

分析与监测

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.12.028

## 全自动在线SPE-UPLC-MS/MS测定中水中15种喹诺酮

冯月超, 丁奇, 杨一帆, 王建凤, 贾丽, 陈冬梅, 邵鹏  
(北京市理化分析测试中心 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京  
100089)

**摘要:** 建立了中水中15种喹诺酮类物质的全自动在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱(SPE-UPLC-MS/MS)测定方法。在中水样品加入0.2%甲酸酸化后加入5%甲醇,进样量为5 mL,仪器自动完成6个步骤:加载样品、淋洗、洗脱、SPE柱的再生、被测物的分离和质谱分析测定。分析方法采用电喷雾正离子扫描( $\text{ESI}^+$ ),多反应监测(MRM)模式检测,外标法定量。在加标浓度范围为0.05~5  $\mu\text{g/L}$ 时,15种喹诺酮标准曲线线性良好,相关系数( $R^2$ )均大于0.991,回收率范围为84.4%~116.2% ( $n=6$ ), $\text{RSD} \leq 19.92\%$ ,检出限(LOD)范围为0.7~8.7 ng/L。采用该方法检测了30个实际中水样品,其中13个中水样品检出了7种喹诺酮,浓度范围为0.004 2~0.47  $\mu\text{g/L}$ 。

**关键词:** 中水; 喹诺酮类; 在线SPE; 超高效液相色谱-串联质谱

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)12-0143-07

## Fully Automated Online Solid Phase Extraction – Super High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry Determination of 15 Quinolones in Reclaimed Water

FENG Yue-chao, DING Qi, YANG Yi-fan, WANG Jian-feng, JIA Li, CHEN Dong-mei,  
SHAO Peng

(Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

**Abstract:** A fully automated online solid phase extraction – super high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (SPE – UPLC – MS/MS) method was developed for detecting 15 quinolones in reclaimed water samples. The samples were acidized with 0.2% formic acid, then added 5% methanol. The injection volume was 5 mL, and the instrument automatically completed 6 steps: loading sample, cleanup, elution, online SPE column regeneration, separation of the object and determination by mass spectrometry. The analytical methods were electrospray positive ion scanning ( $\text{ESI}^+$ ), multi-reaction monitoring (MRM) mode detection, and external standard legal quantity. When the standard concentration range was 0.05 – 5  $\mu\text{g/L}$ , the standard curve of 15 quinolones was linear and

基金项目:北京市科学技术研究院创新工程项目(PXM2018\_178305\_000007)

通信作者:邵鹏 E-mail:seshapeng@163.com

the correlation coefficient ( $R^2$ ) was greater than 0.991. The recovery range was 84.4% – 116.2% ( $n = 6$ ), the RSD was no more than 19.92%, and the limit of detection (LOD) range was 0.7 – 8.7 ng/L. 30 reclaimed water samples were analyzed by this method. As a result, 7 quinolones were detected in 13 reclaimed water samples. The concentration of the compounds ranged from 0.004 2 to 0.47  $\mu\text{g/L}$ .

**Key words:** reclaimed water; quinolones; online solid phase extraction; super high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry

测定水中喹诺酮类的传统方法是固相萃取法<sup>[1-4]</sup>,但该方法消耗样品量较多,前处理过程费时费力。林麒等<sup>[5]</sup>开发了全自动固相萃取的方法测定水中 16 种喹诺酮类,但此方法仍需要人工氮吹、浓缩定容等步骤。全自动在线固相萃取 – 超高效液相色谱 – 液质联用法 (Online – SPE – UPLC – MS/MS) 是指仪器自动完成加载样品、清洗、洗脱、分离和质谱检测的过程,目前该方法已经应用在水中喹诺酮等污染物的检测中<sup>[6-15]</sup>,并且被越来越广泛地应用在食品、血清的检测中<sup>[16-18]</sup>。由于实现了全部自动化,故可减少人为误差,保证结果的一致性,并且分析时间短,灵敏度高。

笔者建立了在线固相萃取 – 液质联用法测定水中 15 种喹诺酮类污染物的检测方法,以提高效率、低成本的检测方案,了解喹诺酮类在中水中的污染状况。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

在线 SPE 系统: Waters ACQUITY UPLC 四元梯度泵;在线 SPE 柱: Oasis HLB Direct Connect HP, 20  $\mu\text{m}$ , 2.1 mm  $\times$  30 mm;自动进样器: 2777C;进样量: 5 mL。

UPLC 系统: Waters ACQUITY UPLC 二元梯度泵;分析柱: ACQUITY UPLC BEH C18 2.1 mm  $\times$  50 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ 。

质谱系统: 四极杆串联质谱仪 Waters ACQUITY UPLC、Xevo TQ。

超纯水仪 (Millipore 公司)。

### 1.2 试剂和耗材

甲醇、乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯 (Fisher 公司);氨水、甲酸 (纯度 > 96%) 为优级纯。针筒式滤膜 (水系, 0.22  $\mu\text{m}$ , 天津津腾公司)。本试验所用水均为超纯水仪制备。

标准物质均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH, 含量均大于 90%。

### 1.3 在线 SPE 工作原理及洗脱条件

全自动在线 SPE – UPLC – MS/MS 技术的分析过程从加载样品开始,图 1 为系统配置示意图。样品加载到进样环后,四元泵 (QSM) 将样品从定量环加载到萃取柱 A 上,目标物被吸附后,四元泵用清洗液淋洗保留较弱的干扰物,完成清洗步骤后,装置进行阀切换,将二元泵 (BSM) 的流动相与萃取柱 A 连接,该流动相将目标化合物反冲到色谱柱上进行分离,故萃取柱的洗脱液就是液相色谱的流动相溶液。

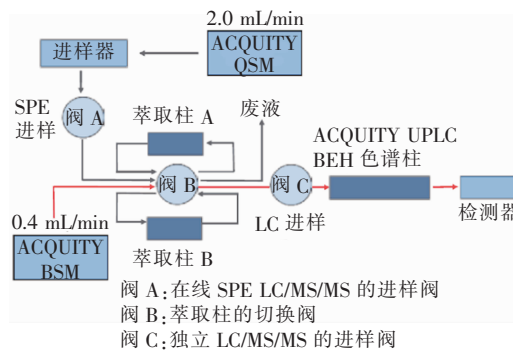


图 1 Waters 全自动在线前处理 – 超高效液相色谱串联质谱联用系统配置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Waters fully automated online SPE – UPLC – MS/MS system

图 2 为工作原理示意图。

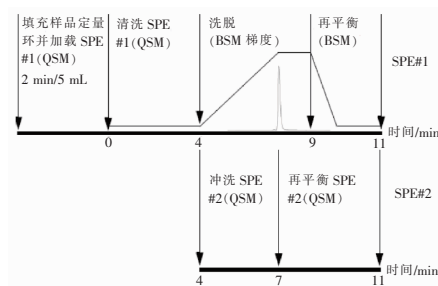


图 2 Waters 全自动在线前处理 – 超高效液相色谱串联质谱联用系统工作原理

Fig. 2 Work principle of Waters fully automated online SPE – UPLC – MS/MS system

当萃取柱 A 与分析柱连接时,四元泵(QSM)对萃取柱 B 进行冲洗再生。萃取柱 A 和萃取柱 B 是同样型号的,重复此循环。

本实验在线 SPE 系统洗脱程序见表 1。

表 1 SPE 系统洗脱程序

Tab. 1 Gradient elution program of SPE system

时间/ min	流速/ (mL · min <sup>-1</sup> )	A 0.5% 甲酸 水溶液/%	B 甲醇:丙酮:正己烷 = 1:1:1/%
0	2.00	100	0
0.5	2.00	100	0
3.8	0.01	100	0
4.5	2.00	0	100
7.5	2.00	100	0
13.0	2.00	100	0

#### 1.4 UPLC 洗脱条件

流动相 A<sub>1</sub> (0.1% 甲酸 + 0.5% 氨水的水溶液) 和 B<sub>1</sub> (乙腈)。柱温 40 ℃。流动相洗脱程序如表 2 所示。

表 2 UPLC 系统洗脱程序

Tab. 2 Gradient elution program of UPLC system

时间/min	流速/(mL · min <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub> /%	B <sub>1</sub> /%
0	0.1	90	10
4	0.1	90	10
4.5	0.3	90	10
9.5	0.3	10	90
10.5	0.3	10	90
12	0.3	90	10
13	0.3	90	10

#### 1.5 质谱条件

离子源:电喷雾离子源,正离子模式(ESI<sup>+</sup>);检测方式:多反应监测(MRM);毛细管电压:3.00 kV;锥孔电压:26 V;离子源温度:150 ℃;脱溶剂温度:400 ℃;脱溶剂气流量:800 L/h;锥孔气流量:50 L/h;碰撞气体为氩气。

其他参数见表 3。

表 3 15 种喹诺酮类的质谱参数

Tab. 3 MS/MS parameters for 15 quinolones

项目	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电 压/V	碰撞电 压/V
西诺沙星	263.0	160.8	22	32
		188.8 <sup>*</sup>	22	28
环丙沙星	332.1	230.8 <sup>*</sup>	32	36
		244.9	32	24

续表 3 (Continued)

项目	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电 压/V	碰撞电 压/V
奥索利酸	261.9	159.8 <sup>*</sup>	20	36
		172.1	20	36
洛美沙星	352.1	236.9 <sup>*</sup>	28	34
		265.0	28	24
萘啶酸	233.0	186.7	18	25
		214.9 <sup>*</sup>	18	15
沙拉沙星	386.1	298.9	30	25
		367.9 <sup>*</sup>	30	21
氧氟沙星	362.1	260.9 <sup>*</sup>	26	27
		317.9	26	20
氟罗沙星	370.0	268.9	32	27
		326.0 <sup>*</sup>	32	20
氟甲喹	262.0	125.9 <sup>*</sup>	32	44
		201.9	32	32
培氟沙星	334.1	232.8	30	25
		316.0 <sup>*</sup>	30	20
奥比沙星	396.1	295.0 <sup>*</sup>	32	24
		352.0	32	18
丹诺沙星	358.1	283.0	28	24
		340.0 <sup>*</sup>	28	32
司帕沙星	393.2	292.0	34	20
		348.9 <sup>*</sup>	34	20
恩诺沙星	360.1	244.9	28	26
		341.9 <sup>*</sup>	28	22
双氟沙星	400.0	355.9	24	20
		381.9 <sup>*</sup>	24	22

注: <sup>\*</sup> 定量离子。

#### 1.6 样品的处理

中水样品来自居民小区,水样用棕色玻璃瓶采集,采集后于 4 ℃ 保存,并尽快测定。中水样品首先加入 0.2% 甲酸,使 pH 值为 2~3,用 0.22 μm 的滤膜过滤水样于已加入 5 mL 甲醇的 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,混匀后倒入大体积进样瓶中待上机。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 质谱条件的优化

15 种喹诺酮类均形成了 [M + H]<sup>+</sup> 离子,响应值较高。分别考察了毛细管电压、离子源温度、脱溶剂温度、脱溶剂气流量、锥孔气流量对离子响应强度的影响,同时对各分子离子进行子离子扫描,选取合适的离子对,在 MRM 模式下优化其锥孔电压和碰撞电压,最终选定了最优参数。

2.2 液相条件的优化

2.2.1 在线 SPE 洗脱条件的优化

本研究对比了碱性上样(清洗液 A 为 0.5% 氨水)和酸性上样(清洗液 A 为 0.5% 甲酸),发现碱性上样时,喹诺酮类在固相萃取柱上的保留性差,淋洗液如果加入甲醇,则有喹诺酮损失,因此采用酸性上样,不含有机相的酸性淋洗液淋洗。

2.2.2 液相色谱条件的优化

对比了采用 0.1% 甲酸-10 mmol 乙酸铵水溶液及 0.1% 甲酸+0.5% 氨水的水溶液作为流动相的差别。发现采用第一种作为流动相时奥索利酸和西诺沙星峰型变宽,另外有 8 种喹诺酮类无法分开,采用 0.1% 甲酸+0.5% 氨水的水溶液和乙腈时,15 种喹诺酮能够基本分开。

2.2.3 前处理方法的优化

由于基质效应,用中水配制的标准溶液噪音比用超纯水配制的噪音明显增强,检出限升高。研究发现,固相萃取淋洗液中如果加入微小比例的甲醇(2%)就能造成目标物的流失,但样品中加入适量甲醇可以降低噪音。将酸化的加标样品(加标浓度均为 2 μg/L)分别加入 5%、10%、25% 甲醇,配制成同一种浓度的标准溶液,然后测试,结果见图 3。可见,加入的甲醇越多,大部分的喹诺酮的峰面积会降低,说明甲醇过多会引起被测物从固相萃取柱中流失,因此最终选择向酸化的样品中加入 5% 甲醇的

方法。为了消除基质效应,本方法采用基质加标制作标准曲线,外标定量。

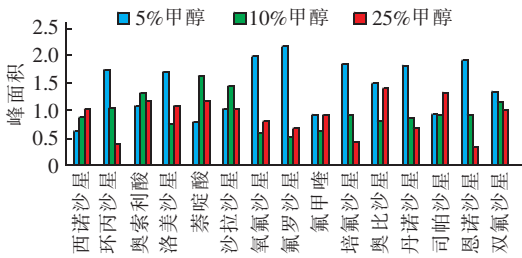


图 3 酸化中水样中加入不同比例甲醇后对喹诺酮峰面积的影响

Fig. 3 Effect of the methanol in the sample on the peak area of quinolones in reclaimed water samples

2.3 方法学验证

2.3.1 方法的线性和相关系数

以空白中水样品作为基质,加入 0.2% 甲酸调成 pH 值为 2~3,用 0.22 μm 微孔滤膜抽滤后待用。

以酸化中水为基质配制系列标准工作液,上机前加入甲醇混合(标液/甲醇=95/5)。以标准工作液浓度为横坐标  $x(\mu\text{g/L})$ ,以峰面积为纵坐标  $y$ ,拟合线性方程。进样量为 5 mL 时标准溶液的线性范围是 0.05~5 μg/L。以中水为基质配制标准溶液,逐级稀释,计算  $S/N=3$  时的浓度为检出限(LOD),当  $S/N=10$  时为定量限(LOQ),结果如表 4 所示。可见, $R^2$  均大于 0.991,检出限范围为 0.7~8.7 ng/L。

表 4 喹诺酮的线性方程、相关系数  $R^2$ 、检出限和定量限

Tab. 4 Linear equations, correlation coefficients( $R^2$ ), LODs and LOQs of the 15 quinolones

项 目	线性方程	$R^2$	LOD/(ng·L <sup>-1</sup> )	LOQ/(ng·L <sup>-1</sup> )
西诺沙星	$y = 1.356 \times 1\,000\,000x + 30\,545.2$	0.991 1	1.8	61.0
环丙沙星	$y = 208\,602x - 3\,250.52$	0.993 3	8.0	26.5
奥索利酸	$y = 146\,107x + 897.401$	0.999 0	4.3	14.3
洛美沙星	$y = 92\,217.2x - 173.974$	0.994 0	5.8	19.4
萘啶酸	$y = 1.896\,4 \times 1\,000\,000x + 79\,020.0$	0.992 8	1.6	5.3
沙拉沙星	$y = 454\,516x - 658.9$	0.995 8	8.7	28.9
氧氟沙星	$y = 382\,410x + 6\,136.88$	0.990 6	2.6	8.8
氟罗沙星	$y = 152\,815x - 132.705$	0.993 5	6.7	22.4
氟甲喹	$y = 602\,773x + 6\,845.61$	0.995 3	0.7	2.4
培氟沙星	$y = 252\,362x - 311.292$	0.995 4	7.8	26.1
奥比沙星	$y = 405\,873x + 8\,946.58$	0.992 2	1.3	4.3
丹诺沙星	$y = 342\,624x - 1\,494.18$	0.996 5	1.8	5.9
司帕沙星	$y = 520\,695x - 5\,800.91$	0.999 0	1.9	6.2
恩诺沙星	$y = 637\,718x - 7\,707.44$	0.993 3	1.1	4.1
双氟沙星	$y = 873\,011x - 12\,511.2$	0.997 1	0.9	3.0



2.3.2 方法的回收率和重现性

采用阴性基质空白中水样品进行方法学考察,向其中加入不同浓度的混合标准溶液,计算测定化合物的回收率和精密度( $n=6$ ),结果见表 5、6。可见,回收率范围为 84.4%~116.2%, $RSD\leq 19.92\%$ 。

表 5 加标回收率实验结果  
Tab. 5 Results of recovery tests %

添加浓度	0.05 μg/L	0.1 μg/L	0.5 μg/L	1 μg/L	2 μg/L	5 μg/L
西诺沙星	112.2	104.0	104.0	111.5	101.0	106.0
环丙沙星	102.1	97.8	88.9	92.6	88.6	90.5
奥索利酸	104.6	96.5	101.2	105.7	92.7	92.9
洛美沙星	103.9	99.0	97.3	110.8	96.4	96.6
萘啶酸	99.5	90.3	108.0	115.4	102.5	97.5
沙拉沙星	95.3	85.6	100.5	107.8	106.8	102.9
氧氟沙星	115.9	114.0	104.0	107.2	106.5	93.2
氟罗沙星	103.4	108.3	105.6	107.7	90.5	108.2
氟甲喹	96.3	84.9	109.0	97.9	105.2	88.9
培氟沙星	94.5	84.8	88.4	116.2	103.5	99.1
奥比沙星	96.2	106.0	109.0	104.7	100.9	102.3
丹诺沙星	108.2	108.0	84.4	111.1	102.5	96.8
司帕沙星	110.2	103.0	95.6	100.8	99.7	100.2
恩诺沙星	103.4	95.0	93.2	107.4	101.5	98.8
双氟沙星	94.8	102.0	97.6	94.4	96.8	100.5

表 6 精密度实验结果(RSD)  
Tab. 6 Results of precision tests %

添加浓度	0.05 μg/L	0.1 μg/L	0.5 μg/L	1 μg/L	2 μg/L	5 μg/L
西诺沙星	8.95	8.63	5.85	9.32	8.38	10.26
环丙沙星	12.88	12.35	15.71	17.98	13.57	17.65
奥索利酸	6.32	9.95	3.91	3.79	5.26	7.27
洛美沙星	5.38	10.76	8.81	13.80	5.16	6.33
萘啶酸	10.26	19.79	10.42	9.96	8.83	5.15
沙拉沙星	6.35	2.82	1.14	3.15	8.49	9.76
氧氟沙星	15.0	18.57	19.40	19.92	12.67	15.30
氟罗沙星	10.88	18.76	7.49	9.75	13.01	13.82
氟甲喹	12.32	17.05	7.24	11.09	13.87	9.42
培氟沙星	10.68	17.28	19.27	19.78	13.17	12.88
奥比沙星	10.95	7.88	5.54	9.12	4.23	4.71
丹诺沙星	12.10	7.06	13.48	10.74	2.28	3.40
司帕沙星	5.50	6.21	3.89	4.50	3.10	2.89
恩诺沙星	6.98	6.21	10.76	8.71	2.36	4.98
双氟沙星	8.21	3.23	9.26	5.92	2.58	2.24

经检测,加标中水的 MRM 选择离子流图中,15 种喹诺酮峰型均良好,除氟罗沙星和氟甲喹外,其余

峰保留时间无重合,但这两个物质的母离子和子离子均不同,不互相影响检测结果。

2.3.3 中水样品的测定

采用以上方法测定了 30 个中水样品,分批次取自北京市内的 20 个中水排放口。结果见表 7。可见,在 13 个中水样品中检出了 7 种喹诺酮类物质,浓度范围为 0.004 2~0.47 μg/L。有些样品中含有多种喹诺酮类物质,其中 30#样品检出 6 种喹诺酮;23#样品检出的喹诺酮总含量最高;在 10 个样品中检出了氧氟沙星,其检出频率最高。有的采样点两次采样均检出了喹诺酮,如 6#和 30#,13#和 24#为同一采样点,但检出的数量和含量完全不同,表明采集时间不同,水源发生了变化,这些喹诺酮不是持续污染物,水源无固定污染源。

表 7 中水样品的测定结果  
Tab. 7 Test results of reclaimed water samples  
μg·L<sup>-1</sup>

水样 编号	洛美 沙星	氧氟 沙星	氟罗 沙星	培氟 沙星	丹诺沙星	恩诺沙星	双氟沙星
1#	—	0.030	—	—	—	—	—
5#	—	0.036	—	—	—	—	—
6#	—	—	—	—	—	0.006 3	0.004 2
7#	—	—	—	—	—	—	—
12#	—	—	—	0.041	—	—	—
13#	—	0.027	—	—	—	—	—
17#	—	0.045	—	—	—	—	—
18#	—	0.064	—	—	—	—	—
23#	—	0.47	—	0.022	0.006 1	0.012	0.005 9
24#	—	0.038	—	—	—	0.007 2	0.031
25#	—	0.027	—	—	—	—	—
28#	—	0.052	—	—	—	—	—
30#	0.013	0.043	0.038	0.081	0.080	0.11	—

3 结论

本研究建立了测定中水中 15 种喹诺酮类残留量的方法,该方法被测物检出限均为 ng/L 级,适合检测中水中痕量喹诺酮,方法可靠、快速、稳定。

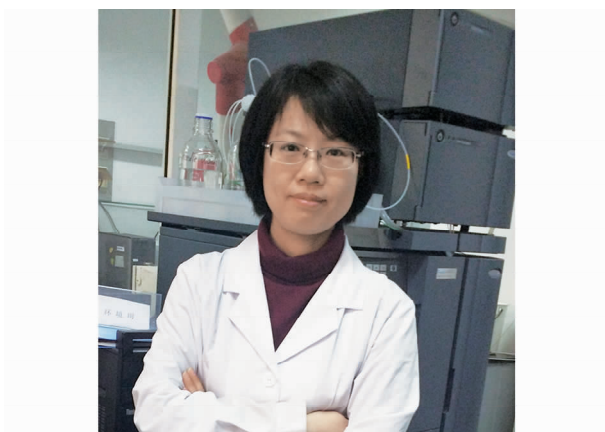
本次检测了 30 个中水样品,43% 的样品检出了喹诺酮类,表明中水受喹诺酮污染较普遍,因此加强对中水水源的监督非常必要。

参考文献:

[1] 王建凤,王嘉琦,刘喆,等. 超高效液相色谱串联质谱测定中水中喹诺酮类抗生素[J]. 中国给水排水, 2018,34(6):116-119.

- Wang Jianfeng, Wang Jiaqi, Liu Zhe, *et al.* Determination of quinolones antibiotics in reclaimed water by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometer [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(6): 116 – 119 (in Chinese).
- [2] 石奥. 固相萃取 – 超高效液相色谱 – 串联质谱法测定畜禽饮用水中 23 种抗生素和 3 种  $\beta$ -受体激动剂 [J]. *色谱*, 2016, 34(2): 176 – 183.
- Shi Ao. Determination of 23 antibiotics and 3  $\beta$ -agonists in livestock drinking water by ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry coupled with solid-phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2016, 34(2): 176 – 183 (in Chinese).
- [3] 尹燕敏, 沈颖青, 顾海东, 等. 固相萃取 – 液质联用法同时测定水中的喹诺酮类和磺胺类抗生素 [J]. *化学分析计量*, 2013, 22(3): 29 – 32.
- Yin Yanmin, Shen Yingqing, Gu Haidong, *et al.* Simultaneous determination of quinolones and sulfonamides in water samples by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(3): 29 – 32 (in Chinese).
- [4] 杨路平, 焦燕妮, 邵立君, 等. 超高效液相色谱 – 质谱法测定饮用水中 14 种氟喹诺酮类抗生素的残留量 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2016, 52(4): 397 – 401.
- Yang Luping, Jiao Yanni, Shao Lijun, *et al.* UPLC – MS determination of residual amounts of 14 fluoroquinolone antibiotics in drinking water [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2016, 52(4): 397 – 401 (in Chinese).
- [5] 林麒, 罗赞, 华永有, 等. 全自动固相萃取 – 高效液相色谱 – 串联质谱法测定水中 16 种喹诺酮类抗生素 [J]. *现代预防医学*, 2018, 45(2): 335 – 339.
- Lin Qi, Luo Yun, Hua Yongyou, *et al.* Analysis of 16 quinolones in water by automated solid phase extraction coupled with high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2018, 45(2): 335 – 339 (in Chinese).
- [6] 徐潇颖, 刘柱, 朱炳祺, 等. 在线固相萃取 – 超高效液相色谱 – 线性离子阱串联质谱法直接测定水中 10 种藻类毒素 [J]. *分析化学*, 2017, 45(11): 1703 – 1710.
- Xu Xiaoying, Liu Zhu, Zhu Bingqi, *et al.* Simultaneous determination of 10 kinds of algal toxins in water samples by online solid phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography – quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(11): 1703 – 1710 (in Chinese).
- [7] 冯月超, 马立利, 王红艳, 等. 在线固相萃取 – 液相色谱质谱联用法检测水中 21 种有机污染物 [J]. *分析试验室*, 2014, 33(11): 1290 – 1295.
- Feng Yuechao, Ma Lili, Wang Hongyan, *et al.* Determination of 21 organic pollutants in water by online SPE coupled with ultra performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2014, 33(11): 1290 – 1295 (in Chinese).
- [8] 王珮玥, 梁娜娜, 冯鑫, 等. 在线固相萃取 – 超高效液相色谱/串联质谱法测定饮用水中 8 种精神类药物 [J]. *分析科学学报*, 2018, 34(6): 777 – 782.
- Wang Peiyue, Liang Nana, Feng Xin, *et al.* Determination of psychotropic pharmaceuticals in drinking water by online solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(6): 777 – 782 (in Chinese).
- [9] Heuett N V, Ramirez C E, Fernandez A, *et al.* Analysis of drugs of abuse by online SPE – LC high resolution mass spectrometry: Communal assessment of consumption [J]. *Sci Total Environ*, 2015, 511: 319 – 330.
- [10] Yao B, Lian L S, Pang W H, *et al.* Determination of illicit drugs in aqueous environmental samples by online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2016, 160: 208 – 215.
- [11] Axel M, Ewelina K, Jenny-Maria B, *et al.* An online SPE LC – MS/MS method for the analysis of antibiotics in environmental water [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2017, 24(9): 8692 – 8699.
- [12] Gil García M D, Gallegos A B, Valverde R S, *et al.* Determination of (fluoro) quinolones in environmental water using online preconcentration with column switching linked to large sample volumes and fluorescence detection [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(7): 823 – 831.
- [13] Zhang Zixing, Lin Lifeng, Zhang Xian. A novel automated online SPE – coupled CE system for the analysis of sulfonamide antibiotics in wastewater [J]. *Chromatographia*, 2017, 80: 127 – 135.
- [14] Lima Gomes P C F, Tomita I N, Santos-Neto A J, *et al.* Rapid determination of 12 antibiotics and caffeine in sewage and bioreactor effluent by online column –

- switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407(29): 8787-8801.
- [15] Stooß K, Singer H P, Goetz C W, *et al.* Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography - tandem mass spectrometry quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1097(1/2): 138-147.
- [16] 朱群英, 朱玉玲, 索莉莉, 等. 在线固相萃取-高效液相色谱法同时测定豆芽中 11 种植物生长剂和杀菌剂[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(4): 507-512.  
Zhu Qunying, Zhu Yuling, Suo Lili, *et al.* Simultaneous determination of eleven plant growth regulators and fungicides in bean sprouts by online solid phase extraction - high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Analytical Science*, 2018, 34(4): 507-512 (in Chinese).
- [17] 张晓光, 刘东, 刘红冉, 等. 在线固相萃取净化-液相色谱-串联质谱法测定猪肉中 10 种大环内酯类抗生素[J]. *色谱*, 2017, 35(10): 1055-1061.  
Zhang Xiaoguang, Liu Dong, Liu Hongran, *et al.* Liquid chromatography - tandem mass spectrometry method for determination of 10 macrolide antibiotics in pork samples using on-line solid phase extraction purification [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2017, 35(10): 1055-1061 (in Chinese).
- [18] Moser C, Zoderer D, Luef G, *et al.* Simultaneous online SPE - LC - MS/MS quantification of six widely used synthetic progestins in human plasma[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 403(4): 961-972.



**作者简介:**冯月超(1978-),女,天津人,硕士,副研究员,主要研究方向是食品安全分析,作为项目负责人完成北京市科学技术研究院的人才项目 2 项,参与国家和省部级项目 4 项,作为课题骨干完成北科院科研课题 10 余项,曾获 2014 年度中国分析测试协会科学技术奖(CAIA 奖)二等奖,参与完成一项发明专利,发表科研论文十余篇,参与编写并出版 1 部专业书籍。

**E-mail:** fengyuechao@126.com

**收稿日期:** 2019-10-30

**强化水资源监管,**

**落实最严格水资源管理制度**