

分析与监测

DMSPE – HPLC – MS/MS 法测定水中 19 种磺胺类药物

栗有志^{1,2}, 周均², 袁小雯², 尚爽², 李芳², 王兴磊¹

(1. 伊犁师范大学 污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆 伊宁 835000; 2. 伊宁海关技术中心, 新疆 伊宁 835000)

摘要: 以强阳离子交换填料(PCX)为吸附剂,采用分散微固相萃取前处理(DMSPE)技术,结合高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)建立了同时测定河水和自来水中19种磺胺类药物残留的分析方法。通过对吸附剂用量、吸附时间、样品溶液的pH值、洗脱溶剂等参数进行优化,实现了DMSPE对水样中磺胺类药物的有效提取和净化。目标分析物经C₁₈色谱柱分离,以0.1%的甲酸水-乙腈为流动相进行梯度洗脱,在电喷雾正离子模式下进行多重反应监测。19种磺胺类药物在其线性范围内的线性相关系数(r^2)均大于0.993,方法检出限在0.5~3.1 ng/L,定量限在1.7~10.3 ng/L;3个加标水平下的回收率在55.1%~102.4%,相对标准偏差在4.5%~23.0%。该方法简便、灵敏、快速,适用于河水和自来水中磺胺类药物残留的监测。

关键词: 分散微固相萃取; 磺胺类药物; 河水; 自来水; 高效液相色谱-串联质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)20-0104-06

Determination of 19 Sulfonamides Residue in Water with Combination of Dispersive Micro Solid Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry

SU You-zhi^{1,2}, ZHOU Jun², YUAN Xiao-wen², SHANG Shuang², LI Fang²,
WANG Xing-lei¹

(1. Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, Yili Normal University, Yining 835000, China; 2. Yining Customs Technical Center, Yining 835000, China)

Abstract: A new method for the simultaneous determination of 19 sulfonamides residue in river and tap water was developed, which used dispersive microsolid phase extraction (DMSPE) – high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry with strong cation exchange substance (PCX) as adsorbent. For DMSPE pretreatment method, the parameters that affected the extraction efficiency of the 19 sulfonamides, such as the amount of PCX, the adsorption time, the pH of samples, the type and volume of eluent were optimized. The target analyte was separated on C₁₈ column by gradient elution with acetonitrile-0.1% formic acid in water as the mobile phases, and determined by multiple reaction monitoring mode (MRM) using electrospray positive ion source (ESI⁺). The 19 sulfonamides

showed good linearity relationships in their concentration ranges with correlation coefficients (r^2) over 0.993. The limits of detection were in the range of 0.5–3.1 ng/L. The limits of quantification were in the range of 1.7–10.3 ng/L. The recoveries were from 55.1% to 102.4% at 3 spiked levels, and the relative standard deviation was (RSDs) from 4.5% to 23.0%. The method is rapid, simple and sensitive, and is suitable for the determination of sulfonamides residues in river and tap water.

Key words: DMSPE; sulfonamides; river water; tap water; HPLC-MS/MS

磺胺类药物(sulfonamides, SAs)是第一类人工合成抗菌药,具有抗癌、抗真菌、消炎镇痛等多种功效,广泛应用于临床治疗和畜牧生产^[1],其在使用等过程中会经不同途径进入环境,对人体健康和生态环境构成了严重威胁^[2]。近年来,常在河流、湖泊、海洋等水体中检出磺胺类药物,其残留质量浓度在 ng/L ~ μ g/L 级别^[3]。

水中 SAs 的分析方法主要有毛细管电泳检测法^[4]、液相色谱法^[5-7]、液相色谱-质谱联用法^[8-10]。由于水环境中药物残留的含量很低,常需有效的前处理技术对目标物进行富集和净化, SAs 的前处理主要有液液萃取法^[5,9]和固相萃取(SPE)^[6-8,10]。分散微固相萃取技术(DMSPE)原理是将提取液直接加入含有固体填料的离心管中,通过振荡、涡旋、离心等方式将目标物吸附于填料上,而后通过解吸溶剂进行洗脱;相较于传统的 SPE 技术,无需繁琐的上样、淋洗、平衡等过程,具有消耗溶剂少、价格低廉、耗时短等优势,已在水、牛奶等样品的药物残留分析中得到广泛应用^[11-12]。Herrera 以磁化和非磁化的多壁碳纳米管为固体吸附填料,通过 DMSPE 技术完成了对水中 11 种磺胺类药物残留的分析^[13]。本研究以强阳离子交换填料(PCX)作为吸附净化材料,采用 DMSPE 技术对河水和自来水进行前处理,结合高效液相色谱-串联质谱仪,建立了快速测定河水和自来水中磺胺类药物残留的分析方法。

1 实验材料与方法

1.1 仪器与试剂

液相色谱-串联质谱仪(1260-6460A, Agilent 公司);台式冷冻离心机(Sigma3-18K, Sigma 公司);水浴氮吹仪(N-EVAP-112, Organomation 公司);超纯水系统(Milli-Q Advantage A10, Merck 公司);涡旋振荡器(MS3, IKA 公司)。

19 种磺胺类药物标准品均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司,纯度均大于 95%;甲醇、乙腈、甲酸均为色谱

纯(Merck 公司);试验用水为 Milli-Q 超纯水;氧化铝(Al-A)吸附填料购自 Agilent 公司;官能化聚苯乙烯/二乙烯苯极性增强聚合物(PEP)(80~10 μ m)、强阴离子交换混合机理的水可浸润型聚合物(PAX)(40~60 μ m)、强阳离子交换混合机理的水可浸润型聚合物(PCX)(40~60 μ m)、弱阳离子交换混合机理的水可浸润型聚合物(PWCX)(40~60 μ m)、强阴离子交换机理的硅胶(SAX)(50 μ m)、新型碳黑材料(PestiCarb)(120~400 mesh)、官能化聚苯乙烯/二乙烯苯中等极性聚合物(HXN)(40~60 μ m)等吸附填料均购自 Agela 公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取 19 种 SAs 标准品 10 mg(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配成质量浓度为 1 000 μ g/mL 的单一标准储备液,储存于 4 $^{\circ}$ C 冰箱。移取适量标准储备液,用乙腈-水溶液($V:V=2:8$)为稀释液,配制 10 μ g/mL 的中间混合标准溶液;将中间混合标准溶液用稀释液配成 0.5、1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 的标准曲线工作溶液。

1.3 样品采集与保存

河水采自伊犁河伊宁市段,自来水采自实验室。样品采集于 2 L 棕色玻璃瓶中,水样采集前,先用水样洗涤取样瓶和盖子 2~3 次,待充满至溢流后盖上盖子,冰箱 4 $^{\circ}$ C 保存,保存时间不超过 7 天。

1.4 样品前处理

称取(50 ± 5) mg PCX 吸附填料,置于 50 mL 离心管中,加入 2 mL 甲醇,3 000 r/min 涡旋 30 s, 8 000 r/min 离心 1 min,移弃上层甲醇,向离心管中准确加入 50 mL 水样,3 000 r/min 涡旋 30 s, 8 000 r/min 离心 1 min,小心移弃上层水样至离心管中剩余约 4 mL 水样,将剩余上层水样全部转移至装有 0.45 μ m 尼龙膜的 5 mL 注射器中,过滤,弃滤液。在离心管中加入 4 mL 氨水-甲醇($V:V=5:95$),

3 000 r/min 涡旋 30 s, 8 000 r/min 离心 1 min, 将上层氨水-甲醇转移至原装有 0.45 μm 尼龙膜的 5 mL 注射器中, 过滤, 收集滤液于玻璃试管; 加入 4 mL 氨水-甲醇重复一次, 合并两次洗脱液, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹干, 随后用 0.5 mL 乙腈-水 ($V:V=2:8$) 定容溶解, 供 HPLC-MS/MS 分析。

1.5 LC-MS/MS 条件

色谱柱: Agilent Poroshell EC- C_{18} 柱 (2.1 mm \times 100 mm, 2.7 μm); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL 。流动相: A 相为 0.1% 的甲酸水溶液, B 相为乙腈; 流速为 0.3 mL/min, 梯度洗脱程序如下: 0~1.0 min (B 相 10%), 1.0~9.0 min (B 相 10%~50%), 9.0~9.5 min (B 相 50%~95%), 9.5~11.0 min (B 相 90%), 11.1~15.0 min (B 相 10%)。

电离模式: 电喷雾正离子源模式 (ESI^+); 多重反应监测 (MRM); 干燥气温度: 350 $^{\circ}\text{C}$; 干燥气流量: 10 L/min; 鞘气温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 鞘气流速: 10 L/min; 毛细管电压 4 000 V。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的优化

采用电喷雾正离子模式 (ESI^+) 分别对 19 种磺胺类药物进行母离子扫描, 确定其准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。进一步对碎裂电压、子离子、碰撞能量等参数进行优化, 参照欧盟指令 657/2002/EEC 决议中有关规定, 选择响应信号较高、本底干扰较小的两个离子对作为定性离子对, 其中信号较大的作为定量离子。基于优化结果建立了质谱分析参数。以 0.1% 甲酸水、10 mmol/L 乙酸铵水、0.1% 甲酸水 (含 10 mmol/L 乙酸铵) 溶液、纯水为无机相 (A 相); 甲醇、乙腈为有机相 (B 相); 通过 A 相与 B 相的不同组合比较分析发现, 以乙腈-0.1% 甲酸水溶液为流动相时, SAs 的响应值最好。通过优化梯度洗脱程序, 19 种 SAs 均能得到较好的分离度和色谱峰形。

2.2 DMSPE 条件的优化

2.2.1 吸附剂的选择

量取 50 mL 超纯水, 加入中间混合标准溶液至各 SAs 的浓度均为 50 ng/mL。分别加入 0.1 g ALA、PEP、PAX、PCX、PWCX、SAX、PestiCarb、HYN 等 8 种吸附剂, 涡旋 30 s, 进行吸附实验。结果表明: PCX 对 19 种磺胺类药物的吸附率均在 95% 以上; PEP 对磺胺甲噁二唑、磺胺醋酰、磺胺苯甲酰等

10 种磺胺类药物的吸附率小于 90%; PAX 对磺胺醋酰和磺胺硝苯的吸附率仅为 87.5% 和 88.9%; HYN 对磺胺醋酰、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪等 18 种分析物的吸附率小于 90%; PWCX 对磺胺醋酰吸附率仅为 85.6%; SAX 对磺胺甲氧哒嗪、磺胺硝苯、磺胺喹恶啉等 18 种分析物的吸附率小于 90%; PestiCarb 对磺胺硝苯的吸附率为 86.2%。故本研究选择 PCX 为吸附材料。

2.2.2 吸附剂的用量的选择

分别称取 25、50、75、100、150、200 mg PCX 吸附剂进行吸附率试验, 结果表明: 除了用量为 25 mg 时, 磺胺醋酰的吸附率为 93.8%, 其他不同用量条件下, 19 种磺胺类药物的吸附率均在 95% 以上。本研究选择 PCX 的用量为 50 mg。

2.2.3 吸附时间的选择

称取 50 mg PCX 吸附剂, 加入 50 mL 各 SAs 浓度为 50 ng/mL 的河水, 比较涡旋 15、30、60、90、120 s 不同涡旋时间对吸附效率的影响, 结果发现, 在上述时间范围内, 19 种磺胺类的吸附效率均在 95% 以上。考虑到 15 s 时间过短, 操作稍有不慎, 吸附剂将不能够完全扩散至水样, 影响吸附效果。本研究最终选择 30 s 涡旋, 让吸附剂充分扩散至水样中吸附目标物。

2.2.4 水样 pH 值的选择

取河水水样, 用稀盐酸或氢氧化钠溶液, 将河水 pH 值调至 4、5.8、8.5 后进行吸附实验。结果表明, 3 种 pH 值条件下, 19 种 SAs 的吸附率均在 95% 以上, 无明显的差异。本研究所采集水样的 pH 值在 6.8~7.5, 故无需进行 pH 值调整便可进行后续分析。

2.2.5 洗脱剂的选择

研究比较了 10 mL 甲醇、乙腈、氨水-甲醇 ($V:V=5:95$) 作为洗脱剂一次性洗脱时, 19 种 SAs 的回收率。结果表明, 甲醇和乙腈作为洗脱剂时, 19 种 SAs 的回收率均小于 50%; 以氨水-甲醇溶液作洗脱剂时, 19 种 SAs 的回收率在 60.1%~113.0%。进一步确定洗脱液的体积, 在 50 mL 河水加标至各 SAs 的浓度为 0.5 ng/mL, 吸附完成后, 用 16 mL 氨水-甲醇分 4 次洗脱吸附剂 (每次用量为 4 mL), 分别收集每次洗脱液氮吹至干, 用 0.5 mL 乙腈-水 ($V:V=2:8$) 定容, 计算每次洗脱液中 SAs 的浓度。结果表明, 当进行第 3 次洗脱时, 定容液中

各SAs的浓度均小于1.0 ng/mL,对实验回收率的提高无明显作用。故本研究最终确定,用8 mL 氨水-甲醇分2次洗脱。

经DMSPE前处理的河水加标样品的色谱图如图1所示。

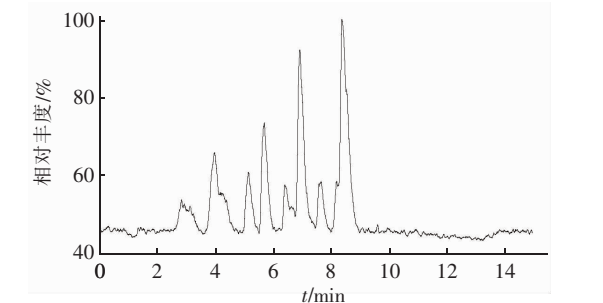


图1 空白河水中添加浓度为10 ng/L的19种磺胺类药物的总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatography of 19 sulfonamides adding concentration of 10 ng/L in blank river water

2.3 基质效应、线性范围、检出限和定量限

采用相对响应值法根据公式评定19种SAs在河水和自来水中的基质效应:

ME = Am / Ac × 100% (1)

式中 ME——基质效应

Am——空白基质标准响应值

Ac——纯溶剂标准响应值

经计算,其基质效应在90%~105%,均可忽略。将中间混合标准溶液逐级稀释成0.5、1、2、5、10、20、50 ng/mL的系列标准曲线工作溶液。以峰面积(y)对质量浓度(x)作线性回归,19种SAs的相关系数(r²)均大于0.993。测定结果见表1。逐级稀释标准溶液确定方法的检出限,以3倍信噪比确定检出限(LOD),其范围为0.5~3.1 ng/L;以10倍信噪比确定方法的定量限(LOQ),其范围为1.7~10.3 ng/L。

表1 水中19种SAs的测定条件及测定结果

Tab.1 Determination conditions and results of 19 sulfonamides

项 目	保留时间/min	定性定量离子对	碎裂电压/V	碰撞能量/eV	线性范围/(ng · mL ⁻¹)	回归方程	相关系数 r ²	LOD/(ng · L ⁻¹)	LOQ/(ng · L ⁻¹)
磺胺醋酰	2.87	215.0/156.1 [*] ;215.0/108.1	55	4;16	1.0~100	y = 1 717.7x + 336.4	0.997 6	2.5	8.3
磺胺嘧啶	3.17	251.0/92.1 [*] ;251.0/156.0	80	24;12	0.5~100	y = 1 011.3x + 924.6	0.998 6	2.4	8.0
磺胺吡啶	3.99	250.0/156.1 [*] ;250.0/108.1	93	12;24	0.5~100	y = 1 245.5x + 270.1	0.994 5	2.1	7.0
磺胺噻唑	4.02	256.0/92.1 [*] ;256.0/108.1	88	24;24	0.5~100	y = 487.4x + 213.7	0.993 6	1.9	6.3
磺胺甲基嘧啶	4.32	265.0/92.1 [*] ;265.0/108.1	72	28;24	0.5~100	y = 1 420.1x + 306.1	0.996 8	1.2	4.0
磺胺二甲嘧啶	5.14	279.0/185.9 [*] ;279.0/124.0	130	13;21	0.5~100	y = 2 211.8x + 572.1	0.997 6	0.8	2.7
磺胺甲氧哒嗪	5.65	281.0/156.0 [*] ;281.0/108.1	90	12;24	0.5~100	y = 2 099.8x + 364.1	0.995 5	1.2	4.0
磺胺甲噻二唑	5.66	271.1/156.0 [*] ;271.1/108.1	68	8;20	0.5~100	y = 769.2x + 118.3	0.999 8	2.2	7.3
磺胺间甲氧嘧啶	6.41	281.0/156.0 [*] ;281.0/108.1	72	12;24	0.5~100	y = 823.8x + 149.3	0.994 8	2.2	7.3
磺胺氯哒嗪	6.68	285.0/156.0 [*] ;285.0/108.1	75	12;24	1.0~100	y = 410.8x + 110.2	0.999 7	3.1	10.3
磺胺多辛	6.90	311.0/156.0 [*] ;311.0/108.1	118	16;24	0.5~100	y = 3 367.9x + 990.2	0.994 6	0.5	1.7
磺胺甲恶唑	7.23	253.9/156.0 [*] ;253.9/92.1	95	13;25	0.5~100	y = 563.4x + 341.8	0.999 4	1.4	4.8
磺胺二甲异恶唑	7.61	268.0/156.0 [*] ;268.1/92.1	68	8;24	0.5~100	y = 1 158.3x + 241.8	0.999 4	2.9	9.7
磺胺苯甲酰	8.17	277.0/156.0 [*] ;277.0/108.1	73	8;20	0.5~100	y = 1 899.9x + 789.2	0.994 6	1.6	5.4
磺胺氯吡嗪	8.28	285.0/130.0 [*] ;285.0/108.1	91	20;24	1.0~100	y = 208.7x + 85.6	0.996 9	1.8	6.2
磺胺地索辛	8.38	310.9/156.0 [*] ;310.9/108.1	140	18;28	0.5~100	y = 3 171.2x + 1 102.0	0.995 7	0.6	2.0
磺胺喹恶啉	8.45	301.0/156.0 [*] ;301.0/108.1	105	13;20	0.5~100	y = 275.6x + 110.2	0.994 5	1.5	5.0
磺胺苯吡唑	8.62	315.0/158.1 [*] ;315.0/160.1	125	28;20	0.5~100	y = 1 647.3x + 621.2	0.995 6	0.9	3.1
磺胺硝苯	9.91	336.1/156.0 [*] ;336.1/108.0	131	8;24	1.0~100	y = 250.4x + 62.2	0.999 2	2.5	8.3

注: *表示定量离子。

2.4 方法的准确度和精密度

实验选择了河水、自来水的空白样品,设低、中、高3个加标浓度(即样品中分析物浓度分别为10、50和500 ng/L)进行测定,每个水平重复6次。河

水和自来水的回收率和相对标准偏差(RSD)如表2所示。

由表2可见,19种SAs回收率在55.1%~102.4%,相对标准偏差为4.5%~23.0%。

表2 19种磺胺类药物在河水和自来水中的加标回收率及相对标准偏差($n=6$)Tab.2 Recoveries and RSDs of 19 sulfonamides in river water and tap water($n=6$) %

项 目	基质	添加量 10 ng/L		添加量 50 ng/L		添加量 500 ng/L	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
磺胺醋酰	河水	59.3	13.6	60.3	9.8	70.6	16.2
	自来水	60.2	11.6	78.4	9.5	101.6	9.6
磺胺嘧啶	河水	70.6	7.8	85.9	11.6	76.4	9.5
	自来水	89.3	11.0	75.9	13.6	91.1	7.4
磺胺吡啶	河水	58.4	9.7	81.4	19.0	88.1	5.5
	自来水	86.2	7.9	61.5	12.8	86.9	16.6
磺胺噻唑	河水	75.6	20.4	70.3	13.1	79.2	8.8
	自来水	70.7	11.9	60.5	8.1	66.1	10.0
磺胺甲基噻唑	河水	71.7	16.2	79.4	6.0	91.2	10.6
	自来水	67.2	20.1	67.7	7.6	85.8	6.8
磺胺二甲噻唑	河水	63.8	18.4	76.2	6.1	89.4	6.5
	自来水	60.2	6.7	73.9	5.3	92.2	5.7
磺胺甲氧吡嗪	河水	74.8	13.6	86.7	11.0	102.4	6.3
	自来水	64.2	16.8	66.4	6.4	84.5	17.0
磺胺甲噻二唑	河水	69.0	17.0	70.0	20.1	72.3	8.9
	自来水	73.6	7.5	62.3	9.1	72.7	10.0
磺胺间甲氧吡嗪	河水	67.7	11.0	79.7	10.5	85.3	8.9
	自来水	58.8	17.7	77.9	7.6	77.8	8.8
磺胺氯吡嗪	河水	55.1	10.2	67.5	16.9	66.4	17.2
	自来水	76.9	23.0	85.5	6.5	61.8	4.5
磺胺多辛	河水	71.2	12.3	76.6	8.5	74.9	10.0
	自来水	69.9	5.8	80.6	11.2	72.2	11.5
磺胺甲恶唑	河水	68.3	11.6	90.6	11.7	77.3	9.6
	自来水	78.2	13.0	93.7	10.4	86.0	10.6
酞磺胺噻唑	河水	67.1	10.4	80.9	7.7	70.0	11.9
	自来水	84.8	6.7	77.5	10.9	79.2	12.4
磺胺二甲异恶唑	河水	66.1	18.4	75.9	12.7	86.2	11.4
	自来水	70.0	22.1	86.0	11.4	79.5	8.7
磺胺氯吡嗪	河水	67.7	14.2	71.6	8.7	77.6	9.6
	自来水	70.0	12.2	81.7	6.4	64.3	13.9
磺胺地索辛	河水	65.1	10.3	70.6	9.3	87.6	12.0
	自来水	82.4	12.6	92.1	10.2	64.8	10.2
磺胺喹恶啉	河水	66.0	12.8	81.0	11.7	84.0	8.9
	自来水	70.1	16.4	71.1	9.4	64.3	9.5
磺胺苯吡唑	河水	66.1	5.2	67.8	5.5	81.7	7.8
	自来水	65.3	6.9	83.3	11.8	64.0	8.2
磺胺硝苯	河水	59.9	10.5	73.6	15.7	67.5	7.2
	自来水	64.1	8.8	74.7	11.4	66.3	11.3

2.5 样品测定

利用本方法对2017年度伊犁河伊宁市段,每季度三个采样点(城市上游、中游、下游)的河水及实

验室自来水共计20个样品进行分析,均未检出磺胺类药物残留。

3 结论

① 本研究通过对仪器条件和分散微固相萃取方法进行优化,建立了河水和自来水中磺胺醋酰、磺胺喹恶啉、磺胺氯吡嗪等19种磺胺类药物的液相色谱-串联质谱分析方法。该方法的定量限、回收率和精密度均满足痕量分析的要求,可为河水和自来水中此类物质的风险监控提供可靠的技术支持。

② 对2017年度伊犁河伊宁市段河水和伊宁市自来水的检测结果表明,水样中均未检出19种磺胺类药物(即19种磺胺类药物的残留量均小于方法检出限),建议继续加强监控和管理。

参考文献:

- [1] 何世超, Ponmani J, Avula S R, 等. 磺胺类药物化学研究新进展[J]. 中国科学:化学, 2016, 46(9): 823 - 847.
He Shichao, Ponmani J, Avula S R, et al. Recent advance in sulfonamide-based medicinal chemistry[J]. Scientia Sinica(Chimica), 2016, 46(9): 823 - 847 (in Chinese).
- [2] 李秀文, 何益得, 张巍, 等. 磺胺类抗生素对水环境的污染及生态毒理效应[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(S1): 62 - 67.
Li Xiuwen, He Yide, Zhang Wei, et al. Pollution status of sulfonamides in aquatic environment and its ecotoxicological effects on aquatic organisms[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(S1): 62 - 67 (in Chinese).
- [3] 赵涛, 丘锦荣, 蒋成爱, 等. 水环境中磺胺类抗生素的污染现状与处理技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(10): 1147 - 1152.
Zhao Tao, Qiu Jinrong, Jiang Cheng'ai, et al. Research progress in pollution status and treatment technologies of sulfonamides in aquatic environment[J]. Environmental Pollution and Control, 2017, 39(10): 1147 - 1152 (in Chinese).
- [4] 祁彦洁, 刘菲. 地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 1 - 11.
Qi Yanjie, Liu Fei. Analysis of antibiotics in groundwater: A review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 1 - 11 (in Chinese).
- [5] 常安刚, 周凯, 江静, 等. 温度驱动离子液体分散

- 液-液微萃取法同时检测环境水体中磺胺类药物[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 295-301.
- Chang Angang, Zhou Kai, Jiang Jing, *et al.* Simultaneous determination of two sulfonamides in environmental water by temperature-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(2): 295-301 (in Chinese).
- [6] 郎朗, 董晓琪, 狄静波. SPE-HPLC法测定松花江哈尔滨段水样中11种抗生素[J]. 中国给水排水, 2018, 34(20): 114-118.
- Lang Lang, Dong Xiaoqi, Di Jingbo. Determination of 11 antibiotics in Harbin section of Songhua River by SPE-HPLC[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(20): 114-118 (in Chinese).
- [7] 周婵媛, 罗军, 王壹, 等. 在线微固相萃取/高效液相色谱联用分析环境水样中磺胺类药物[J]. 分析测试学报, 2018, 37(12): 1451-1456.
- Zhou Chanyuan, Luo Jun, Wang Yi, *et al.* Analysis of sulfonamides in environmental water samples by high performance liquid chromatography with online micro-solid-phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(12): 1451-1456 (in Chinese).
- [8] 王大鹏, 张娴, 颜昌宙. 高效液相色谱串联质谱法测定污水污泥中4种磺胺类药物及其乙酰化代谢物[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2143-2151.
- Wang Dapeng, Zhang Xian, Yan Changzhou. Determination of four sulfonamides and their corresponding acetyl metabolites in wastewater and sludge by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2143-2151 (in Chinese).
- [9] Herrera-Herrera A V, Hernández-Borges J, Borges-Miquel T M, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples[J]. J Pharm Biomed Anal, 2013, 75: 130-137.
- [10] 王硕, 李书明, 张向明, 等. 液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中磺胺类药物及其代谢物[J]. 卫生研究, 2015, 44(4): 652-657.
- Wang Shuo, Li Shuming, Zhang Xiangming, *et al.* Analysis of sulfonamids and their metabolites in drinking water by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Hygiene Research, 2015, 44(4): 652-657 (in Chinese).
- [11] Yahaya N, Sanagi M M, Mitome T, *et al.* Dispersive micro-solid phase extraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of three penicillins in milk samples [J]. Food Anal Methods, 2015, 8(5): 1079-1087.
- [12] Chen D, Zhang Y, Miao H, *et al.* Determination of triazine herbicides in drinking water by dispersive micro solid phase extraction with ultrahigh-performance liquid chromatography-high-resolution mass spectrometric detection [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(44): 9855-9862.
- [13] Herrera-Herrera A V, Hernández-Borges J, Afonso M M, *et al.* Comparison between magnetic and non magnetic multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the determination of sulfonamide antibiotics in water samples [J]. Talanta, 2013, 116: 695-703.



作者简介:栗有志(1984-),男,湖南邵阳人,硕士,高级工程师,理化室主任,从事水和食品中药物残留的分析技术研究,曾获“首届新疆农产品质量安全基层检测技术人员大比武”个人一等奖。近年来,主持省部级课题2项,厅局级课题1项,参与各类科研项目6项;主持及参与行业标准制定5项;授权专利5项;参编著作5部,在核心期刊上发表科研论文30余篇。

E-mail: suyouzhil110@163.com

收稿日期: 2019-03-22