曲线过原点, 数据未加括号; 括号内为梯度淋洗测得的数据.

Small 等人最初用电导检测器分析了无机阴离子^[36], 后来人们用这种检测器和阴离子交换柱相配合用来分析糖^[21]. 在强碱性溶液里由于羟基的当量电导比糖阴离子的当量电导大, 所以检测时糖以负响应的形式被检测(即电导减少出负峰). 也有人用 H^+ 型阳离子交换柱配合电导检测器以硫酸的稀水溶液^[37]或硼酸溶液^[29]作流动相分析糖, 并对糖在酸性淋洗液中用电导检测器得到负峰的响应机理作了分析. 用电导检测器分析糖方法比较简单, 代表性的检测限在 1×10^{-6} — 1×10^{-4} mol/L, 灵敏度相当于柱前衍生, 柱后反应的紫外检测法和电化学检测法, 略高于折光检测^[30]. 此外, 还有人研究用电位检测器测定糖^[28], 灵敏度略好于折光检测器. 旋光检测器是一种很有发展前途的糖的检测器, 虽然该检测器目前尚未普及推广, 但由于其灵敏度、选择性都较好^[38,39], 并能做梯度洗脱, 所以旋光检测器似乎很适合于糖的分析测定, 预计这种检测器今后有可能成为分析糖的另一种有用的检测器.

3 应 用

在食品和饮料制品方面应用 IC 分析糖最为广泛。近年来在生物医学方面也相继有所报道,HPAC-PAD 的研制成功更促进了 IC 分析糖的应用,见表 4。

表 4 IC 糖的应用

序号	应 用	方 法	文献
1	柑桔汁中糖的测定	阴离子交换-脉冲安培检测	9
2	蜂蜜中糖的测定	同(1)	10
3	饮料中糖的检测	配位交换-脉冲安培检测	12
4	测定血清中的葡萄糖和半乳糖	同(1)	13
5	检测苹果汁、草莓酸奶中的糖	配位交换-折光检测	
	检测橙汁中的糖	配位交换-电导检测	15
6	医药研究中的环糊精测定	同(1)	16
7	方法研究;酒样中桔子汁中 糖的分析	同(1)	17
8	方法研究	阴离子交换-电化学检测	18
9	方法研究;酒样中糖和有机 酸的同时测定	同(1)	
10	方法研究	同(1)并与电导检测作比较	21
11	大豆粉中糖的分析 低聚糖和高聚糖 (DP1-22)的分析	同(1)	22
12	方法研究	配位交换-电位检测	28
13	方法研究	配位交换-间接电导检测	29
14	糖和有机酸的同时测定; 牛奶、酒样的分析	硼酸络合-电导检测	30
15	土壤、动植物废品中糖 的提取和检测	同(1),并与高压液相色谱- 折光检测相比较	33
16	干乳酪中糖的掺假检验	同(1)	34
17	饮料中糖、有机酸等分析	同(5)	37
18	尿中糖的检测	配位交换-旋光检测	39
19	液相色谱在生物医药中的应用	涉及离子色谱法	40
20	测定饮料中的糖及试剂级 蔗糖中的转化糖	同(8)	41
21	方法研究	糖-SP1010 柱-脉冲安培检测	42
22	方法研究	配位交换-安培检测	43
23	方法研究	同(8)	44
24	婴儿食品中糖的检测	同(5)	45
25	食品中糖的分析	配位交换-柱后衍生紫外检测	46
26	酒类样品中糖的测定	阴离子交换-柱后衍生-紫外检测	47

4 几点说明

a. 用 HPAC-PAD 分析测定糖的唯一缺点是由于检测过程属于氧化检测,所以象甲醇、丙醇等有机改进剂在实验过程中不能使用。

b. 流动相的脱气问题是十分重要的,流动相中的气体不仅会影响到高压泵的正常运转,在 HPAC-PAD 分析样品时还会影响基线稳定性,有人^[34]曾采用 He 气鼓泡除去流动相中溶解的空气,并保持容器内一定的 He 气压力,以防止吸入空气。淋洗液 NaOH 吸收 CO₂ 后会形成碳酸盐,这种盐可起“置换离子”的作用^[35],缩短组分的保留值而使分辨率变差。配制 NaOH 淋洗液不宜直接用固体 NaOH,应用不含碳酸盐的 50%NaOH 溶液的稀释液。

c. PAD 的金电极使用较久后其表面有可能变得稍微粗糙,影响基线的稳定。此时有必要对极表面进行抛光,但机械式的研磨是绝对不可取的,必须严格遵守说明书上关于抛光的技术要求,在专用的抛光材料上有规律地轻轻抛光电极表面,以便充分而有效地除去吸附在电极表面上的微量反应产物及可能沉积于电表面的溶液里的微少杂质。

d. HPAC 柱每次使用结束后用比流动相稍浓一些的 NaOH 溶液冲洗,如有人^[48]用 22mmol/L NaOH 溶液作流动相,实验结束后用 200mmol/L NaOH 溶液冲洗柱子 10min,据报道这样做后能使保留值具有很好的重复性。

参 考 文 献

- 1 Robards K, Whitelaw W. J Chromatogr, 1986;373:31
- 2 李明元. 高压液相色谱法及其在食品分析中的应用. 北京大学出版社,北京:1988
- 3 Partridge S M. Nature, 1946;158:270
- 4 McInnes A G, Ball D H, Cooper F P, Bishop C T. J Chromatogr, 1958;1:556
- 5 Stahi E, Kaltenbach J. J Chromatogr, 1961;5:351
- 6 Potter L W, Biller L M. J Chromatogr, 1984;287:391
- 7 Lee K Y, Nurok D, Zlatkis A. J Chromatogr, 1979;174:187
- 8 Brost K M, Scobell H D, Steele E M. *Analysis of Carbohydrate Mixtures by Liquid Chromatography, Proceedings of the 39th Annual Meeting of the American Society Brewing Chemists*, American Society of Brewing Chemists. Saint Paul, Minn, 1973
- 9 White D R, Jr, Widmer W W. J Agric Food Chem, 1990;38:1981
- 10 Swallow K W, Low N H. J Agric Food Chem, 1990;38:1828
- 11 朱岩,徐紫君. 色谱, 1990;8:315
- 12 Hughes S, Johnson D C. Anal Chim Acta. 1981;13:11
- 13 牟世芬,刘开录. 离子色谱. 科学出版社,北京:1986
- 14 Pendleman J A Jr. In Carbohydrates in Solution. Advances in Chemistry Series 117. American Chemical Society. Washington DC:1973:51-69
- 15 Lee D P, Bunker M T. J Chromatogr Sci, 1989;27:469
- 16 Koizumi K, Kubota Y, Tanimoto T, Okada Y. J Chromatogr, 1988;454:303
- 17 朱岩. 分析仪器, 1990; (3):43
- 18 Prabhu S V, Baldwin R P. Anal Chem, 1989;61:852

- 19 朱岩, 朱利中. 分析化学(中), 1990;18:102
- 20 Neuburger G G, Johnson D C. Anal Chem, 1987;59:203
- 21 Welch E, Mead D A Jr, Johnson D C. Anal Chim Acta, 1988;204:323
- 22 Dionex Co. Carbohydrate Determination by Anion Exchange with Pulsed Amperometric Detection. Technical Note No. 20, 1987
- 23 Dionex Co. Analysis of Carbohydrates by Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection. Technical Note No. 20, 1989
- 24 Rocklin R D, Pohl C A. J Liq Chromatogr, 1983;6:1577
- 25 Scobell H D, Brost K M, Steele E M. Cereal Chem, 1977;54:905
- 26 Fitt L E, Hassler W, Just D E. J Chromatogr, 1980;187:381
- 27 斯奈德 L R, 柯克兰 J J, 杨明彪, 瞿纯译. 现代液相色谱法导论. 化学工业出版社, 北京, 1980
- 28 Cowie C E, Haddad P P, Alexander P W. Chromatographia, 1986;21:417
- 29 Okada T. Anal Chem, 1988;60:1336
- 30 Okada T, Kuwamoto T. Anal Chem, 1986;58:1375
- 31 Bertrand G L, Armstrong D W. Anal Chem, 1989;61:631
- 32 Okada T. J Chromatogr, 1987;403:27
- 33 Martens D A, Frankenberger W T Jr. Chromatographia, 1990;29:7
- 34 Pollman R M. J Assoc Off Anal Chem, 1989;72:425
- 35 孙群, 牟世芬, 陆德培. 化学通报, 1991; (8):39
- 36 Small H, Stevens T S, Beuman W C. Anal Chem, 1975;47:1801
- 37 Tanak K, Fritz J. J Chromatogr, 1987; 409:271
- 38 Yeung E S, Steenhock L E, Woodruff S D, Kuo J C. Anal Chem, 1980;52:1399
- 39 Kuo J C, Yeung E S. J Chromatogr, 1981;223:321
- 40 方积年, 魏远安. 色谱, 1991;9:103
- 41 Reim R E, Van Effen R M. Anal Chem, 1986;58:3203
- 42 Haginaka J, Nomura T. J Chromatogr, 1988;447:268
- 43 Watanabe N, Inoue M. Anal Chem, 1983;55:1016
- 44 Santos L M, Baldwin R P. Anal Chem, 1987;59:1766
- 45 Scott F W, Hatina G. J Food Sci, 1988; 53:264
- 46 Femia R A, Weinberger R. J Chromatogr, 1987;402:127
- 47 Engelhardt H, Ohs P. Chromatographia, 1987;23:657
- 48 Hardy M R, Townsend R P, Lee Y C. Anal Biochem, 1988; 170:54