

Quick Determination of Antibiotics Residues in Water Samples by Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes Cleaning Technology

Hui Cao*, Yuanxu Shi, Junke Zheng, Lulu Wang

Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Zhejiang Food Safety Key Laboratory,
Hangzhou Zhejiang
Email: *ch_zj_cn@163.com

Received: Sep. 30th, 2016; accepted: Oct. 17th, 2016; published: Oct. 21st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A method was established for determining 23 antibiotics residues in water samples by magnetic multiwalled carbon nanotubes and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC/MS/MS). The 23 antibiotics in water samples were first enriched and cleaned up by magnetic multiwalled carbon nanotubes, and then eluted with ammonium hydroxide-methanol (5:95, v/v). The target antibiotics were separated by Waters CORTECS™ C₁₈₊ column using methanol and 0.1% formate in water as mobile phases. The analytes were detected by positive electrospray ionization with multiple reaction monitoring. External standard method was used to determine the quantity. In the linear range of 0.5~50 µg/L, the correlation coefficients of 23 antibiotics were greater than 0.99, the limit of detection (LOD) was 0.01 µg/L, and the limit of quantitation (LOQ) was 0.03 µg/L. The mean recoveries at the three spiked levels of 0.05, 0.5, 10 µg/L were 87.5%~105.8%. The relative standard deviation (RSD) was 0.3%~4.2%. The simplicity, sensitivity and good precision of the method made it be well suitable for quick determination of the 23 antibiotics residues in water samples.

Keywords

Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry,
Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes, Antibiotics, Residues

*通讯作者。

磁性多壁碳纳米管净化技术快速测定水中多种抗生素残留

曹慧*, 施元旭, 郑军科, 王璐璐

浙江省质量检测科学研究院, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州
Email: ch_zj_cn@163.com

收稿日期: 2016年9月30日; 录用日期: 2016年10月17日; 发布日期: 2016年10月21日

摘要

采用磁性多壁碳纳米管-超高效液相色谱/质谱/质谱(UPLC/MS/MS)技术测定水样中23种抗生素残留量。水样基质中的23种抗生素药物先采用磁性多壁碳纳米管(MWCNTs)富集和净化,再用5%的氨水甲醇溶液脱附,23种化合物以CORTECTM C₁₈色谱柱分离,甲醇和0.1%的甲酸水溶液作为流动相,采用电喷雾正离子(ESI+)和多反应监测模式(MRM)分析,外标法定量。23种抗生素在0.5~50 μg/L的浓度范围内线性相关系数均大于0.99,检出限为0.01 μg/L,定量限为0.03 μg/L。在0.05、0.5、10 μg/L不同浓度水平下,23种抗生素的平均回收率在87.5%~105.8%之间,相对标准偏差在0.3%~4.2%之间。由于该技术简便、快速、灵敏度高,适用于水中23种抗生素残留的快速测定。

关键词

超高效液相色谱-串联质谱, 磁性多壁碳纳米管, 抗生素, 残留

1. 引言

近年来,抗生素药物在畜牧业和渔业的养殖及饲养中发挥着重要的作用。由于摄入的抗生素会通过各式各样的途径进入环境,因此,抗生素残留极大地污染并破坏了人类生存的资源 and 空间[1] [2] [3]。

目前,有报道饮用水中被一些抗生素药物所污染,由于水体中含量低、抗生物药物种类繁多,好的前处理技术显得尤为重要。分散固相萃取(QuEChERS)技术是多残留检测中普遍使用的前处理净化技术[4] [5] [6],由于该技术不能将水体浓缩,直接影响检测灵敏度。HLB 固相萃取小柱对水样中药物的富集和净化效果较好[7] [8] [9],但是 HLB 是商品化的固相萃取小柱,价格昂贵,试验成本较高。多壁碳纳米管作为一种新材料,具有较强的吸附和富集能力,能有效地吸附有机化合物,在固相萃取领域具有广泛的应用前景[10] [11] [12]。

本试验将多壁碳纳米管材料应用于水样中多种药物残留的快速检测,所建立的方法简单、方便,具有一定的实用意义。

2. 材料与方法

2.1. 主要仪器与装置

超高效液相色谱-串联质谱仪:美国 Waters 公司(XevoTM TQ-S 系列); Milli-Q 超纯水器:美国 Millipore

公司；涡旋混合器：太仓市华利达实验设备有限；氮气吹干仪：天津市恒奥科技有限公司。

2.2. 主要材料与试剂

甲醇、乙腈、甲酸：色谱纯，德国 Merck 公司；氨水：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；MWCNTs：纯度 > 97%，直径 40 - 60 nm，长度 5 - 15 μm ，深圳市纳米港有限公司。

磺胺醋酰(纯度 $\geq 99.5\%$)，磺胺嘧啶(纯度 $\geq 99.5\%$)，磺胺甲基嘧啶(纯度 $\geq 99.2\%$)，甲氧苄胺嘧啶(纯度 $\geq 99.5\%$)，磺胺恶唑(纯度 $\geq 98.5\%$)，磺胺二甲嘧啶(纯度 $\geq 99.0\%$)，磺胺对甲氧嘧啶(纯度 $\geq 98.0\%$)，磺胺甲氧哒嗪(纯度 $\geq 99.2\%$)，磺胺-6-甲氧嘧啶钠纯度 $\geq (99.0\%)$ ，磺胺氯哒嗪(纯度 $\geq 99.0\%$)，磺胺邻二甲氧嘧啶(纯度 $\geq 99.5\%$)，磺胺甲基异恶唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，磺胺二甲异恶唑(纯度 $\geq 98.0\%$)，苯甲酰磺胺(纯度 $\geq 98.8\%$)，磺胺间二甲氧嘧啶(纯度 $\geq 99.5\%$)，磺胺喹恶啉(纯度 $\geq 98.0\%$)，羟基甲硝唑(纯度 $\geq 99.5\%$)，甲硝唑(纯度 $\geq 99.5\%$)，羟基二甲硝基咪唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，二甲硝基咪唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，洛硝哒唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，羟基异丙硝唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，异丙硝唑(纯度 $\geq 99.0\%$)，德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司产品。

2.3. 试验条件

2.3.1. 色谱条件

色谱柱：Waters ACQUITY UPLC CORTECSTM C₁₈₊柱(2.1 mm \times 100 mm，粒径 1.6 μm)；柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；样品温度：20 $^{\circ}\text{C}$ ；进样体积：5 μL ；流速：0.2 ml/min；流动相：0.1%甲酸水溶液(A)，甲醇(B)；梯度洗脱程序：0 - 4 min，80%A；4 - 7 min，80%~60%A；7 - 10 min，60%A；10 - 13 min，60%~80%A；13 - 16 min，80%A。

2.3.2. 质谱条件

离子源：电喷雾离子源(ESI)；扫描方式：正离子模式；检测方式：多反应监测(MRM)；毛细管电压为 3.00 kV，离子源温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ，脱溶剂气温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ ，脱溶剂气流量为 1000 L/h。

2.4. 磁性多壁碳纳米管的制备

称取 2 g 多壁碳纳米管于 250 mL 单口烧瓶中，加入 150 mL 浓硫酸和浓硝酸的混合溶液(体积比为 1:2)，超声 1 h 后移入恒温油浴槽中，再 120 $^{\circ}\text{C}$ 回流 1 h，冷却静置后去除上层酸液，用超纯水反复洗至中性，烘干后研磨成细粉末。

取 1.0 g 上述制备好的 MWCNTs 于 200 mL 硫酸铁氨和硫酸亚铁氨的混合溶液中，在氮气保护下逐滴加入氨水使溶液的 pH 控制在 11 - 12，于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 30 min。反应完后用磁铁将磁性 MWCNTs 分离出来，去离子水洗涤后真空干燥。

2.5. 样品前处理

量取 100 mL 水于烧杯中，加入 50 mg 磁性 MWCNTs，用玻璃棒搅拌均匀，放置 30 min 后用磁铁吸出磁性 MWCNTs，弃去水溶液，在磁性 MWCNTs 中加入 6.0 mL 5%的氨水甲醇溶液，放置 5 min 后用磁铁吸出磁性 MWCNTs，洗脱液于 45 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至近干，加入 1 mL 乙腈-水(V: V = 1:9)溶解，涡旋混合 1 min，过 0.22 μm 微孔滤膜后，于 UPLC-MS-MS 仪上分析。

3. 结果与讨论

3.1. 色谱条件的优化

高效的色谱柱是多残留分析的前提，本试验选用 Waters ACQUITY UPLC CORTECSTM C₁₈₊ (2.1 mm \times

100 mm, 1.6 μm)色谱柱来分离 23 种抗生素化合物, 此色谱柱对各化合物具有较强的保留, 各色谱峰峰形较好, 并得到了有效的分离, 减少了杂质的干扰。

由于磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪和磺胺-6-甲氧嘧啶是三种同分异构体, 选择乙腈作为强洗脱流动相时, 三种化合物不能得到很好的分离, 而选用甲醇作为流动相时, 不仅峰形对称, 三种磺胺同分异构体均得到了很好的分离, 故本试验采用甲醇作为强洗脱流动相。由于酸能增加物质在 ESI+ 模式下的离子化效率, 改善峰形。本试验分别配制 0.05%, 0.1% 和 0.2% 的甲酸水溶液作为流动相, 经试验表明 0.1% 的甲酸水溶液体系灵敏度最高。

3.2. 质谱条件的优化

分别优化各种化合物的毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量和选择离子等参数, 并选取丰度较高的两个子离子作为定量和定性离子, 确定监测离子的最佳碰撞能量。具体参数见表 1。根据 23 化合物的出峰时间, 同时设置 3 个 MRM 通道, 尽量使保留时间接近的化合物设置在不同的通道中, 避免相互干扰, 23 种抗生素药物的总离子流图如图 1 所示。

Table 1. Mass conditions of antibiotics

表 1. 抗生素药物的质谱条件

| 编号 | 化合物 | 保留时间/min | 监测离子 | 锥孔电压/V | 碰撞能量/eV |
|----|-----------|----------|---------------------------|--------|---------|
| 1 | 磺胺醋酰 | 2.88 | 215.0/156.0*, 215.0/107.9 | 20 | 10, 20 |
| 2 | 磺胺嘧啶 | 3.31 | 251.1/156.0*, 251.1/107.9 | 20 | 16, 22 |
| 3 | 磺胺甲基嘧啶 | 4.99 | 265.1/156.0*, 265.1/172.0 | 25 | 20, 16 |
| 4 | 甲氧苄胺嘧啶 | 6.37 | 291.1/229.9*, 291.1/260.9 | 26 | 22, 26 |
| 5 | 磺胺恶唑 | 6.53 | 268.0/155.8*, 268.0/112.8 | 23 | 14, 18 |
| 6 | 磺胺二甲嘧啶 | 6.83 | 279.1/186.0*, 279.1/156.0 | 28 | 17, 20 |
| 7 | 磺胺对甲氧嘧啶 | 6.85 | 281.1/156.0*, 281.1/215.1 | 28 | 18, 22 |
| 8 | 磺胺甲氧哒嗪 | 7.50 | 281.1/156.0*, 281.1/215.1 | 28 | 18, 22 |
| 9 | 磺胺-6-甲氧嘧啶 | 8.49 | 281.1/156.0*, 281.1/215.1 | 28 | 18, 22 |
| 10 | 磺胺氯哒嗪 | 8.05 | 285.0/156.0*, 285.0/108.0 | 22 | 15, 24 |
| 11 | 磺胺邻二甲氧嘧啶 | 8.54 | 311.1/156.0*, 311.1/107.9 | 30 | 20, 28 |
| 12 | 磺胺甲基异恶唑 | 8.30 | 254.1/156.0*, 254.1/107.9 | 25 | 16, 24 |
| 13 | 磺胺二甲异恶唑 | 8.79 | 268.0/155.8*, 268.0/112.8 | 23 | 14, 18 |
| 14 | 苯甲酰磺胺 | 9.43 | 277.3/156.0*, 277.3/107.7 | 30 | 12, 20 |
| 15 | 磺胺间二甲氧嘧啶 | 11.53 | 311.1/156.0*, 311.1/107.9 | 30 | 20, 28 |
| 16 | 磺胺噻恶啉 | 13.26 | 301.1/155.8*, 301.1/91.8 | 25 | 18, 28 |
| 17 | 羟基甲硝唑 | 2.45 | 188.0/122.8*, 188.0/125.7 | 22 | 12, 18 |
| 18 | 甲硝唑 | 3.25 | 172.0/127.8*, 172.0/81.9 | 22 | 15, 28 |
| 19 | 羟基二甲硝基咪唑 | 3.07 | 158.0/139.8*, 158.0/55.0 | 18 | 12, 18 |
| 20 | 二甲硝基咪唑 | 3.84 | 142.0/95.8*, 142.0/80.8 | 25 | 15, 21 |
| 21 | 洛硝哒唑 | 3.55 | 201.0/139.7*, 201.0/54.9 | 15 | 11, 20 |
| 22 | 羟基异丙硝唑 | 9.34 | 173.0/126.8*, 173.0/111.9 | 30 | 18, 25 |
| 23 | 异丙硝唑 | 9.41 | 170.0/123.8*, 170.0/108.7 | 28 | 18, 25 |

*离子对为定量离子对。

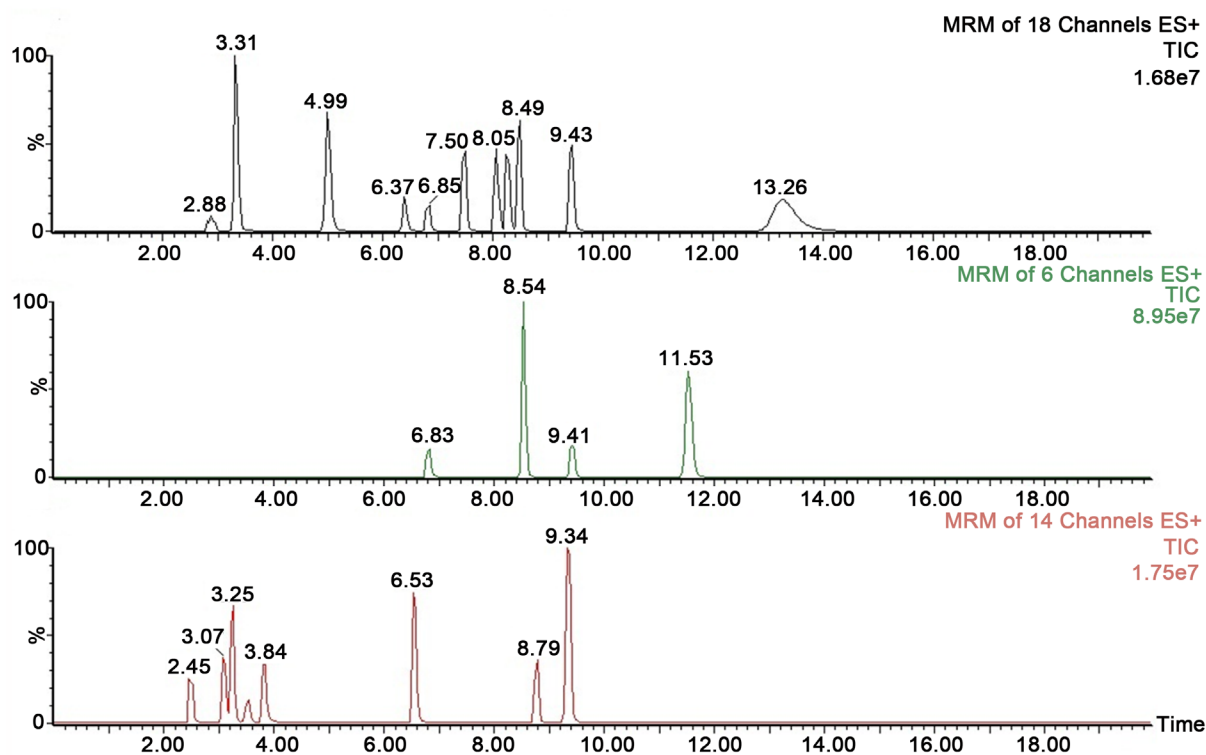


Figure 1. TIC of antibiotics

图 1. 抗生素药物的总离子流图

3.3. 水样 pH 值的影响

分别调节超纯水 pH 值 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0，加入 23 种抗生素混合标准品后进行回收率试验，试验结果表明，pH 值为 4.0 - 8.0 时，各种抗生素的回收率差别不大，当酸性或碱性时，部分抗生素的回收率有一定的影响。在实际试验中，由于水样的 pH 值一般介于 4.0 - 8.0 之间，不需要进行 pH 值得调节。

3.4. 磁性多壁碳纳米管性能的优化

3.4.1. 吸附剂用量

分别研究 10 mg、25 mg、50 mg、75 mg 和 100 mg 不同用量的磁性 MWCNTs 对 23 种抗生素药物的吸附性能。结果表明：随着磁性 MWCNTs 量的增加，对 23 种抗生素药物的吸附能力也随之增加，当磁性 MWCNTs 使用量为 50 mg 时，所有的抗生素药物能被完全吸附，再加大磁性 MWCNTs 量时，吸附在上面的抗生素很难被洗脱下来，增加的洗脱剂溶液量会影响试验的回收率。因而，本试验中磁性多壁碳纳米管的使用量为 50 mg。

3.4.2. 吸附剂时间

分别对 5 min、10 min、20min、30 min、40 min 和 50 min 不同的吸附时间进行研究，随着吸附时间的增加，抗生素的吸附量也随之增加，当吸附时间为 30 min 时，水中所有的抗生素药物能被完全吸附，因而，本试验的吸附时间选定为 30 min。

3.4.3. 洗脱溶剂

分别选择甲醇、5%的氨水甲醇、乙酸乙酯、丙酮作为洗脱溶剂，试验结果表明：5%的氨水甲醇溶液

洗脱能力最强,随着洗脱溶液体积的增加,各种抗生素药物的回收率也随之增加,当使用 6.0 mL 5%的氨水甲醇溶液时,各种抗生素药物的回收率趋于平衡,因而,本试验选择 6.0 mL 5%的氨水甲醇溶液作为洗脱溶液。

3.5. 方法学验证

3.5.1. 标准曲线、检出限和定量限

取浓度分别为 0.5, 5, 10, 25, 50 $\mu\text{g/L}$ 一系列标准溶液,以峰面积(y)为纵坐标,对应的质量浓度(x)为横坐标,相应的线性回归方程及线性相关系数见表 2。23 种抗生素药物在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内相关系数 r^2 均在 0.99 以上。以 3 倍信噪比作为仪器检出限,10 倍信噪比作为定量下限,抗生素药物的检出限和定量限见表 2。

3.5.2. 回收率和精密度

分别在超纯水中添加 0.05 $\mu\text{g/L}$, 0.5 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 三种不同浓度的抗生素混合标准溶液,按 1.5 方法进行前处理,回收率见表 3。结果表明:各种抗生素药物的回收率在 87.5%~105.8%,精密度在 0.3%~4.2%。

Table 2. Linear equations, correlation coefficients, LOD and LOQ of antibiotics

表 2. 抗生素药物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

| 编号 | 化合物 | 线性方程 | 相关系数 r^2 | 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 定量限 ($\mu\text{g/L}$) |
|----|-----------|--------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 磺胺醋酰 | $Y = 57235x + 1312.45$ | 0.9942 | 0.01 | 0.03 |
| 2 | 磺胺嘧啶 | $Y = 28801.1x - 4164.3$ | 0.9909 | 0.01 | 0.03 |
| 3 | 磺胺甲基噻唑 | $Y = 34017.7x + 2825.99$ | 0.9931 | 0.01 | 0.03 |
| 4 | 甲氧苄胺嘧啶 | $Y = 10365.9x - 663.893$ | 0.9928 | 0.01 | 0.03 |
| 5 | 磺胺恶唑 | $Y = 29482.9x - 4416.26$ | 0.9913 | 0.01 | 0.03 |
| 6 | 磺胺二甲噻唑 | $Y = 48694.2x - 142.987$ | 0.9941 | 0.01 | 0.03 |
| 7 | 磺胺对甲氧嘧啶 | $Y = 8981.75x + 683.805$ | 0.9928 | 0.01 | 0.03 |
| 8 | 磺胺甲氧哒嗪 | $Y = 35338x + 3926.11$ | 0.9924 | 0.01 | 0.03 |
| 9 | 磺胺-6-甲氧嘧啶 | $Y = 24515.6x + 2866.01$ | 0.9925 | 0.01 | 0.03 |
| 10 | 磺胺氯哒嗪 | $Y = 18045.7x + 2777.22$ | 0.9947 | 0.01 | 0.03 |
| 11 | 磺胺邻二甲氧嘧啶 | $Y = 206817x = 27186.4$ | 0.9949 | 0.01 | 0.03 |
| 12 | 磺胺甲基异恶唑 | $Y = 17173.1x + 2996.16$ | 0.9921 | 0.01 | 0.03 |
| 13 | 磺胺二甲异恶唑 | $Y = 2742.78x + 838.41$ | 0.9916 | 0.01 | 0.03 |
| 14 | 苯甲酰磺胺 | $Y = 23979.9x + 638.794$ | 0.9946 | 0.01 | 0.03 |
| 15 | 磺胺间二甲氧嘧啶 | $Y = 246628x + 6922.65$ | 0.9953 | 0.01 | 0.03 |
| 16 | 磺胺噻恶啉 | $Y = 44353.1x - 4255.57$ | 0.9937 | 0.01 | 0.03 |
| 17 | 羟基甲硝唑 | $Y = 11146.2x + 565.716$ | 0.9946 | 0.01 | 0.03 |
| 18 | 甲硝唑 | $Y = 22216x + 1245.13$ | 0.9964 | 0.01 | 0.03 |
| 19 | 羟基二甲硝基咪唑 | $Y = 16211.4x - 231.898$ | 0.9958 | 0.01 | 0.03 |
| 20 | 二甲硝基咪唑 | $Y = 20370.3x + 861.658$ | 0.9950 | 0.01 | 0.03 |
| 21 | 洛硝哒唑 | $Y = 6213.01x + 492.285$ | 0.9943 | 0.01 | 0.03 |
| 22 | 羟基异丙硝唑 | $Y = 57235x + 1312.45$ | 0.9942 | 0.01 | 0.03 |
| 23 | 异丙硝唑 | $Y = 74550.2x + 684.922$ | 0.9900 | 0.01 | 0.03 |

Table 3. The recovery and RSD of antibiotics (n = 6)**表 3.** 抗生素药物的回收率和精密度(n = 6)

| 化合物 | 0.05 µg/L | | 0.5 µg/L | | 10 µg/L | |
|-----------|-----------|------|----------|------|---------|------|
| | 回收率% | 精密度% | 回收率% | 精密度% | 回收率% | 精密度% |
| 磺胺醋酰 | 90.6 | 0.5 | 90.5 | 0.8 | 92.4 | 3.5 |
| 磺胺嘧啶 | 96.7 | 0.9 | 97.5 | 0.6 | 94.9 | 3.1 |
| 磺胺甲基嘧啶 | 98.9 | 1.6 | 89.6 | 1.9 | 95.6 | 2.9 |
| 甲氧苄胺嘧啶 | 102.1 | 0.3 | 92.3 | 0.5 | 98.7 | 2.6 |
| 磺胺恶唑 | 99.6 | 2.0 | 98.8 | 2.1 | 99.2 | 4.2 |
| 磺胺二甲嘧啶 | 89.9 | 2.3 | 90.6 | 2.4 | 91.3 | 3.0 |
| 磺胺对甲氧嘧啶 | 90.7 | 3.6 | 88.9 | 3.4 | 90.3 | 0.4 |
| 磺胺甲氧哒嗪 | 96.5 | 1.2 | 87.5 | 4.0 | 90.6 | 0.6 |
| 磺胺-6-甲氧嘧啶 | 89.4 | 1.1 | 90.6 | 2.8 | 97.8 | 1.8 |
| 磺胺氯哒嗪 | 88.4 | 2.6 | 96.3 | 2.4 | 95.5 | 1.9 |
| 磺胺邻二甲氧嘧啶 | 93.3 | 3.0 | 88.6 | 1.9 | 89.6 | 2.3 |
| 磺胺甲基异恶唑 | 98.0 | 2.9 | 96.3 | 1.8 | 90.6 | 2.6 |
| 磺胺二甲异恶唑 | 101.2 | 1.6 | 103.5 | 2.6 | 100.3 | 3.2 |
| 苯甲酰磺胺 | 103.1 | 1.8 | 99.3 | 2.9 | 100.6 | 3.5 |
| 磺胺间二甲氧嘧啶 | 99.7 | 3.0 | 102.3 | 3.5 | 105.8 | 1.8 |
| 磺胺喹恶啉 | 89.8 | 3.8 | 98.6 | 3.8 | 97.6 | 1.6 |
| 羟基甲硝唑 | 90.8 | 0.9 | 87.6 | 4.0 | 93.6 | 0.9 |
| 甲硝唑 | 93.2 | 1.6 | 90.3 | 1.9 | 94.3 | 0.6 |
| 羟基二甲硝基咪唑 | 91.1 | 1.9 | 88.9 | 0.6 | 90.2 | 1.5 |
| 二甲硝基咪唑 | 90.3 | 2.3 | 89.6 | 0.8 | 92.3 | 1.7 |
| 洛硝哒唑 | 92.2 | 2.6 | 90.3 | 1.4 | 93.3 | 2.6 |
| 羟基异丙硝唑 | 94.3 | 2.7 | 90.6 | 1.3 | 93.6 | 2.4 |
| 异丙硝唑 | 98.5 | 2.8 | 95.6 | 1.1 | 97.8 | 2.0 |

3.6. 实际样品的测试

分别取超市购买的 5 份饮用水(超市购买)和 5 份河道水, 按 1.5 方法进行前处理, 测试结果见表 4。

实验结果表明: 在 3 分河道水中检测到了磺胺类药物, 磺胺二甲嘧啶核磺胺-6-甲氧嘧啶是畜牧业常用的抗生素药物, 摄入动物体内的抗生素通过代谢物进入环境, 从而影响了环境水资源。

4. 结论

本文采用磁性 MWCNTs - 超高效液相色谱 - 串联质谱技术分析水中 23 种抗生素残留。该方法灵敏度高, 选择性好, 前处理简单, 回收率稳定, 准确度和精密度好, 适用于水样中抗生素多残留的测定。由于磁性 MWCNTs 吸附性能好, 价格低廉, 操作, 在固相萃取净化方面具有很好的应用前景。

Table 4. The results of sample test
表 4. 样品测试结果

| 编号 | 样品 | 检测结果(μg/L) | |
|----|-----|------------|-----|
| 1 | 纯净水 | ND | |
| 2 | 纯净水 | ND | |
| 3 | 矿泉水 | ND | |
| 4 | 矿泉水 | ND | |
| 5 | 矿泉水 | ND | |
| 6 | 河道水 | ND | |
| 7 | 河道水 | 磺胺二甲嘧啶 | 5.2 |
| 8 | 河道水 | 磺胺二甲嘧啶 | 2.8 |
| 9 | 河道水 | 磺胺-6-甲氧嘧啶 | 4.4 |
| 10 | 河道水 | ND | |

备注: ND 表示未检出

资助项目

浙江省科技厅公益性科技计划(No. 2015C37019)和浙江省质量技术监督系统科研计划(No. 20150204)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Jouzel, J.N. and Prete, G. (2016) Becoming a Victim of Pesticides: Legal Action and Its Effects on the Mobilization of Affected Farmworkers. *Sociologie Du Travail*, **57**, E63-E80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soctra.2015.09.010>
- [2] Houbraken, M., Sprangers, T., De Clercq, P., et al. (2016) Pesticide Contamination of *Tenebrio molitor* (Coleoptera: Tenebrionidae) for Human Consumption. *Food Chemistry*, **201**, 264-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.097>
- [3] Hong, J., Kawashima, A., Okamoto, M., Kanetsuki, K., Makino, T. and Hamada, N. (2016) Fundamental Study of a Novel Membrane Filtration Cleanup Method for Pesticide Analysis in Agricultural Products. *Food Control*, **64**, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.12.003>
- [4] Rizzetti, T.M., Kemmerich, M.L., Martins, L., Prestes, O.D., Adaime, M.B. and Zanella, R. (2016) Optimization of a QuEChERS Based Method by Means of Central Composite Design for Pesticide Multiresidue Determination in Orange Juice by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, **196**, 25-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.010>
- [5] Hou, F., Zhao, L.W. and Liu, F.M. (2016) Determination of Chlorothalonil Residue in Cabbage by a Modified QuEChERS-Based Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods*, **9**, 656-663. <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-015-0228-1>
- [6] Grande-Martinez, A., Arrebola-Liebanas, F.J., Martinez-Vidal, J.L., Hernández-Torres, M.E. and Garrido-Frenich, A. (2016) Optimization and Validation of a Multiresidue Pesticide Method in Rice and Wheat Flour by Modified QuEChERS and GC-MS/MS. *Food Analytical Methods*, **9**, 548-563. <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-015-0214-7>
- [7] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测环境水样中 22 种抗生素类药物[J]. 色谱, 2010, 28(5): 491-497.
- [8] 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.
- [9] 雷晓宁, 鲁建江, 刘子龙, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同步检测污水处理厂活性污泥中 12 种抗生素[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2013, 31(6): 759-764.
- [10] Zhao, Q., Wei, F., Luo, Y.B., Ding, J., Xiao, N. and Feng, Y.-Q. (2011) Rapid Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Edible Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**, 12794-12800. <http://dx.doi.org/10.1021/jf203973s>

- [11] Xu, Y., Ding, J., Chen, H.Y., *et al.* (2013) Fast Determination of Sulfonamides from Egg Samples Using Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes as Adsorbents Followed By Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, **140**, 83-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.02.078>
- [12] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 磁性多壁碳纳米管对磺胺类药物的吸附行为[J]. 新型炭材料, 2015, 30(6): 572-578.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org