

# 离子液体磁性石墨烯-超高效液相色谱串联质谱法测定水中的磺胺类抗生素

刘小燕<sup>1</sup>, 高仕谦<sup>1,2</sup>, 丁阳杰<sup>1</sup>, 张占恩<sup>1,3</sup>, 张丽君<sup>1,2\*</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;

2. 苏州科技大学江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏 苏州 215009;

3. 苏州科技大学水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

**摘要:**建立了离子液体磁性石墨烯(IL@MGO)固相萃取-超高效液相色谱质谱法测定环境水体中的磺胺类抗生素(SAs)。采用一步法制备IL@MGO,通过SEM和TEM等手段对IL@MGO表面结构进行表征,并对磁性固相萃取条件进行优化。利用该方法检测6种SAs的检出限为0.75~1.47 ng/L,定量限为1.51~4.96 ng/L。利用该方法对污水厂的进出水进行分析,加标回收率在86.4%~103.4%,相对标准偏差在1.1%~12.5%之间。

**关键词:**离子液体;石墨烯;磁性固相萃取;磺胺类抗生素;超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号:X8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0240-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.054

## Determination of sulfonamide antibiotic residues in water by ionic liquid magnetic graphene-ultra high performance liquid chromatography-mass spectrometry

LIU Xiao-yan<sup>1</sup>, GAO Shi-qian<sup>1,2</sup>, DING Yang-jie<sup>1</sup>, ZHANG Zhan-en<sup>1,3</sup>, ZHANG Li-jun<sup>1,2\*</sup>

(1.School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2.Jiangsu Provincial Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3.Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** A method is established to determine sulfonamide antibiotics (SAs) in environmental water by ionic liquid magnetic graphene (IL@MGO) solid phase extraction-ultra high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. IL@MGO is made via one-step method. The surface structure of IL@MGO is characterized by means of SEM and TEM, and the conditions for magnetic solid phase extraction are optimized. The detection limit and quantification limit for six kinds of sulfonamide antibiotics is 0.75–1.47 ng·L<sup>-1</sup> and 1.51–4.96 ng·L<sup>-1</sup>, respectively. When this method is used to detect the influent and effluent water in two sewage treatment plants, the recovery rate is between 86.4% and 103.4% and the relative standard deviation is between 1.1% and 12.5%.

**Key words:** ionic Liquid; graphene; magnetic solid phase extraction; sulfonamide antibiotics; UHPLC-MS/MS

磺胺类抗生素(SAs)由于其稳定的性质、低廉的价格、生产量大等优点被广泛应用<sup>[1]</sup>。大量SAs排入周边的水体环境会在体内堆积影响健康<sup>[2-4]</sup>。在我国水域的抗生素污染中,SAs的检测量普遍大于其他抗生素。因此,对水中SAs的含量进行检测具有重要意义。

当前,水体中SAs的前处理方法主要有固相萃取(SPE)<sup>[5-9]</sup>、分散固相萃取(DSPE)<sup>[10-11]</sup>、分散液液微萃取(DLME)<sup>[12-13]</sup>、微波辅助萃取(MAE)<sup>[14]</sup>、加速溶剂萃取(ASE)<sup>[15]</sup>等。近年来,磁性固相萃取(MSPE)技术逐渐兴起<sup>[16-17]</sup>,这是一种将固相萃取

与磁性或磁改性材料相结合的新型前处理方法,具有便捷分离、操作简单、在复杂基质体系中易于分离等优点。石墨烯作为一种新型碳纳米材料具有比表面积大、化学性能稳定,可用作吸附剂材料。离子液体是指全部由离子组成的液体,具有不挥发、溶解性强、蒸汽压小、性质稳定等优点。利用离子液体对石墨烯进行修饰,能减少团聚效应的发生,改善石墨烯的亲水性<sup>[18-19]</sup>。将这2种材料结合并加磁,可形成具有磁性的复合材料。

笔者以合成的IL@MGO为MSPE吸附剂,建立磁性固相萃取-三重四级杆-超高效液相色谱-串联

收稿日期:2018-09-10;修回日期:2019-03-13

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

作者简介:刘小燕(1994-),女,硕士研究生,主要从事环境监测分析,1123153811@qq.com;张丽君(1964-),女,硕士,副教授,从事分析化学与环境监测方面的科研工作,通讯联系人,zhanenzhang@126.com。

质谱法(UHPLC-MS/MS)测定环境水样中6种SAs的分析方法。

## 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、Nicolet-6700 傅里叶转换红外光谱分析仪(Thermo)、VD115 真空干燥箱(Binde)、Quanta TEG250 扫描电子显微镜(FEI)、Milli-QAcademic 超纯水净化器(Millipore)、DC-12 型氮吹仪(上海安普)、HY-2 调速多用振荡器(科析仪器)、SK-1 快速混匀器(国华仪器)、PHS-3C pH计(上海仪电科学仪器)、JJ-1 精密增力电动搅拌器(金坛市科析仪器)、KQ-300VDE 型三频数控超声波清洗器(昆山超声仪器)、0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜、0.45 μm 滤膜(海宁大成过滤设备)、1 000 mL 抽滤瓶及 80 mm 布氏漏斗(广州典锐化实验仪器)。

磺胺吡啶(SPD)、磺胺嘧啶(SD)、磺胺甲噁唑(SMZ)、磺胺噻唑(ST)、磺胺甲基嘧啶(SMR)、磺胺间甲氧嘧啶(SMM)标准品,质量分数大于98%,Sigma-Aldrich 公司生产。将这6种标准品用色谱纯的甲醇制成500.0 mg/L的单标储备液,于-20℃冰箱中保存。根据实验需要,用甲醇将单标储备液稀释成1.0 mg/L的工作标准溶液。

石墨烯,片径为0.5~5 μm,厚度为0.8~1.2 nm,纯度为99%,单层率大于96%,南京先丰纳米技术有限公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铁盐、溴化1-丁基-3-甲基咪唑,质量分数为99%;甲醇、乙腈,色谱纯,美国Tedia公司生产;甲酸,色谱纯,阿拉丁生产;氨水,分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司生产;无水乙醇,分析纯,无锡市晶科化工有限公司生产;甲醇、丙酮、乙腈、乙醇、甲酸、冰乙酸、七水合硫酸亚铁,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验用水均为Milli-Q所制的超纯水。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 IL@MGO的合成

采用一步合成法制备IL@MGO,依据Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>和石墨烯在碱性条件下混合产生共沉淀而制备<sup>[20]</sup>。称取0.0824 g 石墨烯分散在含有0.008 mol(2.6950 g) 1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铁盐的溴化1-丁基-3-甲基咪唑(20 g)中,加入100 mL去离子水,超声分散2 h。转移到四口烧瓶,氮气和高速搅拌下加入0.004 mol(1.1120 g) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,室温搅拌3 h,

在搅拌过程中逐滴加入10 mL 25%的氨水,将pH调节到9~10。分离沉淀物,无水乙醇和去离子水交替清洗3次,60℃真空干燥12 h,研磨得到1.0301 g IL@MGO。

#### 1.2.2 磁性固相萃取

向250 mL具塞锥形瓶中加入100 mL水样,调节pH为4,加入15.0 mg IL@MGO,振荡吸附12 min,磁相分离倾尽上清液,加入1.8 mL含1%氨水的甲醇,涡旋1.25 min,经0.22 μm滤膜后转移到10 mL离心管中,重复解吸2次。将3.6 mL萃取剂氮吹至干,采用初始流动相回溶1 mL后经UHPLC-MS/MS分析测试。

#### 1.2.3 色谱和质谱条件

色谱柱:Zorbax Eclipse XDB-C 18 反相色谱柱(3.0 mm×50 mm,1.8 μm);柱温:30℃;流动相:甲醇(A)和0.1%的甲酸(B),梯度洗脱程序:0~1 min 10% A 40% A;1~4 min 40% A;4~4.2 min 40% A~60% A;4.2~6 min 60% A;6~6.5 min 60% A~10% A;6.5~9 min 10% A;流速:0.3 mL/min;离子源:电喷雾电离源(ESI<sup>+</sup>);喷雾电压:3 500 V;喷雾温度:150℃;鞘气压力:20 MPa;辅助气压力:5 MPa;碰撞气压力:200 MPa;离子传输管温度:350℃;监测模式:多反应监测(MRM),MRM模式参数如表1所示。

表1 6种磺胺类抗生素的MRM模式参数

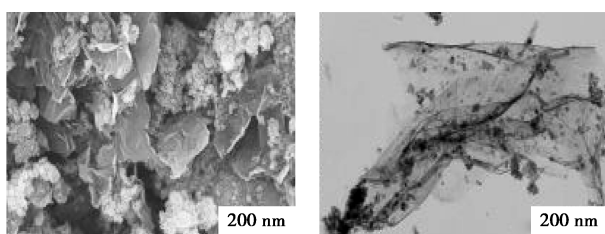
名称	保留时间/min	母离子( <i>m/z</i> )	子离子( <i>m/z</i> )	碰撞能/eV
SMM	3.06	280.9	92.1,155.9	29,17
SMR	2.85	264.9	92.1,108.0	29,24
ST	2.65	255.9	155.9,92.1	14,26
SMZ	3.48	253.9	92.1,108.0	28,27
SD	2.54	250.9	92.1,155.9	27,16
SPD	2.74	250.0	92.1,155.9	25,15

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表面形貌分析

利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和傅里叶转换红外光谱(FT-IR)表征IL@MGO的特性,结果如图1、图2所示。由图1可以看出,材料表面褶皱现象明显,表明材料有较大比表面积,石墨烯表面有附着物。由图2可以看出,3 400 cm<sup>-1</sup>是吸附水分子的—OH特征吸收峰,1 625 cm<sup>-1</sup>处为羧基中C=O的吸收峰,1 389 cm<sup>-1</sup>处是COO<sup>-</sup>的吸收峰,1 124

$\text{cm}^{-1}$  处为 C—Br 的吸收峰,  $588 \text{ cm}^{-1}$  处 Fe—O 的吸收峰。此外, 还对 IL@MGO 进行了比表面积 (BET)、孔径分布 (BJH) 分析, 结果表明, 材料比较面积为  $123.6042 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.374988 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 孔径为  $10.6706 \text{ nm}$ 。表明 IL 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成功负载到石墨烯上。



(a) SEM 图

(b) TEM 图

图 1 IL@MGO 的 SEM 图和 TEM 图

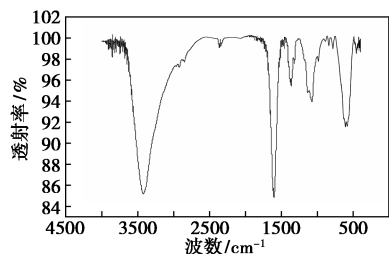
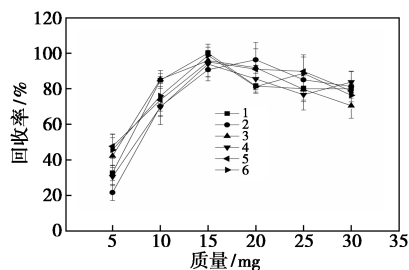


图 2 IL@MGO 红外光谱转换图

## 2.2 磁性固相萃取条件的优化

### 2.2.1 材料质量的优化

分别称取  $5.0 \sim 30.0 \text{ mg}$  IL@MGO 材料, 考察其对萃取效率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, IL@MGO 质量达到  $15.0 \text{ mg}$  之前加标回收率明显的上升且增加趋势较为明显, 在吸附材料质量达到  $15.0 \text{ mg}$  时达到峰值, 随后下降。说明当萃取剂质量达到  $15.0 \text{ mg}$  时对水样中的磺胺类抗生素基本完成完全的吸附, 最佳材料质量为  $15.0 \text{ mg}$ 。



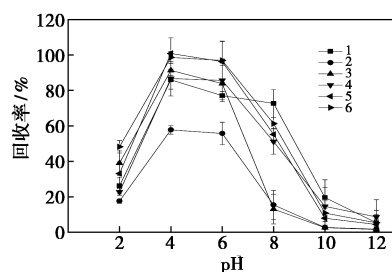
1—SPD; 2—SD; 3—SMZ; 4—ST; 5—SMR; 6—SMM

图 3 IL@MGO 质量对萃取效率的影响

### 2.2.2 水样 pH 及离子强度的影响

pH 对萃取效率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出, 加标回收率在 pH 为 4 时达到最高点, 随后

下降。SAs 在 pH 为 4 时能基本保持非离解态, 其芳香环结构能够与石墨烯以  $\pi-\pi$  键的形式结合而被吸附, 从而加强了离子液体磁性石墨烯对磺胺类抗生素的吸附能力。本实验选取 pH 为 4。

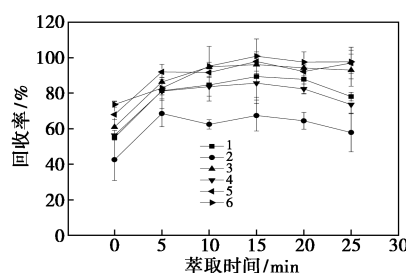


1—SPD; 2—SD; 3—SMZ; 4—ST; 5—SMR; 6—SMM

图 4 不同 pH 对萃取效率的影响

### 2.2.3 萃取时间的影响

萃取时间对萃取效率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, 萃取效率基本在  $15 \text{ min}$  处到达最高点, 而磺胺噻唑在  $20 \text{ min}$  处达到了最高点, 但上升幅度不大, 之后萃取效率下降。综合考虑回收率和操作时间, 选择  $15 \text{ min}$  作为最佳萃取时间。



1—SPD; 2—SD; 3—SMZ; 4—ST; 5—SMR; 6—SMM

图 5 萃取时间对萃取效率的影响

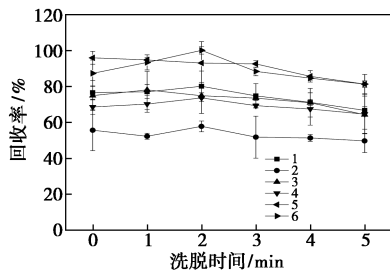
### 2.2.4 洗脱条件的影响

洗脱使用的原理为相似相容原理。SAs 属于强极性的物质, 需要强极性的有机溶剂。选择甲醇、丙酮、乙腈、二氯甲烷、体积分数为  $0.1\%$  甲醇的甲酸溶液、体积分数为  $1\%$  氨水的甲醇溶液为洗脱溶剂, 考察解吸剂种类对萃取效率的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 含体积分数  $1\%$  氨水的甲醇的解吸效果最优。碱性条件下 SAs 解离为阴离子, 与同显负电荷的石墨烯相斥。继续选取氨水体积分数为  $0.5\% \sim 3\%$ , 氨水体积分数在  $1\%$  时解吸效果最好。实验选择加  $1\%$  氨水的甲醇作洗脱溶剂。选择  $1.0 \sim 6.0 \text{ mL}$  解吸剂优化用量, 在解吸剂用量为  $4.0 \text{ mL}$  时回收率最高。在确保较高吸附效率基础上, 应尽可能地减少实验操作时间以提升分析效率。洗脱时间对萃取效率的影响如图 6 所示。由图 6 可以

看出,洗脱时间为2 min时回收率最高。因此,本实验中洗脱2 min,分2次洗脱。

表2 解吸剂种类对萃取效率的影响

吸脱溶剂	不同解吸剂的萃取回收率/%					
	SPD	SD	SMZ	ST	SMR	SMM
甲醇	76.91	47.13	75.37	70.02	96.33	93.03
丙酮	72.56	46.97	65.37	50.47	91.70	96.48
乙腈	70.83	41.47	74.62	58.99	86.21	84.25
二氯甲烷	36.36	29.70	38.76	6.05	48.41	54.05
含0.1%甲酸甲醇	68.50	45.99	75.35	62.50	83.75	97.66
2 mL 甲醇+20 μL 氨水	88.83	58.32	90.61	71.89	106.50	108.48



1—SPD;2—SD;3—SMZ;4—ST;5—SMR;6—SMM

图6 洗脱时间对萃取效率的影响

### 2.3 材料的重复利用次数

将回收的 IL@ MGO 用甲醇及超纯水交替清洗3次,用于下一次萃取,在最优条件下重复萃取12次。在循环9次时回收率下降约10%,12次时回收率下降值大于22%。考虑检测精度,IL@ MGO 可重复利用9次。因此,本实验合成的 IL@ MGO 是一种重复利用能力高的吸附剂。

### 2.4 方法评估

#### 2.4.1 正交实验

在优化的单因素基础上,以 IL@ MGO 的质量(12、15、18 mg)、萃取时间(12、15、18 min)、洗脱剂用量(3.6、4、4.4 mL)及洗脱时间(1.5、2、2.5 min)为影响因素进行4因素3水平正交试验。得到最佳

条件:IL@ MGO 质量为15 mg;萃取时间为12 min;洗脱时间为2.5 min;洗脱剂用量为3.6 mL。

#### 2.4.2 工作曲线和精密度

配制质量浓度为0.005~10.0 μg/L、体积为100 mL的模拟溶液,在最优条件萃取后经 HPLC-MS 检测可以得到6种 SAs 的工作曲线方程,如表3所示。由表3可以看出,6种 SAs 的线性关系良好,相关系数为0.999 2~0.999 8。SAs 的检出限为0.75~1.47 ng/L,定量限为1.51~4.96 ng/L。此外,按已经制定程序每个水样每天分5个时段,每个样品连续5 d,各测定5个平行样。最后实验所得的日内相对标准偏差(RSD)为1.8%~6.9%,日间RSD为4.0%~7.6%。由数据可知,此方法重现性和精密度均较为理想、可靠性高。

表3 SAs 的检测方法评价指标

SAs	线性		相关系数	检出限/定量限/		RSD/%	
	范围/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回归方程		(ng·L <sup>-1</sup> )	(ng·L <sup>-1</sup> )	(n=5)	日内
SPD	5~10000	y=4837.1x+6613.7	0.9998	0.75	1.51	4.4	5.7
SD	5~10000	y=3376x+3940	0.9992	0.86	1.78	1.8	4.0
SMZ	10~10000	y=5284.2x+10901	0.9994	1.14	3.98	2.3	5.2
ST	10~10000	y=1344.8x+20747	0.9992	1.47	4.96	5.2	6.3
SMR	5~10000	y=3171.6x+3203.9	0.9995	1.03	2.41	4.4	6.5
SMM	10~10000	y=4311.2x+2077.3	0.9993	0.96	2.24	6.9	7.6

### 2.5 实际水样的测定

分别采集苏州市新区第1污水厂、第2污水厂的进出口水样。对没有过滤的水样、经0.45 μm 过滤膜滤1次的水样、滤后加入 SAs 标准品使水样质量浓度分别是0.1 μg/L和1.0 μg/L的水样进行测定,结果如表4所示。结果检测到 SPD 和 ST,加标回收率为86.4%~138.4%。从实验结果可以看出,该方法精确度高、重现性好,可用作实际水样中磺胺类抗生素的测定。

表4 实际水样中磺胺类抗生素的检出值、回收率和相对标准偏差

(n=5)

SAs 名称	加标质量浓度/ (ng·L <sup>-1</sup> )	第一污水厂进口			第一污水厂出口			第二污水厂进口			第二污水厂出口		
		检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %
SPD	未过滤	28.0	—	5.3	6.38	—	6.8	10.98	—	2.5	3.5	—	2.4
	过滤	9.23	—	1.7	ND	—	—	ND	—	—	2.8	—	5.1
	100	96.1	96.1	7.8	94.6	94.6	2.5	97.3	97.3	3.1	89.4	89.4	1.4
	1000	1032	103.2	3.1	983.1	98.3	2.7	975.5	97.5	2.1	1032	103.2	3.1

续表

SAs 名称	加标质 量浓度/ (ng·L <sup>-1</sup> )	第一污水厂进口			第一污水厂出口			第二污水厂进口			第二污水厂出口		
		检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ (ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD/ %
SD	未过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	100	95.2	95.2	3.5	98.7	98.7	1.4	101.3	101.3	7.2	91.2	91.2	7.5
	1000	987.2	98.7	5.3	978.1	97.8	4.1	997.4	99.7	2.3	973.5	97.4	2.3
SMZ	未过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	100	102.4	102.4	10.1	98.1	98.1	2.8	96.5	96.5	1.8	86.4	86.4	1.1
	1000	993.1	99.31	1.9	966.4	96.6	2.5	998.8	99.9	2.9	954.1	95.4	4.3
ST	未过滤	60.5	—	3.1	23.5	—	5.3	53.7	—	2.5	14.1	—	6.4
	过滤	40.6	—	4.1	13.4	—	1.4	33.1	—	2.3	9.7	—	1.2
	100	145.9	145.9	1.7	119.3	119.3	1.4	138.4	138.4	3.1	102.9	102.9	6.8
	1000	1029.4	102.9	4.1	1013.5	101.3	2.9	1032.4	103.2	1.4	97.4	97.4	1.4
SMR	未过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	100	95.2	95.2	3.5	98.7	98.7	1.4	101.3	101.3	7.2	94.3	94.3	1.5
	1000	987.2	98.7	5.3	978.1	97.8	4.1	997.4	99.7	2.3	975.5	97.6	5.1
SMM	未过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	过滤	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	100	92.3	92.3	3.1	93.6	93.6	1.9	96.1	96.1	2.0	97.5	97.5	1.9
	1000	945.1	94.5	1.4	973.3	97.3	6.4	1003.2	100.3	10.4	978.1	97.8	3.9

### 3 结论

以合成的 IL@MGO 作为磁性固相萃取的吸附剂,并与超高效液相色谱-串联质谱相结合,成功检测到水样中的 SAs。采用磁性固相萃取进行前处理,操作时间得到极大压缩。该方法操作时间短、重现性好、检测限低、萃取效率高,适用于分析水体中的 SAs。

#### 参考文献

- [1] Lopes R P, Filho J F D A, Vargas E A, *et al.* Development and validation of a method for the determination of sulfonamides in animal feed by modified QuEChERS and LC-MS/MS analysis [J]. *Food Control*, 2012, 28(1): 192-198.
- [2] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1075-1083.
- [3] Ma Y P, Miao L, Wu M, *et al.* Occurrences and regional distributions of 20 antibiotics in water bodies during groundwater recharge [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519: 498-506.
- [4] Li Y, Wu X, Li Z, *et al.* Fabrication of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene nanocomposite and its application in the magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk samples [J]. *Talanta*, 2015, 144(6): 1279-1286.
- [5] 王建凤, 杜振霞, 王颖, 曹沅, 等. 过滤型固相萃取-超高效液相色谱/质谱法快速测定牛奶中喹诺酮及磺胺类药物 [J]. *分析试验室*, 2018, 37(5): 599-603.
- [6] 赵海香, 刘海萍, 闫早婴. 多壁碳纳米管固相萃取净化-高效液相色谱法测定猪肉和鸡肉中的磺胺多残留 [J]. *色谱*, 2014, 32(3): 294-298.
- [7] 吴小莲, 包艳萍, 向垒, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜中 8 种磺胺类抗生素 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 1038-1044.
- [8] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定养殖水体中磺胺类抗生素 [J]. *环境科学学报*, 2012, 27(6): 493-507.
- [9] 崔先锋, 胡爱军, 刘伶俐, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定养殖水体中磺胺类抗生素 [J]. *湖南农业*, 2016, 4: 83-86.
- [10] 李锋格, 苏敏, 李晓岩, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肝中磺胺类、喹诺酮类和苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量 [J]. *色谱*, 2011, 29(2): 120-125.

(下转第 246 页)

有限公司生产。

盐酸米多君 (midodrine hydrochloride, MID, 质量分数为 99.9%, 中国食品药品检定研究院生产, 对照品批号: 101368-201501) 标准溶液: 贮备液为 290.7 mg/L 水溶液, 冰箱 4℃ 保存, 操作液为 29.07 mg/L (用时取贮备液稀释即可); 溴甲酚绿 (bromocresol green, BRG, 质量分数为 99%, 成都贝斯特试剂有限公司) 溶液: 准确称取适量 BRG, 加少量无水乙醇, 待其溶解完全后转移至 500 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度, 配成  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L; 三羟甲基氨基甲烷 (Tris, 质量分数为 99%, 成都贝斯特试剂有限公司生产) 溶液: 0.20 mol/L; 盐酸 (分析纯, 重庆川东化工 (集团) 有限公司生产) 溶液: 0.10 mol/L; 取适量 Tris 溶液和盐酸溶液混合, 配成 pH 3.5~9.5 的 Tris-HCl 系列溶液; 无水乙醇 (分析纯, 重庆川东化工 (集团) 有限公司生产); 水为二次蒸馏水。

样品: 市售不同生产厂家的盐酸米多君片 (简称为 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup>)。

## 1.2 样品预处理

取 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 盐酸米多君片各 10 片, 加适量水溶解、过滤, 滤液盛于 1 000 mL 容量瓶中, 用水定容, 即为盐酸米多君待测液。

## 1.3 实验方法

精密量取 pH 7.41 Tris-盐酸溶液 0.50 mL、29.07 mg/L MID 溶液适量、 $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L BRG 溶液 3.00 mL 于 10 mL 比色管中, 用无水乙醇稀至

刻度, 摇匀。25 min 后, 以试剂空白作参比, 在 U-3010 型光谱仪上扫描溶液的吸收光谱, 用双波长法 (以 444 nm 为参比波长, 553 nm 为测定波长) 测定溶液的吸光度  $A$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱特征

溴甲酚绿与盐酸米多君的吸收光谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在可见光区, MID 的乙醇溶液 (以无水乙醇作参比) 几乎无吸收;  $3.00 \times 10^{-4}$  mol/L BRG (pH 7.41) 的乙醇溶液有强吸收 (以无水乙醇作参比), 最大吸收峰位于 578 nm, 吸光度  $A=4.74$ 。当在 BRG 的弱碱性溶液中加入 MID 溶液, 再用无水乙醇稀至 10 mL 后, 溶液的光谱曲线在 400~570 nm 范围内呈现 1 个较强的正吸收峰和 1 个较强的负吸收峰, 正吸收峰位于 553 nm, 蓝移 25 nm; 负吸收峰位于 444 nm, 蓝移 134 nm。在 444 nm 和 553 nm 波长处, 随着 MID 标准溶液浓度的不断增大, 二元混合体系的吸光度呈线性增强, MID 在一定浓度范围内的质量浓度与体系吸光度  $A$  服从朗伯-比尔定律。波移表明, MID 与 BRG 间确实发生反应生成了新物质。由于溴甲酚绿是一种酸性染料, MID 在溶液中以质子化的阳离子形式存在, 因此二者间可以静电引力结合生成二元离子缔合物, 这更进一步表明 MID 与 BRG 间可以发生反应。如果以 444 nm 为参比波长, 553 nm 为测定波长, 用双波长法测定 MID 时, MID 在一定浓度范围内的质量

(上接第 244 页)

[11] 张盈, 李晓刚, 徐军等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱联用快速检测大豆及土壤中氟磺胺草醚残留[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1399-1404.

[12] 吴翠琴, 雷金妹, 李韵灵, 等. 基于离子液体的分散液液微萃取-柱前荧光衍生高效液相色谱法测定水样中 8 种磺胺类药物[J]. 色谱, 2014, 32(12): 1362-1367.

[13] 张晶, 彭敬东, 周明琼, 等. 分散液液微萃取-高效液相色谱法测定水中磺胺类药物残留[J]. 分析实验室, 2014, 33(9): 993-997.

[14] 王慧. 动态微波辅助萃取食品和环境样品中有害物质的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

[15] 游辉, 于辉, 武彦文, 等. 快速溶剂萃取-基质固相分散-高效液相色谱法测定牛肉中 5 种磺胺类药物残留[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10): 1087-1090.

[16] Zhao B, He M, Chen B, *et al.* Novel ion imprinted magnetic meso-

porous silica for selective magnetic solid phase extraction of trace Cd followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection[J]. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2015, 107: 115-124.

[17] Pan S D, Chen X H, Shen H Y, *et al.* Rapid and effective sample cleanup based on graphene oxide encapsulated core-shell magnetic microspheres for determination of fifteen trace environmental phenols in seafood by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 919: 34-46.

[18] 张利锋, 高玉双, 张金振, 等. 离子液体掺杂石墨烯的制备表征及分散性研究[J]. 陕西科技大学学报, 2015, 33(4): 41-44.

[19] 王栋伟, 宋燕西, 冶晓凡, 等. 氧化石墨烯对磺胺甲噁唑和磺胺甲基噁唑的吸附性能研究[J]. 分析化学, 2018, 46(2): 211-216.

[20] Zhu Xiaobo, Mo Zunli, Zhang Chun, *et al.* Preparation of graphene- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites using  $\text{Fe}^{3+}$  ion-containing magnetic ionic liquid[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 59: 223-226. ■