

在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱快速测定地表水中磺胺类抗生素

许燕娟¹, 沈斐^{1,2*}, 魏焕平¹, 魏竹秋¹, 章嘉晴¹

(1. 江苏省无锡环境监测中心, 江苏 无锡 214121; 2. 江南大学环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:建立了在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用技术测定地表水中痕量磺胺类抗生素的方法。样品经滤膜过滤, HLB在线固相萃取小柱富集纯化, 以Acquity BEH 130为分析柱, 三重四极杆质谱进行检测, 外标法定量。通过在线固相萃取, 并对色谱和质谱等条件进行优化, 该方法检出限为0.2~1.1 ng/L, 回收率为80.6%~113%, 相对标准偏差<10.6%, 浓度范围内线性良好($r > 0.9972$), 满足了磺胺类抗生素痕量分析测试的要求, 且分析时间仅需17 min。该方法灵敏度高、分析速度快, 对于保障水环境安全, 及时提供污染信息, 有效应对环境应急突发事件具有十分重要的意义。

关键词:在线固相萃取; 超高效液相色谱-三重四极杆质谱; 磺胺类抗生素; 痕量分析; 地表水

中图分类号: X832; O657.7⁺²

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2022)03-0049-06

Rapid and Ultra-trace Levels Analysis of Sulfonamide Antibiotics in Surface Water by On-line Solid Phase Extraction with Ultra-performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

XU Yan-juan¹, SHEN Fei^{1,2*}, WEI Huan-ping¹, WEI Zhu-qi¹, Zhang Jia-qing¹

(1. Jiangsu Wuxi Environmental Monitoring Center, Wuxi, Jiangsu 214121, China; 2. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: A method for determining the ultra-trace level of sulfonamide antibiotics in surface water was developed based on on-line solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (On line SPE-UPLC-MS/MS). The water sample was directly injected into on-line SPE after filtered by filter membrane. The HLB column was used for enriching and purifying. The analytes were separated by Acquity BEH 130 column, detected using tandem mass spectrometry, and quantified by external standard method. By optimizing SPE, chromatography and mass spectrometry condition, the method detection limits come out to be in the range of 0.2~1.1 ng/L, the recoveries ranged from 80.6% to 113%, and the relative standard deviations were less than 10.6%, and good linearities were obtained within investigated mass concentration ranges ($r > 0.9972$), which were deemed satisfactory. The process takes just 17 min for determination. The method is sensitivity, fast and high efficiency, which is suitable for the determination of sulfonamide antibiotics in surface water. It is important to ensure the safety of water environment, to provide timely pollution information, and to effectively respond to environmental emergencies.

Key words: On-line solid phase extraction; Ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-MS/MS); Sulfonamide antibiotics; Trace analysis; Surface water

磺胺类抗生素是最早人工合成、使用量最大的 抗生素之一, 具有抗菌谱广、性质稳定、价格低廉等

收稿日期: 2021-11-25; 修订日期: 2022-01-10

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目(2004)

作者简介: 许燕娟(1980—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测研究工作。

* 通讯作者: 沈斐 E-mail: feirenlei911@aliyun.com

优点,被广泛应用于人工养殖和临床治疗。磺胺类抗生素在人体及动物体内不能被完全吸收,大部分会随着排泄物排出体外,进入环境,进而对自然水体造成污染。近年来,抗生素在国内水环境中检出的报道屡见不鲜^[1-3]。水环境中的抗生素浓度较低,普遍处于痕量及微量水平,预处理通常使用固相萃取法^[4]、固相微萃取法^[5-6]和液液萃取法^[7]纯化和浓缩目标物,从而满足对痕量抗生素的分析需求。但是传统的前处理方法需要进行人工萃取,工作量较大,操作及分析测试时间较长。在线固相萃取-液相色谱质谱联用技术具有快速灵敏、定量准确、检出种类多等优势^[8],是目前国际上最先进的痕量有机污染物快速分析方法之一。现通过优化全自动在线固相萃取、液相色谱和三重四极杆质谱三者的实验条件,建立了快速定性、定量分析地表水中磺胺类抗生素的方法,对完善饮用水源地监测预警体系,正确评估水体抗生素污染程度具有重要价值,为环境管理提供重要的技术支持和数据支撑。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

1.1.1 仪器

在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用系统:2777C 全自动在线前处理系统(美国 Waters 公司);AQUITY UPLCTM超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);API4000⁺三重四极杆质谱仪(美国 AB Sciex 公司);Acquity BEH 130 C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm,美国 Waters 公司);Acquity BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm,美国 Waters 公司)。Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司);HLB Direct Connect HP 在线固相萃取柱(2.1 mm × 30 mm × 20 μm,美国 Waters 公司);0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜(美国 Waters 公司)。

1.1.2 试剂

甲醇、乙腈和正己烷(色谱纯,德国 Merck 公司);甲酸(98%,美国 Sigma-Aldrich 公司);磺胺甲基嘧啶(SM1)、磺胺甲氧嘧啶(SMP)、磺胺甲恶唑(SMX)、磺胺对甲氧嘧啶(SMD)、磺胺间甲氧嘧啶(SFZ)、磺胺异恶唑(SIZ)、磺胺甲噻二唑(SMT)、磺胺噻唑(STZ)、磺胺二甲氧嘧啶(SDM)、磺胺氯吡啶(SCP)、磺胺间二甲氧嘧啶(SMM)、磺胺邻二

甲氧嘧啶(SDM')、磺胺二甲基嘧啶(SM2)、磺胺苯吡唑(SPP)和磺胺喹恶啉(SQX)(1 000 mg/L,北京坛墨质检科技有限公司)。

1.2 样品采集及前处理

样品采集:采用 50 mL 棕色磨口玻璃瓶采集样品,预先加入 100 ~ 150 μL 甲醇防止微生物生长。水样应充满采样瓶,在避光 4 °C 保温箱中保存。水样采集后,12 h 内送至实验室。

样品前处理:取 10 mL 样品,经 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤膜过滤,如果水样颗粒物较多,可以先 6 000 rpm 离心 10 min,取上清液后再用滤膜过滤的方式将颗粒物去除。加入甲酸调节 pH 值至 2 ~ 3,放入样品瓶中待测。

1.3 实验条件

1.3.1 在线固相萃取条件

流动相 A 为含 1% 甲酸的超纯水溶液,流动相 B 为含 1% 甲酸的甲醇,流动相 C 为甲醇/丙酮/正己烷(体积比为 1:1:1)。实验进样量为 5.0 mL。在线固相萃取条件参数见表 1。流动相比比例变化在分段结束时步进至最终条件。

表 1 在线固相萃取条件参数

时间/ min	流速/ (mL · min ⁻¹)	流动相 A/ %	流动相 B/ %	流动相 C/ %
0.00	2.00	100.0	0.0	0.0
0.50	2.00	99.0	1.0	0.0
3.50	0.01	99.0	1.0	0.0
4.50	2.00	0.0	0.0	100.0
7.50	2.00	100.0	0.0	0.0
17.0	2.00	100.0	0.0	0.0

1.3.2 超高效液相色谱条件

流动相 A₁ 为含 0.1% 甲酸的超纯水溶液,流动相 B₁ 为乙腈溶液。色谱柱柱温为 40 °C。超高效液相色谱流动相梯度洗脱程序见表 2。

表 2 超高效液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间/min	流速/(mL · min ⁻¹)	流动相 A ₁ /%	流动相 B ₁ /%
0.00	0.10	95.0	5.0
4.00	0.10	95.0	5.0
4.50	0.40	95.0	5.0
13.5	0.40	5.0	95.0
14.5	0.40	5.0	95.0
16.0	0.40	95.0	5.0
17.0	0.40	95.0	5.0

1.3.3 三重四极杆质谱条件

采用多反应监测 (MRM) 模式, 使用电喷雾电离源 (ESI+ 源) 分析, 喷雾电压为 5 500 V, 气帘气压为 2.07×10^5 Pa, 雾化温度为 550 °C, 雾化气压为 3.79×10^5 Pa, 辅助气压为 4.14×10^5 Pa。特征离子经过对锥孔电压和碰撞电压等因素的优化, 确定了质谱分析参数 (表 3)。

表 3 质谱分析参数

化合物	保留时间/ min	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压/ V	碰撞能量/ V
SMI	7.71	265.2	156.1	82	25
		265.2	172.1	82	25
STZ	7.77	256.0	156.0	40	22
		256.0	108.0	40	32
SDM	7.99	279.1	186.1	60	23
		279.1	156.0	60	27
SMD/SFZ	8.12	281.0	156.1	90	24
		281.0	92.1	90	38
SMP	8.14	281.0	156.0	75	25
		281.0	126.1	75	27
SMT	8.16	271.0	156.1	65	21
		271.0	108.0	65	36
SCP	8.46	285.1	156.0	65	22
		285.1	108.1	65	27
SMM/SDM'	8.47	310.8	156.0	75	28
		310.8	92.0	75	28
		310.8	108.0	75	28
SMX	8.60	254.1	156.0	65	22
		254.1	108.0	65	36
SIZ	8.70	268.1	156.1	82	22
		268.1	113.2	82	25
SQX	8.95	301.1	156.0	80	24
		301.1	108.0	80	36
SM2	8.96	311.1	156.1	70	28
		311.1	218.0	70	28
SPP	9.05	315.0	156.0	90	27
		315.0	108.0	90	40

2 结果与讨论

2.1 在线固相萃取柱选择

HLB 固相萃取柱由特殊的共聚合技术制备而成, 含有疏水性的二乙烯基苯结构和亲水性的 N-乙烯基吡咯烷酮结构, 是酸性、碱性、中性化合物的通用型固相萃取柱, 具有良好的吸附萃取效果, 相对于 C_{18} 填料固相萃取柱具有更强的适用性, 在抗生素分析中被广泛使用^[9]。因此, 本方法采用 HLB Direct Connect HP 作为在线固相萃取柱。

2.2 样品 pH 值对在线固相萃取效率的影响

由于抗生素含有酸性或碱性官能团, 因此样品

的 pH 值决定了它们的电离状态, 从而影响其萃取效率^[10]。当样品的 pH 值高于待测物的 pH 值时, 待测物分子以亲水离子存在, 无法在疏水基团的固相萃取小柱上保留。水样的 pH 值很大程度地影响了目标物在水样中的存在形态、稳定性以及固相萃取柱对目标物的富集效果, 因此将 pH 值调节为 2~7, 再进行回收率对比实验。基于液质检测的原理, 建议使用甲酸、乙酸或者三氟乙酸 (正离子) 来调节样品的 pH 值, 本研究采用甲酸调节 pH 值, 样品 pH 值对回收率的影响见图 2。由图 2 可见, pH 值为中性时, 回收率较差; pH 值为 2~3 时, 回收率有明显提升, 在线固相萃取效果较好。

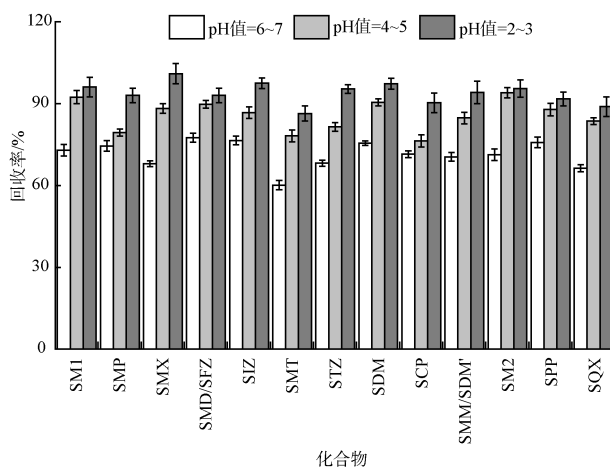


图 2 样品 pH 值对回收率的影响

2.3 淋洗液的选择

复杂基质样品在分析过程中, 基质成分与待测物在雾滴表面离子化竞争过程中会显著地降低或增强目标离子的生成效率及离子强度, 进而对测定结果产生严重影响。目前关于基质效应的研究在国内外已有较多成果发表^[8,11-12], 但水环境中抗生素相关成果较少, 在复杂基质中的抗生素分析更是鲜有报道。在基质较为复杂的实际样品加标实验中发现, 在线固相萃取小柱未经淋洗液淋洗, 部分化合物受基质效应影响, 响应值明显偏低, 导致回收率结果降低。不同淋洗液有机相比对目标化合物回收率的影响见表 4。由表 4 可见, 采用含有一定比例的有机相水溶液淋洗, 能够降低基质效应的影响, 提高加标回收率; 采用过高比例的有机相水溶液淋洗, 则会将目标物洗脱下来, 导致回收率下降。因此, 选择最佳淋洗液有机相比比例为 1%~5% 的甲醇水溶液。

表 4 不同淋洗液有机相比比例对目标化合物回收率的影响

化合物	回收率/%			
	未淋洗	1% 甲醇水溶液淋洗	5% 甲醇水溶液淋洗	10% 甲醇水溶液淋洗
SM1	43.7	84.7	87.2	66.8
STZ	34.3	82.9	85.0	65.4
SDM	37.2	96.8	93.0	67.8
SMD/SFZ	63.8	88.5	91.1	65.7
SMP	54.0	90.2	88.1	65.2
SMT	66.4	93.4	92.0	70.1
SCP	72.2	95.2	92.3	63.9
SMM/SDM'	72.6	90.3	84.1	62.2
SMX	70.1	95.2	86.8	62.3
SIZ	73.8	92.8	94.1	72.7
SQX	79.3	89.6	90.0	71.7
SM2	77.2	85.2	89.5	69.6
SPP	70.4	84.1	88.7	73.0

2.4 色谱柱对色谱峰形和分离的影响

本研究选用常见的 Acquity BEH 130 C₁₈ (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm)、Acquity BEH C₁₈ (2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm) 和 Acquity BEH C₁₈ (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm) 色谱柱,通过注射磺胺类抗生素标准品,研究超高效液相色谱柱上的分离效果。3 种色谱柱分离磺胺类抗生素的效果具有一定差异,采用 Acquity BEH C₁₈ (2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm) 时,磺胺类抗生素色谱峰形较宽,分离度也不理想。这可能是因为色谱柱较短,理论塔板数无法满足多个磺胺类抗生素的测定。而 Acquity BEH 130 C₁₈ (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm) 和 Acquity BEH C₁₈ (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm) 由于色谱柱较长,理论塔板数较前者更高,分离效果和色谱峰形要好于 50 mm 短柱。特别是 Acquity BEH 130 C₁₈ 色谱柱,由于该色谱柱为肽分析柱,在分析含有大量藻类的富营养化地表水样品时具有较好的分析效果(图 3),因此,选择 Acquity BEH 130 C₁₈ 色谱柱为地表水中磺胺类抗生素的分离色谱柱。

2.5 标准曲线、相关系数与方法检出限

配制磺胺类抗生素混合标准溶液,以目标组分的响应值 y 对相应的质量浓度 x 绘制标准曲线,无法进行色谱分离的同分异构体使用响应值加和计算。在去离子水中添加低质量浓度标准溶液 (1.0 ~ 5.0 ng/L),按照上述方法进行测定,计算标准偏差 S ,按 $MDL = S \times t_{(n-1,0.95)}$ 计算方法检出限。式中, $t_{(n-1,0.95)}$ 为置信度为 95%、自由度为 $(n-1)$

时的 t 值; n 为重复样品数。标准曲线、相关系数和方法检出限见表 5。由表 5 可见,浓度范围内线性良好,检出限达到 ng/L 级,满足了磺胺类抗生素痕量分析测试的要求。

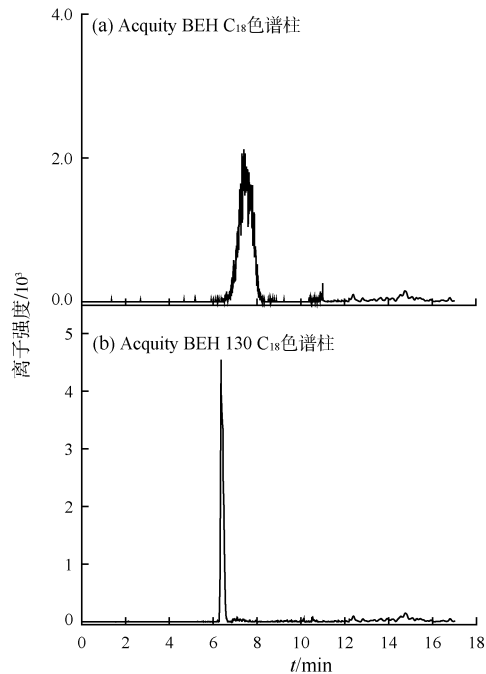


图 3 富营养化地表水样品分析效果

表 5 标准曲线、相关系数和方法检出限结果 ($n = 7$)

化合物	标准曲线	相关系数	检出限/ (ng · L ⁻¹)
SM1	$y = 1.59 \times 10^2 x - 1.49 \times 10^3$	0.999 2	0.7
STZ	$y = 1.34 \times 10^3 x - 1.10 \times 10^4$	0.997 2	0.4
SDM	$y = 4.95 \times 10^4 x - 3.80 \times 10^4$	0.999 3	1.1
SMD/SFZ	$y = 1.38 \times 10^4 x - 4.15 \times 10^4$	0.998 3	0.8
SMP	$y = 1.70 \times 10^4 x - 3.48 \times 10^4$	0.998 3	0.4
SMT	$y = 7.15 \times 10^3 x - 1.39 \times 10^4$	0.999 5	0.4
SCP	$y = 9.09 \times 10^4 x - 9.13 \times 10^4$	0.999 5	0.2
SMM/SDM'	$y = 3.47 \times 10^4 x + 5.64 \times 10^4$	0.999 5	0.5
SMX	$y = 6.50 \times 10^3 x - 1.99 \times 10^4$	0.999 5	0.3
SIZ	$y = 4.69 \times 10^3 x - 1.10 \times 10^4$	0.998 1	0.4
SQX	$y = 8.82 \times 10^3 x - 1.30 \times 10^4$	0.999 1	0.3
SM2	$y = 8.12 \times 10^2 x - 7.83 \times 10^3$	0.997 5	0.3
SPP	$y = 2.74 \times 10^3 x + 1.91 \times 10^3$	0.998 4	0.3

2.6 精密度和准确度

在地表水样品中添加不同质量浓度的加标溶液,按上述方法进行测定,每个质量浓度平行测定 7 次,计算回收率及相对标准偏差 (RSD),结果见表 6。由表 6 可见,水样的加标测定值其 RSD ≤ 10.6%,回收率为 80.6% ~ 113%,能够满足日常

测定的要求。

表 6 精密度和准确度 ($n=7$)

化合物	加标量/(ng·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
SM1	2.0	113	9.7
	40.0	89.8	10.2
	80.0	94.0	10.3
STZ	2.0	111	5.7
	40.0	89.5	9.6
	80.0	96.7	9.2
SDM	2.0	103	9.7
	40.0	89.8	10.2
	80.0	94.0	10.3
SMD/SFZ	2.0	97.5	6.9
	40.0	82.4	6.9
	80.0	95.1	7.5
SMP	2.0	92.4	7.6
	40.0	88.3	9.1
	80.0	101	7.9
SMT	2.0	84.4	6.8
	40.0	85.0	9.8
	80.0	95.1	6.2
SCP	2.0	94.3	4.0
	40.0	91.3	6.2
	80.0	95.3	4.8
SMM/SDM'	2.0	80.6	10.6
	40.0	85.2	4.2
	80.0	85.8	7.5
SMX	2.0	80.6	6.1
	40.0	91.9	9.8
	80.0	99.2	5.2
SIZ	2.0	99.1	6.2
	40.0	97.5	7.5
	80.0	98.2	3.7
SQX	2.0	83.0	6.5
	40.0	92.8	6.3
	80.0	93.8	4.7
SM2	2.0	120	6.0
	40.0	81.7	4.8
	80.0	82.5	6.9
SPP	2.0	88.9	6.0
	40.0	95.5	9.4
	80.0	99.5	3.7

2.7 实际水样分析

按上述实验方法对无锡某地表水点位实际水样进行分析(表 7)。由表 7 可见,部分磺胺类抗生素有检出。因此,对于地表水中抗生素污染应给予重视,确保水质和生态环境安全。

表 7 实际水样测定^①

化合物	测定值/(ng·L ⁻¹)		
	样品 1#	样品 2#	样品 3#
SM1	—	—	—
STZ	—	—	—
SDM	26.6	22.3	—
SMD/SFZ	10.7	7.8	—
SMP	7.1	8.6	—
SMT	4.5	—	—
SCP	5.3	5.09	—
SMM/SDM'	—	18.6	1.8
SMX	13.1	13.9	13.9
SIZ	—	—	—
SQX	—	—	—
SM2	—	—	7.6
SPP	50.1	58.1	1.0

①“—”代表未检出。

3 结语

采用在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法快速测定地表水中磺胺类抗生素,该方法简便快捷,灵敏度高,分析时间仅需 17 min,克服了传统分析方法工作量较大,前处理及分析测试时间较长,操作烦琐等缺点。空白水样的加标测定值其 RSD ≤ 10.6%,回收率为 80.6% ~ 113%,能够满足日常测定要求,适用于抗生素污染的应急突发事件的快速定性、定量测定,以及大批量抗生素污染样品的快速监测需求。

[参考文献]

- [1] 叶计朋,邹世春,张干,等.典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J].生态环境,2007,16(2):384-388.
- [2] 徐建,张远,郭昌胜,等.太湖水体中典型抗生素的分布规律[C]//第六届全国环境化学学术大会论文集.北京:中国环境科学出版社,2011:266.
- [3] LIU Y, FENG M, WANG B, et al. Distribution and potential risk assessment of antibiotic pollution in the main drinking water sources of Nanjing, China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(17): 21429-21441.
- [4] YANG S, CHA J, CARLSON K. Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1097(1): 40-53.
- [5] MCCLURE E L, WONG C S. Solid phase microextraction of macrolide, trimethoprim, and sulfonamide antibiotics in wastewaters[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1169(1): 53-62.

- [6] BALAKRISHNAN V K, TERRY K A, TOITO J. Determination of sulfonamide antibiotics in wastewater: A comparison of solid phase microextraction and solid phase extraction methods [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1131(1): 1-10.
- [7] WU Y, ZHOU J, WANG X, et al. Ionic liquid-based hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction combined with capillary electrophoresis for the determination of sulfonamides in aquaculture waters [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2019, 57(10): 950-960.
- [8] SHEN F, XU Y, WANG Y, et al. Rapid determination of microcystins and nodularin in surface water by on-line solid-phase extraction (SPE) with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2021, 49(2): 233-243.
- [9] 郑璇, 张晓岭, 邹家素, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定地表水和废水中的 19 种磺胺类抗生素 [J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(6): 680-687.
- [10] PETROVIĆ M, HERNANDO M D, DÍAZ-CRUZ M S, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1067(1): 1-14.
- [11] TRUFELLI H, PALMA P, FAMIGLINI G, et al. An overview of matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2011, 30(3): 491-509.
- [12] 沈斐, 许燕娟, 姜晟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水华样品中微囊藻毒素及其基质效应的消除 [J]. *色谱*, 2017, 35(7): 772-777.

(上接第 48 页)

- [22] LIU T, WANG W, JIAN D, et al. Quantitative remote and on-site Hg^{2+} detection using the handheld smartphone based optical fiber fluorescence sensor (SOFFS) [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 301: 127168.
- [23] XIAO M, LIU Z, XU N, et al. A Smartphone-based sensing system for on-site quantitation of multiple heavy metal ions using fluorescent carbon nanodots-based microarrays [J]. *ACS sensors*, 2020, 5(3): 870-878.
- [24] MONTALI L, CALABRETTA M M, LOPRESIDE A, et al. Multienzyme chemiluminescent foldable biosensor for on-site detection of acetylcholinesterase inhibitors [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 162: 112232.
- [25] SEVASTOU A, TRAGOULIAS S S, KALOGIANNI D P, et al. Mix-and-read method for assessment of milk pasteurization using a smartphone or a common digital camera [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(23): 5663-5669.
- [26] LEBIGA E, FERNANDEZ R E, BESKOK A. Confined chemiluminescence detection of nanomolar levels of H_2O_2 in a paper-plastic disposable microfluidic device using a smartphone [J]. *Analyst*, 2015, 140(15): 5006-5011.
- [27] FIDDES L K, YAN N. RFID tags for wireless electrochemical detection of volatile chemicals [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 817-823.
- [28] SHAHVAR A, SARAJI M, GORDAN H, et al. Combination of paper-based thin film microextraction with smartphone-based sensing for sulfite assay in food samples [J]. *Talanta*, 2019, 197: 578-583.