

## 分析测试

# 磁性共价三嗪骨架纳米材料-固相萃取蜂蜜中磺胺类抗生素残留

陈思, 鲍秀敏, 马铭潞, 陈德超, 高仕谦\*

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

**摘要:**采用微波法制备磁性共价三嗪骨架材料(MCTFs),将其作为磁性固相萃取吸附剂,结合超高效液相色谱-串联质谱法(UHPLC-MS/MS)实现对蜂蜜中5种磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)的定量分析。通过单因素实验,系统研究了材料用量、溶液pH、吸附时间、洗脱剂种类、洗脱剂比例和背景基质对目标物萃取效率的影响。通过对影响因素的优化,在100.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度的蜂蜜水中加入60.0 mg MCTFs,当溶液pH为6.0、吸附时间为15.0 min时,平均萃取回收率可达80.0%以上。5种SAs的检出限为0.014~0.295  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为0.046~0.984  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。利用该方法对市面上售卖的实际样品进行检测,SAs相对回收率范围为15.35%~97.31%。

**关键词:**磺胺类抗生素;共价三嗪骨架纳米材料;磁性固相萃取;蜂蜜

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)11-0218-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.046

## Solid phase extraction of sulfonamide antibiotics residues in honey by magnetic covalent triazine framework nanomaterials

CHEN Si, BAO Xiu-min, MA Ming-lu, CHEN De-chao, GAO Shi-qian\*

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Magnetic covalent triazine frameworks (MCTFs) are synthesized via microwave method, and used together with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) to perform quantitative detection on 5 kinds of sulfonamides in honey samples through magnetic solid-phase extraction (MSPE) method. The influencing factors are optimized by means of single-factor test, including the dosage of MCTFs, pH of the solution, extraction time, the types of eluents, composition proportion of eluents and matrix sample amount. The average recovery of sulfonamides can exceed 80.0% under the optimal parameters as follows: 60.0 mg of MCTFs is added into honey water that contains 100.0  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  of sulfonamides, pH of the solution is 6.0 and the extraction time is 15.0 min. The detection limits of five kinds of sulfonamides are all in the range of 0.014~0.295  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and the quantification limits are in the range of 0.046~0.984  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The relative recovery rate of sulfonamides ranges from 15.35% to 97.31% when the method is applied to detect actual samples on the market.

**Key words:** sulfonamide antibiotics; covalent triazine-based frameworks; magnetic solid phase extraction; honey

磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)作为一类抗菌剂,广泛用作食品生产动物中的生长促进剂<sup>[1]</sup>。研究发现,蜂蜜中磺胺类抗生素残留通过积累将对消费者的健康产生严重威胁<sup>[2]</sup>。目前,中国指定的蜂蜜中SAs最大残留限量为50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[3]</sup>,建立一种高效的检测SAs的技术具有现实意义。

SAs残留的检测方法主要有薄层色谱法<sup>[4]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[5]</sup>、高效液相色谱质谱法(HPLC-MS/MS)等,其中HPLC-MS/MS灵敏度高,可以实现对多种SAs的同步定性定量分析<sup>[6]</sup>。目前,SAs常用的样品前处理方法有分散固相萃取<sup>[7]</sup>、

液液萃取<sup>[8]</sup>、固相萃取<sup>[9]</sup>和磁性固相萃取等,其中磁性固相萃取具有操作简单、分离快速等优点而备受关注<sup>[10]</sup>。

共价三嗪骨架纳米材料(covalent triazine frameworks, CTFs)是一类新型的多孔材料<sup>[11]</sup>,具有高比表面积、高稳定性、可修饰性和高孔容性等优点<sup>[12-13]</sup>。CTFs的合成方法主要有溶剂热合成法<sup>[14]</sup>、高温离子热合成法<sup>[15]</sup>及微波合成法<sup>[16]</sup>等,其中由于微波加热技术具有操作简便、能量利用率高、反应时间短、副反应少、反应速度快、污染轻等优点,是理想的合成技术之一。CTFs作为固相萃取中

收稿日期:2021-05-19;修回日期:2021-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(418001148);江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX19\_0850)

作者简介:陈思(1997-),女,硕士生;高仕谦(1984-),女,博士,讲师,研究方向为环境污染源分析监测、高分子纳米吸附材料制备,通讯联系人,gaoshiqian123@163.com。

的吸附剂表现出很高的潜力<sup>[17]</sup>, Liu 等<sup>[18]</sup>将 CTFs 作为萃取水溶剂中芳香族化合物的吸附剂, 显示了优异的吸附性能, 具有快速吸附-解吸动力学和完全吸附可逆性, Zhang 等<sup>[19]</sup>将 CTFs 作为固相萃取吸附剂, 从牛奶和蜂蜜中成功提取出 SAs, 表明 CTFs 具有富集 SAs 于复杂基质中的巨大潜力。

本研究采用微波法制备磁性共价三嗪骨架纳米材料(MCTFs)为磁性固相萃取吸附剂, 结合磁性固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法检测蜂蜜中的 5 种 SAs。探究 MCTFs 的用量、溶液 pH、吸附时间、解吸条件以及背景基质等实验条件对磁性固相萃取的影响, 确定最优萃取条件, 并将其用于实际蜂蜜水样的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum Ultra EMR 三重四极杆质谱检测器、Ultimate 3000 超高效液相色谱仪, 美国 Thermo 公司; KQ-500 E 超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; SK-1 快速混匀器, 常州国华电器有限公司; CJB-S-10 D 多点磁力搅拌器, 河南爱博特科技发展有限公司; UWave-2000 多功能微波合成萃取仪, 上海一恒科学仪器有限公司; TTL-DCI 氮吹仪, 北京同泰联科技发展有限公司。

5 种磺胺类抗生素分别为磺胺吡啶(sulfapyndine, SPD)、磺胺嘧啶(sulfadiazine, SDZ)、磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMZ)、磺胺噻唑(sulfathiazole, STZ)、磺胺甲基嘧啶(sulfamerazine free acid, SMR), 质量分数大于 98%, 美国 Sigma 公司, 将其配成 1.0 μg/L 的混标储备液, 于 4℃ 下保存。

对苯二腈(DCB)、氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)均购于上海麦克林公司; 甲醇、乙醇、乙腈、丙酮(色谱纯)购于美国 Tedia 公司; 甲酸(色谱纯)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙二醇(分析纯)购于天津市大茂化学试剂厂; 盐酸(优级纯)购于永华化学科技有限公司; 六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)购于国药集团化学试剂有限公司; 氨水(分析纯)购于上海泰坦科技有限公司; 无水乙醇(分析纯)购于无锡市晶科化工有限公司; 蜂蜜购于当地超市; 实验用水为 Milli-Q(美国 Millipore 公司)超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的合成

采用水热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子。准确称

取 6.74 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 分散于 125.00 mL 乙二醇中, 搅拌均匀至黄色透明溶液, 加入 14.37 g 无水醋酸钠, 继续搅拌至混合均匀。将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 200℃ 下反应 8.0 h, 冷却至室温, 在外加磁场的作用下用无水乙醇和去离子水交替洗 3 次, 于 60℃ 下真空干燥 8.0 h, 研磨备用。

#### 1.2.2 MCTFs 材料的制备

采用微波法制备 MCTFs 纳米材料。准确称取 2.00 g (15.6 mmol) DCB、16.00 g (117.6 mmol) ZnCl<sub>2</sub>、2.00 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 于玛瑙研钵中快速研磨均匀, 转移至石英四口烧瓶, 微波功率 600 W 下反应 1.0 h, 得黑色产物。用 0.1 mol/L 稀盐酸浸泡该产物以去除残余物, 在外加磁场的作用下弃去上清液得初产物, 再用去离子水和无水乙醇交替洗 3 次, 60℃ 真空干燥 6.0 h, 研磨过筛得 MCTFs 纳米材料。

#### 1.2.3 磁性固相萃取

取 60.0 mg MCTFs 加入到 25.0 mL 含有一定浓度目标污染物的蜂蜜水样中, 磁力搅拌 15.0 min, 在外加磁场作用下弃去上清液。采用 1.0 mL 甲醇(含 1% 氨水), 涡旋 1.0 min, 收集洗脱液, 重复解吸 3 次, 合并洗脱液用 N<sub>2</sub> 挥干, 用甲醇定容至 1.0 mL 过滤经 UHPLC-MS/MS 分析。回收的 MCTFs 经乙醇和水清洗后回用。

#### 1.2.4 色谱和质谱条件

色谱柱: Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 反相色谱柱(50 mm×3 mm, 1.8 μm); 柱温: 25℃; 流动相为甲醇(A)和 0.1% 甲酸水溶液(B), 梯度洗脱程序: 0~0.7 min 5%~70% A; 0.7~6.0 min, 70% A; 6.0~6.5 min 70%~5% A; 6.5~9.0 min 5% A; 流速: 0.3 mL/min; 进样量: 5.0 μL。

离子源: 电喷雾电离源(ESI<sup>+</sup>); 扫描模式: 正离子扫描; 喷雾电压: 3 500 V; 喷雾温度: 150℃; 鞘气压力: 35 MPa; 辅助气压力: 15 MPa; 离子传输管温度: 350℃; 监测模式: 多反应监测(MRM); MRM 模式的参数如表 1 所示。

表 1 5 种 SAs 的色谱保留时间和质谱参数

化合物	保留时间/ min	母离子 ( <i>m/z</i> )	子离子 ( <i>m/z</i> )	碰撞能量/ eV
SPD	2.74	250.0	92.1, 155.9	25, 15
SDZ	2.33	250.9	92.1, 155.9	27, 16
SMZ	2.60	253.9	92.1, 108.0	28, 27
STZ	2.59	255.9	92.1, 155.9	26, 14
SMR	2.98	264.9	92.1, 108.0	29, 24

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

采用扫描电镜和透射电镜对 MCTFs 表面形貌进行表征分析。如图 1(a)、(b) 所示, MCTF 为正四面体形态, 棱角分明, 能够明显看到边界痕迹。

MCTFs 的红外光谱图如图 1(c) 所示, 由于合成 MCTFs 的单体 DCB 含有一 C≡N 键, 因此在 DCB 图谱 2 232 cm<sup>-1</sup> 处有明显的振动峰, 与之相比, MCTFs 在该处无明显振动峰, 并在 1 613 cm<sup>-1</sup> 和 1 411 cm<sup>-1</sup> 处出现三嗪环振动峰, 其中 1 613 cm<sup>-1</sup> 是—C=C 键伸缩振动峰, 1 411 cm<sup>-1</sup> 是—C=N 键伸缩振动峰, 1 120、1 250 cm<sup>-1</sup> 是—N—H 键伸缩振动峰, 证明三聚反应已经完成<sup>[20]</sup>。588 cm<sup>-1</sup> 是 Fe—O 振动峰, 证明 MCTF 中包含磁性铁氧化物。如图 1(d) 所示, 该材料的 BET 比表面积、平均孔径和孔隙体积分别为 93.61 m<sup>2</sup>/g、6.93 nm 和 0.03 cm<sup>3</sup>/g, 氮吸附-解吸等温线呈 II 型, 在极高蒸汽压下出现迟滞现象, 表明 MCTFs 有介孔特性, 证明其在吸附过程中易发生毛细凝聚现象, 使其表面的吸附量急剧增加。

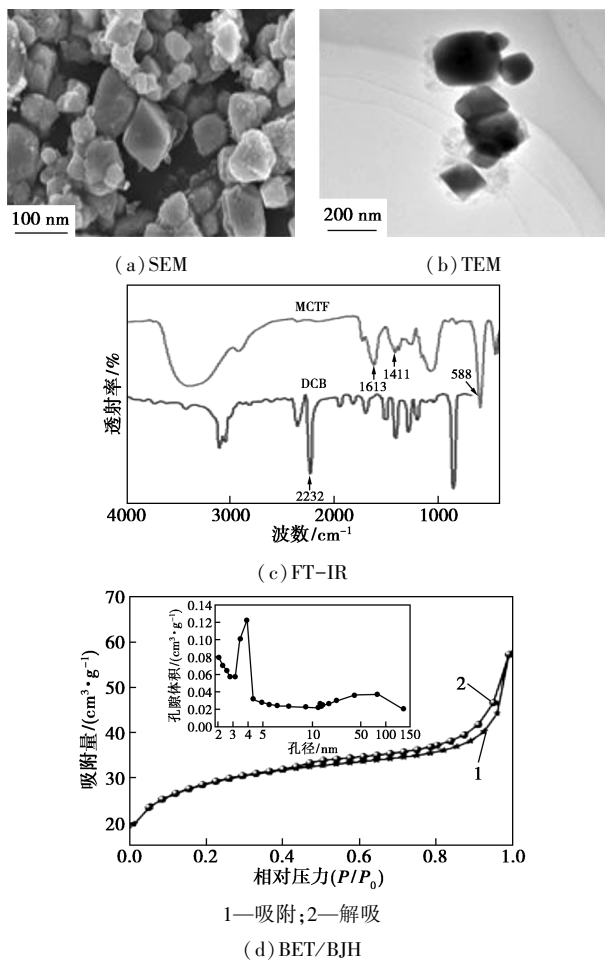


图 1 MCTFs 的 SEM(a)、TEM(b)、FT-IR(c) 和 BET/BJH(d) 图

### 2.2 磁性固相萃取条件的优化

#### 2.2.1 MCTFs 用量的影响

本研究考察 MCTFs 用量 (20.0~200.0 mg) 对 SAs 回收率的影响, 结果如图 2 所示。当 MCTFs 的用量从 20.0 mg 增加到 100.0 mg, SAs 的回收率相应正向增长, 其中 STZ 在 40.0 mg 时回收率最高, SPD 在 60.0 mg 时萃取效率达到最高, 在 100.0 mg 时均基本达到吸附饱和, 继续增加用量后萃取效果呈小幅度下降趋势, 这可能是因为 MCTFs 的大  $\pi$  共轭体系、大吸附容量及其在水溶液中良好的分散性, 材料用量的过度增加阻碍了分析物的有效洗脱。5 种 SAs 的平均回收率在 60.0 mg 和 100.0 mg 时分别为 58.20% 和 57.14%, 因此, 本研究选取 MCTFs 最佳用量为 60.0 mg。

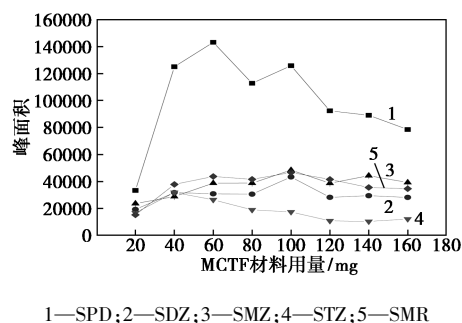


图 2 MCTFs 的用量对萃取效率的影响

#### 2.2.2 溶液 pH 的影响

蜂蜜水样 pH 不仅会影响目标分析物在水溶液中的存在形态, 还会影响吸附材料表面电荷的密度和类型。考察蜂蜜水 pH 在 2.0~10.0 时, 对 SAs 萃取效率的影响。5 种 SAs 在水溶液中的 pKa 为 5.0~7.0, 导致 SAs 在酸性条件下带正电荷, 碱性条件下带负电荷, MCTFs 的零电荷点为 pH = 7.2<sup>[21]</sup>, 如图 3 所示, 5 种 SAs 的回收率总体趋势是在中性偏酸或中性偏碱达到最大值, 在强酸强碱的环境下回收率较低。当溶液 pH 小于 5.0 时, SAs 带正电荷, MCTFs 中的三嗪组分被质子化并带正电荷, 同

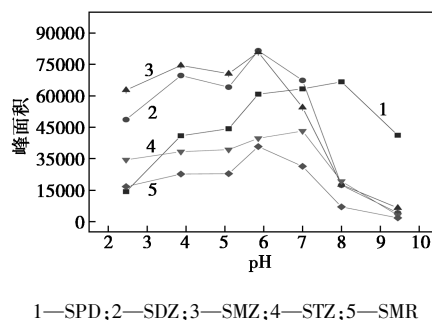


图 3 溶液 pH 对萃取效率的影响

种电荷相斥抑制 MCTFs 对 SAs 的吸附作用。当溶液的 pH 在 5.0~7.0 时, MCTFs 与 SAs 的负电荷发生强烈的静电吸附作用, 从而促进 MCTFs 对 SAs 的吸附作用, 随着 pH 的升高, 材料中三嗪组分逐渐失去电荷, SAs 和 MCTFs 因带负电荷相斥, 导致吸附效率下降。因此, 本研究最佳 pH 为 6.0。

### 2.2.3 吸附时间的影响

吸附时间影响 SAs 在水溶液和材料之间的分配效率。本研究考察了吸附时间为 3.0、5.0、8.0、10.0、15.0、20.0 min 时对萃取效率的影响, 如表 2 所示。随着萃取时间的增加, 萃取效率显著提高, 当萃取时间达到 15.0 min 时, 回收率处于最大值, 随着时间的继续增加, 回收率下降幅度不大。因此, 本研究选择 15.0 min 为最佳萃取时间。

表 2 不同吸附时间下 SAs 的峰面积

峰面积	3 min	5 min	8 min	10 min	15 min	20 min
SPD	339.00	858.33	491.00	1208.67	963.00	614.00
SDZ	2772.67	3814.00	4956.33	5220.00	11597.33	9253.00
SMZ	7467.00	11598.00	8743.67	11434.00	14535.00	12300.67
STZ	925.67	1233.00	1148.67	740.00	1032.33	472.00
SMR	9807.33	10508.67	11067.33	11742.67	22662.00	20466.00

### 2.2.4 解吸条件的影响

洗脱剂的极性对目标污染物的溶解性对提高萃取效率有重要影响。本研究考察了甲醇、乙腈、丙酮、甲醇(含 1% 氨水)的洗脱效果见表 3, 结果表明, 甲醇(含 1% 氨水)的洗脱效果最佳, 这是因为添加氨水之后洗脱液的 pH 增加, OH<sup>-</sup> 浓度增大, 与 H<sup>+</sup> 作用, 化学反应向离子化方向进行, 有利于洗脱的进行。因此本研究选用含有氨水的甲醇溶液作为洗脱溶剂。

表 3 洗脱剂种类对富集效率的影响

峰面积	甲醇	乙腈	丙酮	甲醇(1%氨水)
SPD	60825.00	8665.00	925.00	87923.00
SDZ	81540.00	13468.00	4615.00	115370.00
SMZ	80823.00	36591.00	5782.00	120060.00
STZ	39744.00	7359.00	2339.00	89508.00
SMR	35800.00	4634.00	294.00	47541.00

洗脱剂中氨水的比例会对 SAs 的回收率存在影响, 本研究分别考察了含 0.5%、1%、2%、3% 和 4% 氨水的甲醇作为洗脱剂对萃取效率的影响, 结果如

表 4 所示。在洗脱剂中氨水比例为 2% 时, SPD 和 SMZ 的回收率明显提高, 但 SDZ 的回收率大幅度下降, STZ 和 SMR 的回收率无明显变化, 当氨水比例分别为 0.5%、1%、2%、3% 和 4% 时, 5 种 SAs 的平均回收率分别为 67.03%、82.01%、80.52%、72.70% 和 71.04%, 综合考虑 5 种 SAs 的平均回收率在含 1% 氨水的甲醇中达到最高, 因此本研究选择氨水比例为 1%。

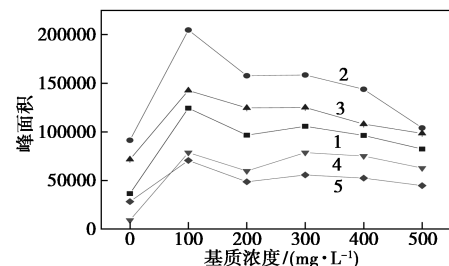
表 4 氨水比例对富集效率的影响

峰面积	0.5%	1%	2%	3%	4%
SPD	75608.00	87923.00	104517.00	91670.00	82086.00
SDZ	96672.00	115370.00	42102.00	46417.00	44470.00
SMZ	102733.00	120060.00	161984.00	121695.00	112472.00
STZ	59425.00	89508.00	81380.00	81843.00	80845.00
SMR	39544.00	47541.00	44767.00	44713.00	50726.00

进一步研究洗脱剂体积对萃取效率的影响。结果表明, 洗脱剂用量为 0.5 mL, 共洗脱 3 次, 甲醇(含 1% 氨水)总用量为 1.5 mL 时, 萃取效率达到最高, 此时基本能将 SAs 洗脱完全。因此本研究选用 1.5 mL 甲醇(含 1% 氨水), 分 3 次洗脱。

### 2.2.5 基质的影响

本实验考察了不同浓度的蜂蜜水对萃取效率的影响。如图 4 所示, 相比于纯水, 当蜂蜜水浓度为 100 μg/kg 时, SAs 的回收率明显增大, 蜂蜜水浓度继续增大后, 回收率降低, 这主要是由于高浓度的样品基质效应影响较大, 因此本研究选择最佳蜂蜜水浓度为 100 μg/kg。



1—SPD; 2—SDZ; 3—SMZ; 4—STZ; 5—SMR

图 4 蜂蜜水浓度对富集效率的影响

### 2.3 工作曲线、线性范围、检出限

配制系列浓度标准溶液(1.0、4.0、20.0、50.0、100.0 μg/kg), 以标准溶液浓度( $x$ , μg/kg)及峰面积( $y$ )建立线性关系并绘制标准曲线, 如表 5 所示, 5 种 SAs 的线性度在 0.993 1~0.999 7 之间, 5 种 SAs 的检出限(LODs,  $S/N=3$ )和定量限(LOQs,

$S/N=10$ ) 的范围是  $0.014\sim 0.295\ \mu\text{g}/\text{kg}$  和  $0.046\sim 0.984\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。实验所得日内和日间相对标准偏差 ( $RSD$ ) 分别处于  $0.55\%\sim 4.73\%$  和  $5.26\%\sim 9.30\%$  范围内,各项数据显示该实验有优良的精密度和可行性。

表 5 5 种 SAs 的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

化合物	线性范围/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	线性方程	相关 系数 ( $r^2$ )	定量下限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
SPD	1.0~100.0	$y=5273.7x-3064.9$	0.9982	0.305	0.092
SDZ	1.0~100.0	$y=8622.3x-3595.2$	0.9992	0.227	0.068
SMZ	1.0~100.0	$y=6767.4x-3598.1$	0.9993	0.984	0.295
STZ	1.0~100.0	$y=5273.7x-2764.6$	0.9997	0.222	0.067
SMR	1.0~100.0	$y=5273.7x-4720.9$	0.9931	0.046	0.014

#### 2.4 实际样品的测定

为了验证上述实验结果具有普适性,本研究使用优化条件使用的洋槐蜜(1号)、市面上售卖的紫云英蜂蜜(2号)和土蜂蜜(3号),在不加标的前提下,按照上述步骤测定 3 个平行样得到空白样品中是否有 SAs 残留。紫云英蜂蜜有 SMZ 检出,其他均未检出。在 3 种实际样品中分别加入  $5.0$ 、 $50.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$  的 SAs,每个样品平行测定 3 次,得到实际样品测量值的平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对回收率,结果如表 6 所示,加标量为  $5.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$  样品的  $RSD$  值在  $0.14\%\sim 15.18\%$ ,加标量为  $50.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$  样品的  $RSD$  值在  $4.46\%\sim 17.92\%$ 。1 号、2 号、3 号蜂蜜样品的 SAs 相对回收率为  $15.35\%\sim 97.31\%$ 。

表 6 在不同加标量下 3 种实际样品的 SAs 回收率 ( $n=3$ )

化合物	加标浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	1 号		2 号		3 号	
		回收 率/%	$RSD$ / %	回收 率/%	$RSD$ / %	回收 率/%	$RSD$ / %
SPD	5	23.94	3.71	31.32	10.07	24.64	5.76
	50	55.87	5.49	49.89	17.92	52.76	5.85
SDZ	5	22.72	0.58	42.63	4.83	28.68	5.54
	50	46.03	1.81	45.75	9.13	43.63	8.41
SMZ	5	26.99	0.14	26.09	10.21	25.75	2.65
	50	44.32	1.59	39.09	9.49	37.39	4.45
STZ	5	15.35	1.78	23.04	2.56	19.09	0.16
	50	41.66	2.94	36.13	12.2	38.47	8.38
SMR	5	49.10	2.35	64.42	15.18	51.95	1.14
	50	97.31	4.72	93.60	13.40	92.09	6.62

### 3 结论

以微波法制备的 MCTFs 材料作为吸附剂,采用磁性固相萃取法实现对蜂蜜水样中的 5 种 SAs 的富集,结合超高效液相色谱-串联质谱法对其进行定量分析,并且实现对实际蜂蜜样品的检测。5 种 SAs 的检出限为  $0.014\sim 0.295\ \mu\text{g}/\text{kg}$ ,实际蜂蜜水样相对标准偏差低于  $17.92\%$ 。结果表明,该吸附剂适用于富集实际样品中的 SAs 目标污染物的富集分析。

#### 参考文献

- [1] Shearer G. Determination of veterinary residues in food [J]. Food and Chemical Toxicology, 1992, 30: 661-662.
- [2] Hou J, Jin Y, Zhang F, et al. Evaluation of intercalated  $\alpha$ -zirconium phosphate as sorbent in separation and detection of sulfonamides in honey [J]. Food Chemistry, 2014, 150: 58-64.
- [3] GB/T 14963—2011. 食品安全国家标准—蜂蜜 [S].
- [4] 刘雪红, 李娟, 董紫凌, 等. 鸡肉中磺胺类药物残留的薄层色谱检测方法 [J]. 中国畜牧兽医, 2007, 34(5): 31-33.
- [5] 周萍, 胡福良, 徐权华, 等. 高效液相色谱—荧光检测器测定蜂王浆中磺胺类药物残留的研究 [J]. 中国蜂业, 2008, (2): 5-7.
- [6] Zhang Y, Li X Q, Li H M, et al. Antibiotic residues in honey: A review on analytical methods by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 110: 344-356.
- [7] Hou X L, Wu Y L, Yang T, et al. Multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of 18 sulfonamides in pork [J]. Journal of Chromatography B, 2013, 929: 107-115.
- [8] Tsai W H, Chuang H Y, Chen H H, et al. Application of sugaring-out extraction for the determination of sulfonamides in honey by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(49): 7812-7815.
- [9] Dmitrienko S G, Kochuk E V, Tolmacheva V V, et al. Determination of the total content of some sulfonamides in milk using solid-phase extraction coupled with off-line derivatization and spectrophotometric detection [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 51-56.
- [10] 曹小吉, 蔡若男, 沈凌晓, 等. 离子液体自聚集磁性多壁碳纳米管固相萃取环境水样中的磺胺类药物 [J]. 分析化学, 2015, 43(5): 669-674.
- [11] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(18): 3450-3453.
- [12] Mokhtari N, Khataei M M, Dinari M, et al. Imine-based covalent triazine framework: Synthesis, characterization, and evaluation its adsorption [J]. Materials Letters, 2020, 263: 127221-127225.
- [13] Hughes S R, Kay P, Brown L E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(2): 661-677.

(下转第 227 页)

### 3 结论

方法经过实验验证,采用 HCl-HNO<sub>3</sub>-HF 混酸体系和高压密闭的方法对样品进行消溶,通过 ICP-OES 法直接测定氟碳铈矿中的 15 种稀土元素。该消溶方法容易操作,试剂消耗少而且实验分析速度快,具有强抗干扰性且相关系数  $r > 0.9995$ ,可以获得良好的精密密度。同时实验选择了干扰最少的分析线作为最佳谱线。探究酸度、共存离子带来的影响,应用干扰系数校正法对基体产生的干扰进行校正,消除各类因素的干扰。该方法检出限低,线性范围高,分析质量满足氟碳铈矿的综合利用和样品分析的要求。

### 参考文献

- [1] 黄小卫,李红卫,彩凤,等.我国稀土工业发展现状及进展[J].稀有金属,2007,31(3):279-288.
- [2] 李向东,雷树涛,李树胜,等.四川矿和包头矿混合硫酸焙烧工艺研究[J].稀土,2015,(5):119-122.
- [3] 张丽清,张凤春,姚淑华,等.加碳氯化-氧化反应方法从氟碳铈矿-独居石混合精矿中提取稀土[J].过程工程学报,2007,7(1):75-78.
- [4] 严伟平,曾小波,杨耀辉.四川某稀土尾矿综合回收利用的选矿试验研究[J].有色金属:选矿部分,2019,(4):9-15.
- [5] 贺洋,邓涛,郝雪峰,等.冕西稀土成矿带氟碳铈矿自然重砂特征及其找矿意义[J].四川地质学报,2019,(4):246-246.
- [6] 张文娟,谢玲君,刘鸿.ICP-AES法测定氟碳铈矿中低含量稀土总量[J].有色金属科学与工程,2016,7(6):141-146.
- [7] 张其春,邱克辉,张配聪,等.碱法转化氟碳铈矿制备混合氯化稀土及其机理研究[J].矿冶工程,2000,20(3):47-50.
- [8] 丁海萍,侯泽建,周筱.ICP-OES法测定粉煤灰中化学元素的4种前处理方法比较[J].化学试剂,2019,41(1):68-71.
- [9] 王艳娇,谢锋,李占彬,等.高压密封消解-ICP-OES法测定土壤中铅锌铜铬锰镍[J].贵州科学,2016,34(1):84-86.
- [10] 吴博,陈俊明,李卫领,等.ICP-OES测试塑料中四项重金属(镉,铅,汞,铬)总量的影响因素研究[J].现代测量与实验室管理,2018,26(4):9-13.
- [11] 于钦,许龙妹,崔秀菊,等.ICP-OES法测定金属催化剂中7种元素[J].河北化工,2019,42(2):147-148.
- [12] 杨开放.ICP-OES常见干扰类型及校正方法探讨[J].化学分析计量,2016,25(3):73-76.
- [13] 刘宏,钱蜀,秦青,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定环境水样中总磷的干扰及消除[J].四川环境,2014,33(1):71-76.
- [14] Chao M A. Correction of matrix effect in determination of heavy metal elements in iron dextran by icp-oes internal standard method [J]. Drug Evaluation Research, 2017, 32(6):16-21.
- [15] Barbora Ticová. Comparison of different spectral resolution ICP-OES spectrometers for the determination of rare earth elements [J]. Chemical Papers, 2019, 24(8):24-28. ■
- [14] Kinashi K, Horiguchi T, Tsutsui K, et al. Reversible multi-coloring reaction of spironaphthooxazine controlled by long-chain molecule [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2010, 213(2/3):189-193.
- [15] Xiong Y, Su L, He X, et al. Colorimetric determination of copper ions based on regulation of the enzyme-mimicking activity of covalent triazine frameworks [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 253:384-391.
- [16] Ren S J, Michael J, Dawson M R, et al. Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis [J]. Advanced Materials, 2012, 24(17):2357-2361.
- [17] Na L, Du J, Di W, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 221(15):236-239.
- [18] Liu J, Zong E, Fu H, et al. Adsorption of aromatic compounds on porous covalent triazine-based framework [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, 372(1):99-107.
- [19] Zhang Y, Liao W L, Dai Y Y, et al. Covalent organic framework schiff base network-I-based pipette tip solid phase extraction of sulfonamides from milk and honey [J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1634:461665-461699.
- [20] Chen L, He Y, Lei Z, et al. Preparation of core-shell structured magnetic covalent organic framework nanocomposites for magnetic solid-phase extraction of bisphenols from human serum sample [J]. Talanta, 2018, 181:296-304.
- [21] Yan Z, He M, Chen B, et al. Magnetic covalent triazine framework for rapid extraction of phthalate esters in plastic packaging materials followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1525:32-41. ■

(上接第 222 页)