HPLC-HG-AFS联用技术检测蜂花粉中砷形态

王素芬[1]，陈　芳[2]，王　鹏[2]，吴黎明[2,*]
(1.福建农林大学蜂学学院，福建 福州　350002；2.中国农业科学院蜜蜂研究所，北京　100093)

摘　要：建立高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱(HPLC-HG-AFS)联用技术分析蜂花粉中亚砷酸(AsⅢ)、砷酸(AsⅤ)、一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)的方法。以0.20mol/L硫酸溶液为提取溶剂，经超声、离心提取，用0.22μm滤膜过滤后，经高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光仪分离测定。结果表明：AsⅢ、DMA、MMA和AsⅤ的检测限分别是1.0、2.1、1.2、3.1μg/kg，加标回收率均在79%～100%之间，精密度实验结果(*n*=4)显示，4种砷形态的相对标准偏差分别为4.5%、2.3%、11.0%、7.7%。该方法快速准确、灵敏度高，是一种较好的定性和定量分析蜂花粉中不同形态砷的方法。

关键词：蜂花粉；砷形态；高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光仪

Determination of Four Arsenic Species in Bee Pollen by High Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

WANG Su-fen[1]，CHEN Fang[2]，WANG Peng[2]，WU Li-ming[2,*]
(1. College of Bee Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou　350002, China；
2. Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing　100093, China)

Abstract: This paper describes a high performance liquid chromatography- hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS) method for the determination of arsenite (AsⅢ), monomethylarsonic acid (MMA), dimethylarsinic acid (DMA) and arsenate (AsⅤ) in bee pollen. Sample preparation was achieved by ultrasonic extraction with 0.20 mol/L sulfuric acid. The detection limits for AsⅢ, DMA, MMA and AsⅤ were 1.0, 2.1, 1.2 and 3.1 μg/kg, respectively, and recoveries at two spiked levels were in the range of 79%–100% with relative standard deviations (RSDs) of 4.5%, 2.3%, 11.0% and 7.7%, respectively. In conclusion, we have established a good, fast qualitative and quantitative method for analysis of arsenic compounds in bee pollen with high sensitivity and good accuracy.

Key words: bee pollen; arsenic species; high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS)

中图分类号：S896.8　　文献标志码：A　　文章编号：1002-6630(2013)12-0189-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201312039

蜂花粉是一种天然的营养品，富含人体所需的多种营养成分，如蛋白质、氨基酸、维生素、微量元素及酶类等，在国内外已被广泛开发应用。但其食用安全性，尤其是砷污染问题，引起了人们的极大关注。

砷污染严重危害人体健康，砷中毒后会出现如恶心、呕吐、腹痛、四肢痛性痉挛等症状，严重者可导致昏迷、抽搐、甚至呼吸麻痹而死亡。如果是慢性中毒，也会导致肝肾损害与多发性周围神经炎，最终可致肺癌、皮肤癌。砷污染现象在蜂产品中也时有报道，如2009年，周晓萍等[1]对绍兴市蜂蜜中的铅、镉、汞、砷含量进行了检测，结果发现，铅、镉、汞、砷在蜂蜜中均有检出，总砷的检出率为66.0%，检出最大值达0.051mg/kg。海产品是人们的日常食品，但海洋生物体内砷元素的含量非常高，如一种海绵体内砷含量甚至高达6000mg/kg[2]。如果按照饮用水中砷含量的标准，这些海产品超标上千倍，然而人类食用海产品已有数千年，却未发现对身体健康有明显危害，其原因是虽然海产品中砷含量很高，但所含的大都是无毒的有机砷。

砷的毒性大小不仅与其总量有关，更重要的是与其存在的化学形态密切相关[3]。在自然界中，砷的主要形态有砷酸盐(AsⅤ)、亚砷酸盐(AsⅢ)、一甲基砷化合物(MMA)、二甲基砷化合物(DMA)、三甲基砷的氧化

收稿日期：2012-03-20
基金项目：国家蜂产业技术体系建设专项(CARS-KXJ8)
作者简介：王素芬(1984—)，女，硕士研究生，研究方向为蜂产品的应用与加工。E-mail：wangsufen123@126.com
*通信作者：吴黎明(1973—)，男，研究员，博士，研究方向为蜂产品质量安全。E-mail：apiswu@126.com

物(TMAO)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)和砷糖(AsS)等，其中AsⅤ、AsⅢ为无机砷，其他均为有机砷，无机砷的毒性很高，已有研究证明无机砷为致癌物质[4]，而有机砷中只有MMA和DMA有较小的毒性，其他有机形态大多无毒。由于砷的各种形态随着所处环境的不同始终处于动态互变之中[5]，所以测定总砷含量无法准确反映砷的暴露水平及砷对环境和生态的影响。因此，对砷的存在形态进行分析测定十分必要。

目前，砷元素的形态研究大多集中在土壤[6-7]、水[8-9]、海产品[10-13]、中药[14-17]和极少数其他食品[18-21]中，且砷化合物的提取溶剂多采用甲醇-水混合液或酸溶液。如张磊等[12]用90%甲醇为提取溶液，超声振荡提取鱼、虾、贝样品中砷形态，0.2mg/kg添加水平的加标回收率超过85%；Zhang Weihua等[22]用甲醇-水(1:1，*V*/*V*)混合液提取砷形态，回收率在85%～100%之间。

国内外学者对蜂花粉中的微量元素进行了大量的研究，而学界对于蜂花粉中重金属元素的形态研究鲜有报道。曾志将等[23-24]研究了蜂花粉中重金属与蛋白质、脂类及可溶性糖类的结合态，但未对其存在的具体价态及其各种价态的形态分布进行深入研究。本研究运用液相色谱分离与原子荧光检测技术的联用技术，建立蜂花粉中砷元素形态的检测方法，旨在为确定蜂花粉中砷元素的存在形态，评估其对人体的危害程度建立适合的分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

亚砷酸(AsⅢ)、砷酸(AsⅤ)、一甲基砷酸(MMA)和二甲基砷酸(DMA)标准品由国家标准物质中心提供，标准储备液用超纯水稀释，4℃避光保存。

硫脲、盐酸、硫酸、柠檬酸、磷酸、硝酸、高氯酸、硼氢化钾、氢氧化钾均为优级纯；实验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

AFS-9130双道原子荧光光度计、SAP-10形态分析预处理装置　北京吉天仪器有限公司；PRP-X100色谱柱　瑞士Hamilton公司；KQ218超声波清洗机　昆山市超声仪器有限公司；2K15离心机　美国Sigma公司。

1.3 方法

1.3.1 实验条件

仪器条件：负高压285V；总电流100mA；辅电流45mA；载气流量400mL/min；屏蔽气流量600mL/min；蠕动泵速80r/min。

色谱条件：Hamilton PRP-X100色谱柱(250mm×4.1mm，10μm)；流动相15mmol/L $(NH_4)_2HPO_4$溶液；进样体积100μL；流速1.0mL/min。

1.3.2 样品中总砷含量的测定

实验所用消煮管、容量瓶等用50% HNO_3溶液浸泡过夜后，用去离子水洗净，烘干备用。称取蜂花粉0.4g于消煮管中，加入8mL 浓HNO_3和1.5mL $HClO_4$溶液浸泡过夜，然后消煮至澄清，冷却至室温，转移消煮液至25mL容量瓶中，加入25mL硫脲和0.75mL HCl溶液，用超纯水稀释定容，静置一段时间后测定。

1.3.3 样品中砷的形态分析

参考文献[10,16,20,25-26]提取砷形态的方法，并适当改进。将实验所用离心管、容量瓶等用50% HNO_3溶液浸泡过夜，去离子水洗净，室温干燥，备用。称取花粉样品2.0g于离心管中，加入0.20mol/L H_2SO_4溶液10mL，超声30min，8000r/min离心5min，转移上清液；再加入0.20mol/L H_2SO_4溶液10mL，超声30min，8000r/min离心5min，转移上清液，按同样操作补加0.20mol/L H_2SO_4 10mL，超声15min，10000r/min离心5min，合并3次上清液，用超纯水稀释定容至25mL，0.22μm水系滤膜过滤，待测。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂的选择

选用水、0.20mol/L硫酸溶液、6mol/L盐酸溶液[10,20]、0.25mol/L柠檬酸溶液[23]、1mol/L磷酸溶液[24]、1%磷酸溶液[16]做提取溶剂，分别提取蜂花粉中砷元素形态。结果发现，0.20mol/L硫酸溶液提取分离效果较好，加标量为25μg/kg时，4种形态砷的回收率均在79%～100%之间，但是AsⅤ出现保留时间漂移现象，其他3种砷形态的保留时间变化不大。标样和蜂花粉加标回收原子荧光检测图谱中，AsⅢ、DMA、MMA和AsⅤ的保留时间分别为2.59、3.71、5.00、10.75min和2.63、3.41、4.84、8.93min，蜂花粉样品加标回收图谱中，AsⅤ的保留时间较标样缩短了1.82min。水和6mol/L盐酸溶液处理蜂花粉的提取液中，砷的各种形态均未检测到；0.25mol/L柠檬酸溶液提取蜂花粉中砷元素形态，AsⅢ加标回收率仅为42.4%，DMA和MMA不能完全分离，AsⅤ保留时间为6.66min，漂移程度较大；1mol/L磷酸溶液提取蜂花粉中砷元素形态，AsⅤ的峰形展宽和拖尾严重，其他3种砷形态峰形较好；1%磷酸溶液提取蜂花粉中砷元素形态，AsⅢ的加标回收率仅达14.7%，其他3种砷形态回收率均在60%～80%之间且峰形较好。综上可知，0.20mol/L硫酸对蜂花粉中4种砷形态的提取分离效果均较好，但AsⅤ出现保留时间漂移现象。

2.2 提取溶剂浓度对提取分离效果的影响

采用浓度分别为0.15、0.20、0.25、0.30、0.35mol/L的硫酸溶液提取蜂花粉中的4种砷形态，比较其提取分离效果。

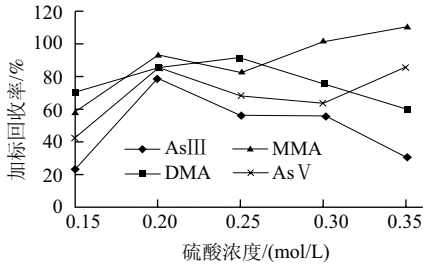


图1 提取溶剂浓度对提取蜂花粉中砷元素形态分离效果的影响

Fig.1 Spiked recoveries for four arsenic species extracted by different concentrations of sulfuric acid

从图1可以看出，使用0.20mol/L硫酸溶液提取蜂花粉中4种砷元素形态时，加标回收率均在79%～100%之间，提取效果最好；其他4种浓度的硫酸溶液作提取溶剂，AsⅢ的加标回收率均低于60%；另外，提取溶剂浓度的变化使得AsⅤ的保留时间出现不同程度的漂移，AsⅢ、MMA和DMA的保留时间变化不大。随着硫酸溶液浓度增大，蜂花粉样品中AsⅤ的保留时间分别为9.75、8.93、8.01、7.59、7.38min，AsⅤ的保留时间随着硫酸溶液浓度的增大逐渐缩短。综合考虑提取效果和分离效果，0.20mol/L硫酸溶液做提取溶剂，4种砷形态的加标回收率较高，且AsⅤ保留时间漂移程度较小。因此，选用0.20mol/L硫酸作为提取溶剂。此外，AsⅤ保留时间随着硫酸溶液浓度的变化呈现规律性变化，提取溶剂浓度的变化影响AsⅤ保留时间的漂移。

2.3 AsⅤ砷保留时间漂移的校正

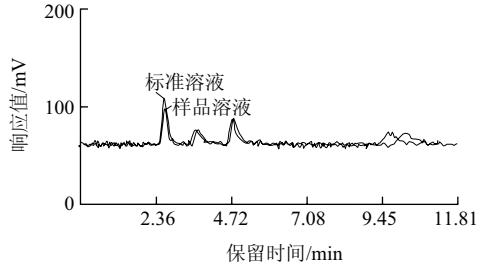


图2 AsⅤ样品和样品基体匹配图谱

Fig.2 Chromatograms of sample matrix matching to minimize the retention time drifting of AsⅤ

蜂花粉成分复杂，微量元素多达20多种，且蛋白质、氨基酸、糖类等的含量极高，基体效应较严重[27-29]。李芳等[6]认为基体的抑制作用主要是由于高浓度基体的存在影响分析信号，于是采用标准液和样品溶液进行基体匹配，以消除样品基体的干扰。本实验参照该方法，将标准液和样品溶液进行基体匹配，减轻样品基体干扰，以确定样品基体对AsⅤ保留时间漂移的影响。称取花粉样品后，加入标准物质，使其充分被吸收后按照形态分析步骤处理，取同样花粉样品按照相同操作步骤处理后，用提取液稀释标样，经高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术检测后，比较两种样品的提取分离效果。

由图2可知，标准溶液和样品溶液中AsⅤ的保留时间分别为10.15min和9.77min，漂移0.38min，漂移程度减小。由此可知，样品基体和提取溶剂对AsⅤ的保留时间漂移有一定影响。

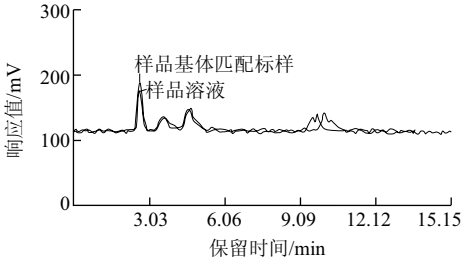


图3 样品和样品基体匹配标样调节pH值后的图谱

Fig.3 Chromatograms of sample solution after pH adjustment

色谱柱均有适用的pH值范围，偏低的pH值可能影响色谱柱的分离效果。吕超等[13]以10%盐酸溶液、10%硝酸溶液、10%磷酸溶液为提取剂，研究发现，实际样品提取液pH值与标准溶液的pH值的差异会导致实际样品提取液中砷形态的保留时间产生一定的偏移；而选用水-乙酸体系为提取剂，提取液pH值与标准溶液接近，避免了各种砷化合物保留时间的偏移。本实验将样品提取液的pH值调至与流动相pH值相同，结果见图3，AsⅤ仍出现保留时间漂移现象。由样品和样品基体匹配标样经调节pH值后的图谱比较可知，AsⅤ的保留时间分别是10.04min和9.75min，漂移0.29min。与调节pH值之前相比，AsⅤ保留时间的漂移程度差异不大。由此可知，蜂花粉样品提取液的pH值对AsⅤ保留时间的漂移基本无影响。

综上，蜂花粉的砷形态分析研究中，样品基体效应和提取溶剂的浓度影响AsⅤ保留时间的漂移，而样品提取液pH值对AsⅤ保留时间的漂移基本无影响。徐陆正等[16]分析中成药中可溶性砷形态时发现，随着流动相缓冲盐浓度的增高，AsⅤ的保留时间逐渐提前，并认为随着样品提取液中提取溶剂或样品基体的浓度增大，易导致基体效应，并可能影响信号的漂移，这与本实验的结果是一致的。

2.4 标准曲线、检出限和相对标准偏差

用空白样品提取液配制标样，其质量浓度分布为：0、25、50、75、100μg/L。在1.3.1节仪器条件和色谱条件下绘制标准曲线，利用外标法测定样品中4种砷形态的含量。检出限以3倍信噪比算出，噪声是由空白样品提取液30min进样检测得到，精密度实验(n=4)得到方法的相对标准偏差。

表 1 回归方程、相关系数、检测限及相对标准偏差(*n*=4)

Table 1 Regression equations, correlation coefficients, detection limits and RSDs (*n*=4)

组分名	线性范围/(μg/L)	工作曲线方程	*r*	检测限/(μg/kg)	RSD/%
AsⅢ	0～100.0	$I=531.9C+331.2$	0.9969	1.0	4.5
DMA	0～100.0	$I=256.6C-1545.3$	0.9880	2.1	2.3
MMA	0～100.0	$I=371.9C-1095.5$	0.9956	1.2	11.0
AsⅤ	0～100.0	$I=253.2C-22.1$	0.9935	3.1	7.7

由表1可知，在0～100.0μg/L范围内，4种砷形态的*r*都在0.98以上，相对标准偏差均在15%以下。

2.5 方法的加标回收率

表 2 空白样品中4种砷化合物的加标回收率和标准偏差(*n*=4)

Table 2 Spiked recoveries for four arsenic species in blank bee pollen samples (*n*=4)

%

添加量/(μg/kg)	AsⅢ	DMA	MMA	AsⅤ
25	79.14	85.70	93.03	84.72
75	57.34	81.74	89.86	97.22
标准偏差	10.9	1.98	1.58	6.25

选用4种砷形态均低于检出限的蜂花粉样品(经多次重复实验测定，该蜂花粉样品中4种砷形态均未检出)，分别添加25、75μg/kg两个水平的4种砷化合物形态的混合标准液，按照砷形态分析方法分别测其回收率。由表2可知，标准溶液添加量为25μg/kg时，4种砷化合物形态的平均回收率均在79%～100%之间；而添加量为75μg/kg时，AsⅢ平均回收率低于60%，其他3种砷化合物的平均回收率均在80%～100%之间。两种添加量的平均回收率结果都表明，4种砷化合物形态中，AsⅢ回收率最低。AsⅢ回收率的标准偏差高达10.9%，回收率较差；而其他3种砷形态回收率的标准偏差较小，均小于6.5%，回收率均较稳定。另外，由2.1节中可知，水和盐酸溶液处理蜂花粉的提取液中，都未检出4种砷化合物形态；柠檬酸和磷酸提取液中，AsⅢ的回收率在4种砷化合物形态中均最低，均低于45%。取AsⅢ标样按照相同的方法处理后，其回收率为97.41%，可知AsⅢ在处理操作过程中有少量损失外未发生形态转化，由此说明AsⅢ与样品基质成分结合较稳定，提取较困难；该形态分析方法中，DMA、MMA和AsⅤ的回收率较高且较稳定。

2.6 样品分析

从表3可以看出，大多数蜂花粉中总砷含量低，且未检出AsⅢ、MMA、DMA和AsⅤ；但有的蜂花粉中的砷元素以AsⅢ和AsⅤ形式存在，且AsⅢ与AsⅤ含量达总砷含量的80.9%，但AsⅢ仅占11.2%；有的蜂花粉中砷主要以MMA形态存在，占其总砷含量的88.3%。由此可知，不同蜂花粉中砷的存在形态不一定相同。含有机形态砷的花粉，经食用后对人体没有毒性作用；虽然有些花粉中的砷以毒性较大的无机砷形态存在，但蜂花粉基质复杂，无机砷形态与蜂花粉中蛋白质、糖类、脂类或者其他大分子相结合，在人体胃液和肠液中的稳定性及代谢过程还有待研究。分析的样品中大部分的总砷含量远低于国家标准(300μg/kg)，对人体无害。

表 3 蜂花粉样品中砷形态含量分析

Table 3 Determination of arsenic species in bee pollen samples

μg/kg

编号	AsⅢ含量	DMA含量	MMA含量	AsⅤ含量	4种砷形态含量之和	总砷含量
Po-1	ND	ND	ND	ND	0	113.0
Po-2	24.2	ND	ND	150.5	174.7	216.0
Po-3	ND	ND	ND	ND	0	20.0
Po-4	ND	ND	ND	ND	0	44.3
Po-5	ND	ND	138.2	ND	138.2	156.5
Po-6	ND	ND	ND	ND	0	39.5
Po-7	ND	ND	ND	ND	0	45.5
Po-8	ND	ND	ND	ND	0	56.5
Po-9	ND	ND	ND	ND	0	46.3

注：ND. 未检出。

3 结 论

本研究建立了一种高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱联用技术分析蜂花粉中AsⅢ、AsⅤ、MMA和DMA的方法。该方法能有效地分析测定蜂花粉中4种砷形态，4种砷形态的加标回收率较高，均在79%～100%之间，且分离效果好；通过样品基体匹配在一定程度上解决了AsⅤ保留时间漂移的现象。另外，以水、盐酸溶液、柠檬酸溶液、磷酸溶液和硫酸溶液作为提取溶剂，比较4种砷化合物形态的回收率发现，AsⅢ的回收率最低，而且提取过程中未发生形态转化，说明AsⅢ与样品基质结合较稳定。

实际样品分析结果表明：不同蜂花粉中砷的存在形态不同，有些蜂花粉中的砷以有机形态存在，而有些蜂花粉中的砷主要以毒性较大的无机形态存在，但其总含量远低于国家标准。

参考文献：

[1] 周晓萍, 张伟阳, 陈志军, 等. 绍兴市动物源性食品重金属污染水平研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(4): 898-902.

[2] VILLA L M C, ALONSO R E, LOPEZ M P. Coupled high performance liquid chromatography-microwave digestion-hydride generation-atomic absorption spectrometry for inorganic and organic arsenic speciation in fish tissue[J]. Talanta, 2002, 57(4): 741-750.

[3] 彭安, 王文华. 环境生物无机化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 122-124.

[4] TAENG W P, CHU H M, HOW S W, et al. Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan[J]. Cancer Inst, 1968, 40(3): 453-463.

[5] NORWOOD W P, BERGMANU U, DIXON D G. Chronic toxicity of arsenic, cobalt, chromium and manganese to Hayley Azteca in relation to exposure and elation[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(1): 262-272.

[6] 李芳, 杨秀环, 唐宝英, 等. ICP-AES直接测定土壤、沉积物中常、微量元素的光谱干扰和校正方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 501-506.

[7] CRISTINA M B, CERVERA M L, MIGUEL D L G, et al. Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 407(2): 155-163.

[8] 骆斌, 胡星云, 刘金娥, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定环境水中的汞和砷的研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2009, 35(2): 319-322.

[9] 周文俊, 赵镜浩. 原子荧光光度法测定水中砷的测量不确定度评定[J]. 广东农业科学, 2008(6): 104-106, 109.

[10] 闫军, 高峰, 张锐, 等. 应用HPLC-HG-AFS联用技术测定海产品中无机砷的研究[J]. 现代仪器, 2007(2): 14-17.

[11] 滕久委, 李德良, 吴庆晖, 等. HPLC-MS/MS测定多宝鱼和紫菜中的砷甜菜碱[J]. 分析测试学报, 2008, 27(7): 755-757.

[12] 张磊, 周蕊, 李筱薇, 等. 动物性海产品中砷形态分析方法的研究[J]. 中国预防医学杂志, 2008, 42(5): 298-303.

[13] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产类膳食中5种砷形态的方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 465-468.

[14] 姜泓, 张颖花, 丁敬华, 等. HPLC-HG-AFS法测定雄黄中As(Ⅲ)的含量[J]. 化学研究, 2008, 19(4): 67-69.

[15] 郝春莉, 王庚, 余晶晶, 等. 15种中药材中砷的形态分析[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 918-921.

[16] 徐陆正, 解清, 陈玉红, 等. HPLC-ICP-MS联用分析中成药中的可溶性砷形态[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1187-1190.

[17] 孙汉文, 李爱红, 孙建民. 中草药中微量元素形态分析研究进展[J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2002, 22(4): 400-403.

[18] PIZARRO I, GOMEZ M, CAMARA C, et al. Arsenic speciation in environmental and biological samples extraction and stability studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495(1/2): 85-98.

[19] CLARISSA M, MOREIRA, FABIO A, et al. Arsenic speciation in white wine by LC-ICP-MS[J]. Food Chemistry, 2011, 31(126): 1406-1411.

[20] 钱宇红. 超声波提取原子荧光光度法测定紫菜中的无机砷含量[J]. 化学分析计量, 2008, 17(3): 70-71.

[21] 杨慧. 蔬菜中不同形态砷的测定方法及其应用研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.

[22] ZHANG Weihua, CAI Yong, TU Cong, et al. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant[J]. The Science of the Total Environment, 2002, 300(13): 167-177.

[23] 曾志将, 谢国秀, 樊兆斌. 蜜蜂花粉中矿物质元素形态研究[J]. 蜜蜂杂志: 月刊, 2004(8): 3-4.

[24] 曾志将, 王开发, 颜伟玉. 蜜蜂花粉中Fe、Zn、Cu、Mn元素初级形态分析[J]. 经济动物学报, 2002, 6(2): 47-50.

[25] 秦德元, 张新智, 刘霁欣. 化妆品中砷、锑无机形态的HPLC-HG-AFS同测[J]. 生命科学仪器: 月刊, 2009, 7(3): 33-37.

[26] GONZALVEZ A, CERVERA M L, ARMENTA S, et al. A review of non-chromatographic methods for speciation analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 2(636): 129-157.

[27] 吴黎明, 薛晓锋, 周骁, 等. 蜂花粉中糖的高效液相色谱分析[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 335-338.

[28] 卢挺, 郭雪微, 马兰玉, 等. 油菜蜂花粉中黄酮类化合物的提取工艺研究[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 148-152.

[29] 阮征, 邓泽元, 吴龙耀, 等. HPLC法测定油菜蜂花粉中黄酮含量及六种破壁方法对黄酮提取的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 455-458.