

# 現場即時檢測食品中所含不法化學添加物之大氣質譜儀

## Ambient Ionization Mass Spectrometry: On-Site Detection of Tainted Chemical Compounds in Foods

黃明宗、鄭思齊、鄭儲念、張修獻、謝建台

Min-Zong Huang, Sy-Chyi Cheng, Chu-Nian Cheng, Siou-Sian Jhang, Jentaie Shiea

大氣游離法是近十年來新開發的質譜游離技術。由於大氣游離法本身兼具取樣的功能，因此往往不需經複雜的樣品前處理過程，即可在常溫、常壓下，直接對樣品進行靈敏而快速的質譜分析工作。由於具備有上述這些特性，使得大氣質譜儀可應用在需要進行快速分析或是現場檢測的場合。本文主要目的是介紹可及時在現場進行檢測食品中所含不法化學添加物之多種大氣質譜儀。

Several novel outlooks and concepts for mass spectrometric ionization have been introduced in the last ten years, some of which have revolutionized the field of mass spectrometry. One of these novelties is known as ambient mass spectrometry (AMS), which is generally defined as “mass spectrometric ionization methods that operate under ambient conditions and require minimal or no sample pretreatment”. Ambient MS allows direct, rapid, in-situ, real-time, and high-throughput analyses of a wide range of substances from various surfaces and matrices, and drastically improves the capabilities of mass spectrometry. This paper introduces the principle and instrumentation of the ambient ionization techniques which can be used in detecting trace tainted chemical compounds in foods.

### 一、前言

隨著時代的進步、科技的發展，人類的生活在科技的影響下也有顯著而長足的改善。相同的，現代科技的發展對於食品業也有很大的影響。這些影響正反面都有，正面的包括保鮮及保存技術的開發，農牧作物在質及量的提升等；反面則是食物在生產或製造過程中化學及生物質的不當引入，導致許多食品安全危機。

近年來所發生的牛奶中三聚氰胺、飲料中塑化劑、波霸奶茶中之順丁烯二酸添加事件均是典型的不法化學添加物侵入食品業的例子。其實要維持國人飲食的安全，政府所應採取之步驟和維持治安應是類似的，也就是至少要分三管齊下：(1) 教育宣導：在治安上是所謂的法治教育，在食品安全則是教育民眾如何選擇及分辨天然食物和再製食物，及其對健康的可能影響；(2) 事前防範：在治安上是日常的警力巡邏，在食品安全則要有食品稽查行

動，以嚇阻犯罪行為；(3) 事件發生後之有效偵緝行動：在食品安全則是有效進行大規模篩檢樣品以確保何者安全，何者需下架。

事前犯罪防範的巡邏，是要維持良好治安絕對不可少的力量。在警方，因為配戴有武器，因此巡邏除了可以嚇阻犯罪外，也可以在第一時間舉發並逮捕現行罪犯。但在食品安全上，儘管可以派遣專業食品人員巡邏各地食品販賣點，但因傳統上並無有效可應用在食品檢測科技的武器供其配置使用，因此巡邏的效果，對打擊食品犯罪而言將大打折扣。本文主要目的就在介紹可及時在現場進行檢測食品中所含不法化學添加物之科技武器—「大氣質譜儀」。而具此功能之化學分析儀器，除了可用在食品安全防護上，也可使用在環境污染防範、海關、戰場、防恐與防災上，主要因為這些場合均需具現場即時檢測能力的化學分析儀器。

大氣質譜儀是近十年來開始發展的質譜分析儀器。由於該技術本身多兼具取樣的功能，因此往往不需經複雜的樣品前處理過程，即可在常溫常壓下對樣品進行靈敏而快速的質譜分析工作。由於具備有上述這些特性，使得近來有一股風潮將大氣質譜儀應用在需要進行快速分析或是現場檢測的場合。而大氣質譜儀所扮演的角色就如同手槍之於巡邏警察一般，也就是食品安全人員在現場不再侷限於只能現場採樣，而是具現場分析之能力，這將有助嚇阻食品犯罪之功能。其效能也有如在機場之巡邏犬，憑其靈敏的嗅覺，除了可協助找出旅客所攜帶之違禁品，並可有效嚇阻犯罪。

近年來曾被報導的大氣質譜法已超過五十種，雖然每一種技術均有其特色，但和其他技術比較起來，也都有某種程度的相似性。然而對於大多數分析化學家而言，一時之間要充分了解及分辨這麼多技術之間的差異與功能，其實不是一件容易的事。但若對這些技術進行有效的分類，將是協助科學家了解不同技術的差別最好的策略。筆者以個人從事大氣質譜技術十多年的經驗，將此領域的技術分成三大類<sup>(1, 2)</sup>，分別為 (1) 直接電噴灑探針式游離質譜法，(2) 一階段式脫附游離質譜法與 (3) 兩階段式游離質譜法。

## 二、直接電噴灑探針式游離質譜法

直接電噴灑探針式游離質譜法 (direct electrospray probe, DEP)，其整個分析流程相當簡單，基本作法是以一小的實心探針碰觸樣品表面以進行採樣，再將有機溶劑倒至探針尖端，以溶解分析物，並施以一高電壓場，如此將可對探針前端溶有分析物之有機溶劑誘導產生電噴灑，整個分析流程從採樣至取得分析物訊號，只需數秒鐘就可完成。圖 1(a) 所示，是一典型的 DEP 在採樣前後，針尖端吸附上分析物的照片，由於此探針是以不鏽鋼導電金屬製成，因此只需將溶劑倒至針尖端，並將之置於一高電壓場下，即可誘導電噴灑產生 (圖 1(b)) 以及產生分析物離子。而要導入能產生電噴灑的高電壓場的作法其實非常簡單，就是將該探針置於質譜儀離子入口前端，再施加一負的高電壓於離子入口 (如  $-3.5$  kV)，即可和接地的金屬探針間產生高電壓差，並誘導電噴灑的產生。圖 2 所示即

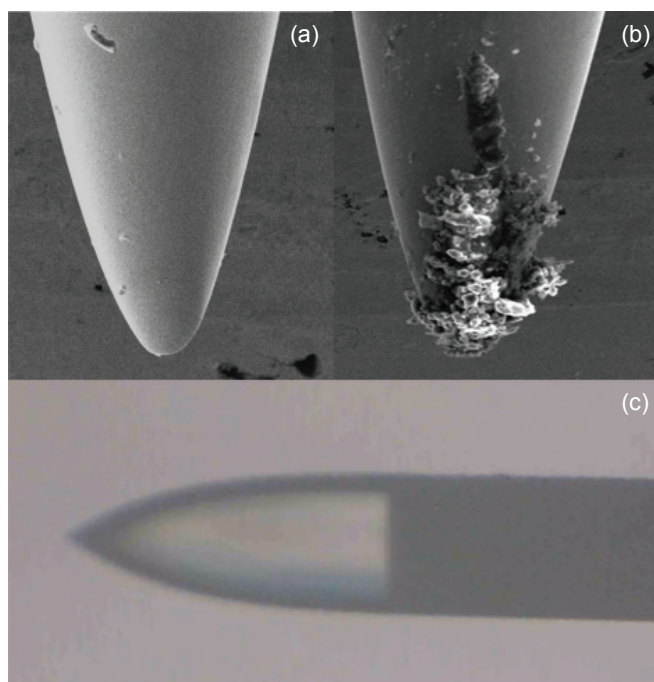
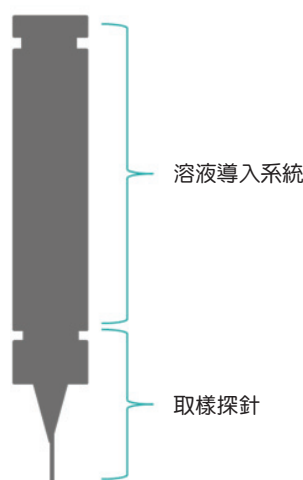


圖 1. 以直接電噴灑探針 (不鏽鋼製) 取樣前 (a) 後 (b)，探針尖端黏附少量樣品之顯微放大圖。(c) 施加溶劑於一探針上以誘導電噴灑在探針之前端產生。

(a) 探針系統



(b) 電噴灑游離的分析平台

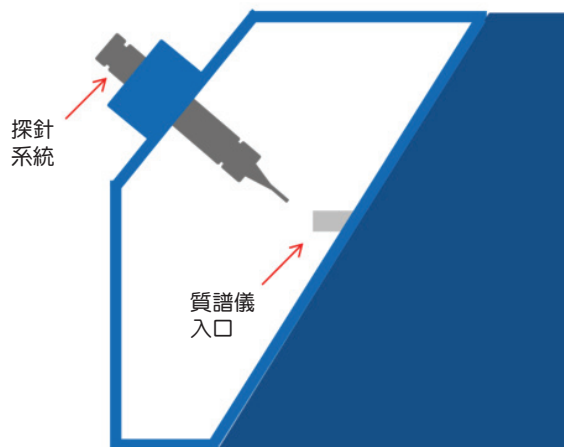


圖 2. 直接電噴灑探針的結構圖 (a) 以及其和質譜儀結合進行分析之結構圖(b)。

是使用 DEP 結合質譜儀進行化學分析過程的示意圖。一般而言，採樣後，僅需將 DEP 放置在距質譜儀之離子入口處約 0.5 cm 左右，就可誘導存在針尖之微量有機溶劑產生電噴灑，並進一步形成分析物離子。

DEP 不僅可用於分析固體樣品，也適合液體樣品的分析，而其最大的好處在於探針非常細小(幾十個  $\mu\text{m}$  粗細)，因此可以深入到樣品各個角落進行取樣。以一生長的植物而言，以一 DEP 可以輕易取得其根、莖、葉或是果實表面及內部的樣品進行分析。由於取樣點很小，因此取樣後並不會妨害植物的成長，甚至可對單一區域(如同一葉片)進行長時間的取樣分析。

DEP 是作者實驗室在 1998 年開始最先報導的<sup>(3)</sup>，其後經過一系列改良，到 2005 年作者報導了以固相微萃取柱 (solid microextraction, SPME) 取代金屬探針<sup>(4)</sup>，先以 SPME 選擇性吸附樣品溶液中特定化學物質，再施加微量溶劑於 SPME 柱上將分析物溶解，並誘導其產生電噴灑。其後學術界上有依 DEP 原理發展出的技術有 2007 年所謂的 PESI (probe electrospray)<sup>(5)</sup> 及 2011 年的 tooth pick spray<sup>(6)</sup> 等。前者是使用針灸針作為 DEP，而後者則是使用可拋棄的牙籤。

DEP 在食品安全上之應用包括有：(1) 蔬菜水果表面上之殘餘農藥檢測，(2) 蔬菜內部殘餘之系統性農藥檢測，(3) 液態食品如果汁、運動飲料、

茶飲料及酒類等所含之塑化劑添加物之檢測等。圖 3 所示是以 DEP/MS 分析內含各式化學物質之液體樣品。適合 DEP 分析之樣品和傳統 LC/MS 類似，而其質譜圖其實和傳統 ESI 質譜圖完全相同，只不過在進行 DEP/MS 分析時，連同採樣所需分析時間約在 10–20 秒內，但傳統分析則因前處理過程的關係，會耗費數十分鐘至數小時之久。若比較兩者之間偵測靈敏度的差異，則 DEP/MS 因並無經過濃縮和萃取過程，因此理論上其偵測靈敏度會較差，但因 DEP 只在表面取樣並不會像傳統分析方法一樣會將蔬果內部之各式物質引入分析系統，因此其偵測靈敏度和傳統分析方法實是相似的。

### 三、一階段式脫附游離質譜法

一階段式大氣脫附游離質譜法的代表技術有四項，分別為 (1) 脫附電噴灑游離法 (desorption electrospray ionization, DESI)<sup>(7)</sup>、(2) EASI (easy ambient sonic-spray ionization)<sup>(8)</sup>、(3) DART (direct analysis in real time)<sup>(9)</sup> 及 (4) DBDI (dielectric barrier desorption ionization) 或是 LTP (low temperature plasma)<sup>(10)</sup>。屬於此類的大氣質譜儀有一共同特性，就是都以具反應性之化學物種衝擊樣品表面，對存在樣品表面之分析物進行脫附游離，再將之送入質譜儀之離子入口進行檢測。而不同的一階段式大氣脫附游離技術間之差異就是所使用的反應化學

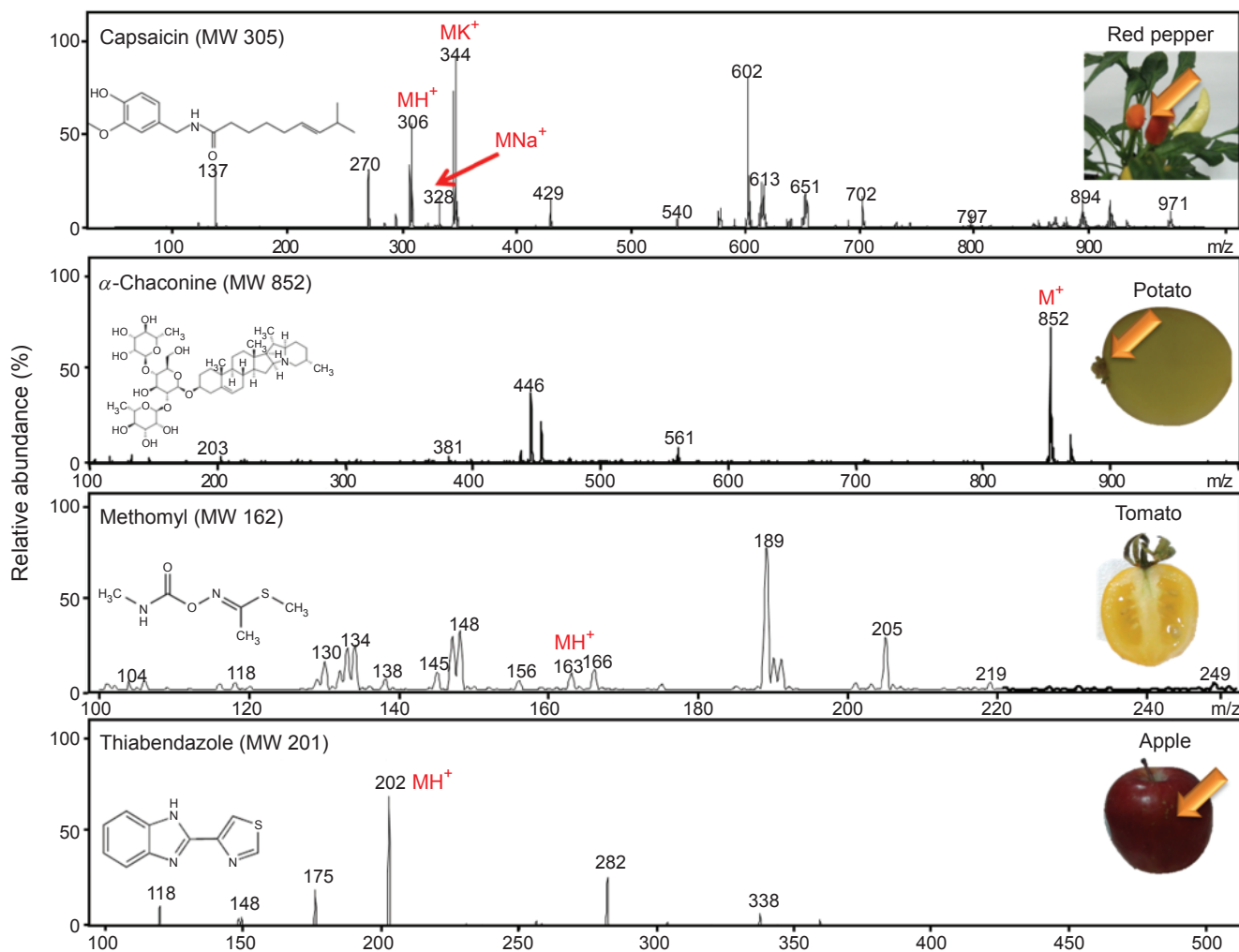


圖 3. 以直接電噴灑探針結合質譜儀分析 (a) 辣椒內之辣椒素 (m/z 306, 328, 344)，(b) 馬鈴薯發芽後產生之毒素 ( $\alpha$ -chaconine, m/z 853)，(c) 蕃茄表面上之殘餘農藥 (methomyl, m/z 163)，(d) 蘋果表面上之防黴劑 (thiabendazole, m/z 202)。

物種。DESI 是將極性有機溶劑 (如酸性甲醇) 流經毛細管，並使其產生電噴灑後，再以一氮氣流，將電噴灑之反應性化學物種導向樣品表面。電噴灑區內因含有具多價電荷之溶劑液滴  $H^+$ 、 $H_3O^+$ 、 $CH_3OH_2^+$ 、甲醇及水合 cluster ions 等，而存在樣品表面之分析物則可和電噴灑區內這些化學反應物種進行反應後，產生分析物離子。EASI 則是以一氣流將產自一氣動式霧化器之中性有機液滴帶到樣品表面，將和分析物反應。樣品表面之分析物會溶於有機溶劑液滴內，再被帶往質譜儀之離子入口，由於所經路徑有高電壓差，也有加溫區，因此溶於有機溶劑液滴內之分析物，可經由高電壓差被誘導產

生電噴灑，以形成離子或是經由快速揮發作用，導致電荷如 ( $H^+$  或是  $Na^+$ ) 沉澱在分析物上而形成分析物離子 (如  $MH_n^{n+}$  是  $MH^+$ ，M：分析物)。DESI/MS 和 EASI/MS 僅適合具極性的中、大分子的即時分析。

DART 和 DBDI (或是所謂的 LTP) 的操作則是施加一高電壓場 (DC 或是 AC 電壓) 於一鈍氣 (如 He) 氣流上，以產生電漿，再以一熱氣流帶動電漿衝擊樣品表面。由於電漿內含有各式各樣的帶電物質如： $H^+$ 、 $e^-$ 、 $H_3O^+$ 、 $He^+$ 、 $H_2O^+$  和  $He^*$  等，而這些都可以和分析物反應，以產生分析物離子 (如  $M^+$  或是  $MH^+$ )。DART 和 DBDI 適合具低或高極

性的中、小分子的即時分析。

圖 4 所示分別是 DESI、EASI、DART 和 DBDI (LTP) 的操作示意圖。這四種大氣質譜技術，目前均有市售儀器。其操作流程也相當簡單，只需將樣品帶到質譜游離源前端，打開化學反應物種產生器 (如 ESI、氣動式霧化器或電漿產生器)，並以一加熱或不加熱之氣流帶動化學反應物種，使其衝擊樣品表面，即可使其和存在樣品表面之分析物反應，並產生分析物離子，這些分析物離子隨即進入質量分析器內被偵測出來。一階段式大氣質譜法可有效檢測蔬菜水果表面上之殘餘農藥，牛奶中之三聚氰胺，存在不同固體表面之微量爆裂物，及各式藥錠中或藥水之有效成份等。圖 5 所示分別是以 DESI 和 DART 分析一藥片所得之質譜圖。

DESI 和 EASI 其操作原理雖然簡單，但在實際操作時，需適度調整樣品、反應試劑氣流和質譜儀離子入口間之距離和角度，才能得到最佳且穩定的分析物訊號。此外，帶動化學反應試劑氣流的流速也是決定分析物信號好壞的關鍵因素之一。考慮到樣品內所存在的一些顆粒或雜質容易被氣流帶入質量分析器內，因此適合 DESI 和 EASI 分析之樣品，應為較乾淨的樣品，至少應避免樣品中存在大量之顆粒。DART 和 DBDI 大多情況是用來分析具

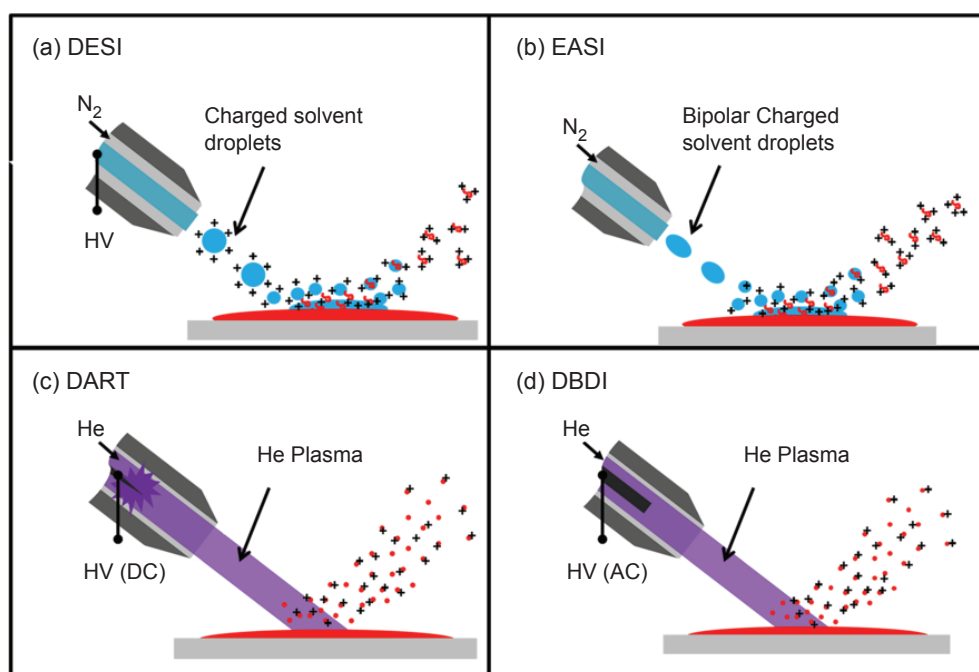
揮發性的小分子 (具極性或非極性)，因此不需要使用強大氣流衝擊樣品表面以進行脫附，也較不需考慮到樣品的乾淨度。只不過若分析物的分子量過大或是不具揮發性，就無法以這兩種技術得到分析物離子之訊號。

#### 四、二階段式游離質譜法

二階段式大氣質譜法和一階段式大氣質譜法比較起來，前者要比後者多了許多操作上的可變因數。主要原因是二階段式大氣質譜法是將取樣、脫附和游離三步驟分開執行，而一階段式則是三種動作在同一時間內完成。乍看之下，在操作上，二階段式要較一階段式複雜，但其實就分析觀點而言，取樣、脫附和游離若能分別進行的話，則每一步驟所參與之變數都可加以調控，反而可以增加所得結果之可靠性及穩定性。

典型的二階段式大氣質譜法在取樣方面可簡單地以前述 DEP 中的探針為之。接下來再以熱脫附、雷射脫附或是震波方式，將存在探針上之分析物脫附出來，再將脫附之分析物分子導入 ESI 或是電漿內，使其與其內之化學反應物質反應，以形成分析物離子。此外，也可將樣品帶到游離源處，直

圖 4. 四種常見的一階段式脫附游離大氣質譜法 (a) DESI (desorption electrospray ionization), (b) EASI (easy ambient sonic-spray ionization), (c) DART (direct analysis in real time), (d) DBDI (dielectric barrier desorption ionization)。各技術的分析過程類似，但用來進行脫附游離的反應化學物種則不同。



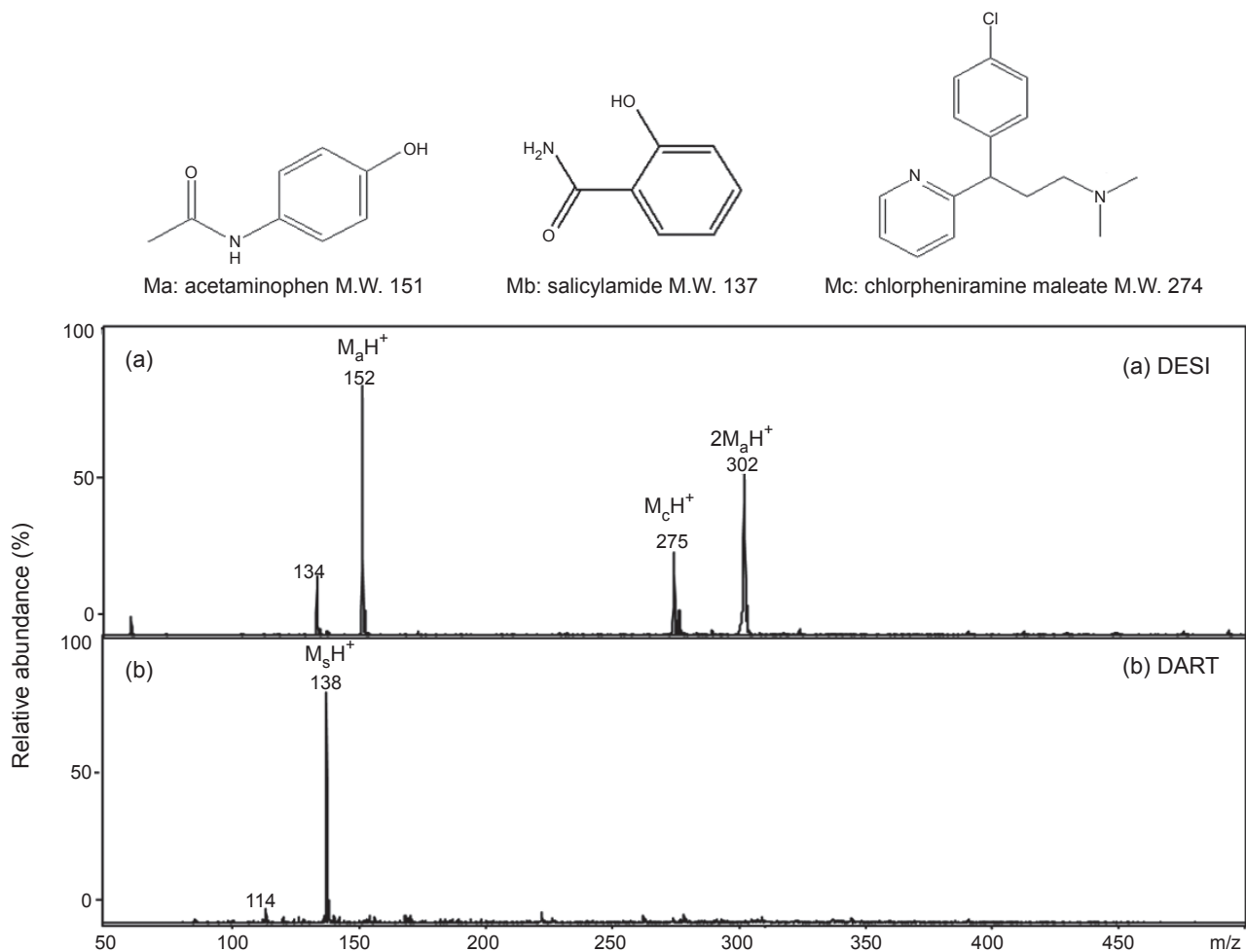


圖 5. 以一階段式脫附游離大氣質譜法中的 DESI 和 DART 偵測一藥片中之活性組成—caffeine ( $m/z$  195, 未測得訊號), acetaminophen ( $m/z$  152), salicylamide ( $m/z$  138) 以及 chlorpheniramine ( $m/z$  275)。

接以雷射照射樣品表面，將存在表面之分析物分子脫附出來，再使分析物分子進入 ESI 或是電漿內進行游離。本文中將介紹作者實驗室所開發的三種二階段式大氣質譜法—熱脫附電噴灑法 (thermal desorption-electrospray, TD-ESI)<sup>(11)</sup>、電噴灑雷射脫附游離法 (electrospray laser desorption ionization, ELDI)<sup>(12)</sup> 以及雷射誘導聲波電噴灑游離法 (laser-induced acoustic wave-electrospray ionization, LIAD-ESI)<sup>(13)</sup>。

TD-ESI/MS 是以一金屬探針進行對固體表面或是液體樣品的採樣。不論樣品具何種形狀、尺寸、大小，均可以探針取樣，且不需將樣品送到質譜游離源區域內。由於探針的尾端為一小的圓圈，因此其在浸入液體樣品內並隨即取出，即可沾附有

固定體積的少量樣品 ( $2 \mu\text{l}$ )。吸附有樣品之探針再迅速插入一預熱的高溫爐內 ( $250-300^\circ\text{C}$ )，以脫附分析物。再以一氮氣流帶動分析物，進到 ESI 的噴灑區內，使其和 ESI 噴灑區內之有機溶劑離子及帶電液滴反應，以產生分析物離子。由於高溫爐為一密閉空間，因此所有脫附的分析物均可被帶入 ESI 區內進行游離，這將可提高分析時的靈敏度，這和 DART 及 DBDI 是在一開放空間下進行游離是不同的。此設計的另一優點是，因所有樣品都進入 ESI 噴灑區內，因此在進行定量分析時，其準確度可大大被提高。圖 6 是以 TD-ESI/MS 進行分析的流程圖。本裝置可應用在快速偵測食品內所添加的具揮發性和熱穩定性之化學物質。圖 7 及 8 所示為以 TD-ESI/MS 分析不同食品所得之結果。在

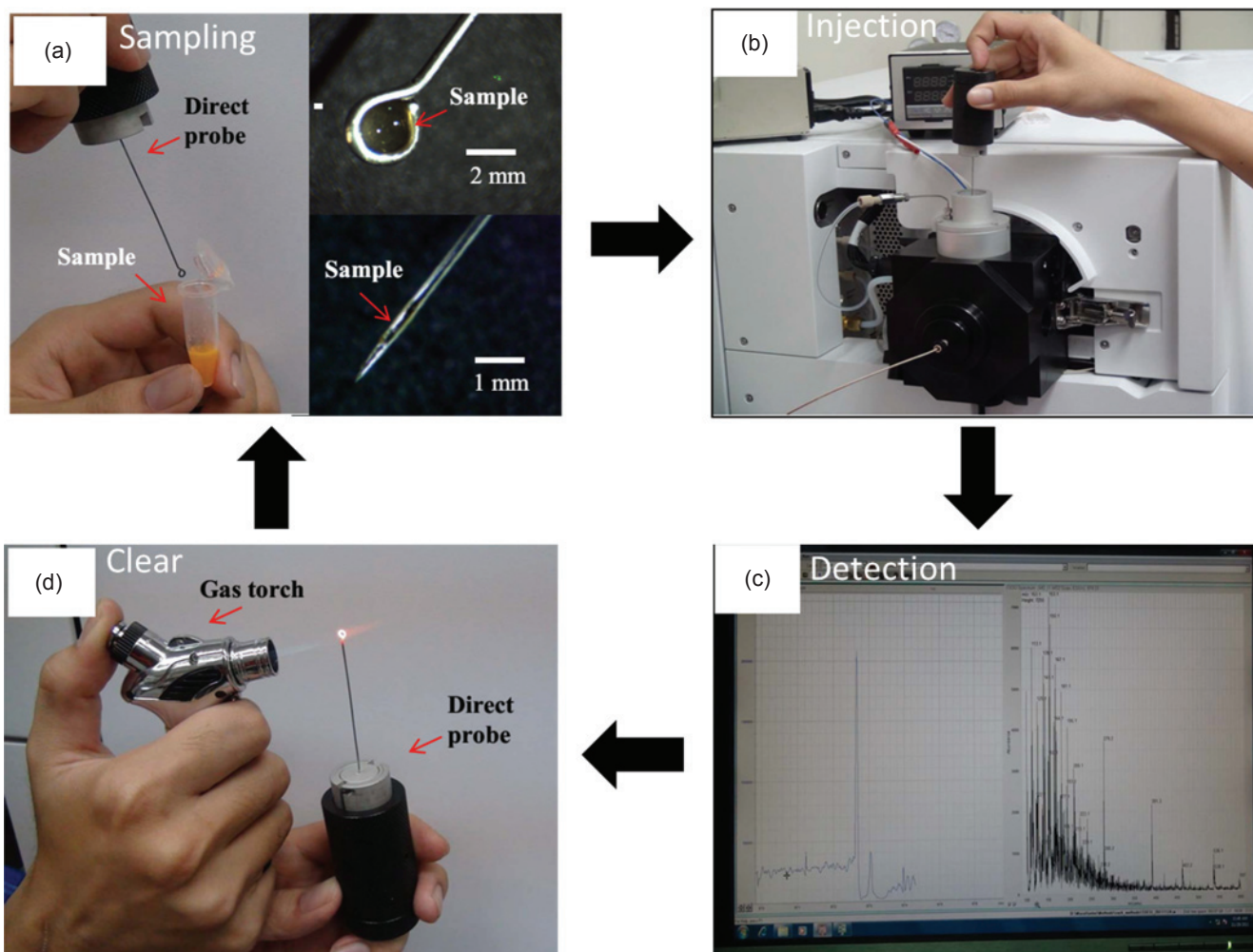


圖 6. 熱脫附電噴灑游離 (TD-ESI) 大氣質譜法的操作流程示意圖。(a) 利用取樣探針沾取樣品，(b) 將取樣探針插入熱脫附裝置進行熱脫附，(c) 收集分析結果，(d) 利用噴槍進行取樣探針清理。

TD/ESI/MS 中，所有化學物質均以  $MH^+$  (M：分析物) 的形式被偵測到。

ELDI/MS 是作者實驗室在 2005 年間所開發出來的大氣質譜法，其操作原理是以聚焦的脈衝雷射照射樣品表面以脫附分析物，接著再使分析物分子進到 ESI 噴灑區中被游離。由於聚焦的脈衝雷射，具有非常大的能量，而且因脈衝的雷射極短 (ns)，因此不僅可脫附如蛋白質等大分子，也可維持這些生化分子之三度空間結構 (native structure)<sup>(14)</sup>。雷射所脫附之分析物會進到雷射點上方之 ESI 噴灑區，以進行更進一步的游離。圖 9 所示是 ELDI/MS 的操作原理示意圖。圖 10 則是以 ELDI/MS 偵測生化及化學分析物所得之質譜圖。

LIAD/ESI 是作者實驗室在 2009 年間所開發的

另一種大氣質譜法，其操作原理是以一脈衝雷射，照射上面置有分析物之金屬薄片 (10–20  $\mu\text{m}$ ) 之背面。這將會在金屬薄片產生一強的脈衝波 (shock wave)，並快速傳遞到分析物上，造成其脫附。所脫附出來的分析物隨之再進到 ESI 噴灑區內進行游離。和 ELDI 一樣，因雷射脈衝極短，因此所產生的震波也強，而其強度足以脫附大如蛋白質的分子，同時也可以保持其結構之完整性。圖 11 所示是 LIAD/ESI 的操作原理示意圖。

## 五、結論

大氣質譜法因不需進行樣品製備，即可在室溫及常壓下快速而靈敏的進行化學分子的偵測，因此

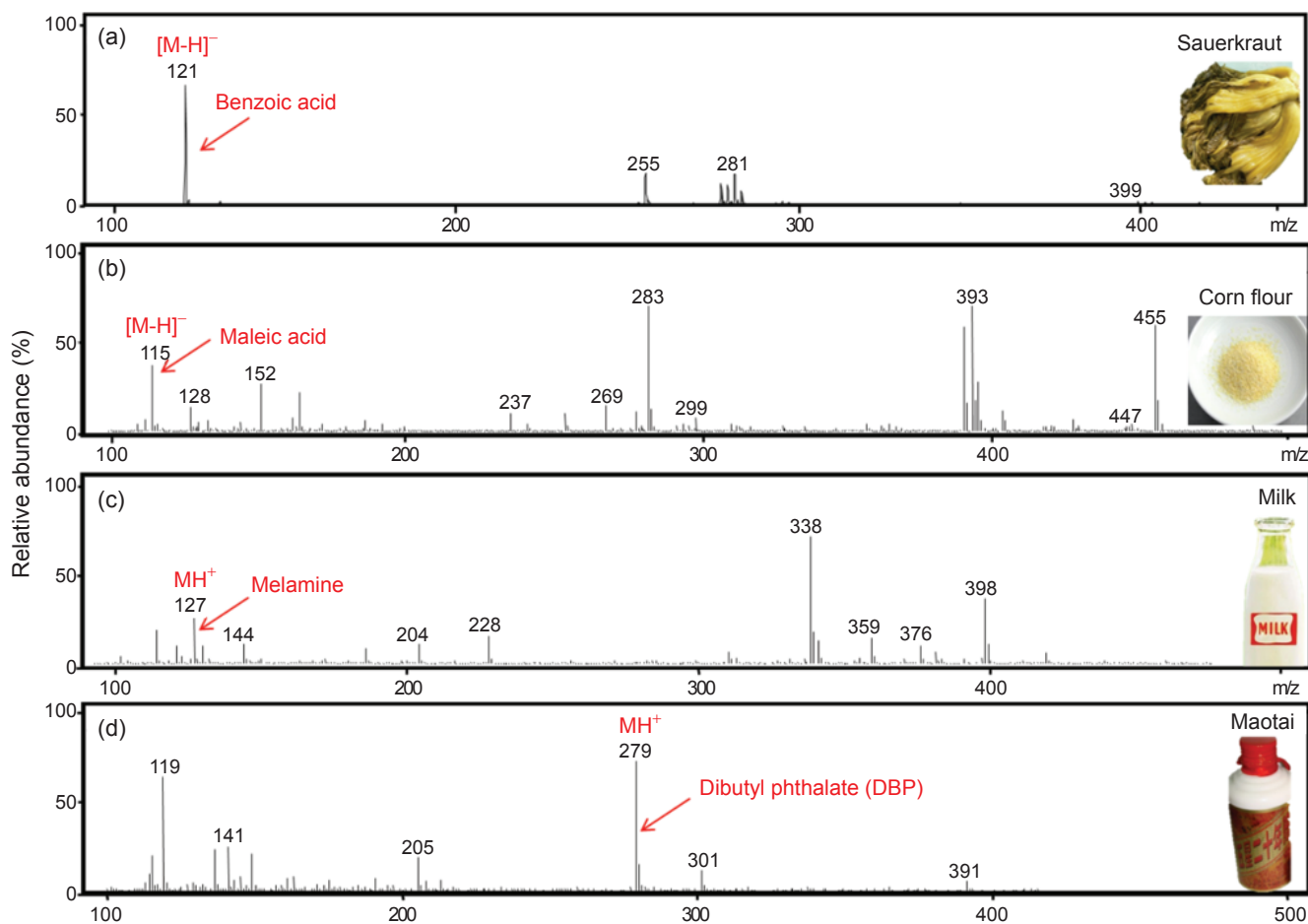


圖 7. 以 TD-ESI/MS 分別偵測添加在各式食品及酒類上之化學物質 (a) 麵店酸菜裡之防腐劑 (benzoic acid,  $m/z$  121), (b) 玉米粉中的假澱粉 (maleic acid,  $m/z$  115), (c) 牛奶中添加了的三聚氰胺 (melamine,  $m/z$  127) 以及 (d) 大陸茅台酒中之鄰苯二甲酸二丁酯 (dibutylphthalate,  $m/z$  279)。

可被應用在需要現場進行即時偵測的場合。當中最重要之應用之一，就是食品安全的偵防。以往因無大氣質譜法此項科技，因此要完成一個食品化學分析，往往要耗費非常多的人力和時間，導致食品安全的維護只能採取防守策略，也就是只能針對有安全疑慮的食品進行有限度的分析檢測，而無法主動且長期的針對市面上之食品進行大規模的篩檢。大氣質譜法因可有效檢測存在氣體、液體或固體樣品內的化學添加物質，因此儘管食品之種類及式樣有千百種，絕大多數均可以大氣質譜儀完成檢測，這將對國人未來飲食的安全更有保障。大氣質譜法的發明，也改變了一般化學分析的流程。過去分析人員都是在分析實驗室內，等待樣品送來，再依一般流程完成分析。但在以大氣質譜法進行現場分析

時，分析化學人員將不在實驗室等待樣品的送來，反而是將主動出擊到第一線，在現場採樣後，即時完成分析工作。由於整個分析流程將攤在眾人眼光下進行，因此化學分析人員首先必須先適應此種改變。該流程和警察臨檢酒測一樣，只不過酒測只針對酒精濃度進行偵測，但食品安全檢測則可能是同時需面對各式不同的樣品，因此挑戰性更大。

最後是若要在現場進行化學檢測工作，則大氣質譜儀也需隨化學分析人員出現在現場，此時就需要有具移動性的大氣質譜儀或是可攜帶式的大氣質譜儀。前者可使用市面上已有之高效能質譜儀結合大氣游離源，其優點是分析效率高 (如靈敏度高、解析度高和掃描快速等)，但其缺點是體積和重量大，因此需發展移動式大氣質譜系統。作者實驗室

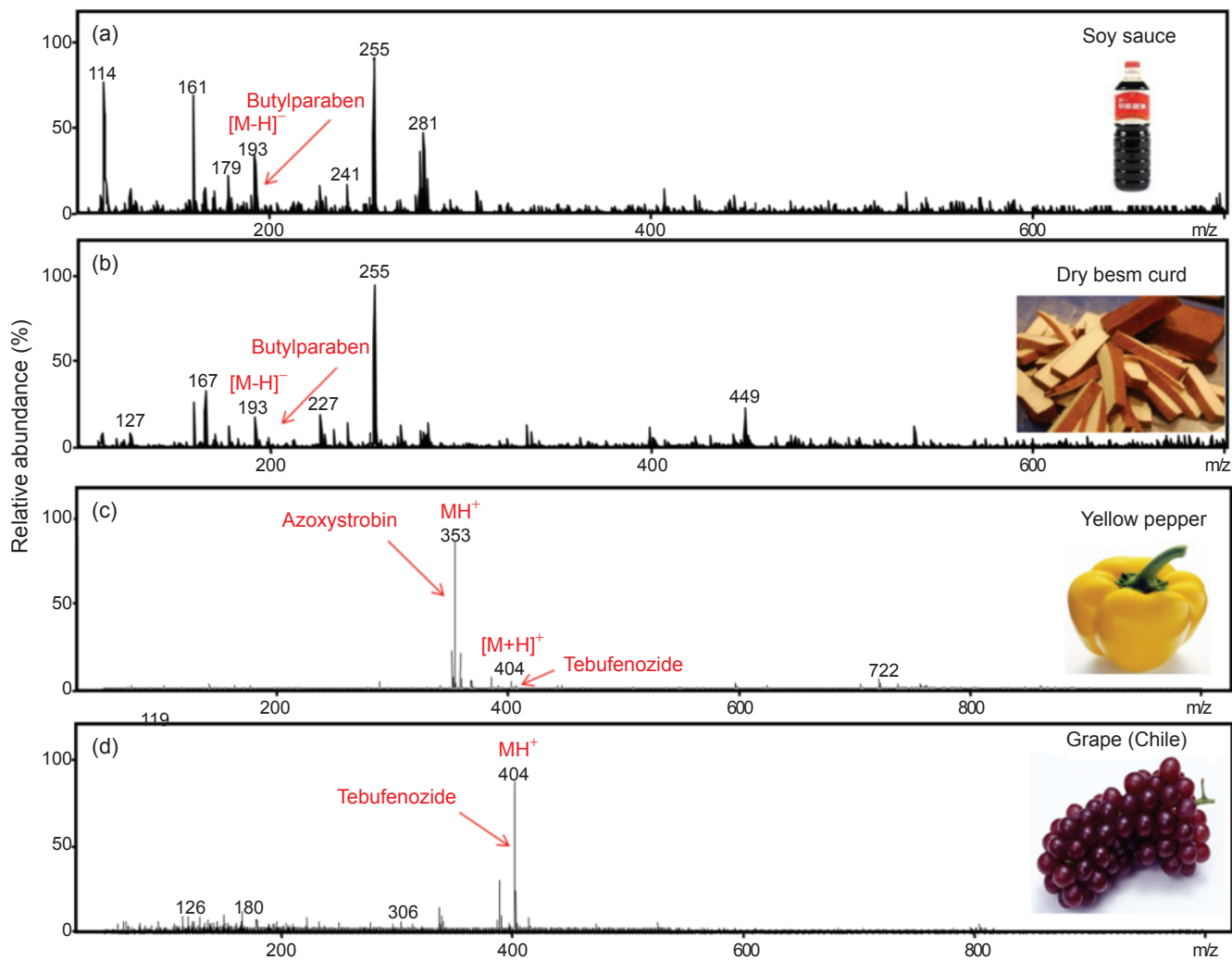


圖 8. 以 TD-ESI/MS 分別偵測添加在各式食品及蔬果上之化學物質及農藥 (a) 醬油中之防腐劑 (butylparaben,  $m/z$  193), (b) 豆腐干內之防腐劑 (butylparaben,  $m/z$  193), (c) 黃椒上之殘餘農藥 (azoxystrobin,  $m/z$  353 及 tebufenozide,  $m/z$  404) 以及 (d) 葡萄上之農藥 (tebufenozide,  $m/z$  404)。

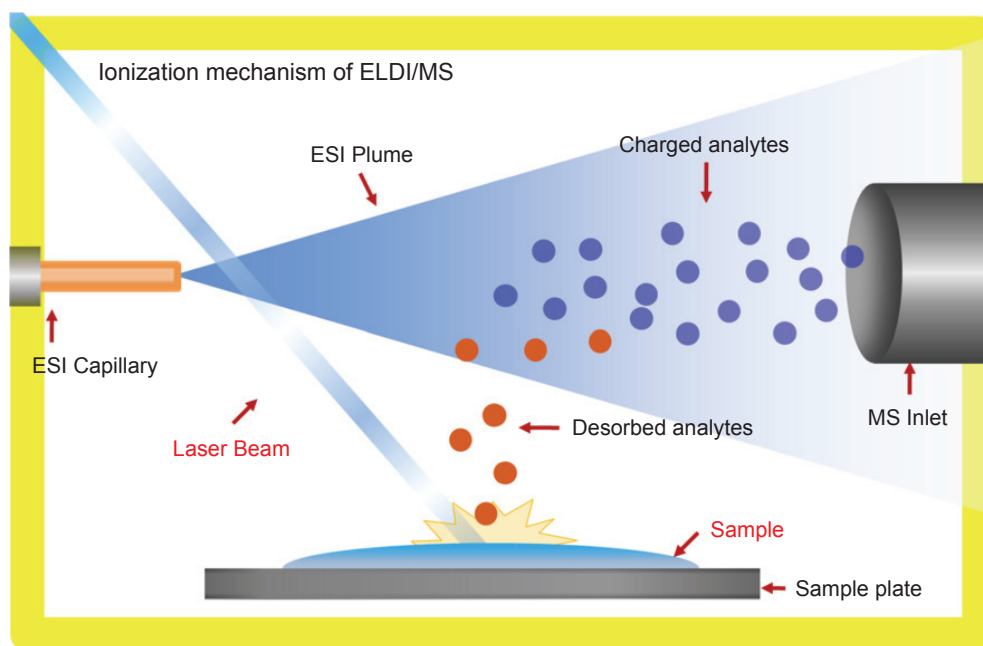


圖 9. 電噴灑雷射脫附游離質譜法 (ELDI/MS) 的分析流程示意圖。

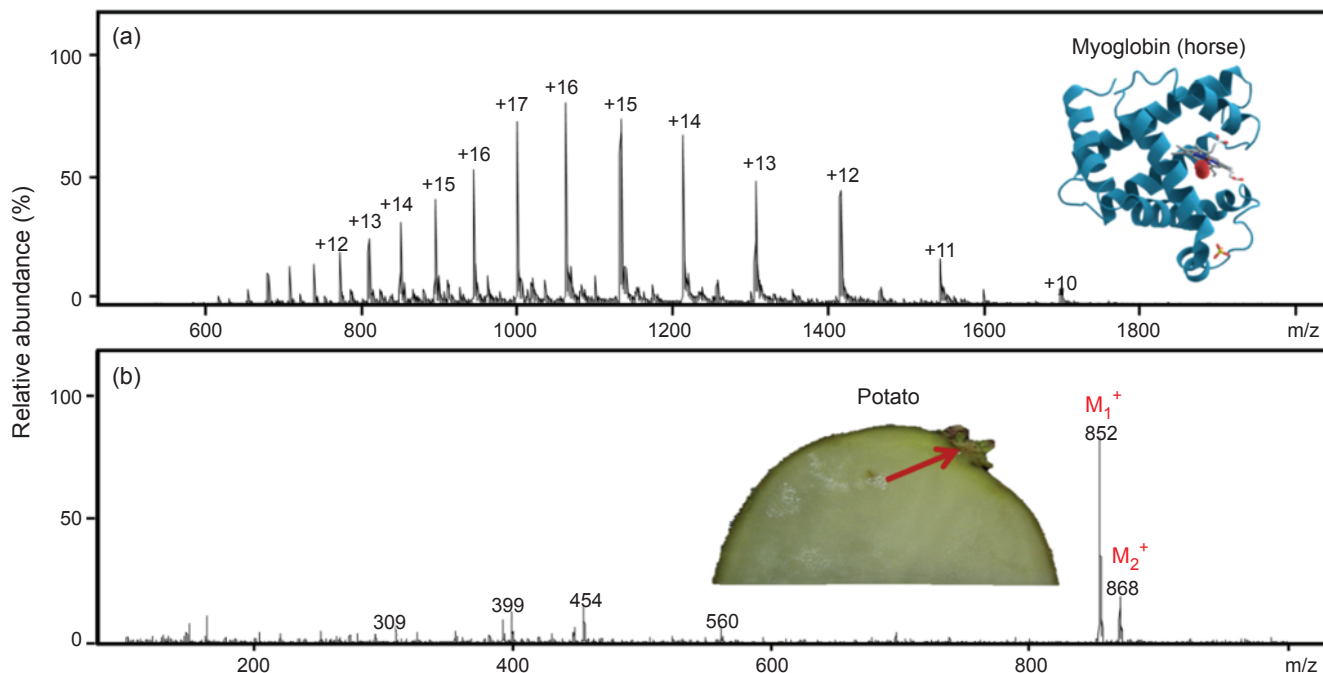


圖 10. 以 ELDI/MS 分析 (a) 肌紅蛋白質 (myoglobin) 溶液及 (b) 馬鈴薯發芽後芽口上之毒素 (m/z 852 及 868)。

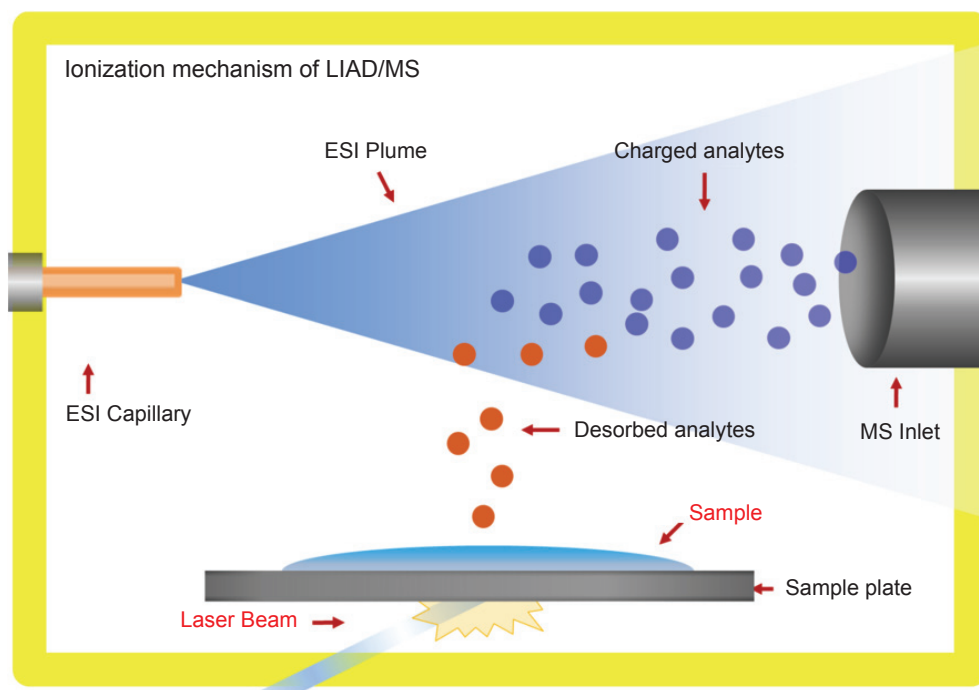


圖 11. 雷射誘導聲波脫附游離質譜法 (LIAD-ESI/MS) 的分析流程示意圖。

已發展三套移動式大氣質譜儀 (圖 12)，目前正開發一套車載式大氣質譜儀。市面上目前已有一款配備有大氣游離源 (LTP) 的可攜帶式質譜儀，但缺點是其分析效率較市售高效率質譜儀差甚多，因此無論在靈敏度或解析度，目前均無法和前述移動式大

氣質譜儀相比擬。移動式大氣質譜儀未來研究的主要方向，在於如何減少儀器的體積和重量，但不減其功效，而手提式大氣質譜儀的研究發展則應專注在如何提升儀器的功效但不增加儀器的體積與重量。兩種不同的設計其未來發展方向雖然不同，但

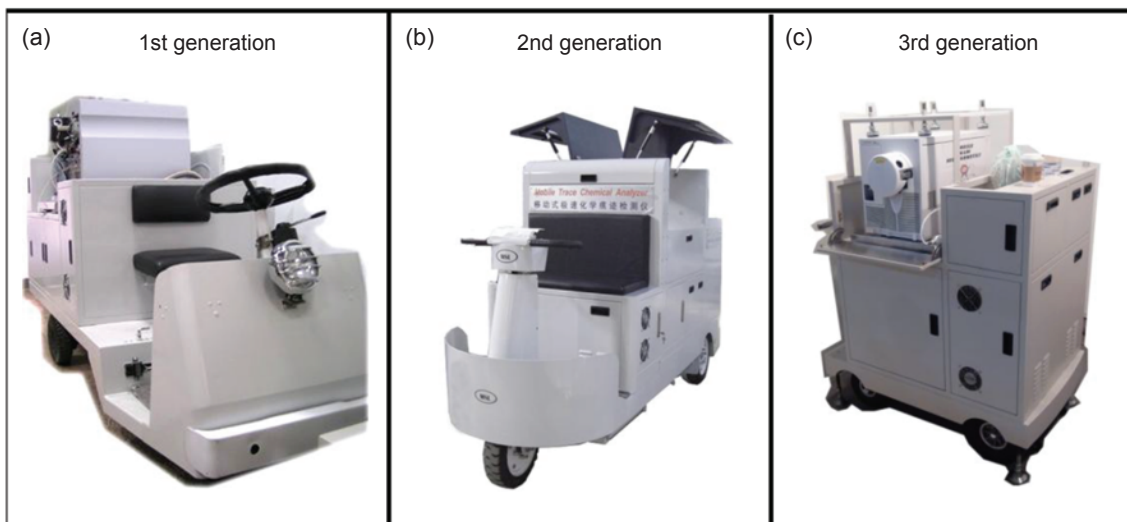


圖 12. 作者實驗室所開發之 (a) 第一代，(b) 第二代，及 (c) 第三代移動式大氣質譜儀 (MAMS)。

終極目的將一致，就是製造一套高效率且微小化的大氣質譜儀，以供分析人員方便的進行現場即時檢測工作，以便能充分維護國人食的安全。

## 參考文獻

1. M. Z. Huang, C. H. Yuan, S. C. Cheng, Y. T. Cho, and J. Shiea, *Annu Rev Anal Chem.*, 43, **3** (2010).
2. M. Z. Huang, S. C. Cheng, Y. T. Cho, and J. Shiea, *Anal Chim. Acta.*, 1, **702** (2011).
3. W. S. Wang, P. W. Tseng, C. H. Chou, and J. Shiea, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 931, **12** (1998).
4. J. Y. Jeng, C. H. Lin, and J. Shiea, *Anal. Chem.*, 8170, **77** (2005).
5. K. Hiraoka, K. Nishidate, K. Mori, D. Asakawa, and S. Suzuki, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 3139, **21** (2007).
6. B. Hu, P. K. So, H. W. Chen, and Z. P. Yao, *Anal. Chem.*, 8201, **83** (2011).
7. Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, *Science*, 471, **306** (2004).
8. R. Haddad, R. Sparrapan, and M. N. Eberlin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2901, **20** (2006).
9. R. B. Cody, J. A. Laramee, and H. D. Durst, *Anal. Chem.*, 2297, **77** (2005).
10. Z. L. Zhu, S. C. Zhang, Y. Lv, and X. R. Zhang, *Anal. Chem.*, 865, **78** (2006).
11. M. Z. Huang, C. C. Zhou, D. L. Liu, S. S. Jhang, S. C. Cheng, and J. Shiea, *Anal. Chem.*, **in press**.
12. J. Shiea, M. Z. Huang, H. J. HSu, C. Y. Lee, C. H. Yuan, I. Beech, and J. Sunner, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 3701, **19** (2005).
13. S. C. Cheng, T. L. Cheng, H. C. Chang, and J. Shiea, *Anal. Chem.*, 868, **81** (2009).
14. M. Z. Huang, H. J. Hsu, L. Y. Lee, J. Y. Jeng, and J. T. Shiea, *J. Proteome Res.*, 1107, **5** (2006).



黃明宗先生為國立中山大學化學博士，現任國立中山大學化學系助理研究學者。

Min-Zong Huang received his Ph.D. in chemistry from National Sun Yat-Sen University. He is currently an assistant research scholar in the Department of Chemistry at National Sun Yat-Sen University.



鄭思齊先生為國立中山大學化學博士，現任國立中山大學化學系博士後研究員。

Sy-Chyi Cheng received his Ph.D. in chemistry from National Sun Yat-Sen University. He is currently a postdoctoral researcher in the Department of Chemistry at National Sun Yat-Sen University.



鄭儲念先生現為國立中山大學化學研究所博士班學生。

Chu-Nian Cheng is currently a Ph.D. student in the Department of Chemistry at National Sun Yat-Sen University.



張修獻先生現為國立中山大學化學研究所博士班學生。

Siou-Sian Jhang is currently a Ph.D. student in the Department of Chemistry at National Sun Yat-Sen University.



謝建台先生為美國蒙大拿州州立大學化學博士，現任國立中山大學化學系特聘教授。

Jentaie Shiea received his Ph.D. in chemistry from Montana State University, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Chemistry at National Sun Yat-Sen University.