

分析测试

# 离子液体磁性石墨烯吸附环境水样中的 氟喹诺酮类抗生素

蔡琨<sup>1\*</sup>, 沙鑫鑫<sup>2</sup>, 刘小燕<sup>2,3</sup>, 陆维青<sup>1</sup>, 姜晟<sup>1</sup>

(1.江苏省环境监测中心,江苏南京210000; 2.如皋市行政审批综合服务中心,江苏如皋226500;  
3.苏州科技大学环境科学与工程学院,江苏苏州215009)

**摘要:**采用共沉淀法制备 IL@MG,以离子液体磁性石墨烯(IL@MG)为吸附剂,经超高效液相色谱串联质谱仪,检测环境水体中的氟喹诺酮类抗生素。10种氟喹诺酮类抗生素的检出限和定量限分别为0.35~1.02 ng/L和1.10~2.88 ng/L。将该方法应用于苏州地区太湖湖水样的分析,相对标准偏差在9.83%之内。此法操作简单、检测限低、灵敏度高,适用于实际水样中氟喹诺酮类抗生素的测定。

**关键词:**离子液体磁性石墨烯;磁性固相萃取;高效液相色谱串联质谱;氟喹诺酮类抗生素

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0227-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.047

## Adsorption of fluoroquinolone antibiotics in water samples by ionic liquid magnetic graphene

CAI Kun<sup>1\*</sup>, SHA Xin-xin<sup>2</sup>, LIU Xiao-yan<sup>2,3</sup>, LU Wei-qing<sup>1</sup>, JIANG Sheng<sup>1</sup>

(1.Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210000, China; 2.Rugao Administrative  
Approval Comprehensive Service Center, Rugao 226500, China; 3.School of Environmental Science and  
Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Ionic liquid magnetic graphene (IL@MG) is prepared by co-precipitation method, and used as an adsorbent to detect fluoroquinolone antibiotics in environmental water by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. The experimental parameters of magnetic solid phase extraction are optimized by a univariate method and orthogonal screening. The detection limits and quantitative limits of 10 kinds of fluoroquinolone antibiotics are in the ranges of 0.35–1.02 ng·L<sup>-1</sup> and 1.10–2.88 ng·L<sup>-1</sup>, respectively. This method has been applied to the analysis of Taihu Lake water samples in Suzhou area, the relative standard deviation of the spiked experiment remains within 9.83%. Attributed to its simple operator, low detection limit and high sensitivity, this method can be used for the detection of trace fluoroquinolone antibiotics in water samples.

**Key words:** ionic liquid magnetic graphene; magnetic solid phase extraction; high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; fluoroquinolone antibiotics

大量抗生素随着畜牧业与医用污水的排放而进入水体,一般污水工艺难以将抗生素去除<sup>[1]</sup>。研究表明,在土壤、水体、动植物体内,已发现抗生素残留<sup>[2]</sup>。家禽饲料中也会添加抗生素,这些抗生素经过食物链进入人体,进而危害人类健康<sup>[3]</sup>。氟喹诺酮类抗生素(fluoroquinolone antibiotics, FQs)是一种人工合成的抗菌药<sup>[4]</sup>,具有抗菌范围大、药效长、吸收快、副作用小等优点,被广泛应用于医疗方面。FQs随着水体排入环境之后产生危害,所以需要在水体中的FQs进行有效监控。液相色谱串联质谱

法在水环境监测中有着独特优势<sup>[5]</sup>,可检测水环境中的多种有机污染物<sup>[6-7]</sup>。因此,本实验选择液相色谱串联质谱法检测环境中FQs残留。

环境中FQs的前处理方法有固相萃取法<sup>[8-9]</sup>、基质固相分散萃取法<sup>[10]</sup>、固相微萃取法<sup>[11]</sup>、液相微萃取法<sup>[12]</sup>、超临界流体萃取法<sup>[13]</sup>和加速溶剂萃取法<sup>[14]</sup>等。这些方法存在操作过程比较烦琐、处理时间过长、耗费试剂等缺点。为此,已经建立了一种新兴的预处理方法——磁性固相萃取法(MSPE)<sup>[15-16]</sup>。磁性固相萃取具有填料比表面积大、萃取时间短、萃

收稿日期:2019-10-12;修回日期:2020-04-21

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项基金项目(2018ZX07208-002);国家环境监测管理与信息发布专项《水生生物监测体系研究》基金项目

作者简介:蔡琨(1988-),男,工程师,从事水生态环境监测、评价等工作,通讯联系人,caikunck@163.com。

取效率高、操作简便快捷、抗干扰能力强等优点。此外,在外加磁场条件下,磁性颗粒易于从待测体系中分离,便于收集,不需要离心或过滤。因此,本实验选择磁性固相萃取的方式对样品进行前处理。石墨烯是一种由碳原子互相连接形成单层片状结构的新型碳纳米材料,由于比表面积大、机械强度高、化学性能稳定等特点,被广泛用作吸附剂。离子液体组分通常是有机阳离子和无机阴离子,具有溶解性强、蒸汽压小、性质稳定等特点。利用离子液体来修饰石墨烯,不但能有效改善石墨烯的易团聚现象,还可以改善亲水性,解决其在水中分布不均匀的缺点<sup>[17]</sup>。将这 2 种材料结合并加磁,就可以形成一种具有磁性的复合纳米材料。

本实验以合成的 IL@MG 作为磁性固相萃取的吸附剂,与磁固相萃取-超高效液相色谱质谱仪结合,用以测定环境水样中 10 种氟喹诺酮类抗生素。本实验建立的分析方法相较其他方法具有检出限低、灵敏度高、重现性好等优点,为环境样品中氟喹诺酮类抗生素的监测分析提供了一种新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

本实验用到的仪器主要有美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 TSQ 高效液相色谱质谱仪,美国 FEI 公司的 Quanta TEG250 扫描电子显微镜,德国 Binder 公司的 VD115 真空干燥箱,上海安普实验技术有限公司的 DC-12 型氮吹仪,美国 Millipore 公司的 Milli-Q Academic 超纯水机,金坛市科析仪器有限公司生产的 JJ-1 精密增力电动搅拌器,国华仪器有限公司生产的 SK-1 快速混匀器,上海仪电科学仪器股份有限公司 PHS-3C pH 计,昆山超声仪器有限公司 KQ-300VDE 型超声波清洗器,科析仪器有限公司 HY-2 调速多用振荡器,0.22  $\mu\text{m}$  及 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜、1 000 mL 抽滤瓶、80 mm 布氏漏斗等实验室常用低值常规仪器。

本实验选择 10 种典型的 FQs 标准品:环丙沙星(Ciprofloxacin)、诺氟沙星(Norfloxacin)、帕珠沙星(Pazufloxacin)、依诺沙星(Enoxacin)、培氟沙星(Pefloxacin)、丹诺沙星(Danofloxacin)、司帕沙星(Sparfloxacin)、氟罗沙星(Fleroxacin)、氧氟沙星(Ofloxacin)和恩诺沙星(Enrofloxacin),质量分数均是 99% 以上,从北京生物制品研究所购买。用色谱纯甲醇将试剂稀释成 500 mg/L 的单标储备液,贮存于 -20℃ 冰箱中。继续使用色谱纯甲醇混合稀释单

标储备试剂,配成浓度为 1.0 mg/L 的工作标准溶液。

实验所用石墨烯购于先丰纳米技术有限公司,片径 0.5~5  $\mu\text{m}$ ,厚度 0.8~1.2 nm,质量分数 99%、单层率大于 96%;使用的甲醇、乙腈购于美国 Tedia,甲酸购于阿拉丁,纯度均为色谱纯;萃取过程中所用的氨水、甲酸、甲醇、丙酮、冰乙酸、乙醇、乙腈,以及合成所用的乙醇和七水合硫酸亚铁等其他实验试剂纯度均为分析纯,由无锡市展望化工试剂有限公司、国药集团化学试剂有限公司等生产;实验用水均为 Milli-Q Academic 超纯水机所制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 IL@MG 的合成

在碱性条件下 3 价铁、2 价铁和石墨烯可以混合产生化学共沉淀,本实验基于此原理制备离子液体磁性石墨烯材料(IL@MG)。具体方法如下:称取 0.082 4 g 石墨烯,2.695 0 g 1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铁盐,20 g 溴化 1-丁基-3-甲基咪唑,置于同一烧杯中。在烧杯中加入 100 mL 超纯水,充分搅拌使其溶解,随后超声 2 h 并转移至四口烧瓶中,在氮气和搅拌条件下,缓慢加入 1.112 0 g 七水合硫酸亚铁,并逐滴加入 10 mL 25% 氨水,室温下搅拌 3 h 后,在外加磁场条件下分离沉淀物,超纯水和无水乙醇交替清洗 3 次,在 60℃ 真空条件下干燥 12 h。将干燥后沉淀物取出并进行研磨、称量,最终得到 1.030 1 g IL@MG 材料。

#### 1.2.2 磁性固相萃取

将 100 mL 水样加入 250 mL 的具塞锥形瓶中,滴加冰乙酸调节 pH 至 6.00,加入 5.0 mg IL@MG,匀速震荡 15 min 后,外加磁场条件下去除上清液后加入 2 mL 含 10% 氨水的甲醇,涡旋 1.5 min,经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤转移至 10 mL 离心管中,重复洗脱,将这 4 mL 的洗脱剂氮吹至干,初始流动相定容至 1 mL 后使用 UHPLC-MS/MS 进行分析。

#### 1.2.3 色谱和质谱条件

色谱柱为 Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 反相色谱柱(50 mm×3 mm,1.8  $\mu\text{m}$ ),柱温设置 40℃,采用甲醇(A)和 0.1% 的甲酸(B)作为流动相,梯度洗脱程序设定如下:0~1 min 10% A-40% A,1~6 min 40% A,6~6.5 min 40% A-10% A,6.5~9 min 10% A,流速设为 0.2 mL/min,进样量 10  $\mu\text{L}$ 。

采用电喷雾电离源(ESI<sup>+</sup>),选择反应监测模式(SRM),正离子扫描模式,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 MPa, 辅助气压力 15 MPa; SRM 模式的参数如表 1 所示。

表 1 10 种 FQs 的保留时间、母离子、子离子和碰撞能量

氟喹诺酮类 抗生素	停留时间/ min	母离子/ ( $m \cdot z^{-1}$ )	子离子/ ( $m \cdot z^{-1}$ )	碰撞能量/ V
诺氟沙星	4.99	319.061	281.128, 301.141	25, 16
依诺沙星	4.63	320.083	231.104, 302.155	40, 19
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
培氟沙星	4.65	334.095	302.167, 316.172	20, 20
司帕沙星	6.28	393.115	264.069, 375.221	35, 18
氟罗沙星	4.36	370.084	269.075, 326.182	25, 17
氧氟沙星	4.48	362.099	318.218, 344.195	18, 20
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

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表面形貌分析

采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和傅里叶转换红外光谱(FT-IR)表征合成材料 IL@MG 的形貌特性。如图 1, 材料表面褶皱现象明显, 表明材料有较大的比表面积, 能够有效吸附。图 2 为 IL@MG 的 FT-IR 图,  $3400\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰是来自于水分子中的—OH,  $1625\text{ cm}^{-1}$  处来自于 C=O 的振动峰,  $1389\text{ cm}^{-1}$  处是 COO<sup>-</sup> 的伸缩振动吸收峰,  $1124\text{ cm}^{-1}$  处是来源于离子液体中 C-Br 的振动峰,  $588\text{ cm}^{-1}$  处是 Fe-O 的振动吸收峰。

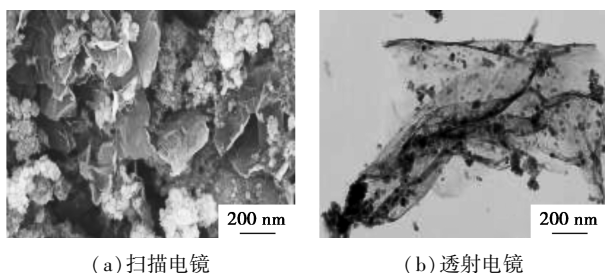


图 1 IL@MG 的扫描电镜和透射电镜图

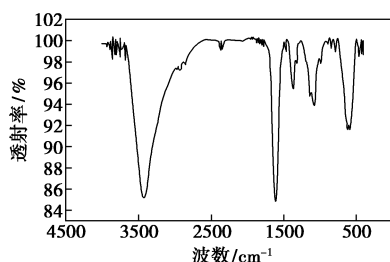


图 2 IL@MG 的傅里叶红外转换光谱图

此外, 还对 IL@MG 进行了比表面积(BET)、孔径分布(BJH)分析。如图 3, 材料孔体积是  $0.374988\text{ cm}^3/\text{g}$ , 比较面积是  $123.6042\text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径是  $10.6706\text{ nm}$ 。

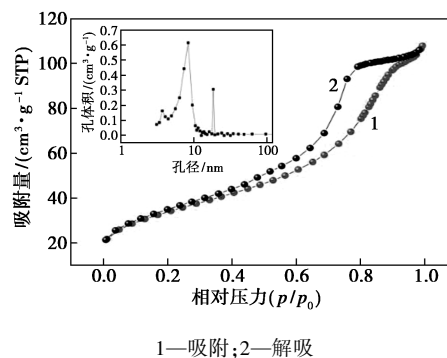


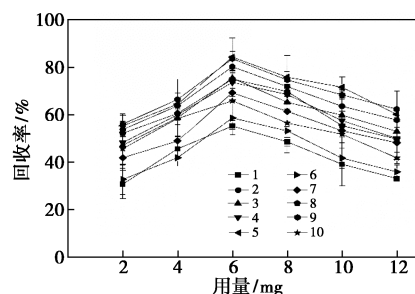
图 3 IL@MG 的比表面积和孔径分布图

上述数据说明, 石墨烯材料表面成功负载了离子液体和铁磁。IL@MG 材料表面的离子液体能使材料更好地分散在水样中以吸附目标物, 使吸附效果更加理想。IL@MG 材料表面的磁能够缩减萃取过程的时间, 提高实验效率。

### 2.2 磁性固相萃取条件的优化

#### 2.2.1 材料用量的影响

材料用量是影响吸附效率的重要因素。本着节约耗材的原则, 在萃取效果不会降低的前提下, 应尽可能减少原材料用量。本实验选取 2~12 mg 的 IL@MG 材料进行分析实验, 以选择最佳材料用量。根据材料用量与萃取回收率作图, 如图 4, 当 IL@MG 的用量在 6 mg 时, 萃取效率达到峰值; 当 IL@MG 用量大于 6 mg 时, 萃取效率略有降低。因此, 后续实验选择 6 mg 的材料用量。



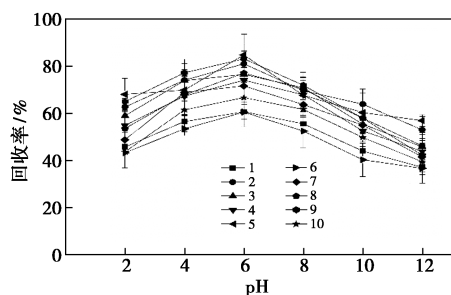
1—诺氟沙星; 2—依诺沙星; 3—帕珠沙星; 4—环丙沙星;  
5—培氟沙星; 6—司帕沙星; 7—氟罗沙星; 8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星; 10—恩诺沙星

图 4 IL@MG 用量对萃取效率的影响

#### 2.2.2 水样 pH 及离子强度的影响

水样的 pH 也是影响磁性固相萃取效率的一个关键因素。一方面, 它可以确定水样中待测物的存

在形态;另一方面,也可以影响吸附剂表面电荷的类型及其稳定性。本实验选取 pH 范围为 2~12 进行考察,结果见图 5 所示。在微酸性条件下,10 种氟喹诺酮类抗生素的萃取效率比碱性及中性的低。因此,本实验选取 pH 为 6 作为最优条件。



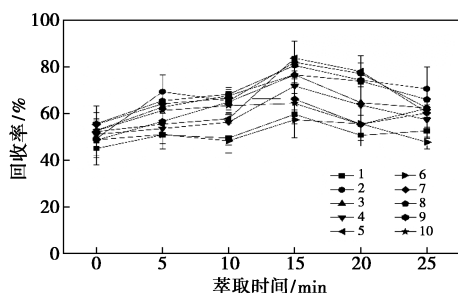
1—诺氟沙星;2—依诺沙星;3—帕珠沙星;4—环丙沙星;  
5—培氟沙星;6—司帕沙星;7—氟罗沙星;8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星;10—恩诺沙星

图 5 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浓度(0~20%, W/V)的 NaCl 来考察离子强度对萃取效率的影响。结果显示,在水溶液中加入 NaCl 并不能提高材料对 10 种 FQs 的萃取效率,因此,不需要加盐。

### 2.2.3 萃取时间的影响

为了在短时间内获得最高的萃取效率,本实验对萃取时间进行优化,0~25 min 时间段平均选取 6 个萃取时间进行考察,实验结果如图 6 所示,萃取效率随着萃取时间的增加而逐步提高,当萃取时间到 15 min 时,萃取效率最高,而后略有缩小。因此,选取 15 min 作为萃取时间。



1—诺氟沙星;2—依诺沙星;3—帕珠沙星;4—环丙沙星;  
5—培氟沙星;6—司帕沙星;7—氟罗沙星;8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星;10—恩诺沙星

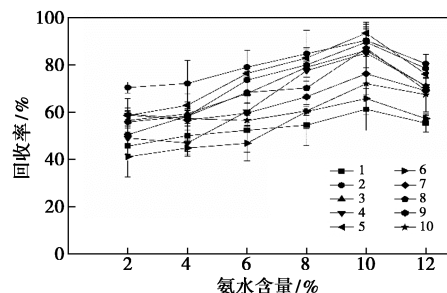
图 6 萃取时间对萃取效率的影响

### 2.2.4 解吸条件的影响

选择不同的洗脱剂种类,也会影响磁性固相萃取过程中的萃取效率。极性较强的有机物选择强极

性的有机溶剂,反之,极性较弱的有机物则应该使用极性低的有机溶剂。

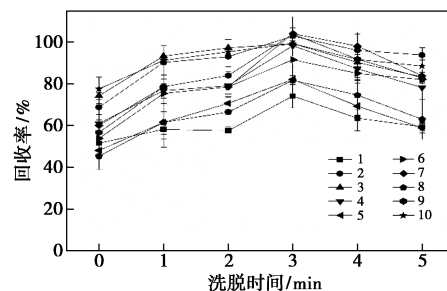
在本实验中,选择甲醇、二氯甲烷、乙腈、丙酮、甲醇加甲酸、甲醇加氨水作为洗脱剂。由于 FQs 是极性较强的有机物,而二氯甲烷是低极性的有机溶剂,所以不能将 FQs 洗脱下来。其他的 5 种洗脱剂均可洗脱部分目标物。实验得知,甲醇加氨水的洗脱效果最好。这是由于在碱性状态下,氟喹诺酮类抗生素表面带少量负电荷,材料与 FQs 之间的吸附力变小,使氟喹诺酮类抗生素更容易被洗脱下来。本实验还优化了甲醇中氨水的含量,选取氨水体积分数为 2%~12%的甲醇进行实验。图 7 数据表明,含有 10%氨水的甲醇最佳。因此,本实验选择 10%氨水的甲醇作洗脱剂。



1—诺氟沙星;2—依诺沙星;3—帕珠沙星;4—环丙沙星;  
5—培氟沙星;6—司帕沙星;7—氟罗沙星;8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星;10—恩诺沙星

图 7 氨水含量对萃取效率的影响

继续考察洗脱剂的体积对萃取效率的影响。选取 1~6 mL 甲醇加 10%氨水作为洗脱剂。当洗脱剂体积增加到 4 mL 时,萃取效率逐渐上升,当超过 4 mL 时,萃取效率不再提高,因此,实验选择 4 mL 含 10%氨水的甲醇作为洗脱溶剂。此外,本实验还考察了洗脱时间(0~5 min)的影响。实验结果见图 8。由图可知,洗脱时间在 0~3 min 时,萃取效率



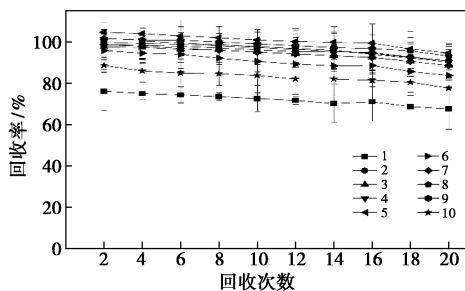
1—诺氟沙星;2—依诺沙星;3—帕珠沙星;4—环丙沙星;  
5—培氟沙星;6—司帕沙星;7—氟罗沙星;8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星;10—恩诺沙星

图 8 洗脱时间对萃取效率的影响

逐渐增加,3 min之后,萃取效率又随着时间增加而降低。因此,本实验洗脱时间选择3 min。

### 2.2.5 材料的重复使用

为了考察 IL@MG 的重复利用性,本实验重复利用该材料对水样中氟喹诺酮类抗生素进行富集。实验结果如图9所示,回收的 IL@MG 在重复使用16次之后,实验的萃取效率降低不到10%。因此,本实验所合成的 IL@MG 是一种具有较好稳定性和可重复性的理想吸附材料。



1—诺氟沙星;2—依诺沙星;3—帕珠沙星;4—环丙沙星;  
5—培氟沙星;6—司帕沙星;7—氟罗沙星;8—氧氟沙星;  
9—丹诺沙星;10—恩诺沙星

图9 回收利用次数对萃取效率的影响

## 2.3 方法评估

### 2.3.1 正交试验

在优化好的单因素条件基础上,以 IL@MG 用量( $A_1$  5 mg,  $A_2$  6 mg,  $A_3$  7 mg)、萃取时间( $B_1$  12 min,  $B_2$  15 min,  $B_3$  18 min)、洗脱剂用量( $C_1$  3.6 mL,  $C_2$  4.0 mL,  $C_3$  4.4 mL)及洗脱时间( $D_1$  2.5 min,  $D_2$  3.0 min,  $D_3$  3.5 min)为影响因素,进行4因素3水平正交试验。以响应值为评价指标,正交试验结果如表2所示。根据极差  $R$  的值,可见影响因素  $A>D>B>C$ ,最优组合为  $A_1B_2C_2D_2$ ,即最佳萃取条件为:材料用量 5 mg,萃取时间 15 min,洗脱剂体积 4 mL,洗脱时间 3 min。

表2 正交实验结果

序号	萃取剂	萃取时间/ min	洗脱剂用/ mL	洗脱时间/ min	响应值/ $e^5$
1	$A_1$	$B_1$	$C_1$	$D_1$	7.52
2	$A_1$	$B_2$	$C_2$	$D_2$	9.35
3	$A_1$	$B_3$	$C_3$	$D_3$	7.96
4	$A_2$	$B_1$	$C_2$	$D_3$	7.02
5	$A_2$	$B_2$	$C_3$	$D_1$	7.12
6	$A_2$	$B_3$	$C_1$	$D_2$	7.66
7	$A_3$	$B_1$	$C_3$	$D_2$	6.26

8	$A_3$	$B_2$	$C_1$	$D_3$	6.48
9	$A_3$	$B_3$	$C_2$	$D_1$	6.36
$K_1$	8.277	6.933	7.220	7.000	
$K_2$	7.267	7.650	7.577	7.757	
$K_3$	6.367	7.327	7.113	7.153	
$R$	1.910	0.717	0.464	0.757	
主次顺序	$A>D>B>C$				
最优水平	$A_1$	$B_2$	$C_2$	$D_2$	
最优组合	$A_1B_2C_2D_2$				

### 2.3.2 方法的工作曲线和精密度

根据实验需要,分别配制 0.005、0.05、0.10、0.5、1.0、10.0  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液,在上述实验考察的最优条件下进行吸附萃取并得到相应的萃取效率。以标准溶液浓度为  $X$ 、对应的色谱峰面积为  $Y$  进行线性拟合,得到工作曲线,进而得到本方法的线性范围、相关系数、检出限、定量限、富集倍数。如表3所示,工作曲线的相关系数均大于 0.999 0,检出限( $\text{LODs}$ ,  $S/N=3$ )和定量限( $\text{LOQs}$ ,  $S/N=10$ )范围分别为 0.35~1.02  $\text{ng/L}$  和 1.10~2.88  $\text{ng/L}$ 。此外,还评估了该方法的精密度。每个水样分一天中5个时段,及每个样品连续5 d,均选择测定5个平行样,计算得到各样品测量值的相对标准偏差( $RSD$ )。最后实验所得的日内  $RSD$  为 2.72%~7.65%,日间  $RSD$  为 4.47%~13.18%。分析结果可知,此方法重现性好,精密度理想,可靠性高。

表3 10种 FQs 的线性范围、检出限、定量限、相关系数和精密度

氟喹诺酮类 抗生素	线性范围/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检出限/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相关 系数	$RSD(n=5)$	
					日内	日间
诺氟沙星	5~10000	0.72	1.67	0.9990	3.14	6.31
依诺沙星	10~10000	0.89	2.04	0.9997	5.27	8.69
帕珠沙星	5~10000	0.90	2.25	0.9998	3.04	4.47
环丙沙星	5~10000	0.35	1.10	0.9999	5.99	10.23
培氟沙星	10~10000	0.97	2.33	0.9997	7.35	12.68
司帕沙星	5~10000	0.41	1.14	0.9999	2.72	5.16
氟罗沙星	5~10000	0.86	1.94	0.9995	6.69	13.48
氧氟沙星	5~10000	0.47	1.26	0.9993	7.65	10.69
丹诺沙星	10~10000	0.97	2.25	0.9994	3.88	8.54
恩诺沙星	10~10000	1.02	2.88	0.9997	4.26	10.97

## 2.4 实际水样的测定

为了进一步验证本实验方法的可靠性,继续对

实际环境水样中的 FQs 进行检测。选取苏州地区的太湖 3 个点位(1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>)的实际水样进行分析测定。本实验对不加标水样、加入 FQs 标准品使水样浓度为 0.05、0.5  $\mu\text{g}/\text{L}$  的样品进行检测,各进行 5 次重复。结果如表 4 所示,在实际水样中检测到微

量诺氟沙星、氟罗沙星和恩诺沙星。当加标浓度为 0.05、0.5  $\mu\text{g}/\text{L}$  时,10 种 FQs 的平均加标回收率在 85.48%~108.90%,相对标准偏差在 9.83%之内。从实验结果可以看出,本方法精密度较高,适用于实际水样中 FQs 的测定。

表 4 实际水样中 FQs 的回收率和相对标准偏差

(n=5)

氟喹诺酮类 抗生素	加标浓度/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1 <sup>#</sup>			2 <sup>#</sup>			3 <sup>#</sup>		
		检出值/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %	检出值/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
诺氟沙星	0	2.80	—	9.83	—	—	—	—	—	—
	50.00	45.85	91.69	5.43	50.36	100.72	2.28	45.18	90.37	3.46
	500.00	427.38	85.48	2.67	506.23	101.25	4.38	455.54	91.11	4.15
依诺沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	43.94	87.89	2.52	47.71	95.41	4.79	44.85	89.70	4.41
	500.00	442.92	88.58	2.81	479.39	95.88	4.99	447.97	89.59	5.55
帕珠沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	47.94	95.88	2.31	44.65	89.30	3.12	46.90	93.80	2.56
	500.00	491.39	98.28	1.63	449.14	89.83	3.70	461.42	92.28	3.73
环丙沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	48.26	96.51	6.98	53.97	107.95	4.19	46.05	92.11	3.93
	500.00	485.90	97.18	4.04	544.52	108.90	3.66	460.93	92.19	4.99
培氟沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	48.11	96.21	3.58	46.06	92.12	5.08	43.31	86.61	5.11
	500.00	485.53	97.11	3.48	465.00	93.00	5.15	435.45	87.09	4.17
司帕沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	43.61	87.21	4.32	45.58	91.16	4.36	48.04	96.08	2.62
	500.00	434.54	86.91	6.91	458.41	91.68	4.69	481.70	96.34	4.24
氟罗沙星	0	2.97	—	6.41	—	—	—	—	—	—
	50.00	50.44	100.89	3.05	45.63	91.27	3.87	51.06	102.12	2.38
	500.00	509.90	101.98	3.32	458.84	91.77	4.06	506.78	101.36	4.07
氧氟沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	48.70	97.40	3.61	46.32	92.64	3.47	45.14	90.28	4.71
	500.00	491.34	98.27	4.69	467.45	93.49	4.15	451.21	90.24	5.09
丹诺沙星	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	50.00	45.88	91.75	4.79	46.60	93.20	3.64	49.60	99.20	3.49
	500.00	373.49	74.70	49.03	460.7	92.15	3.66	497.65	99.53	4.56
恩诺沙星	0	2.41	—	7.38	—	—	—	—	—	—
	50.00	51.22	102.44	6.22	46.15	92.30	3.12	47.94	95.87	4.89
	500.00	522.02	104.40	5.93	463.66	92.73	3.92	480.08	96.02	6.64

## 2.5 方法比较

如表 5 所示,查阅相关文献,将本实验对氟喹诺酮类抗生素的萃取效率与其他方法进行比较。

数据表明,本实验方法具有简便快捷、操作时间短、检出限低、萃取效率好、精密度高、环境友好等优点。

表5 本方法与其他萃取 FQs 方法的比较

吸附材料	前处理方法	检测器	LOD	回收率/%	RSD/%
离子液体 <sup>[18]</sup>	双水相萃取	HPLC	8~10 μg/kg	86.4~94.8	3.6~8.3
离子液体 <sup>[19]</sup>	基质固相分散萃取	HPLC	2.9~8.6 μg/kg	87.9~105.3	2.2~8.6
氧化石墨烯 <sup>[15]</sup>	磁固相萃取	UHPLC-MS/MS	0.4~1.2 ng/L	80.7~96.5	3.4~8.9
氧化石墨烯 <sup>[20]</sup>	磁固相萃取	UHPLC-MS/MS	6.5~12.8 ng/L	70.0~90.7	<10
IL@MG	磁固相萃取	UHPLC-MS/MS	0.35~1.02 ng/L	85.48~108.90	1.63~9.83

### 3 结论

本实验以合成的 IL@MG 材料作为磁性固相萃取吸附剂,建立 MSPE-高效液相色谱串联质谱法测定环境水样中氟喹诺酮类抗生素的分析方法。实验过程中对磁性固相萃取的条件进行优化,确定本实验最佳萃取条件:材料用量 5 mg, pH 为 6, 萃取时间 15 min, 洗脱剂为 4 mL 含 10% 氨水的甲醇, 洗脱时间 3 min。

此方法成功从实际水样中检测到痕量 FQs。本实验的前处理过程将材料的强吸附性与磁分离相结合,具有操作简单快捷、环境友好等优点。此外,本实验方法简单快捷、萃取效率高、线性范围良好、重现性较好,在分析检测环境样品中的 FQs 方面有很好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 徐冰洁, 罗义, 周启星, 等. 抗生素抗性基因在环境中的来源、传播扩散及生态风险[J]. 环境化学, 2010, 29(2): 169-178.
- [2] 陈强, 邴乃慈, 谢洪勇, 等. 不同环境介质中抗生素的污染现状及其检测方法研究进展[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(5): 24-31.
- [3] 程宏伟, 梁银秀, 于翔霏, 等. 水体中抗生素污染及其处理技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(S1): 125-132.
- [4] 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, 2015, 493(5): 54-64.
- [5] 周旭, 巫丹, 黄毕原, 等. 液相色谱串联高分辨质谱在水环境监测领域中的应用研究[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(6): 40-42.
- [6] 张再峰, 沈志群, 陆亮. 在线富集固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定地表水中对硝基苯酚[J]. 环境监控与预警, 2019, 11(2): 31-33.
- [7] 张蓓蓓, 史震宇, 吴仲夏, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法测定沉积物中 5 种微囊藻毒素[J]. 环境监控与预警, 2018, 10(2): 19-22.
- [8] 杨艳菲, 曹旭敏, 李雪莲, 等. 分子印迹固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中 9 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1063-1069.
- [9] Wang R, Yuan Y, Xun Y, et al. Polymethacrylate microparticles covalently functionalized with an ionic liquid for solid-phase extraction of fluoroquinolone antibiotics[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(13/14): 2201-2208.
- [10] 罗静, 郑良清, 尚吟竹, 等. 基质固相分散-液相色谱-串联质谱联用技术检测鸡蛋中 14 种氟喹诺酮类药物残留[J]. 分析科学学报, 2018, 34(5): 84-88.
- [11] 黄京芳, 冯钰铸, 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.
- [12] Han Dandan, Tian Minglei, Row Kyung Ho. Ionic liquid as hollow fibre membrane carrier for extraction of fluoroquinolone antibiotics in milk coupled with high-performance liquid chromatography quantification[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2012, 92(9): 1036-1045.
- [13] Shim J H, Lee M H, Kim M R, et al. Simultaneous measurement of fluoroquinolones in eggs by a combination of supercritical fluid extraction and high pressure liquid chromatography[J]. Bioscience Biotechnology & Biochemistry, 2003, 67(6): 1342-1348.
- [14] 厉文辉, 史亚利, 高立红, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时检测鱼肉中喹诺酮、磺胺与大环内酯类抗生素[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10): 987-992.
- [15] 李欣悦, 高仕谦, 董南巡, 等. 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[J]. 现代化工, 2018, 38(3): 233-237.
- [16] Han Q, Zonghua Wang, Jianfei Xia, 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, 101(22): 388-395.
- [17] Yang Yingkui, He Chengen, Peng Rengui, et al. Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multi-functional polymer nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(12): 5666-5675.
- [18] 曾延波, 赵弟海, 李蕾, 等. 吡啶离子液体双水相-高效液相色谱法同时测定牛奶中 3 种喹诺酮类药物残留[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(10): 1956-1959.
- [19] 徐尉力, 聂稳, 张凯丽, 等. 基于离子液体的基质固相分散萃取结合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, 2017, 38(16): 216-221.
- [20] 成婧, 付善良, 丁利, 等. 磁性固相萃取-液质联用测定环境水体中喹诺酮类抗生素[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2016, 42(3): 328-333. ■