DOI: 10.11895/j.issn.0253-3820.140988

# 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

# 曹小吉<sup>\*1</sup> 蔡若男<sup>2</sup> 沈凌晓<sup>2</sup> 董云渊<sup>2</sup> 陈林吉<sup>2</sup> 马永萍<sup>1</sup> 叶学敏<sup>1</sup> 刘劲松<sup>3</sup> 莫卫民<sup>\*12</sup>

<sup>1</sup>(浙江工业大学分析测试中心 杭州 310014) <sup>2</sup>(浙江工业大学化学工程学院 杭州 310014) <sup>3</sup>(浙江省环境监测中心 杭州 310012)

摘 要 将1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸( [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>])离子液体自聚集于磁性多壁碳纳米管( Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ MWCNTs) 表面,并将其作为磁性固相吸附剂,建立了同时测定环境水样中磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺 胺邻二甲氧嘧啶和磺胺二甲异噁唑 4 种磺胺类药物的涡旋辅助磁性固相萃取-高效液相色谱法。优化条件 为:将 20.0 mg [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>]包覆的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 分散于 200 mL 水样中,涡旋萃取 15 min 磁性分离获 取磁性吸附剂 3.5 mL 1.0% 乙酸铵-甲醇溶液洗脱,洗脱液氮吹至干 300  $\mu$ L 甲醇溶解后待下一步高效液相 色谱/二极管阵列检测器( HPLC-PDA) 分析。4 种磺胺类药物在 0.375 ~ 75.0  $\mu$ g/L 范围内与峰面积呈良好的 线性关系,其相关系数为 0.9985 ~ 0.9996 检出限( *S/N* = 3) 为 0.079 ~ 0.099  $\mu$ g/L 3 个加标浓度水平的回收 率为 80.60% ~ 99.99%,日内、日间测定的相对标准偏差分别为 1.3% ~ 6.9% 和 1.2% ~ 2.9% (*n* = 3)。结果 表明,本方法简单方便,易于操作,适用于环境水样中痕量磺胺类药物的检测。

关键词 离子液体;磁性多壁碳纳米管;磁性固相萃取;环境水样;磺胺类药物

1 引 言

磺胺类药物(SAs) 是一类具有对氨基苯磺酰胺结构药物的总称,被广泛应用于人类医药、畜牧养殖和水产养殖中<sup>[1]</sup>。大量研究证实<sup>[2,3]</sup> SAs 代谢时间长,在使用过程中易被转移至水体和土壤环境中,给人类造成慢性、远期和累积的危害。目前,多个国家已在废水、地表水,甚至饮用水中检出了不同浓度的SAs<sup>[4,5]</sup>。因此,建立快速筛查环境水体中该类污染物的分析方法至关重要。

磺胺类药物在环境水样中残留浓度低再加上复杂基体的干扰,在检测前需要对其进行净化和富集。 目前制备环境水样中 SAs 的前处理方法包括固相萃取(SPE)<sup>[6-8]</sup>、分散液液微萃取(DLLME)<sup>[9,10]</sup>、双水 相萃取(ATPE)<sup>[11]</sup>、单滴微萃取(SDME)<sup>[12]</sup>等。然而,这些方法的操作繁琐复杂,需要耗费大量的时间 或有毒有机溶剂。

离子液体(ILs)因具有低挥发性、良好的热稳定性等特性而作为环境友好溶剂被广泛应用<sup>[13~15]</sup>。 最近,本课题组成功地将离子液体自聚集于磁性石墨烯表面,建立了分析环境水样中硝基苯类化合物的 超声辅助磁性固相萃取-高效液相色谱法<sup>[16]</sup>。近年来,基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的磁性固相萃取(MPSE) 技术在痕量污染物萃取分离领域已取得了一定的进展<sup>[17,18]</sup>。但是迄今为止,以离子液体包覆的磁性多 壁碳纳米管(IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs)作为吸附剂的涡旋辅助磁性固相萃取-高效液相色谱法检测环境水样 中的 SAs 研究还未见报道。

本研究将 [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>]自聚集于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 表面,并以此为固相吸附剂,在涡旋辅助下,通 过对磁性纳米吸附剂和洗脱溶剂的用量、样品溶液的 pH 值、磁性萃取时间等影响磁性固相萃取效率的 相关因素进行系统优化 结合 HPLC-PDA 分析,建立一种简便快速、绿色环保的筛查环境水样中痕量磺 胺二甲嘧啶(SMZ)、磺胺对甲氧嘧啶(SME)、磺胺邻二甲氧嘧啶(SDX)和磺胺二甲异噁唑(SIZ)4种磺 胺类药物的分析方法。

<sup>2014-11-07</sup> 收稿; 2015-02-09 接受

本文系浙江省环保科研计划项目基金(No. 2014A011)、杭州市环境保护科技项目基金(No. 2013HZHB0021)和浙江省公益性技术应用研究计划项目基金(No. 2014C37077)资助

<sup>\*</sup> E-mail: xiaojicao@ zjut. edu. cn; mowm@ zjut. edu. cn

# 2 实验部分

# 2.1 仪器与试剂

Waters 2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),配备 Waters 2996 型二极管阵列检测器; QL-866 型旋涡混合器(江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司)。

SMZ、SME、SDX 和 SIZ( 纯度 > 98.0%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);  $[C_6MIM]$  [PF<sub>6</sub>]( 纯度为 99%, 上海成捷化学有限公司); 甲醇、乙腈为色谱纯; 硫酸亚铁( II) 铵六水合物、硫酸铁( III) 铵十二水合物、 HCl、丙酮、无水乙醇和乙酸铵均为分析纯; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs( 实验室自制); N50 铷铁硼磁铁( NdFeB, 宁 波市鄞州冠能磁业有限公司); 实验用水为超纯水。

2.2 标准溶液的配制

准确称取适量磺胺标准品,用甲醇配制成1.00 mg/mL标准储备液,-4 ℃避光保存,使用时,以甲醇稀释至所需浓度。

## 2.3 色谱条件

色谱柱 CAPCELL PAK C<sub>18</sub>(150 mm × 4.6 mm i.d., 3 μm); 流动相: 乙腈(A) 0.1% 甲酸水溶液
(B);梯度洗脱:0~4 min 20% A; 4~6 min 20% ~25% A; 6~15 min 25% A。流速:1 mL/min; 柱温:
25 ℃; 检测波长为 270 nm; 进样量:10 μL。

# 2.4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs 及 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs 的制备

 $Fe_3O_4@$  MWCNTs 是根据文献 [19] 报道的化学共沉淀法制备的。参照文献 [20],将 [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>] 自聚集到磁性多壁碳纳米管表面 ,制得 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs。

### 2.5 磁性固相萃取实验

将 200 mL 水样置于 300 mL 玻璃瓶中,加入 20.0 mg IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs,涡旋分散萃取 15 min。 然后将磁铁静置于瓶壁外 15 s,弃去上层清液。用 3.5 mL 1%乙酸铵-甲醇溶液在涡旋下对吸附了 SAs 的 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 进行洗脱,涡旋 2 min,继续用磁铁进行分离,取出洗脱液,用氮气吹干,并用 300  $\mu$ L 甲醇溶解后过 0.22  $\mu$ m 尼龙滤膜,待下一步 HPLC-PDA 分析。

# 3 结果与讨论

3.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs 及 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs 的表征

图 1A 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的 X-射线衍射(XRD)图谱。图中 2θ 为 30.2°, 35.6°, 43.3°, 53.6°, 57.2°和 62.8°处的衍射峰分别对应纯立方尖晶石晶系 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 220, 311, 400, 422, 511 和 440 晶面 (JCPDS 卡 03-065-3107)的特征吸收峰 表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒已成功嫁接到多壁碳纳米管上了。

此外 应用振动样品磁强计(VSM) 绘制了 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的磁滞回曲线。如图 1B 所示, IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 没有剩磁和磁矫顽力 具有良好的超顺磁性。其饱和磁化强度高达 30.79 emu/g, 完全满足磁性分离的磁响应要求。

由 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的 X 射线能谱(图 1C) 可见 ,此材料含有 N , F , P 等离子液体的特征元素 , 表明 [C<sub>6</sub>MIM ] [PF<sub>6</sub>]已经成功地自聚集在了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 上。

# 3.2 萃取条件的优化

离子液体自聚集于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 上,使得此材料带上了部分离子液体独特的性质,从而影响到 对目标分析物的萃取效率<sup>[11]</sup>。本研究考察了 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 对环境水样中 SAs 的萃取效果。如图 2A 所示,IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 对 SAs 的萃取效率明显优于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs,原 因可能是自聚集在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 表面上的 [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>]与 SAs 之间形成较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用力 和疏水作用力,从而提高了萃取效率。因此,本实验采用 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 作为磁性固相吸附剂。

文献[69]表明,应用固相萃取技术处理 SAs 时,洗脱剂采用乙酸铵-甲醇溶液得到的洗脱效果最好。因此,本实验采用乙酸铵-甲醇溶液作为洗脱剂,并考察了乙酸铵浓度对萃取效率的影响(图2B), 当乙酸铵浓度从0增加到1.0%时,萃取效率随之增加,而当乙酸铵浓度超过1.0%时,其萃取效率开始



图 1 (A) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的 XRD 图; (B) IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 的磁滞回曲线; (C) IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWC-NTs 的 EDS 图

Fig. 1 (A) XRD pattern of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs; (B) magnetization curve of IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs; (C) energy dispersive X-ray spectroscopic (EDS) image of IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs

下降 因此 本实验选择 1.0% 乙酸铵-甲醇溶液作为洗脱剂。

**3.2.1** 溶液 pH 的影响 由于 4 种 SAs 为弱酸性物质 样品溶液的 pH 值直接影响其电离平衡。本实 验分别考察了溶液 pH = 2~6条件下的萃取效率(图 2C),当溶液 pH = 4 时 A 种 SAs 的萃取效率达到 最大。原因可能是:溶液 pH < 4 时 SAs 的碱性基团发生电离 ,与 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 表面的 1-己基-3-甲基咪唑阳离子产生  $\pi$ - $\pi$  作用力与库仑斥力;当溶液的 pH = 4 时 SAs 保持电中性 ,与 1-己基-3-甲基咪唑阳离子之间的库仑斥力减弱 , $\pi$ - $\pi$  作用力和疏水作用力增强 ,萃取效率提高;当溶液 pH > 4 时 SAs 的 磺酰胺基团部分电离 ,与离子液体之间的  $\pi$ - $\pi$  作用力和疏水作用力减弱 ,导致萃取效率降低。最终 ,确 定样品溶液的 pH = 4。





Fig. 2 Effect of (A) 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hexa-fluorophosphate ( $[C_6MIM][PF_6]$ ); (B) concentration of CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> in elution; (C) solution pH; (D) extraction time; (E) amount of IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs and (F) the volume of eluent on extraction efficiency; SMZ: sulfamethazine; SME: sulfameter; SDX: sulfadoxine; STZ: sulfisoxazole.

**3.2.2** 萃取时间的影响 萃取时间对萃取效率的影响如图 2D 所示。萃取时间为 15 min 时 萃取基本 达到平衡。因而 本实验选取的萃取时间为 15 min。

**3.2.3** 萃取剂用量和洗脱剂体积的影响 考察了 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 用量( $5.0 \sim 25.0$  mg) 对萃取效 率的影响。如图 2E 所示,当 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 用量为 20.0 mg 时,萃取效率达到最大值。可能的原 因是: 过多的 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 会对 4 种 SAs 形成永久性吸附,从而降低萃取效率。因而,本实验选择的 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 用量为 20.0 mg。

洗脱剂(1.0% 乙酸铵甲醇溶液)体积对萃取效率的影响如图 2F 所示,当洗脱剂体积为 3.5 mL 时, 萃取效率已超过 98%。综合考虑溶剂的消耗和测定的灵敏度,本实验选择的洗脱剂体积为 3.5 mL。 **3.2.4** 最大上样体积 SAs 在环境水样中的实际残留量非常低。本实验考察了上样体积(10.0,50, 100,200 和 350 mL)对萃取效率的影响。结果表明,当溶液体积 < 200 mL 时 A 种 SAs 的萃取效率保持 在 87.9% ~ 101.4% 之间;当溶液体积 > 200 mL 时,SAs 萃取效率明显下降。可能原因是:溶液体积增 大,会促使部分自聚集在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs 上的离子液体溶解到水中,从而导致萃取效率降低。本方法 最大上样量为 200 mL。

#### 3.3 方法评价

在优化的条件下,对4种SAs的线性范围、相关系数、检出限、精密度及回收率进行了考察,结果见表1。SMZ,SME,SDX和SIZ在0.375~75.0  $\mu$ g/L质量浓度范围内与色谱峰面积呈良好的线性关系, 其相关系数在 0.9985~0.9996 之间。检出限(*S/N* = 3)和定量限(*S/N* = 10)分别为 0.079~0.099  $\mu$ g/L和 0.26~0.33  $\mu$ g/L。

为了考察本方法的重现性,分别测定了水样的日内及日间精密度。日内精密度是通过1天之内平 行测定3次水样样品得到的相对标准偏差。日间精密度是通过连续3天测定同一组水样样品,每天测 定一次,得到的相对标准偏差。如表1所示,日内及日间精密度分别是1.3%~6.9%和1.2%~2.9%。 表1 最优条件下IL-Fe,0,@ MWCNTs-MSPE/HPLC 联用法的方法评价

化合物 Compound	线性范围 Linear range (µg/L)	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限	RSD ( % , $n = 3$ )	
				$LOD$ ( $\mu g/L$ )	日内 Intra-day	日间 Inter-day
Sulfamethazine (SMZ)	0.375~75.0	Y = 44952X	0.9991	0.0787	1.3	2.2
Sulfameter (SME)	0.375~75.0	Y = 44745X	0.9996	0.0951	2.2	2.9
Sulfadoxine (SDX)	0.375~75.0	Y = 40141X	0.9996	0.0941	2.1	2.2
Sulfisoxazole (SIZ)	0.375~75.0	Y = 45378X	0.9985	0.0987	6.9	1.2

Table 1 Performance characteristics of IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs-MSPE/ HPLC under the optimal conditions

### 3.4 本方法与其它方法的比较

将本方法与文献报道的 SPE、dSPE、DLLME 和 SDME 等方法进行比较 结果见表 2。从表 2 可知 ,与 SPE、DLLME 和 SDME 相比 ,本方法只需 15 min 即可完成磁性萃取 ,15 s 可实现磁性分离 ,大大缩短了 萃取时间 ,简化了操作过程; 另一方面 ,与基于  $Fe_3O_4@$  MWCNTs 的 dSPE 方法相比 ,磁性萃取剂用量和 洗脱溶剂用量大大减少。

# 表2 与其它方法比较

Table 2 Comparison of the proposed method with other methods for determination of sulfonamides (SAs)

方法 Method	吸附剂 Adsorbent	吸附剂用量 Amount of adsorbent	萃取时间 Extraction time ( min)	有机溶剂体积 Volume of organic solvent	检出限 LOD (µg/L)
SPE <sup>[7]</sup>	Oasis HLB	500 mg	140	20 mL	0.02~0.04
dSPE <sup>[9]</sup>	Magnetic-MWCNTs	150 mg	/	25 mL	$0.01 \sim 0.29$
DLLME <sup>[10]</sup>	[C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1 mL	25	6.5 μL	0.50~1.22
SDME <sup>[12]</sup>	$[C_4MIM][PF_6]$	9 μL	35	0	1~3
IL-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ MWCNTs-MSPE	IL-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ MWCNTs	20.0 mg	15	3.5 mL	0.079 ~0.099

第5期

## 3.5 样品测定

在最佳实验条件下,用建立的 IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs-MSPE/HPLC 方法对本地区的 3 个环境水样进行 分析检测 均未检测出 4 种 SAs 残留。空白加标水样的色谱图如图 3 所示。同时,考察了 3 个加标水平 的回收率。结果如表 3 所示,磺胺类化合物的回收率在 80.6% ~99.99% 之间,可以满足环境水样分析 的需求。

表 3 水样中 4 种磺胺类化合物的测定

Table 3 Determination results of four sulfonamides in water samples

样品编号 Sample number	加标 Spiked ( µg/L)		回收率 Recovery (%, n = 3)				
		SMZ	SME	SDX	SIZ		
1	1.50	99.76 $\pm 0.74$	$93.57 \pm 3.64$	$92.62 \pm 2.43$	89.52 ± 2.16		
	3.75	$96.06 \pm 2.46$	$90.08 \pm 0.99$	96.10 ± 1.10	81.48 ± 3.15		
	15	$99.99 \pm 0.58$	$91.85 \pm 3.71$	87.33 ±1.11	$94.93 \pm 0.70$		
2	1.50	$94.49 \pm 2.20$	$88.72 \pm 0.16$	$91.91 \pm 4.52$	$80.60 \pm 2.49$		
	3.75	$90.30 \pm 0.52$	85.96 ± 2.11	$92.44 \pm 0.84$	86.39 ±1.75		
	15	92.14 $\pm 2.06$	$92.28 \pm 0.91$	$87.63 \pm 1.82$	90.68 ± 1.91		
3	1.50	$96.04 \pm 2.38$	$97.46 \pm 2.38$	$99.53 \pm 3.05$	93.12 ± 3.38		
	3.75	$94.73 \pm 0.71$	94.98 ± 1.13	$94.02 \pm 1.24$	88.22 ± 1.55		
	15	$93.99 \pm 0.48$	96.61 $\pm 0.77$	$94.98 \pm 1.20$	85.93 ± 2.11		

# 4 结 论

本实验成功建立了同时测定环境水样中 4 种磺胺类药物的基于 [C<sub>6</sub>MIM] [PF<sub>6</sub>]包覆的 磁性多壁碳纳米管的涡旋辅助磁性固相萃取-高 效液相色谱法。在优化条件下,IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ MWCNTs-MSPE 去除了基质干扰,取得了满意的 萃取效率,结果准确可靠。与文献报道的方法 相比,本方法仅需 20.0 mg 吸附材料、涡旋萃取 15 min、3.5 mL洗脱溶剂、15 s 的磁分离即可完 成,操作简单,有机溶剂消耗少,可应用于环境 样品中磺胺类化合物的快速筛查。



## 图 3 空白加标水样的色谱图

Fig. 3 Typical chromatogram of spiked samples obtained at wavelength of 270 nm. 1: SMZ; 2: SME; 3: SDX; 4: SIZ

### References

1 WANG Chong-Yang , WANG Yuan-Peng , WANG Ning , JIANG Chun-Zhu , YU Xi , SONG Da-Qian , SUN Ying. Chinese J. Anal. Chem. , 2013 , 41(1): 83 - 87

王重洋,王远鹏,王宁,姜春竹,于希,宋大千,孙颖.分析化学,2013,41(1):83-87

- 2 Malintan N T , Mohd M A. J. Chromatogr. A , 2006 , 1127: 154 160
- 3 Niu H Y , Cai Y Q , Shi Y L , Wei F S , Liu J M , Mou S F , Jiang G B. Anal. Chim. Acta , 2007 , 594: 81-92
- 4 Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, Costanzo S D. Sci. Total Environ. ,2009, 407: 2711-2723
- 5 Balakrishnan V K , Terry K A , Toito J. J. Chromatogr. A , 2006 , 1131: 1-10
- 6 Zhou J L , Kang Y H. J. Sep. Sci. , 2013 , 36: 564 571
- 7 ZHOU Ming-Ying, MA Jian, GAO Xiang-Ping, CHEN Bi-Juan, QIAO Xiang-Ying, TAN Zhi-Jun, GUO Meng-Meng. Progress in Fishery Sciences, 2011, 32(2): 102 – 105
  周明莹,马健,高湘萍,陈碧鹃,乔向英,谭志军,郭萌萌. 渔业科学进展, 2011, 32(2): 102 – 105
- 8 Sun N , Han Y H , Yan H Y , Song Y X. Anal. Chim. Acta , 2014 , 810: 25 31
- 9 Herrera-Herrera A V, Hernández-Borges J, Afonso M M, Palenzuela J A, Rodríguez-Delgado M Á. Talanta, 2013, 116: 695 – 703

10 CHANG An-Gang , ZHOU Kai , JIANG Jing , WU Xiang-Yang , ZHANG Zhen. Environmental Chemistry , 2013 , 32(2): 295 - 301

常安刚,周凯,江静,吴向阳,张祯.环境化学,2013,32(2):295-301

- 11 Han J , Wang Y , Liu Y , Li Y F , Lu Y , Yan Y S , Ni L. Anal. Bioanal. Chem. , 2013 , 405: 1245 1255
- 12 WU Cui-Qin, CHEN Di-Yun, ZHOU Ai-Ju, DENG Hong-Mei, LIU Yong-Hui. Chinese J. Anal. Chem., 2011, 39(1): 17-21

吴翠琴,陈迪云,周爱菊,邓红梅,刘永慧. 分析化学,2011,39(1):17-21

- 13 Wu M , Zhang H B , Zhao F Q , Zeng B Z. Anal. Chim. Acta , 2014 , 850: 41 48
- 14 Rajabi M , Ghanbari H , Barfi B , Asghari A , Haji-Esfandiari S. Shen J Z. Food. Res. Int. , 2014 , 62: 761 770
- 15 Shao M Y , Zhang X L , Li N , Shi J Y , Zhang H J , Zhang H Q , Yu A M , Yu Y. J. Chromatogr. B , 2014 , 961: 5-12
- 16 Cao X J , Shen L X , Ye X M , Zhang F F , Chen J Y , Mo W M. Analyst , 2014 , 139(8): 1938 1944
- 17 Luo M , Liu D H , Zhao L , Han J J , Liang Y R , Wang P , Zhou Z Q. Anal. Chim. Acta , 2014 , 852: 88 96
- 18 Rao W , Cai R , Yin Y L , Long F , Zhang Z H. Talanta , 2014 , 128: 170 176
- 19 Qu S , Wang J , Kong J L , Yang P Y , Chen G. Talanta , 2007 , 71: 1096 1102
- 20 Farahani M D , Shemirani F S. Microchim. Acta , 2012 , 179: 219 226

# Magnetic Solid Phase Extraction Based on Ionic Liquid Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes for Determination of Sulfonamides in Environmental Water Samples

CAO Xiao-Ji\*1, CAI Ruo-Nan2, SHEN Ling-Xiao2, DONG Yun-Yuan2, CHEN Lin-Ji2,

MA Yong-Ping1 , YE Xue-Min1 , LIU Jin-Song3 , MO Wei-Min\*12

<sup>1</sup>(Research Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

<sup>2</sup> (College of Chemical Engineering Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

<sup>3</sup>(Zhejiang Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310012, China)

Abstract In combination with high performance liquid chromatography-photodiode array detector (HPLC-PDA), a vortex-assisted magnetic solid phase extraction method with the 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (  $[C_6MIM]$  [PF<sub>6</sub>]) ionic liquid coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-grafted multi-walled carbon nanotubes ( IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ MWCNTs) as the magnetic adsorbent was developed for the determination of four sulfonamides including sulfamethazine, sulfisoxazole, sulfadoxine, and sulfameter in environmental water samples. The optimal conditions for analysis were as follows: 20.0 mg of IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs was dispersed into 200 mL of water sample under vortex for 15 min. Then , the IL-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MWCNTs carrying sulfonamides was separated from the water sample by an external magnetic field. Next, the sulfonamides were eluted from IL-Fe<sub>3</sub> $O_4$ @ MWCNTs with 3.5 mL of 1.0% ammonium acetate methanol solution. Finally, the eluent was dried under a mild stream of nitrogen and reconstituted in 300 µL of methanol for the subsequent HPLC-PDA analysis. Under the optimized conditions, an excellent linearity was observed in the range of 0.375 - 75.0  $\mu$ g/L for the four sulfonamides, with the correlation coefficients ranging from 0.9985 to 0.9996. The limits of detections (S/N = 3) ranged from 0.079 to 0.099  $\mu$ g/L. The mean recoveries at three spiked levels ranged from 80.60% to 99.99%. The relative standard deviations (RSDs) of intra-day and inter-day varied from 1.3% to 6.9% and from 1.2% to 2.9% (n=3), respectively. The proposed method was demonstrated to be simple and feasible for the trace analysis of sulfonamides in environmental water samples.

**Keywords** Ionic liquid; Magnetic multi-walled carbon nanotubes; Magnetic solid phase extraction; Environmental water samples; Sulfonamides

(Received 7 November 2014; accepted 9 February 2015)