

# 磁性氧化石墨烯固相萃取-高效液相色谱质谱法测定水中的氟喹诺酮残留

李欣悦<sup>1</sup>, 高仕谦<sup>1</sup>, 董南巡<sup>1</sup>, 钱飞跃<sup>1</sup>, 张占恩<sup>1,2\*</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215000;

2. 苏州科技大学水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215000)

**摘要:**建立了磁性氧化石墨烯固相萃取-高效液相色谱质谱法测定环境水样中8种氟喹诺酮类抗生素的分析方法。采用一步合成法制备了磁性氧化石墨烯复合材料(GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),并用FTIR及SEM对其进行表征。磁性固相萃取的最优条件为:以含有6%氨水的甲醇为洗脱剂,GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量为8.0 mg,萃取时间为20 min。在最优条件下,8种氟喹诺酮类抗生素的检测限为0.4~1.2 ng/L。用该方法对实际水样进行分析,加标回收率为80.7%~96.5%,相对标准偏差为3.4%~8.9%。该实验方法操作简单快捷、检出限低、重现性良好,可以满足环境水样中的痕量氟喹诺酮类抗生素的分析。

**关键词:**磁性氧化石墨烯;氟喹诺酮类抗生素;磁性固相萃取;环境水样

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0233-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.052

## Determination of fluoroquinolone residue in water samples by magnetic graphene oxide solid phase extraction and high performance liquid chromatography-mass spectrometry

LI Xin-yue<sup>1</sup>, GAO Shi-qian<sup>1</sup>, DONG Nan-xun<sup>1</sup>, QIAN Fei-yue<sup>1</sup>, ZHANG Zhan-en<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 2.Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China)

**Abstract:** An analytical method combining magnetic graphene oxide solid phase extraction, high performance liquid chromatography and mass spectrometry is developed for the determination of eight fluoroquinolone antibiotics in water samples. Graphene oxide-based magnetic nanoparticles (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) are synthesized by one-step method and is characterized by FTIR and SEM. The optimal conditions for magnetic solid phase extraction are that 6% ammonia in methanol (*v/v*) is used as elution solution, the adding amount of GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is 8.0 mg and the extraction time is 20 min. Under these conditions, the detection limits for eight fluoroquinolone antibiotics range from 0.4 to 1.2 ng · L<sup>-1</sup>. This method is applied to the analysis of the environmental water samples, with recoveries between 80.7% and 96.5% and the relative standard deviations (RSDs) in the range of 3.4%~8.9%. This method is simple and fast in operation, exhibits low detection limit and good reproducibility, and can be used to determine the trace residue of fluoroquinolone antibiotics in water samples.

**Key words:** magnetic graphene oxide; fluoroquinolone antibiotics; magnetic solid-phase extraction; environmental water sample

氟喹诺酮类抗生素(FQs)是喹诺酮的一类哌嗪基派生物,是由人工合成的广谱抗菌药<sup>[1-2]</sup>。FQs具有一定的生物活性,可以通过某些途径进入到自然环境中<sup>[3]</sup>。如果人类长期食用被这类抗生素污染的食物,会使人类对病原微生物产生耐药性,严重的会产生直接毒性甚至潜在“三致”<sup>[4]</sup>。因此,建立环境水体中痕量氟喹诺酮类抗生素的分析检测方法尤为重要。

近年来,食品和环境中的FQs的样品前处理方法主要包括固相萃取<sup>[5-8]</sup>、固相微萃取<sup>[9]</sup>、液相微萃

取<sup>[10]</sup>、液液萃取<sup>[11]</sup>、液液微萃取<sup>[12]</sup>、超临界流体萃取<sup>[13]</sup>和加速溶剂萃取<sup>[14]</sup>等。这些方法操作繁琐耗时,并且需要大量的有机溶剂。为此,基于使用磁性或磁改性材料作为吸附剂的一种新的前处理方法——磁性固相萃取法(MSPE)逐渐发展起来<sup>[15]</sup>。这种前处理方法将固相萃取与磁性材料相结合,操作简单,对环境友好。氧化石墨烯(GO)具有超大的比表面积、较强的疏水性和较好的化学稳定性,并且可与有机分子之间产生强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,是用作吸附剂的一种新型材料<sup>[16]</sup>。磁性材料具有方便

收稿日期:2017-09-01

基金项目:江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA610003);苏州科技大学青年基金项目(341511201);苏州科技大学人才引进科研项目(331511207)

作者简介:李欣悦(1993-),女,硕士,研究方向为环境监测分析技术,1508164698@qq.com;张占恩(1963-),男,博士,教授,研究方向为环境监测,通讯联系人,0512-68093036, zhanenzhang@126.com。

分离的优点,从而可将两者结合起来形成一种新的复合材料。这种复合材料将石墨烯的强吸附性能与便捷的磁性分离相结合,有望成为一类高效磁性吸附剂<sup>[17]</sup>。

笔者以合成的 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为磁性固相萃取吸附剂,建立了磁性固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS/MS)测定环境水样中 8 种氟喹诺酮类抗生素的分析方法。该方法灵敏度高,检出限低,为氟喹诺酮类抗生素的检测提供了简单快捷的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum Ultra EMR 三重四级杆质谱检测器,Ultimate 3000 高效液相色谱仪,美国 Thermo 公司生产;Quanta FEG 250 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;Nicolet-6700 傅里叶变换红外光谱分析仪,美国 Thermo 公司生产;KQ-100E 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;Milli-Q Academic 超纯水净化器,美国 Millipore 公司生产;JJ-1 精密增力电动搅拌器,金坛市科析仪器有限公司生产;HY-2 调速多用振荡器,苏州威尔实验用品有限公司生产;DC-12 型氮吹仪,上海安普公司生产。

诺氟沙星、司帕沙星、帕珠沙星、环丙沙星、氟罗沙星、丹诺沙星、恩诺沙星等 8 种氟喹诺酮类抗生素标准品购于北京生物制品研究所,纯度均在 99.0% 以上。将 8 种氟喹诺酮类标准品用甲醇制成 500 mg/L 的单标储备液,于 4℃ 的冰箱中保存。根据实验需要,用甲醇将单标储备液稀释混合成 1.0 mg/L 的工作标准溶液。

FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(A. R.)、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(A. R.) 及无水乙醇(A. R.) 购于国药;氧化石墨烯粉末的纯度为 96%,单层率≥99%,济宁利特纳米技术有限责任公司生产;乙腈、丙酮及甲醇均为色谱纯,美国 Tedia 公司生产;实验用水均为 Milli-Q 所制的超纯水。

实际水样取自太湖水、本地区护城河水以及自来水,经 0.45 μm 的水相滤膜过滤,于 4℃ 保存。

### 1.2 色谱条件

色谱柱:Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 反相色谱柱(50 mm×3 mm,1.8 μm);流动相:甲醇(A)和 0.1% 的甲酸(B),梯度洗脱程序如下:0~1 min 10%~40%(A);1~6 min 40%(A);6~6.5 min 40%~10%(A);6.5~9 min 10%(A);流速:0.2 mL/min;进样

量:10.0 μL。

### 1.3 质谱条件

离子源:电喷雾电离源(ESI<sup>+</sup>);检测模式:选择反应监测(SRM);离子传输管温度:350℃;喷雾温度:300℃;喷雾电压:3 500 V;鞘气压力:25 Arb;辅助气压力:15 Arb;SRM 模式的参数如表 1 所示。

表 1 8 种氟喹诺酮类抗生素的保留时间、母离子、子离子和碰撞能

分析物	保留时间/ min	母离子/ ( <i>m/z</i> )	子离子/( <i>m/z</i> )	碰撞能/ V
诺氟沙星	4.99	319.061	281.128,301.141	25,16
司帕沙星	6.28	393.115	264.069,375.221	35,18
帕珠沙星	4.52	321.082	232.088,303.172	34,19
环丙沙星	4.78	332.085	231.108,314.170	36,20
氟罗沙星	4.36	370.084	269.075,326.182	25,17
丹诺沙星	4.87	358.100	340.189,316.189	21,18
恩诺沙星	4.81	360.125	316.189,342.205	18,21
氧氟沙星	4.48	362.099	318.218,344.195	18,20

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的合成

配置 5 g/L 的氧化石墨烯溶液;Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>按照 1:1.7 的摩尔比混合溶解于 200 mL 水中。将上述溶液置于四颈烧瓶中充分混合,用氨水调节 pH 为 10,水浴锅温度升至 80℃,在氮气保护下搅拌反应 2 h。随后,降低水浴温度至 50℃继续反应 1 h。将所得材料用水和无水乙醇交替洗 3 次至近中性,于 60℃下真空干燥 12 h,得到 2.540 3 g GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末。

#### 1.4.2 样品的前处理

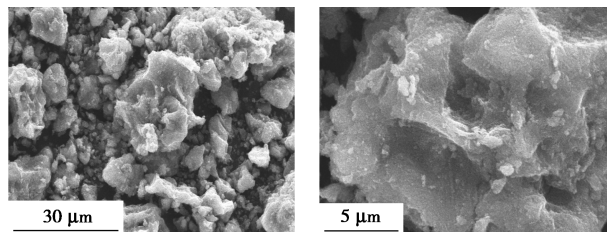
取含 8 种 FQs 的水样(100 ng/L)100 mL 于锥形瓶中,调节 pH 为 4,加入 8.0 mg 的 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末后,震荡萃取 20 min。在外加磁场的作用下,倾去上层清液。用 2 mL 含有 6%氨水的甲醇洗脱 2 min,如此反复洗脱 2 次,将洗脱液氮吹至干,用初始流动相定容至 1.0 mL 进行 HPLC-MS/MS 测定分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表征

本实验分别采用扫描电镜和傅里叶红外光谱对 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 进行表征,结果分别如图 1、图 2 所示。从图 1 可以看出,GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的褶皱较多,这就使得 GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的比表面积较大。由图 2 可以看

出, 3 423  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上吸附的水分子 O—H, 1 577  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于羧基中的 C=O 伸缩振动, 1 460  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{COO}^-$  的伸缩振动, 1 324  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰属于 C—O—C 的振动, 622  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰则属于 Fe—O。这些吸收峰表明 GO 已经成功负载在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上。



(a) 30  $\mu\text{m}$  下 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 SEM 图片  
(b) 5  $\mu\text{m}$  下 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 SEM 图片

图 1 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的扫描电镜图片

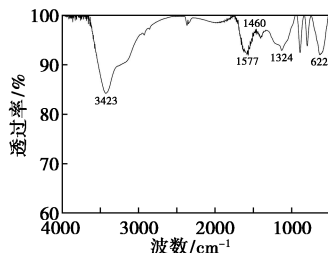


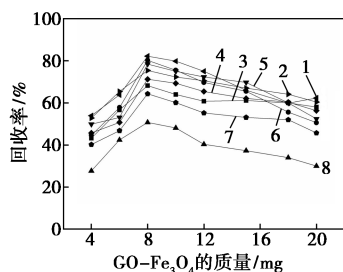
图 2 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的傅里叶红外光谱图

## 2.2 萃取条件选择

实验表明, 所合成的 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对环境水样中的 8 种氟喹诺酮类抗生素具有很好的吸附效果, 因此, 进一步优化了萃取条件。

### 2.2.1 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 用量的选择

在吸附萃取实验中, 吸附剂的用量是一个重要的影响因素。本实验选取 4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、15.0 mg 及 18.0 mg 的 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行分析实验, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 当 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量在 4.0~8.0 mg 之间时, 其萃取效率随



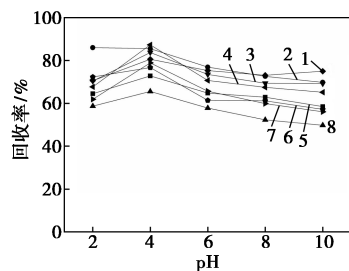
1—氟罗沙星; 2—丹诺沙星; 3—诺氟沙星; 4—恩诺沙星;  
5—环丙沙星; 6—司帕沙星; 7—氧氟沙星; 8—帕珠沙星

图 3 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量对萃取效率的影响

着 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量的增加而逐渐升高; 当 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量大于 8.0 mg 时, 萃取效率会有所降低。因此, 最佳 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的质量为 8.0 mg。

### 2.2.2 水样 pH 及离子强度的影响

水样的 pH 决定待测物在水样中的存在形态, 也影响着吸附剂表面电荷的类型及其稳定性。选取 pH 范围为 2~10 进行考察, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 8 种 FQs 在酸性条件下的萃取效率比中性及碱性的高, 这是由于氟喹诺酮类抗生素是两性化合物。当 pH 为 2~4 时, 萃取效率增加; 当 pH 为 4~10 时, 萃取效率降低。因此, 选择 pH 为 4。



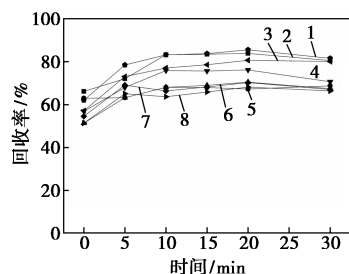
1—恩诺沙星; 2—司帕沙星; 3—环丙沙星; 4—氟罗沙星;  
5—诺氟沙星; 6—氧氟沙星; 7—丹诺沙星; 8—帕珠沙星

图 4 水样 pH 对萃取效率的影响

水样的离子强度越高, 有机物在水中的溶解度会降低。本实验通过在水溶液中加入不同质量分数 (0~20%) 的 NaCl 来考察离子强度对萃取效率的影响。结果表明, 水样的离子强度并不能影响 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对 8 种 FQs 的萃取效率, 因此, 不需要调节溶液的离子强度。

### 2.2.3 萃取时间的选择

由于 GO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有较大的比表面积, 使得固相萃取的时间较短。为了在短时间内得到较优的萃取效率, 本实验对固相萃取时间进行优化, 分别选取 0、5、10、15、20 min 及 30 min 这 6 个萃取时间进行考察, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 萃取效率在 20 min 时达到平衡。



1—氧氟沙星; 2—诺氟沙星; 3—氟罗沙星; 4—环丙沙星;  
5—司帕沙星; 6—帕珠沙星; 7—恩诺沙星; 8—丹诺沙星

图 5 萃取时间对萃取效率的影响

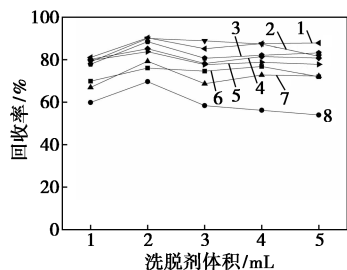
### 2.2.4 洗脱条件的选择

在磁性固相萃取过程中,洗脱剂是影响萃取效率的关键因素。本实验中,选择丙酮、乙腈、甲醇、甲醇加氨水作为洗脱剂进行考察,4 种洗脱剂的萃取效果如表 2 所示。由表 2 可以看出,甲醇加氨水的洗脱效果最好,这是由于 FQs 在碱性条件下会带有少量负电荷,减弱了吸附材料与 FQs 的亲合力,使 FQs 更容易被洗脱下来。此外,还对洗脱剂中氨水的体积分数进行了优化,选取 2%~12% 六个点测得相应的萃取效率。结果表明,氨水的体积分数为 6% 时的萃取效率最好。

表 2 洗脱剂种类对萃取效率的影响 %

分析物	洗脱剂种类			
	丙酮	乙腈	甲醇	甲醇+6%氨水
诺氟沙星	60.9	60.1	70.4	86.5
司帕沙星	53.8	54.4	63.4	84.2
帕珠沙星	60.6	60.8	60.6	74.0
环丙沙星	62.9	71.4	62.6	82.1
氟罗沙星	61.0	61.8	70.6	81.5
丹诺沙星	55.7	65.9	63.9	65.0
恩诺沙星	61.0	61.6	67.9	72.5
氧氟沙星	71.3	72.0	70.9	83.5

考察了洗脱剂 6% 氨水的甲醇的用量对萃取效率的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,单次加 2 mL 含有 6% 氨水的甲醇,重复 2 次即可将 FQs 完全洗脱下来。因此,选择单次洗脱剂的用量为 2 mL。



1—氟罗沙星;2—氧氟沙星;3—环丙沙星;4—恩诺沙星;  
5—丹诺沙星;6—帕珠沙星;7—诺氟沙星;8—司帕沙星

图 6 洗脱剂用量对萃取效率的影响

此外,还考察了单次洗脱时间(0~5 min)的影响。结果表明,单次洗脱的最佳时间为 2 min。

### 2.3 方法的线性范围和检出限

在优化条件下对 1、5、10、50、100、500 ng/L 的 FQs 工作标准溶液进行测定。将待测物的峰面积与

相应的浓度进行线性拟合,并考察本方法的线性范围、相关系数等参数,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,诺氟沙星、司帕沙星、氧氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星的线性范围为 5~500 ng/L,丹诺沙星、氟罗沙星、帕珠沙星的线性范围为 1~500 ng/L,工作曲线的相关系数均大于 0.999 0。对 10 ng/L 的标准溶液平行测定 5 次,得到相应的检出限为 0.4~1.2 ng/L,相对标准偏差小于 9.7%,富集倍数达到 669~902。

表 3 8 氟喹诺酮类抗生素的线性范围、检出限、相关系数、富集倍数和相对标准偏差

分析物	线性范围/ (ng·L <sup>-1</sup> )	检出限/ (ng·L <sup>-1</sup> )	相关 系数	富集 倍数	相对标准 偏差/%
诺氟沙星	5~500	0.8	0.9991	740	6.7
司帕沙星	5~500	0.8	0.9994	669	4.5
氧氟沙星	5~500	1.2	0.9990	905	5.8
环丙沙星	5~500	1.0	0.9993	821	7.0
恩诺沙星	5~500	1.2	0.9995	836	6.6
丹诺沙星	1~500	0.4	0.9990	852	5.9
氟罗沙星	1~500	0.8	0.9998	902	9.7
帕珠沙星	1~500	0.4	0.9992	765	8.9

### 2.4 实际样品的分析

将采集的水样在最优条件下平行测定 5 次,均未检出 8 种氟喹诺酮类抗生素,这与采样的时间段有关。分别对 3 种水样进行加标实验,使其质量浓度分别为 20 ng/L 和 200 ng/L,对加标样品平行测定 5 次,检测结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,回收率范围为 80.7%~96.5%,相对标准偏差为 3.4%~8.9%。该方法可应用于实际水样中 FQs 的残留检测。

表 4 自来水、太湖水和护城河水中氟喹诺酮类抗生素的回收率(n=5)

分析物	质量 浓度/ (ng· L <sup>-1</sup> )	自来水		太湖水		护城河水	
		回收 率/%	相对标 准偏差/ %	回收 率/%	相对标 准偏差/ %	回收 率/%	相对标 准偏差/ %
诺氟沙星	20.0	82.6	6.7	84.6	8.9	83.5	6.8
	200.0	82.3	5.4	89.1	4.6	81.7	4.2
司帕沙星	20.0	87.3	7.3	91.3	8.4	88.2	6.2
	200.0	89.5	4.6	94.5	7.6	89.5	5.9
帕珠沙星	20.0	90.5	7.7	88.4	4.6	80.7	7.5
	200.0	91.7	4.8	86.2	6.7	84.5	6.3
环丙沙星	20.0	93.6	5.8	90.3	5.9	89.5	5.1
	200.0	92.3	8.2	96.5	7.5	94.3	4.2

续表

分析物	质量浓度/ (ng·L <sup>-1</sup> )	自来水		太湖水		护城河水	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
氟罗沙星	20.0	88.4	7.8	94.4	6.2	82.6	7.5
	200.0	94.8	5.6	92.8	5.1	93.7	8.7
丹诺沙星	20.0	90.8	4.5	95.3	7.1	91.4	3.4
	200.0	90.5	8.6	90.4	6.3	93.6	6.3
恩诺沙星	20.0	89.6	6.5	91.2	5.8	89.9	5.1
	200.0	90.7	4.9	94.6	8.2	92.7	4.3
氧氟沙星	20.0	93.1	3.9	90.2	7.4	89.4	4.9
	200.0	93.5	5.1	91.8	4.9	93.7	5.7

## 2.5 与其他及同类方法的比较

通过查阅相关文献,将本实验方法与其他有关方法进行比较,结果如表5所示。由表5中可以看出,该方法的萃取时间相对较短,检出限较低,具有一定的优越性。

表5 本方法与其他前处理技术对氟喹诺酮类抗生素萃取的比较

前处理方法	检测仪器	检出限/ (ng·L <sup>-1</sup> )	水样体积/ mL	萃取时间/ min	参考文献
固相萃取(C <sub>18</sub> )	UHPLC-MS	1~20	150	>20	[3]
固相萃取(C <sub>18</sub> )	HPLC-MS	0.04~1.8	500	—	[6]
固相萃取(HLB)	HPLC-MS/MS	0.01~2.5	1000	>60	[18]
磁性固相萃取 (GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	HPLC-MS/MS	0.4~1.2	100	20	本方法

## 3 结论

将合成的GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>作吸附剂,富集环境水样中的氟喹诺酮类抗生素残留,并利用高效液相色谱-串联质谱法进行测定。该实验的前处理过程将GO的强吸附性与磁分离有效结合,具有操作简单快捷、环境友好等优点。同时,该方法的检出限较低,线性范围良好,重现性较好,适用于环境样品中痕量氟喹诺酮类抗生素的分析。

### 参考文献

- [1] 刘博,薛南冬,杨兵,等.高效液相色谱-荧光检测法同时分析鸡粪中六种氟喹诺酮类抗生素[J].农业环境科学学报,2014,33(5):1050-1056.
- [2] Al A M, Verlicchi P, Voulvoulis N. A framework for the assessment

of the environmental risk posed by pharmaceuticals originating from hospital effluents[J]. Science of the Total Environment, 2014, 493(5):54-64.

- [3] 戴晓虎,薛勇刚,刘华杰,等.基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发[J].环境科学,2016,37(4):1553-1561.
- [4] 吴健,朱峰,吉文亮,等.高效液相色谱-质谱联用法同时检测水体中14种喹诺酮类药物残留[J].食品安全质量检测学报,2015(12):4966-4974.
- [5] 马丽丽,郭昌胜,胡伟,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中氟喹诺酮、四环素和磺胺类抗生素[J].分析化学,2010,38(1):21-26.
- [6] 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):397-399.
- [7] 周鑫,李明,张鑫,等.高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中的喹诺酮类和四环素类药物残留[J].畜牧与兽医,2015,47(11):19-22.
- [8] 孟哲,石志红,吕运开,等.超高效液相色谱-高分辨四级杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J].分析化学,2014,(10):1493-1500.
- [9] 黄京芳,冯钰琦,林幸华.聚合物整体柱管内固相微萃取-高效液相色谱在线联用测定血浆中的氟喹诺酮类药物[J].中国药理学杂志,2009,44(12):941-945.
- [10] 林珊珊,岳振峰,张毅,等.微波辅助中空纤维液相微萃取-液相色谱-串联质谱法同时快速测定牛奶中27种抗生素残留[J].分析化学,2013,41(10):1511-1517.
- [11] 徐尉力,聂稳,张凯丽,等.基于离子液体的基质固相分散萃取高效液相色谱法测定肌肉组织中的氟喹诺酮类抗生素[J].食品科学,2016.
- [12] 田茂军,彭敬东,张晶.分散液液微萃取-高效液相色谱法测定蔬菜中氟喹诺酮类药物残留[J].西南师范大学学报(自然科学版),2016,41(1):40-44.
- [13] 申京宇,尹花仙,沈在汉.超临界流体萃取和高效液相色谱同时测定鸡肉中4种氟喹诺酮类药物残留[J].2007,32(10):210-212.
- [14] 于辉,赵萍.快速溶剂萃取-高效液相色谱-紫外串联荧光检测法测定太平湖白鱼中4种氟喹诺酮类药物残留[J].中国食品卫生杂志,2011,23(4):322-325.
- [15] Han Q, Wang Z, Xia J, et al. Facile and tunable fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. Talanta, 2012(22):388.
- [16] Yao Y J, Miao S D, Liu S Z, et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 84(1):326-332.
- [17] 江国栋,长青,杨福福,等.超声辅助合成磁性四氧化三铁/氧化石墨烯复合物及其在染料去除中的应用[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23:510-515.
- [18] 李经纬,丁紫荣,余乐恒,等.高效液相色谱-串联质谱法同时检测水中17种抗生素[J].分析科学学报,2016,32(6):51-856. ■