

周日安,杨义右,张苏燕,等. 在线固相萃取/高效液相色谱/串联四极杆质谱仪(SPE/UPLC/MS/MS)同时检测水中17种抗生素[J]. 净水技术,2024,43(8):104-110.

ZHOU R A, YANG Y Y, ZHANG S Y, et al. Simultaneous determination of 17 antibiotics in water by online solid-phase extraction, high-performance liquid chromatography and tandem quadrupole mass spectrometry (SPE/UPLC/MS/MS)[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 104-110.

在线固相萃取/高效液相色谱/串联四极杆质谱仪(SPE/UPLC/MS/MS)同时检测水中17种抗生素

周日安^{1,2}, 杨义右^{1,2}, 张苏燕^{1,2,*}, 黄杨瓿^{1,2}, 吴素慧^{1,2}, 陈约约^{1,2}, 郑仕^{1,2}

(1. 国家城市供水水质监测网温州监测站, 浙江温州 325000; 2. 温州市自来水有限公司, 浙江温州 325000)

摘要 研究建立了在线富集高效液相色谱-串联质谱法同时检测水中大环内酯类、磺胺类、四环素类、喹诺酮类四大类共17种抗生素含量的分析方法。水样通过 Waters SPE 模式在线富集经 Waters Oasis[®] HLB 固相富集小柱(30 mm×2.1 mm, 20 μm)富集净化后,以 ACQUITY UPLC[®] BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)分离,0.1%甲酸水溶液-乙腈为流动相,在电喷雾离子源正离子模式下采用质谱多反应监测模式(MRM)检测。结果表明,各目标化合物质量浓度在5~100 ng/L,线性关系良好($R>0.990$),检出限为2.04~3.30 ng/L;17种抗生素的加标回收率为49.1%~133.8%,相对标准偏差(RSD, $n=6$)为3.8%~11.3%。应用该方法测定温州市饮用水水源地的水样,除某水库下游红霉素、克拉霉素、阿奇霉素、磺胺甲恶唑、罗红霉素被检出外,其余12种抗生素均未有检出。

关键词 液相色谱/串联质谱 检测 在线富集 抗生素 水体

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)08-0104-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.015

Simultaneous Determination of 17 Antibiotics in Water by Online Solid-Phase Extraction, High-Performance Liquid Chromatography and Tandem Quadrupole Mass Spectrometry (SPE/UPLC/MS/MS)

ZHOU Rian^{1,2}, YANG Yiyou^{1,2}, ZHANG Suyan^{1,2,*}, HUANG Yangou^{1,2}, WU Suhui^{1,2}, CHEN Yueyue^{1,2}, ZHENG Shi^{1,2}

(1. Wenzhou Monitoring Station of National Urban Water Quality Monitoring Network, Wenzhou 325000, China;

2. Wenzhou Water Supply Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract In this study, it was established an online enrichment high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method for simultaneous detection of 17 antibiotics in water, including macrolides, sulfonamides, tetracyclines, and quinolones. The water samples were enriched online through the Waters SPE mode using the Waters Oasis[®] HLB solid-phase extraction cartridge (30 mm×2.1 mm, 20 μm) and then separated on the ACQUITY UPLC[®] BEH C18 column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with 0.1% formic acid aqueous solution-acetonitrile as the mobile phase. Detection in positive ion mode using multiple reaction monitoring (MRM) in an electrospray ionization source. The results indicated a good linear relationship between the target compound and mass concentration ($R>0.990$) in the range of 5~100 ng/L, and the detection limit was 2.04~3.30 ng/L. The recovery rates of the 17 kinds of antibiotics were 49.1%~133.8%, and the relative standard deviation (RSD, $n=6$) was 3.8%~11.3%. The method was applied to detect the water samples from the drinking water sources in Wenzhou City, and except for certain reservoir downstream of erythromycin, clarithromycin, azithromycin, sulfamethoxazole, roxithromycin, no other 12 kinds of antibiotics were detected.

Keywords liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection in-situ enrichment antibiotics water bodies

[收稿日期] 2024-05-07

[基金项目] 2024年度温州市自来水有限公司专业技术课题;温州市饮用水水源地新型污染物特征研究(WSSYF-202402003)

[作者简介] 周日安(1981—),男,高级工程师,研究方向为分析化学及水质检测,E-mail:87865035@qq.com。

[通信作者] 张苏燕(1988—),女,高级工程师,研究方向为分析化学及水质检测,E-mail:1677508987@qq.com。

随着工业和农业的快速发展,新型环境污染物抗生素在环境中日益增多,对人类健康和生态环境构成威胁^[1]。新污染物以“源输入-河流-水库”的迁移与转化模式造成饮用水源的污染,潜在威胁水环境生态安全和人体健康^[2-3]。抗生素作为新型环境污染物,近年来对环境造成的危害愈发突出^[4-5]。抗生素滥用、环境抗生素污染的真正危害在于加剧细菌耐药性的情况,这些抗生素污染物对饮用水水源安全构成了严重威胁^[6-8]。目前检测抗生素主要使用的方法有高效液相色谱(HPLC)^[9-10]、液质联用法^[11]、磁性分析萃取^[12]等。由于水中目标化合物浓度通常较低,一般水体中的抗生素浓度更低,大多在纳克每升到微克每升级别^[13],检测其抗生素残留是一项艰巨的任务。因此,研究抗生素污染物的检测方法、分布特征及生态风险评价具有重要意义,开发高效、准确的检测方法,对水源地进行实时监测,及时发现并控制这些污染物至关重要。本文建立4类抗生素的检测新方法:在线SPE高效液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)、高效液相色谱-质谱联用技术。具体如下:大体积进样5 mL通过Waters SPE模式在线富集,通过色谱柱将样品中的抗生素分离,然后将分离后的物质通过质谱仪进行检测和鉴定。采用此分析方法,基质干扰小,比普通的前处理装置(固相萃取仪)用时短、无需二次转移、操作简单、节约溶剂^[14-18],18 min就能完成一个样品的检测,并且可用于检测不同基质的水样,检出限可达纳克每升。

1 试验部分

1.1 主要试剂与材料

1.1.1 标准物质

四环素类:四环素、土霉素、多西环素(强力霉素)、金霉素。大环内酯类:克拉霉素、罗红霉素、阿奇霉素、红霉素。喹诺酮类:氧氟沙星、诺氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星。磺胺类:磺胺氯吡嗪、磺胺甲恶唑、甲氧苄啶(甲氧苄氨嘧啶)、磺胺二甲基嘧啶(磺胺二甲嘧啶)、磺胺嘧啶。上述17种抗生素均采购自中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

1.1.2 试剂

试剂:甲醇(默克)、甲酸(阿拉丁)、乙腈(默克)。试验用水为超纯水,采用0.20 μm滤膜(上海

新亚有限公司)。

1.2 仪器与设备

仪器:高效液相色谱/串联四极杆质谱仪(美国Waters, OA UPLC On-Line SPE + XEVO TQ MS); 96C008型超声波清洗仪(上海杰恩普超声设备有限公司); AP-01型隔膜真空泵(奥特宝恩斯仪器有限公司)。设备:美国Waters Oasis[®] HLB固相富集小柱(30 mm × 2.1 mm, 20 μm); 美国Waters ACQUITY UPLC[®] BEH C₁₈色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)。

1.3 液相色谱和质谱条件

1.3.1 色谱条件

在线富集小柱(捕集柱): Waters Oasis[®] HLB固相富集小柱(30 mm × 2.1 mm, 20 μm)。四元泵(QSM)在线富集程序流动相:A为0.1%甲酸水溶液,B为乙腈;梯度富集,流速为2.0 mL/min。具体在线富集程序如表1所示。

表1 在线富集程序
Tab. 1 Online Enrichment Program

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	A	B
0	2.00	100%	0
0.50	2.00	100%	0
3.80	0.01	100%	0
4.10	2.00	0	100%
9.00	2.00	0	100%
10.00	2.00	100%	0
12.00	2.00	100%	0

色谱柱: ACQUITY UPLC[®] BEH C₁₈色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm),柱子的温度为30℃,二元泵(BSM)梯度洗脱的流动相A₁为0.1%甲酸水溶液,流动相B₁为乙腈;流速设置为0.3 mL/min。具体在线洗脱程序如表2所示。

表2 在线洗脱程序
Tab. 2 Online Elution Program

时间/min	流速/(mL·min ⁻¹)	A ₁	B ₁
0	0.30	80%	20%
3.8	0.01	80%	20%
4.1	0.30	80%	20%
8.1	0.30	60%	40%
10.1	0.30	0	100%
11.1	0.30	80%	20%
12.0	0.30	80%	20%

1.3.2 质谱条件

电离方式是在正离子模式(ESI+)下电喷雾离子源;喷雾电压为0.7 kV;多反应离子监测模式

(MRM)检测;设置脱溶剂气温度为500 °C,脱溶剂气流速为1 000 L/h;各化合物优化的保留时间、质核比、锥孔电压、碰撞电压如表3所示。

表3 抗生素的质荷比、锥孔电压、碰撞电压和保留时间

Tab. 3 Mass to Charge Ratio, Cone Voltage, Collision Voltage, and Retention Time of Antibiotics

化合物	母离子(m/z)	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞电压/V	保留时间/min
磺胺嘧啶	251.2	91.8	156.0	30	26/15	6.11
磺胺甲恶唑	253.9	108.0	155.9	30	26/15	7.44
磺胺氯吡嗪	285.1	92.0	156.0	22	28/15	7.14
氧氟沙星	362.2	261.2	318.2	35	26/19	5.94
四环素	445.2	154.0	410.1	26	27/19	6.19
土霉素	461.2	426.2	444.0	25	20/13	6.02
金霉素	479.4	444.1	462.1	30	21/18	6.92
阿奇霉素	749.5	158.1	591.5	30	32/25	9.11
罗红霉素	837.8	158.1	679.4	32	34/22	9.23
甲氧苄啶	291.0	123.0	230.0	35	27/25	5.96
诺氟沙星	320.1	233.0	276.1	32	25/18	5.88
环丙沙星	332.1	288.1	314.1	32	18/22	5.97
恩诺沙星	360.2	245.0	316.1	32	26/22	6.11
多西环素	445.2	321.0	428.2	30	30/20	7.15
红霉素	734.4	158.1	576.3	29	30/20	7.97
克拉霉素	748.5	559.0	590.2	30	25/30	9.10
磺胺二甲基嘧啶	279.1	92.0	186.0	30	28/16	6.44

注:碰撞电压分别对应定性离子和定量离子。

2 操作步骤

2.1 样品采集与前处理

2.1.1 样品采集

采样时,使用玻璃容器采集500 mL水样,避免聚乙烯及其他可能的污染物,样品于4 °C冰箱密封冷藏保存。

2.1.2 样品前处理步骤

取水样约20 mL,用注射器经0.20 μm滤膜过滤,加甲酸溶液调节水样的pH值约为3之后上机分析。

2.2 标准曲线的绘制

配制17种抗生素[克拉霉素、罗红霉素、阿奇霉素、红霉素、磺胺二甲基嘧啶(磺胺二甲嘧啶)、氧氟沙星、诺氟沙星、甲氧苄啶(甲氧苄氨嘧啶)、恩诺沙星、环丙沙星、磺胺甲恶唑、四环素、磺胺嘧啶、土霉素、多西环素(强力霉素)、磺胺氯吡嗪、金霉素]混合标准溶液。购买市售的17种抗生素有证标准物质,以纯水为溶剂,配成质量浓度为5.0、10.0、20.0、40.0、60.0、100.0 ng/L的标准系列,上机测定。以各组分的浓度为横坐标,17种抗生素相对应

的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

2.3 样品的测定

将过滤酸化后的水样直接进样分析,进样体积为5 mL;通过在线固相萃取后进样检测,样品和标准曲线在相同的仪器分析条件下测定,同时做空白试验。

3 结果与讨论

3.1 不同流动相的选择

因大环内酯类、磺胺类、四环素类、喹诺酮类4个类别的抗生素分子结构各不相同,同时保证提取效果,难度较大^[19]。在线富集程序中,比较100%纯水、0.1%乙酸铵水溶液、0.1%甲酸水溶液为流动相A,结果表明采用100%纯水和0.1%乙酸铵水溶液时,磺胺类的峰型拖尾严重且有毛刺峰,所以在线富集采用0.1%甲酸水作为流动相A。试验比较了100%超纯水、0.1%和0.5%体积比的甲酸水溶液作为流动相A₁的出峰情况,结果表明0.1%甲酸作为流动相A₁时,灵敏度最高,分离效果最佳。试验最终选定0.1%甲酸水和乙腈作为在线富集程序

(QSM)的流动相,0.1%甲酸水和乙腈作为BSM流动相,仅仅18 min(在线固相萃取约5 min,洗脱分离约12 min,洗针约1 min)内就能完成全部目标化合物的富集和分离测定。

3.2 质谱条件的选择

实验室将母离子和2个响应合适的子离子组成离子对,在MRM模式下进行定性和定量分析,优化对灵敏度影响较大的锥孔电压和碰撞电压,从而获得丰度和比例达到最高的特征离子^[14]。全部目标化合物优化质谱参数如表3所示。

3.3 不同 Online SPE 柱的选择

试验对比研究了 Oasis HLB 2.1 mm×30 mm Direct Connect HP、XBridge C₁₈ 2.1 mm×30 mm Direct Connect HP、XBridge C₈ 2.1 mm×30 mm Direct Connect HP,3种 Online SPE柱对空白水样加标的在线萃取回收率。试验表明 Oasis HLB 2.1 mm×30 mm Direct Connect HP对17种抗生素具有良好的回收效果,回收率在77.3%~112.5%,具体如表5中的空白加标回收率。优化后的检测方法的17种标准溶液MRM色谱图如图1所示。

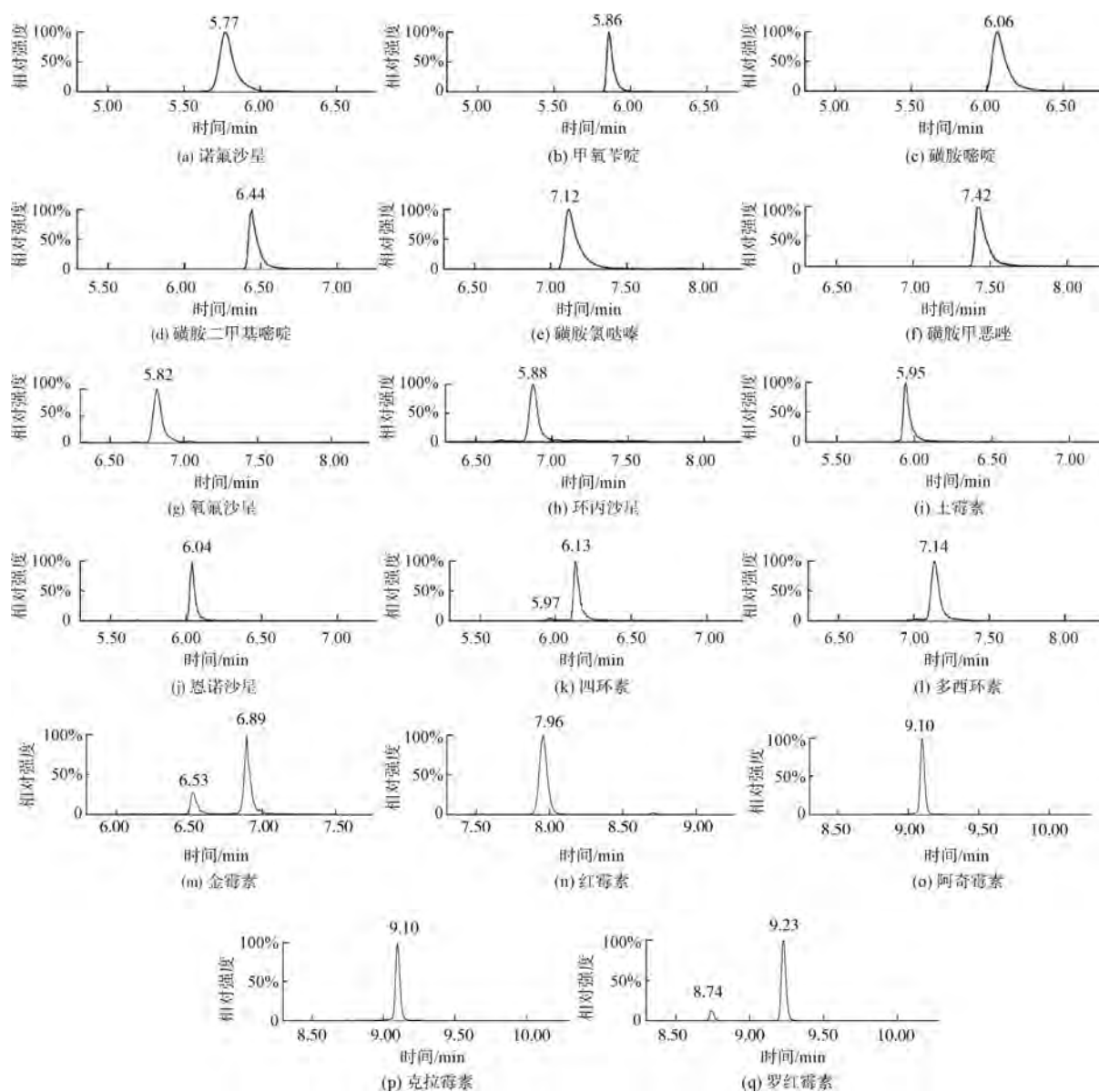


图1 100 ng/L 17种抗生素的MRM色谱图

Fig.1 MRM Chromatogram of 17 Antibiotics at 100 ng/L

3.4 方法的线性关系及检出限

在5~100 ng/L配制6个标准溶液,ESI+模式下,用前面1.3小节标明的色谱和质谱条件测定绘制17条标准曲线。17种抗生素的标准曲线、相关

系数和检出限如表4所示。各目标化合物质量浓度在5~100 ng/L,线性关系良好($R>0.990$),检出限为2.04~3.30 ng/L。

表4 17种抗生素的工作曲线、相关系数和检出限
Tab. 4 Working Curves, Correlation Coefficients, and Detection Limits of 17 Antibiotics

抗生素名称	标准曲线方程	R	检出限/(ng·L ⁻¹)
磺胺嘧啶	$y=16\,042.8x+23\,609.6$	0.996 7	2.30
磺胺甲恶唑	$y=11\,252.5x-3\,193.1$	0.999 7	2.19
磺胺二甲嘧啶	$y=22\,249.5x+52\,375.3$	0.997 8	2.14
磺胺氯哒嗪	$y=13\,456.5x+9\,725.1$	0.998 5	2.05
甲氧苄啶	$y=12\,085.7x+15\,818$	0.995 8	2.04
诺氟沙星	$y=649.1x+958.1$	0.991 5	3.27
环丙沙星	$y=1\,299.9x+2\,284.4$	0.996 9	3.05
恩诺沙星	$y=907.8x+2\,483.6$	0.993 5	3.19
氧氟沙星	$y=1\,945.3x+1\,025.7$	0.995 1	3.24
多西环素	$y=7\,849.8x-1\,891.4$	0.998 9	2.35
四环素	$y=5\,273.1x-1\,549.2$	0.999 8	2.93
土霉素	$y=5\,714.5x+663.8$	0.999 9	3.30
金霉素	$y=2\,593.8x+351.1$	0.995 9	3.03
红霉素	$y=5\,652.0x-4\,836.9$	0.993 8	3.18
克拉霉素	$y=3\,276.6x-1\,876.8$	0.994 2	2.69
阿奇霉素	$y=527.5x-277.5$	0.993 0	2.24
罗红霉素	$y=3\,238.1x+2\,844.6$	0.992 3	2.36

3.5 方法的精密度和加标回收率试验

分别进行了纯水、出厂水、水源水的加标回收试验来检验方法的精密度和准确度^[18]。空白、出厂水和选取的地表水均未检出,80 ng/L纯水加标的回

收率为77.3%~112.5%,10 ng/L出厂水和50 ng/L地表水的加标回收率分别是49.1%~133.8%和52.2%~117.4%,10 ng/L的相对标准偏差(RSD)为3.8%~11.3%(重复6次)。具体如表5所示。

表5 纯水、出厂水、水源水的精密度/加标回收率
Tab. 5 Precision/Standard Recovery Rates of Finished Water and Source Water

抗生素名称	10 ng/L RSD	10 ng/L 出厂水回收率	50 ng/L 地表水回收率	80 ng/L 空白加标回收率
磺胺嘧啶	3.8%	58.5%	59.7%	84.2%
磺胺甲恶唑	6.1%	52.9%	56.2%	77.3%
磺胺二甲嘧啶	5.7%	81.4%	67.3%	89.3%
磺胺氯哒嗪	4.4%	57.7%	60.8%	99.3%
甲氧苄啶	6.8%	57.3%	59.8%	84.9%
诺氟沙星	10.8%	70.8%	70.1%	79.5%
环丙沙星	9.6%	54.4%	52.2%	80.3%
恩诺沙星	9.4%	49.1%	56.3%	81.0%
氧氟沙星	8.7%	51.2%	58.6%	83.1%
多西环素	6.0%	84.0%	86.3%	94.3%

(续表5)

抗生素名称	10 ng/L RSD	10 ng/L 出厂水回收率	50 ng/L 地表水回收率	80 ng/L 空白加标回收率
四环素	8.8%	89.7%	78.8%	83.2%
土霉素	10.5%	77.8%	76.0%	78.3%
金霉素	8.4%	106.4%	92.9%	90.1%
红霉素	7.7%	130.1%	101.2%	88.7%
克拉霉素	11.1%	131.4%	98.9%	101.9%
阿奇霉素	11.3%	133.8%	117.4%	105.8%
罗红霉素	10.9%	125.6%	105.6%	112.5%

3.6 实际样品检测

试验采集了温州市饮用水水源地各水库水及水库周边流域,并随机采集了温州市的出厂水若干个,采集时间是在2024年3月—4月,共采集了30个水样。按照优化后的试验方法进行检测,并同时做了空白试验。试验结果发现空白样和出厂水的样品中均未检出目标物质,结果表明温州市市民的饮用水中17种抗生素的药物残留均控制在安全水平。但是在水源地各水库水及水库周边流域的样品中发现,其中某一水库下游检测出红霉素质量浓度为5.15~9.13 ng/L,磺胺甲恶唑质量浓度为5.74~6.15 ng/L,罗红霉素质量浓度为8.12~9.15 ng/L,克拉霉素质量浓度为5.18 ng/L,阿奇霉素质量浓度为5.89 ng/L,其他均为未检出,这表明水源地水资源有被污染的风险。具体如表6所示。

表6 实际水样中抗生素的检测

Tab. 6 Detection of Antibiotics in Actual Water Samples

抗生素名称	样品 1/ (ng · L ⁻¹)	样品 2/ (ng · L ⁻¹)	样品 3/ (ng · L ⁻¹)
磺胺甲恶唑	6.15	<2.19	5.74
红霉素	9.13	5.15	7.25
克拉霉素	5.18	<2.69	<2.69
阿奇霉素	5.89	<2.24	<2.24
罗红霉素	9.15	8.12	<2.36

4 结论

本研究采用在线 SPE/HPLC/MS/MS 技术建立了水中4大类17种痕量抗生素同时测定的快速分析方法,研究表明,该方法灵敏度高,能够精确快速地检测到极微量(痕量级)的抗生素。用该方法对温州市的多个水库及周边流域、温州市内水厂的出厂水进行了初步测定,除了某一水库下游检测

出了极微量的红霉素、磺胺甲恶唑、克拉霉素、阿奇霉素、罗红霉素外,其余12种抗生素均未检出。实际水样的分析结果表明,水源水中各目标分析物的检出程度存在差异。虽然已经检测到了部分抗生素,但想准确判断自然水体受抗生素污染的程度以及其对环境造成的影响,还需要持续不断地进行监测与研究。

参考文献

- [1] 张苏珍,王益军,田蕴,等. 水体中抗生素污染来源及检测方法研究进展[J]. 江西农业学报, 2019, 31(11): 111-116.
ZHANG S Z, WANG Y J, TIAN Y, et al. Research advance in sources and detection methods of antibiotic contamination in water [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2019, 31(11): 111-116.
- [2] 何义亮,陈奕涵. 典型新兴污染物在“源-河-库”系统中的赋存特征及生态风险——以东江水源地为例(二)[J]. 净水技术, 2018, 37(8): 1-8.
HE Y L, CHEN Y H. Occurrence and ecological risk of typical emerging pollutants in the "source-river-reservoir" system: A case study of the water source region of Dongjiang River (II) [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(8): 1-8.
- [3] 王军淋,许娇娇,蔡增轩,等. 固相萃取富集-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定源水和自来水中的40种多类别抗生素[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(17): 2443-2449.
WANG J L, XU J J, CAI Z X, et al. Simultaneous determination of antibiotics by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrum in source water and trap water [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(17): 2443-2449.
- [4] 周骏,裴一鸣,张淑敏,等. 人工湿地对长江水源新污染物的去除效果[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 61-66, 94.
ZHOU J, QIU Y M, ZHANG S M, et al. Efficiency of constructed wetlands for emerging contaminants removal in water sources of Yangtze River [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 61-66, 94.

- [5] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standard Press of China, 2022.
- [6] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 162-169.
ZHANG Q, ZHANG S H, WANG Z, et al. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake[J]. Environmental Science, 2017, 38(1): 162-169.
- [7] 胡发旺. 鄱阳湖流域典型抗生素分布规律及吸附行为研究[D]. 南昌: 东华理工大学, 2022.
HU F W. Study on the distribution and adsorption behavior of typical antibiotics in Poyang lake basin[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2022.
- [8] KUMMERER K K. Resistance in the environment[J]. Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2004, 54(2): 311-320.
- [9] 张蓓蓓, 孙慧婧, 吉鑫. 混合型离子交换反相吸附固相萃取柱串联萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 32 种抗生素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2022, 58(8): 893-901.
ZHANG B B, SUN H J, JI X. Determination of 32 antibiotics in surface water by ultra-highperformance liquid chromatography tandem mass spectrometry after tandem extraction with mixed ion exchange reversed phase adsorption solid phase extraction columns[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Chemical Analysis), 2022, 58(8): 893-901.
- [10] 曹荣玉, 汤庆会, 余沛芝, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中四环类抗生素[J]. 净水技术, 2019, 38(7): 23-26, 59.
CAO X Y, TANG Q H, YU P Z, et al. Rapid determination of tetracycline antibiotics in water by UPLC-MS/MS[J]. Water Purification Technology, 2019, 38(7): 23-26, 59.
- [11] 周偏偏, 单晓梅, 谢继安, 等. 2018 年安徽省 14 个市水源与出厂水中多种四环素类抗生素检测结果[J]. 职业与健康, 2019, 35(2): 237-241.
ZHOU P P, SHAN X M, XIE J A, et al. Detection and analysis of tetracyclines in source water and finished water in 14 cities of Anhui Province[J]. Occup and Health, 2019, 35(2): 237-241.
- [12] EL D A K, HUSSAIN C M. Advances in magnetic analytical extraction techniques for detecting antibiotic residues in edible samples[J]. Food Chemistry, 2024, 450: 139381. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.139381.
- [13] 刘翔宇, 钟怡程, 潘博文. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法对水中抗生素检测方法的研究[J]. 广东化工, 2022, 49(8): 189-192.
LIU X Y, ZHONG Y C, PAN B W. Determination of antibiotics in water by solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(8): 189-192.
- [14] 李经纬, 丁紫荣, 余乐涓, 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): 851-856.
LI J W, DING Z R, YU L H, et al. Determination of seventeen antibiotics in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2016, 32(6): 851-856.
- [15] 张玉婷, 李娜, 邵辉, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定人参、黄芪中多种除草剂残留量[J]. 分析试验室, 2011, 30(8): 27-32.
ZHANG Y T, LI N, SHAO H, et al. Determination of 55 Herbicides in ginseng and milkvetch root by UPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(8): 27-32.
- [16] 封梦娟, 杨正标, 张芹, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定表层水体中 5 类 40 种抗生素[J]. 色谱, 2019, 37(5): 525-532.
FENG M J, YANG Z B, ZHANG Q, et al. Simultaneous determination of five types of 40 antibiotics in surface water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(5): 525-532.
- [17] 吴斌, 苏宇亮, 胡克武, 等. 在线固相萃取 UHPLC-MS/MS 法测定水中 15 种抗生素[J]. 净水技术, 2022, 41(8): 163-168.
WU B, SU Y L, HU K W, et al. Determination of 15 antibiotics in water by UHPLC-MS/MS with online solid-phase extraction [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8): 163-168.
- [18] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量[J]. 色谱, 2013, 31(1): 15-21.
ZHU S C, WANG J, SHAO W W, et al. Simultaneous determination of 18 pharmaceuticals and personal care products in surface water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(1): 15-21.
- [19] 蒋昕庆. 在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法快速测定水中 10 种抗生素[J]. 当代化工研究, 2024(5): 70-72.
JIANG X Q. Rapid determination of 10 antibiotics in water by on-line solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Modern Chemical Research, 2024(5): 70-72.