

分析测试

玉米根系分泌物中七种有机酸的
LC-MS/MS 快速定量分析方法研究李 贺^{1,2}, 卢 兵^{1,2}, 谢 旭^{1,2*}, 赵文志^{1,2}, 谢 潇³

(1. 中国地质调查局哈尔滨自然资源综合调查中心, 黑龙江 哈尔滨 150081;

2. 自然资源部黑土地地球关键带野外科学观测研究站, 黑龙江 哈尔滨 150086;

3. 武汉科技大学计算机科学与技术学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:玉米根系分泌的有机酸在土壤养分活化、根际微环境调节及植物生长发育中具有重要作用。传统检测有机酸的方法(如 HPLC、GC 等)存在分离效率低、前处理复杂或灵敏度不足等问题,限制了有机酸的高效分析。本研究建立了基于 LC-MS/MS 的快速定量分析方法,采用 HR-ODS 色谱柱(150 mm×3.0 mm, 3 μm),以 0.2% 甲酸水-乙腈(pH 6.5)为流动相(0.5 mL/min),优化了质谱参数,可在 5 min 内完成 7 种目标有机酸(L-苹果酸、柠檬酸、反式-乌头酸、DL-酒石酸、L-乳酸、丙二酸、丁二酸)的分离测定。方法检出限为 0.08~29.12 μg/L,加标回收率 84.10%~130.16%。应用于实际样品,成功检出 4 种有机酸(L-苹果酸 4.169±0.21 μg/L,柠檬酸 42.571±3.03 μg/L,DL-酒石酸 16.274±1.12 μg/L,丙二酸 797.391±15.32 μg/L)。该方法高效、灵敏、准确,为研究玉米根系分泌物组成及其生态功能提供了可靠手段。

关键词:高效液相色谱质谱;有机酸;玉米;根系分泌物

中图分类号:O657.63;S513

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0240-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.041

Study on rapid quantitative analysis method of seven organic acids in
maize root exudates by LC-MS/MSLI He^{1,2}, LU Bing^{1,2}, XIE Xu^{1,2*}, ZHAO Wen-zhi^{1,2}, XIE Xiao³

(1. Harbin Comprehensive Survey Center of Natural Resources, China Geological Survey, Harbin 150081, China;

2. Observation and Research Station of Earth Critical Zone in Black Soil, Harbin, Ministry of Natural Resources, Harbin 150086, China; 3. School of Computer Science and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Organic acids secreted by maize roots play a crucial role in soil nutrient activation, rhizosphere microenvironment regulation, and plant growth and development. Traditional methods for detecting organic acids (e.g., HPLC, GC) suffer from limitations such as low separation efficiency, complex pretreatment, or insufficient sensitivity, which hinder efficient analysis. This study established a rapid quantitative analysis method based on LC-MS/MS, utilizing an HR-ODS chromatographic column (150 mm×3.0 mm, 3 μm) and a mobile phase of 0.2% formic acid in water-acetonitrile (pH 6.5) at a flow rate of 0.5 mL/min. Mass spectrometry parameters were optimized to achieve the separation and quantification of seven target organic acids (L-malic acid, citric acid, trans-aconitic acid, DL-tartaric acid, L-lactic acid, malonic acid, and succinic acid) within 5 minutes. The method demonstrated a detection limit of 0.08–29.12 μg/L and a spike recovery rate of 84.10%–130.16%. When applied to real samples, four organic acids were successfully detected: L-malic acid (4.169±0.21 μg/L), citric acid (42.571±3.03 μg/L), DL-tartaric acid (16.274±1.12 μg/L), malonic acid (797.391±15.32 μg/L). This method is efficient, sensitive, and accurate, providing a reliable tool for studying the composition and ecological functions of maize root exudates.

Key words: high performance liquid chromatography-mass spectrometry; organic acids; maize; root exudates

有机酸通常指羧酸,其酸性源于羧基(—COOH)^[1]。植物组织(如叶、根、果实)富含天然有机酸,对植物

生长具有重要生理作用,包括促进养分释放吸收、维持土壤结构、促进微生物活动及减轻重金属毒

收稿日期:2025-09-10;修回日期:2026-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(52404350);全国金等战略性矿产实验测试技术支撑与服务(DD20250009);辽宁省科技计划联合计划(自然科学基金面上项目)(2024-MSLH-492)

作者简介:李贺(1992-),男,硕士,工程师,研究方向为地球化学样品调查,649088383@qq.com;谢旭(1988-),男,学士,工程师,研究方向为地球化学样品调查,通讯联系人,xiexu1818@126.com。

害^[2]。玉米在农业和工业中的地位十分重要^[3],其根系分泌多种有机酸(如苹果酸、柠檬酸、乌头酸、酒石酸、乳酸、丙二酸、丁二酸)^[4]。这些有机酸通过酸化、螯合、离子交换和还原等作用,活化根际难溶性养分,提高土壤养分有效性,促进植物吸收和生长^[5]。同时,它们可被植物再吸收利用,参与营养元素循环和能量流动^[6]。综上所述,玉米根系分泌的有机酸种类多样,在土壤养分活化和改善根际环境中发挥着重要作用^[7]。

目前植物根系分泌有机酸检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法(GC)、离子色谱法(IC)和毛细管电泳法(CE)等。由于土壤中的有机酸多为非挥发性或低挥发性物质,因此在使用 GC 法进行检测时需要进行衍生化反应以提高其挥发性,这增加了 GC 法的复杂性和成本^[8]。IC 法对目标物的定性主要依赖保留时间,容易受到共存离子的干扰,因此在复杂基质如土壤中的应用受到限制^[9]。CE 法灵敏度和精密度相对较差,对于痕量有机酸的检测可能存在困难^[10]。HPLC 法能够快速分析样本中的主要有机酸类成分,同时能测定多种有机酸,但分离效果受流动相、色谱柱等因素的影响,导致 HPLC 在一些有机酸的检测中受到限制^[11]。

高效液相色谱质谱联用(LC-MS/MS)是将液相色谱与质谱技术相结合,首先通过液相色谱分离化合物,然后利用质谱技术对分离出的化合物进行质荷比测定,从而得到化合物的分子质量、结构等信息。目前 LC-MS/MS 法广泛地应用于生物样品分析、药物代谢研究以及新化合物的发现等领域^[12]。由于能够在不破坏样品的情况下提供更为精确和详细的结构信息,因此在植物有机酸检测方面显现出优势。本研究选择的 7 种有机酸(L-苹果酸、柠檬酸、反式-乌头酸、DL-酒石酸、L-乳酸、丙二酸、丁二酸)覆盖玉米根系分泌的主要功能组分,同时其理化性质差异(如极性、分子质量)还可系统性验证 LC-MS/MS 方法的普适性。以此探讨 LC-MS/MS 法对玉米根系分泌物中的有机酸检测方法的建立和可行性,弥补传统技术对挥发性与非挥发性有机酸同步检测的不足,为玉米根系分泌物中有机酸含量的测定提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验设备为 LCMS-8050 高效液相色谱质谱联

用系统(泵系统 LC-40B×3、进样器 SIL-40B×3、柱温箱 CTO-40S,日本岛津公司);优普 UPR-60L 超纯水器(四川优普超纯科技有限公司);LRH-100CB 恒温培养箱(上海蓝豹试验设备有限公司);R-300EL 旋转蒸发仪(日本步琦公司)。L-苹果酸(≥98.0%)、柠檬酸(≥99.8%)、反式-乌头酸(≥98.0%)、DL-酒石酸(≥99.5%)、L-乳酸(≥98%)、丙二酸(≥99.0%)、丁二酸(≥99.5%)均为标准品(国药集团化学试剂有限公司),甲酸(色谱纯,美国赛默飞公司)、乙腈(色谱纯,德国默克公司)

1.2 实验条件

色谱、质谱条件:采用 HR-ODS 色谱柱(150 mm×3.0 mm,3 μm,SHIMADZU),以 0.2% 甲酸-水和 0.2% 甲酸-乙腈(pH=6.5)作为流动相,流速 0.50 mL/min,柱温 35℃,雾化器流量 3 L/min,加热气体流量 15 L/min,接口温度 350℃,脱溶剂温度 602℃,DL 温度 250℃,加热模块温度 500℃,干燥气流量 5 L/min。流动相泵梯度见表 1。

表 1 流动相泵梯度参数(泵 A 0.2%甲酸-水,泵 B 0.2%甲酸-乙腈)

时间/min	泵 A 浓度/%	泵 B 浓度/%
0.00	100	0
2.30	96	4
7.50	15	85
8.00	15	85
8.10	98	2
9.00	100	0

1.3 玉米根系分泌物收集

根系分泌物收集采用水培法^[13],选取生长情况一致的玉米幼苗,用去离子水洗净,放入含有 1.5 L 体积分数 25% Hoagland 营养液^[14]的塑料盆中,置于人工培养箱中培养 15 d,每天加入去离子水保持培养液体积不变,每 3 d 更换一次营养液。培养条件为:光周期 10 h,温度 24℃,相对湿度 70%,光照强度 6 500 Lx。第 15 d 光照 2 h 后将玉米苗取出,先用蒸馏水冲洗根部 3 次,在新制备的超纯水中加入 3 滴 0.05% 的百里酚水溶液^[15],浸泡植物根部 5 min,再用超纯水清洗根部 3 次。将玉米苗放入 500 mL 浓度 0.5 mmol/L 的 CaCl₂ 溶液中,每份加入 3 滴 0.05% 百里酚水溶液,放回培养箱中光照收集 5 h。用 0.45 μm 的滤膜抽滤收集液后经旋转蒸发

(40℃, 90 r/min) 浓缩, 再用氮气吹干, 最后定容至 2 mL, 放置于冰箱中冷藏备用。

1.4 有机酸标准溶液配制

称取 L-苹果酸、柠檬酸、反式-乌头酸、DL-酒石酸、L-乳酸、丙二酸、丁二酸各 0.500 0 g, 分别用超纯水溶解并定容至 100 mL 放置于冰箱中保存, 检测时用现配的流动相稀释成所需浓度。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件

2.1.1 色谱柱的选择

色谱柱主要根据其固定相的类型来分类, 常见的有 C_{18} 、 C_8 、苯基柱等。 C_{18} 柱因良好的疏水性, 广泛应用于非极性和弱极性化合物的分离^[16]。考虑到玉米根系分泌物中的有机酸多为弱酸性或中性, C_{18} 柱能够提供较好的保留和分离效果。此外, C_{18}

柱的耐受性较好, 适合于多种溶剂系统。

2.1.2 流动相的组成

在高效液相色谱质谱技术中, 流动相的选择对于分离效果和分析灵敏度具有决定性影响。流动相不仅需要与样品中的目标化合物有良好的溶解性, 还应保证色谱柱的稳定性和寿命, 同时考虑到质谱检测的需求, 本研究分别选择了甲醇、乙腈、水、磷酸盐溶液作为流动相^[17-18], 以比较几种流动相对混合有机酸的分离效果。在流动相中添加适量的甲酸调节流动相的 pH 有助于使小分子有机酸保持分子形式, 使有机酸在色谱柱上的保留行为更规则, 从而改善峰形, 提高峰的对称性和尖锐度, 有利于准确的定量和定性分析。实验结果表明采用 0.2% 甲酸-水和 0.2% 甲酸-乙腈能够较好地分离 7 种目标有机酸, 且峰形良好 (图 1), 故选择 0.2% 甲酸-水和 0.2% 甲酸-乙腈为流动相。

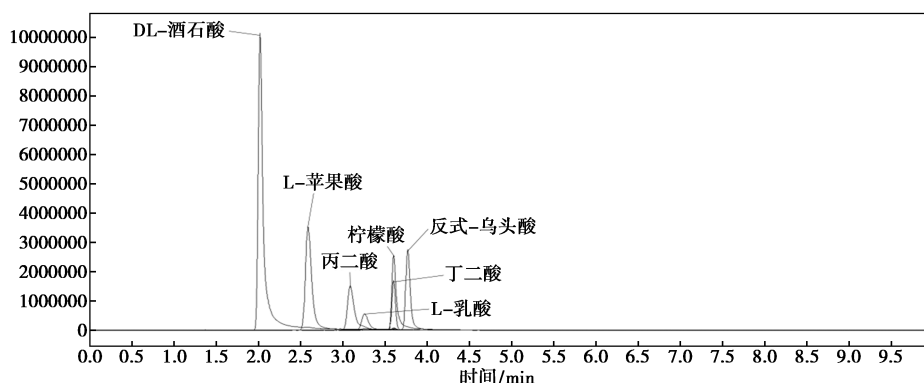


图 1 7 种有机酸标准溶液的总离子流色谱图

2.1.3 流速选择

流速是影响分离效能和分析时长的关键因素, 其选择需综合考虑色谱柱特性、样品基质及目标化合物性质。本研究为优化玉米根系分泌物有机酸的测定, 系统考察了不同流速 (0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL/min) 的影响。结果表明, 流速为 0.5 mL/min 时, 多数目标有机酸呈现最佳色谱响应与分离度, 且分析时长适中。

为验证 0.5 mL/min 流速的适用性, 开展了重复性实验。在同一样品、相同条件下进行多次分析, 计算峰面积的相对标准偏差 (RSD)。结果显示, RSD 值均低于 5%, 表明在该流速下, 方法具有良好的重复性。同时, 考察了流速对质谱信号强度的影响。结果表明, 在 0.5 mL/min 的流速下, 质谱信号最为稳定, 灵敏度最高。

2.2 质谱条件

质谱条件的优化对于提高分析灵敏度、准确性和重现性至关重要。本研究针对玉米根系分泌物有机酸含量测定, 通过系统调整质谱参数 (表 2), 以达到最佳的分离和检测效果 (图 2)。优化过程主要聚焦于离子源参数、碰撞能量 (CE) 以及数据采集模式。采用单针自动进样分析目标化合物标准溶液 (100 μ g/L), 以优化质谱参数; 选择响应值最高且干扰最少的 2 个碎片离子为定性和定量离子, 进行碰撞能量的优化。通过对这些参数的调控, 提升目标化合物的离子化效率和信号强度, 从而实现对有机酸含量的精确测定。经过优化后的质谱条件相比优化前有明显改善, 不仅提高了玉米根系分泌物中有机酸含量测定的灵敏度和准确性, 而且增强了方法的稳定性和重现性。

表 2 优化后测定 7 种有机酸的质谱检测参数

物质名称	分子式	前体离子(Q1,m/z)	产物离子(Q3,m/z)	驻留时间/ms	Q1 偏差/V	CE/V	Q3 偏差/V
L-苹果酸	C ₄ H ₆ O ₅	132.90	115.00*	20.0	14.0	14.0	12.0
			71.00	20.0	14.0	15.0	14.0
反式-乌头酸	C ₆ H ₆ O ₆	173.00	84.90*	20.0	19.0	11.0	20.0
			128.90	20.0	19.0	11.0	13.0
柠檬酸	C ₆ H ₅ O ₃	191.00	111.05*	20.0	20.0	11.0	21.0
			87.05	20.0	19.0	17.0	17.0
DL-酒石酸	C ₄ H ₆ O ₆	148.90	87.00*	20.0	15.0	13.0	18.0
			73.00	20.0	15.0	15.0	14.0
L-乳酸	C ₃ H ₆ O ₃	89.40	43.00*	20.0	16.0	14.0	11.0
			45.05	20.0	16.0	14.0	11.0
丁二酸	C ₄ H ₆ O ₄	117.10	73.00*	20.0	22.0	14.0	14.0
			98.95	20.0	23.0	14.0	15.0
丙二酸	C ₃ H ₃ O ₄	103.00	58.90*	20.0	13.0	12.0	10.0
			41.00	20.0	18.0	30.0	14.0

注：* 为定量离子质量。

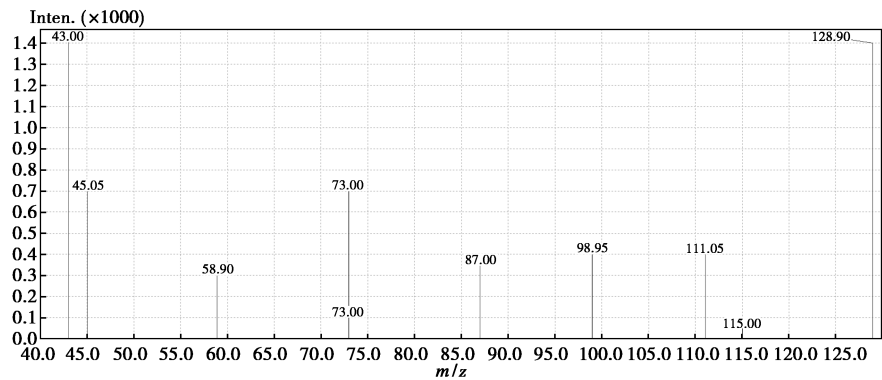


图 2 7 种有机酸标准溶液的总离子质谱图

2.3 方法科学评价

2.3.1 标准曲线与检出限

根据前述步骤和条件,将系列混合标准溶液依次等体积进样,以峰面积(*y*)对质量浓度(*x*,mg/L)进行线性回归,对标准溶液进行稀释,取 S/N=3 时组分的质量浓度为检出限,7 种有机酸的线性回归方程、线性相关系数(*R*²)、检出限和定量限见表 3。

表 3 待测 7 种有机酸的线性方程、相关系数、检出限及定量限

物质名称	线性方程	<i>R</i> ²	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
L-苹果酸	$Y=5701.24X-16649.1$	0.9996	1.25	3.79
反式-乌头酸	$Y=13302.1X+41501.8$	0.9983	0.14	0.41
柠檬酸	$Y=3355.24X-183859$	0.9988	11.88	35.99

DL-酒石酸	$Y=2480.21X-39148.7$	0.9970	3.37	10.22
L-乳酸	$Y=246.450X+95696.4$	0.9936	29.12	88.24
丁二酸	$Y=12782.0X+224619$	0.9980	0.08	0.23
丙二酸	$Y=4160.94X+27601.9$	0.9986	1.06	3.22

通过表 3 可以看出,不同有机酸的检定下限和检出限存在差异,这主要与各有机酸的物理化学性质有关^[19]。例如,柠檬酸由于分子质量较大,因此检定下限和检出限相对较高^[20]。

2.3.2 回收率和精密度

为检验该方法的准确性,分别进行了回收率和精密度试验。在优化的条件下对 7 种目标有机酸进行加标分析。在优化后的色谱-质谱条件下测定并计算各有机酸的加标回收率及其相对标准偏差(*RSD*),平行测定 7 次。如表 4 所示,7 种有机酸的

表 4 待测 7 种有机酸加标回收率及相对标准偏差 ($n=7$)

有机酸	加标水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标测试值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
L-苹果酸	20	22.506 $\pm$ 2.072	112.53	10.10
	200	215.16 $\pm$ 9.953	107.58	4.85
	2000	2041.04 $\pm$ 68.796	102.05	3.44
反式-乌头酸	5	5.706 $\pm$ 0.827	114.12	16.20
	50	57.623 $\pm$ 4.279	115.25	8.62
	500	512.959 $\pm$ 10.217	102.60	1.99
柠檬酸	20	18.996 $\pm$ 1.080	94.98	9.52
	200	187.297 $\pm$ 6.442	93.65	3.27
	2000	1901.719 $\pm$ 23.517	95.09	1.18
DL-酒石酸	100	84.099 $\pm$ 7.652	84.10	13.37
	1000	908.953 $\pm$ 19.075	90.90	1.89
	10000	10059.720 $\pm$ 152.260	100.60	1.51
L-乳酸	100	93.634 $\pm$ 11.046	93.63	15.79
	1000	961.796 $\pm$ 35.696	96.18	3.71
	10000	9789.584 $\pm$ 94.880	97.90	0.95
丁二酸	5	4.407 $\pm$ 0.836	88.14	15.47
	50	50.451 $\pm$ 2.348	100.90	4.65
	500	508.819 $\pm$ 11.439	101.76	2.25
丙二酸	20	26.033 $\pm$ 2.833	130.16	12.86
	200	220.423 $\pm$ 10.387	110.21	5.18
	2000	2181.381 $\pm$ 43.532	109.06	2.18

表 5 LC-MS/MS 与 HPLC 方法测定结果对比

有机酸	LC-MS/MS 法				HPLC 法			
	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
L-苹果酸	1.25	4.169 $\pm$ 0.21	112.53	7.62	2.11	4.237 $\pm$ 0.42	77.36	11.54
柠檬酸	11.88	42.571 $\pm$ 3.03	94.98	16.20	7.73	38.245 $\pm$ 2.87	85.20	20.12
DL-酒石酸	3.37	16.274 $\pm$ 1.12	84.10	4.91	5.31	未检出	—	—
丙二酸	1.06	797.391 $\pm$ 15.32	130.16	0.95	4.86	812.45 $\pm$ 20.10	135.30	5.13

3 结论

本研究应用高效液相色谱质谱技术,通过对色谱、质谱条件的优化,建立了准确、灵敏的分析方法。对玉米根系分泌物实际样品中的有机酸含量进行了测定,结果表明,该方法能够有效分离并检测到多种有机酸,且具有良好的线性范围、回收率以及较低的检出限,满足实际样品分析的要求,为深入解析植物根系分泌物的组成与功能,促进植物与土壤环境的和谐发展提供科学依据。

参考文献

[1] 郑明欣,李亚瑜,刘尊奇,等.HPLC 法同时测定谷氨酸发酵尾液

加标回收率范围在 84.10%~130.16%,精密度范围在 0.95%~16.20%,表现出良好的准确度和精密度。该方法的线性范围及分析结果的精密度和回收率都能满足植物根系分泌物中有机酸的定性和定量分析的要求。

2.4 实际根系分泌物的测定

采用优化后的 LC-MS/MS 方法和传统 HPLC 方法对玉米根系分泌物中的有机酸成分进行同步检测。通过对比 LC-MS/MS 法和 HPLC 法发现,LC-MS/MS 能够成功检出 4 种有机酸,而 HPLC 仅检出 3 种(表 5)。2 种方法对同一样品多次测定的结果差异较小,但 LC-MS/MS 的重复性(0.95%~16.20%)略优于 HPLC(5.13%~20.12%)。LC-MS/MS 的加标回收率(84.10%~130.16%)优于 HPLC(77.36%~135.30%),尤其在低浓度有机酸(如 L-苹果酸)检测中表现更稳定,LC-MS/MS 通过多反应监测(MRM)模式有效避免共洗脱干扰,而 HPLC 依赖保留时间定性,易受复杂基质影响(如 DL-酒石酸与杂质峰重叠)。上述差异可能与玉米生长环境、土壤类型以及采样时间等因素有关^[21],但 LC-MS/MS 方法在灵敏度、选择性和稳定性上的优势使其更适用于复杂基质中痕量有机酸的同步检测。

中 8 种有机酸的含量[J].现代化工,2025,45(3):260-266.

[2] 万欣,江鹏,何苗,等.高效液相色谱法同时测定菌液中 5 种有机酸的含量[J].现代化工,2023,43(4):227-230,236.

[3] 郭丽娟,徐晨阳,张忠义,等.基于大数据的玉米淀粉制果糖生产过程建模优化[J].现代化工,2025,45(7):249-253,259.

[4] 农玉琴,陆金梅,骆妍妃,等.不同磷水平下玉米-大豆间作对根系有机酸分泌特征及磷吸收的影响[J].中国土壤与肥料,2022,(7):41-48.

[5] Zhang Y, Wang X, Li J, et al. Determination of organic acids in soil with high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2025, 1625: 461-475.

[6] Jones D L, Darrah P R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere[J]. Plant and Soil, 1994, 166(2): 247-257.

(下转第 252 页)

- via an endogenous copper ion-responsive covalent organic framework nanozyme for Alzheimer's disease treatment[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(17): 7215–7226.
- [3] 方志荣, 曹宇, 清源, 等. 培养学生综合能力的环境化学实验教学改革——以西昌学院为例[J]. *西昌学院学报: 自然科学版*, 2024, 38(3): 107–114.
- [4] Jenkinson M R J, Meek R M D, Tate R, *et al.* Cobalt-induced cardiomyopathy—do circulating cobalt levels matter? [J]. *Bone & Joint Research*, 2021, 10(6): 340–347.
- [5] Wang H, Wang L, Zhang J, *et al.* Interfacial CoO_x Layers on TiO₂ as an efficient catalyst for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(22): 3965–3974.
- [6] 黄顺丰. 传感器在环境检测领域中的应用概述[J]. *环境与生活*, 2014, (22): 115.
- [7] 王晓冰, 宋增良, 郭硕. 光学分析方法检测环境中重金属研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2025, 48(9): 157–160.
- [8] Alavi S J, Gholami L, Askarian S, *et al.* Hyperbranched-dendrimer architectural copolymer gene delivery using hyperbranched PEI conjugated to poly(propyleneimine) dendrimers: Synthesis, characterization, and evaluation of transfection efficiency[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(2): 49.
- [9] 吕淑婷, 石毅, 陈永明, 等. 支化聚乙烯亚胺(PEI)阳离子水凝胶的制备及性能研究[J]. *昆明理工大学学报: 自然科学版*, 2020, 45(3): 18–23.
- [10] Chumakova O V, Liopo A V, Andreev V G, *et al.* Composition of PLGA and PEI/DNA nanoparticles improves ultrasound-mediated gene delivery in solid tumors in vivo[J]. *Cancer Letters*, 2008, 261(2): 215–225.
- [11] 杨志宇. 聚乙烯亚胺氧化改性的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2025, 42(1): 66–68.
- [12] Jung H S, Kwon P S, Lee J W, *et al.* Coumarin-derived Cu²⁺-selective fluorescence sensor: Synthesis, mechanisms, and applications in living cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 2008–2012.
- [13] Fu Y, Feng Q C, Jiang X J, *et al.* New fluorescent sensor for Cu²⁺ and S²⁻ in 100% aqueous solution based on displacement approach[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(15): 5815–5822.
- [14] Jiao L, Li J, Zhang S, *et al.* A selective fluorescent sensor for imaging Cu²⁺ in living cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(9): 1888–1893.
- [15] You G R, Park G J, Lee J J, *et al.* A colorimetric sensor for the sequential detection of Cu²⁺ and CN⁻ in fully aqueous media: Practical performance of Cu²⁺[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(19): 9120–9129.
- [16] Grenda K, Idström A, Evenäs L, *et al.* An analytical approach to elucidate the architecture of polyethyleneimines[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(7): 51657.
- [17] 邵红. 支链化聚乙烯亚胺基 Cu²⁺ 可视化检测材料体系的构建及其应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2020.
- [18] 刘海龙. 聚乙烯亚胺与铜离子的络合行为[J]. *化工技术与开发*, 2016, 45(1): 28–30.
- [19] 刘群, 申屠宝卿, 朱青. 聚乙烯亚胺与钴离子的络合行为[J]. *高校化学工程学报*, 2006, (4): 533–537.
- [20] Jia J, Wu A, Luan S. Spectrometry recognition of polyethyleneimine towards heavy metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 449: 1–7. ■
-
- (上接第244页)
- [7] Ryan P R, Delhaize E, Jones D L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots[J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2001, 52: 527–560.
- [8] Smith R M, Burgess R J. Determination of essential oils in medicinal plants by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1534: 196–203.
- [9] Hu Y, Li X, Chen Q, *et al.* Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1718: 464–473.
- [10] Zhang Y, Li X, Wang J, *et al.* Simultaneous determination of phenolic acids in medicinal plants by capillary electrophoresis with electrochemical detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1703: 464–473.
- [11] Chen L, Yang H, Liu R, *et al.* Rapid analysis of flavonoids in Ginkgo biloba leaves by ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Phytochemical Analysis*, 2022, 33(5): 712–721.
- [12] Yang L, Chen H, Liu R, *et al.* Simultaneous determination of neonicotinoid and carbamate pesticides by UPLC-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2024, 16(5): 1234–1245.
- [13] 陈强, 王力, 刘鑫, 等. 玉米根系分泌物收集的水培方法改进[J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, 27(4): 678–685.
- [14] 王雪, 李强, 张敏, 等. 基于 Hoagland 营养液的水稻根系分泌物收集方法优化[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(3): 512–520.
- [15] Zhang Y F, Feng G, Li X L. The effect of arbuscular mycorrhizal fungi on the components and concentrations of organic acids in the exudates of mycorrhizal red clover[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(1): 30.
- [16] 张明, 李华, 王静, 等. C₁₈ 色谱柱-UPLC-MS/MS 法同时测定中药材中 15 种黄酮类化合物[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(5): 678–685.
- [17] 王雪梅, 李志强, 张红梅, 等. 甲醇-磷酸盐体系 UPLC-MS/MS 法同时测定中药材中 12 种黄酮类化合物[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(5): 678–685.
- [18] 李芳华, 周明达, 黄凯文. 甲醇-乙腈-磷酸盐梯度洗脱 LC-MS/MS 测定银杏叶中萜类化合物[J]. *药物分析杂志*, 2021, 41(12): 2134–2142.
- [19] 王雪梅, 李志强, 张红梅, 等. 植物源性食品中有机酸检测灵敏度差异的质谱研究[J]. *分析化学*, 2023, 51(2): 245–253.
- [20] 陈光明, 刘伟杰, 赵静怡. 分子结构对 LC-MS 检测有机酸灵敏度的影响机制[J]. *色谱*, 2022, 40(5): 421–429.
- [21] 张明, 李华, 王磊, 等. 不同生长环境下玉米有机酸含量的差异分析[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1023–1030. ■