

团 体 标 准

T/GDSES 2—2022

水质 抗生素类化合物的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法

Water quality—Determination of antibiotics—Solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

2022 - 06 - 05 发布

2022 - 06 - 05 实施

广东省环境科学学会 发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法和原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	3
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 精密度和正确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处理	6
附录 A (资料性) 抗生素类化合物的基本资料	7
附录 B (规范性) 方法检出限和测定下限	9
附录 C (资料性) 液相色谱参考条件	11
附录 D (资料性) 质谱参考条件	12
附录 E (资料性) 标准物质和内标物质的质谱图	15
附录 F (资料性) 方法的精密度和正确度	20

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由华南师范大学提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：华南师范大学、广东实朴检测服务有限公司、广州华清环境监测有限公司、深圳市宇驰检测技术股份有限公司、广州华鑫检测技术有限公司。

本文件主要起草人：应光国、赵建亮、熊倩、刘有胜、张芊芊、周志洪、刘叶新、韩瑾、王紫、何姝、刘江玲、尹鹏、王志苗、张泽儒、孔令鹏、宋成、蔡颖鹏、李凌伟、梁惠华、黄文锡、麦少珠、黄俊、龙弈诗、陈婷瑶、蒲岩霞、曹舒曼。

本文件首次制定。

广东省环境科学学会标准

水质 抗生素类化合物的测定

固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水质中32种抗生素类化合物的固相萃取-高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于地表水、城镇污水处理厂污水、养殖场废水中抗生素类化合物的定性和定量检测。经验证后，地下水及其它类型废水中抗生素类化合物的定性和定量检测也可参照本文件。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

抗生素 antibiotics

指能够抑制或灭杀微生物的一类天然或人工合成的化学物质。本文件可测定抗生素的类型包括磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺二甲氧哒嗪、磺胺甲基嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺吡啶、磺胺喹噁啉、甲氧苄啶、卡巴多、环丙沙星、二氟沙星、恩诺氟沙星、氟罗沙星、罗美沙星、马波沙星、诺氟沙星、氧氟沙星、沙拉沙星、克拉霉素、脱水红霉素、北里霉素、林可霉素、竹桃霉素、罗红霉素、泰乐菌素、金霉素、强力霉素、土霉素和四环素等32种（详见附录A）。

3.2

固相萃取 solid phase extraction

利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附，与样品的基体和干扰化合物分离，然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附，达到分离和富集目标化合物的目的，可作为实验室样品前处理技术。

3.3

提取内标 internal standard

以已知量加入到样品、标准溶液中的纯物质。用于测量待测物和回收率指示物的相对响应值。内标物不应是样品中的组分。

3.4

加标回收率 spike and recovery experience

指在没有被测物质的样品基质中加入定量的标准物质，按样品的处理步骤分析，得到的结果与理论值的比值。

4 方法和原理

水样调节 pH 至酸性，经滤膜过滤除去颗粒物。水样中的抗生素类化合物经固相萃取柱富集净化，用高效液相色谱-串联质谱仪测定。采用电喷雾正离子模式电离，多反应检测（MRM）方式检测，根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5 干扰和消除

四环素类化合物在水溶液中能够与金属离子结合形成络合物，干扰固相萃取过程，降低此类化合物的提取效率，应向水样中加入乙二胺四乙酸四钠（或者乙二胺四乙酸二钠），可抑制金属离子的干扰；仪器分析时若色谱峰出现干扰峰，可通过冲洗或更换色谱柱去除，对于难以去除的干扰峰，通过质控样中目标化合物的保留时间确定试样中目标化合物的色谱峰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备不含目标化合物的纯水。

6.1 硫酸： ρ (H_2SO_4) = 1.84 g/ml，分析纯。

6.2 氢氧化钠 (NaOH)：分析纯。

6.3 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯。

6.4 乙腈 (CH_3CN)：色谱纯。

6.5 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

6.6 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)：色谱纯。

6.7 乙二胺四乙酸四钠 (Na_4EDTA) 或乙二胺四乙酸二钠 (Na_2EDTA)：分析纯。

6.8 硫酸溶液： c (H_2SO_4) = 4.0 mol/L。量取 22 ml 硫酸（见 6.1），缓慢加入到纯水中，待温度降至室温后，用纯水定容到 100 ml。室温下保存期为 3 个月。

6.9 氢氧化钠溶液： c (NaOH) = 1.0 mol/L。称取 4 g 氢氧化钠（见 6.2）溶于纯水中，定容至 100 ml。室温下保存期为 2 个月。

6.10 氢氧化钠的甲醇溶液：量取 1.0 ml 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液（见 6.9）溶于甲醇（见 6.3）中，定容至 200 ml。临用现配。

6.11 甲酸-乙酸铵的水溶液：量取 1.5 ml 甲酸（见 6.5）并称取 0.116 g 乙酸铵（见 6.6），溶于 750 ml 纯水中，制备成 0.2% (V/V) 甲酸-2.0 mmol/L 乙酸铵的水溶液。临用现配。

6.12 甲酸-乙酸铵-甲醇的水溶液：分别量取 70 ml 甲酸-乙酸铵的水溶液（见 6.11）和 30 ml 甲醇（见 6.3），混合并摇匀。临用现配。

6.13 抗生素类化合物标准储备液： ρ = 100 mg/L（参考浓度）。

32种抗生素类化合物单标可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 \geq 95%）制备。

使用标准物质制备标准储备液的参考方法：准确称取 10.0 mg 抗生素类化合物标准物质，溶于 100 ml 甲醇（见 6.3）中，最终浓度为 100 mg/L；对于喹诺酮类抗生素则溶于 100 ml 氢氧化钠的甲醇溶液（见 6.10）中。储备液应在 -10 °C 以下冷藏、避光和密封保存，保质期为 3 个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.14 抗生素类化合物标准使用液： ρ = 1.0 mg/L（参考浓度）。

将32种抗生素类化合物标准储备液（见6.13）按需要用甲醇（见6.3）稀释。标准使用液在-10℃以下冷藏、避光和密封保存，保质期为3个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.15 提取内标储备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

8种提取内标为环丙沙星-d₈、红霉素-¹³C-d₃、林可霉素-d₃、磺胺甲基嘧啶-d₄、磺胺二甲嘧啶-¹³C₆、磺胺甲噁唑-d₄、噻苯咪唑-d₄、甲氧苄啶-d₃。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质（纯度≥95%）制备。储备液应在-10℃以下冷藏、避光和密封保存，保质期为3个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。每种抗生素类化合物对应的提取内标详见附录A。其它符合内标物性质的化合物也能够使用。

6.16 提取内标使用液： $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

取8种提取内标储备液（见6.15）按需要用甲醇（见6.3）稀释。提取内标使用液在-10℃以下冷藏、避光和密封保存，保质期为3个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6.17 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和*N*-乙烯基吡咯烷酮共聚物（HLB）或同等柱效的萃取柱，参考规格为6 ml/500 mg。

6.18 滤膜：0.7 μm玻璃纤维或其它材质等效滤膜。

6.19 滤膜：0.22 μm有机相尼龙滤膜。

6.20 氮气：纯度≥99.99%。

7 仪器和设备

7.1 棕色玻璃瓶：带盖子，1 L。

7.2 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

7.3 浓缩装置：旋转蒸发仪、真空浓缩仪、氮吹仪或性能相当的设备。

7.4 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

7.5 色谱柱：*C*₁₈或等效反相高效液相色谱柱，参考规格为100 mm（长度）× 2.1 mm（内径），1.8 μm（填料粒径）。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品的采集

1 L棕色带盖玻璃瓶，采用洗涤剂 and 溶剂洗涤干净，待用。参照HJ/T 91、HJ/T 91.1和HJ 493的相关规定进行水样的采集和保存。水样于现场立即添加硫酸溶液（见6.8）调节样品pH为3.0左右，并加入50 ml甲醇（见6.3）以抑制微生物对目标化合物的降解。

8.2 样品的保存

样品置于低温储存箱中运回实验室，在0℃~4℃避光保存，并于2 d内完成样品前处理。

8.3 试样制备

8.3.1 样品预处理

固相萃取前，水样采用孔径为0.7 μm的玻璃纤维膜（见6.18）过滤后备用。

8.3.2 固相萃取

分别用10 ml甲醇（见6.3）和10 ml纯水活化固相萃取柱（见6.17），保证小柱柱头浸润。

量取1000 ml过滤后水样（见8.3.1），加入0.5 g乙二胺四乙酸四钠（见6.7）。然后加入100 μl提取内标使用液（见6.16）。水样取样体积可根据实际情况适当减少，乙二胺四乙酸四钠加入量同步减少，提取内标使用液加入量不变。

水样以5 ml/min~10 ml/min的流速通过小柱。待水样全部通过小柱后，用10 ml纯水淋洗小柱，去除小柱上的乙二胺四乙酸四钠。真空抽滤至使HLB小柱干燥。

注：固相萃取净化过程中宜用锡箔纸包裹固相萃取柱避光。

用10 ml甲醇（见6.3）以约0.5 ml/min的流速洗脱小柱，洗脱液接收于收集管中。洗脱液经氮气（见6.20）轻轻吹干，用1.0 ml甲醇（见6.3）溶解，经0.22 μm有机相滤膜（见6.19）过滤后，于-10℃以下避光保存。上机前，试样中的甲醇以氮气（见6.20）吹干后，用甲酸-乙酸铵-甲醇的水溶液（见6.12）定容至1.0 ml。

注：8.3.2中所用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。操作过程中应采取防护措施。

8.4 空白试样

以实验用水代替样品，按照试样制备（见8.3）相同操作步骤，制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 液相色谱参考条件

流动相：流动相A为0.2%（V/V）甲酸-2.0 mmol/L 乙酸铵的水溶液（见6.11），流动相B为乙腈（见6.4），梯度洗脱程序见附录C。

流速：0.3 ml/min。

柱温：40℃。

进样体积：5.0 μl。

9.2 质谱参考条件

正离子模式，离子化电压：3500 V；离子源加热气体温度：325℃。检测方式为多反应检测，母离子、子离子、碎裂电压、碰撞能和相对丰度等参数详见附录D。

注：对于不同质谱仪器，参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

9.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书，在规定时间内和频次内，对高效液相色谱-串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅度下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

9.4 标准曲线的绘制

9.4.1 溶液配制

分别取0.01 ml、0.05 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.0 ml和2.0 ml抗生素类化合物标准使用液（见6.14）于6个10 ml容量瓶中，用甲醇（见6.3）稀释至刻度，摇匀，制备至少6个浓度的标准系列，使抗生素类化合物的质量浓度分别为1.0 μg/L、5.0 μg/L、10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L和200 μg/L（参考浓度）。

9.4.2 标准曲线测定

从各瓶中分别取1 ml稀释液于棕色进样瓶中，加入100 μl提取内标使用液（见6.23）（提取内标参考上机浓度：100 μg/L）。混合物于氮气（见6.20）下缓慢吹至近干，以甲酸-乙酸铵-甲醇的水溶液（见6.12）重新定容至1.0 ml。按照仪器分析条件（见9.1和9.2），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样测定。

以标准系列溶液中目标化合物的浓度与对应的提取内标浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与对应的提取内标峰面积（或峰高）的比值为纵坐标，制作标准曲线。线性回归方程、线性范围和相关系数详见附录E。

注：标准曲线应现用现配。当样品测量浓度超出标准曲线线性范围上限时，应减少水样体积，按照8.3重新制备试样进行测定。

9.5 试样测定

取待测试样（见 8.3），按照与绘制标准曲线（见 9.4）相同的仪器分析条件进行测定。

9.6 空白试样测定

按与试样测定相同的仪器分析条件（见 9.5）进行空白试样（见 8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

每种待测组分选择 1 个母离子和 2 个对应的子离子进行检测。在相同的实验条件下，试样中待测组分的保留时间与混合标准溶液中对应待测组分保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内；各组分定性离子的相对丰度（ K ）与标准溶液中对应的定性离子的相对丰度偏差不超过表 1 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的目标组分。32 种抗生素类化合物及 8 种提取内标的多反应检测谱图见附录 E。

表 1 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

标准溶液中某组分定性离子的相对丰度（ K ）的范围	$K > 50\%$	$20 < K \leq 50\%$	$10 < K \leq 20\%$	$K \leq 10\%$
样品中某组分定性离子相对丰度（ K ）允许的最大偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

10.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，应根据定量离子的峰面积，用内标法进行定量分析。

目标化合物的定量分析可使用相关定量软件进行分析，分析时宜选择内标法。或者按式（1）来定量计算水体中抗生素类化合物的质量浓度。

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i}{A_{is}} - a\right) \cdot \rho_{is} \cdot V_i \times 1000}{b \cdot V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ_i ——水样中目标组分 i 的质量浓度，ng/L；
- A_i ——试样中目标组分 i 的峰面积；
- A_{is} ——试样中目标组分 i 对应提取内标的峰面积；
- ρ_{is} ——试样中目标组分 i 对应提取内标的浓度，ng/L；
- a ——标准曲线的截距；
- b ——标准曲线的斜率；
- V_i ——试样定容后的体积，ml；
- V ——水样的体积，ml。

10.3 结果表示

当测定结果大于或等于 100 ng/L 时保留三位有效数字；当结果小于 100 ng/L 且大于或等于 1.0 ng/L 时，保留两位有效数字；当结果小于 1.0 ng/L，保留至小数点后一位。按照 GB/T 8170 的相关规定进行数值修约。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6 家实验室对 32 种抗生素类化合物浓度为 10 ng/L 和 100 ng/L 的水样加标样品分别进行了 7 次重

复测定，实验室内相对标准偏差 $\leq 25\%$ ，实验室间相对标准偏差 $\leq 52\%$ 。每种目标组分相对标准偏差、重复性限和再现性限详见附录 F。

11.2 正确度

6 家实验室对 32 种抗生素类化合物的同一样品进行了低浓度和高浓度加标回收实验，地表水和城镇污水处理厂污水加标浓度分别为 10 ng/L 和 100 ng/L，养殖废水加标浓度分别为 50 ng/L 和 100 ng/L，加标回收率参见表 2，每种目标组分回收率数据详见附录 F。

表 2 32 种目标组分加标回收范围

水质类型	地表水	城镇污水处理厂污水	养殖废水
低浓度加标回收率范围 (%)	76~164	68~174	62~163
高浓度加标回收率范围 (%)	55~165	74~159	62~169

12 质量保证和质量控制

12.1 标准曲线

标准曲线的复相关系数应 ≥ 0.990 。

12.2 内标响应值

样品中内标物响应值的波动范围应控制在标准系列内标物平均响应值的 $\pm 50\%$ 以内。

12.3 空白分析

每批次（ ≤ 20 个样品）分析应至少做一组空白试验，目标组分的浓度应低于检出限。

12.4 平行样测定

每批次应进行至少 5% 的平行样品（不少于 1 个）测定。当测定结果为 10 倍检出限以内（含 10 倍检出限），平行样的相对偏差应 $\leq 50\%$ ；当测定结果大于 10 倍检出限，平行样的相对偏差应 $\leq 40\%$ 。

12.5 基体加标

每批次应进行至少 5% 的基体加标样（不少于 1 个）测定，实际样品加标回收率应在 40%~180% 以内。

12.6 中间浓度检验

每连续分析 20 个样品应进行 1 次标准曲线中间浓度点分析，其测定值与校准点浓度值的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。若超出允许范围，应重新配制标准溶液，绘制标准曲线。

13 废物处理

实验操作过程产生的有机溶剂废液、使用过的标准物质不能随意倾倒，应集中存放，并交有资质的机构处置。

附录 A

(资料性)

抗生素类化合物的基本资料

表A.1列出了32种抗生素及其对应提取内标的英文名称、CAS号和分子式。

表 A.1 32 种抗生素及其对应提取内标的英文名称、CAS 号和分子式

序号	化合物	英文名称	CAS号	分子式	所属类别	内标物质
1	磺胺氯哒嗪	Sulfachloropyridazine	80-32-0	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	磺胺类	磺胺甲噁唑-d ₄
2	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	磺胺类	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆
3	磺胺二甲氧哒嗪	Sulfadimethoxine	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	磺胺类	磺胺甲噁唑-d ₄
4	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	127-79-7	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	磺胺类	磺胺甲基嘧啶-d ₄
5	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	651-06-9	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	磺胺类	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆
6	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	磺胺类	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆
7	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	磺胺类	磺胺甲噁唑-d ₄
8	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	磺胺类	磺胺甲噁唑-d ₄
9	磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	磺胺类	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆
10	甲氧苄啶	Trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	磺胺类	甲氧苄啶-d ₃
11	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	59-40-5	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	磺胺类	磺胺甲噁唑-d ₄
12	卡巴多	Carbadox	6804-7-5	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₄	氟喹诺酮类	噻苯咪唑-d ₄
13	环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
14	二氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	C ₂₁ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
15	恩诺氟沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
16	氟罗沙星	Fleroxacin	79660-72-3	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ N ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
17	罗美沙星	Lomefloxacin	98079-51-7	C ₁₇ H ₁₉ F ₂ N ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
18	马波沙星	Marbofloxacin	115550-35-1	C ₁₇ H ₁₉ FN ₄ O ₄	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
19	诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
20	氧氟沙星	Ofloxacin	82419-36-1	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
21	沙拉沙星	Sarafloxacin	98105-99-8	C ₂₀ H ₁₇ F ₂ N ₃ O ₃	氟喹诺酮类	环丙沙星-d ₈
22	克拉霉素	Clarithromycin	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
23	脱水红霉素	Erythromycin-H ₂ O	23893-13-2	C ₃₇ H ₆₅ NO ₁₂	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
24	北里霉素	Leucomycin	1392-21-8	C ₃₉ H ₆₅ NO ₁₄	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
25	林可霉素	Lincomycin	154-21-2	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	大环内酯类	林可霉素-d ₃
26	竹桃霉素	Oleandomycin	3922-90-5	C ₃₅ H ₆₁ NO ₁₂	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
27	罗红霉素	Roxithromycin	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃

表A.1 32种抗生素及其对应提取内标的英文名称、CAS号和分子式（续）

序号	化合物	英文名称	CAS号	分子式	所属类别	内标物质
28	泰乐菌素	Tylosin	1401-69-0	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
29	金霉素	Chlortetracycline	57-62-5	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
30	强力霉素	Doxycycline	564-25-0	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
31	土霉素	Oxytetracycline	79-57-2	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
32	四环素	Tetracycline	60-54-8	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
33	磺胺甲噁唑-d ₄	Sulfamethoxazole-d ₄	1020719-86-1	C ₁₀ H ₇ D ₄ N ₃ O ₃ S	提取内标	-
34	磺胺甲基嘧啶-d ₄	Sulfamerazine-d ₄	1020719-84-9	C ₁₁ H ₈ D ₄ N ₄ O ₂ S	提取内标	-
35	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆	Sulfamethazine- ¹³ C ₆	77643-91-5	¹² C ₆ ¹³ C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	提取内标	-
36	环丙沙星-d ₈	Ciprofloxacin-d ₈	1130050-35-9	C ₁₇ H ₁₀ D ₈ FN ₃ O ₃	提取内标	-
37	红霉素- ¹³ C-d ₃	Erythromycin- ¹³ C-d ₃	959119-26-7	¹² C ₃₆ ¹³ C ₆ H ₄ D ₃ NO ₁₃	提取内标	-
38	噻苯咪唑-d ₄	Thiabendazole-d ₄	1190007-20-5	C ₁₀ H ₇ D ₄ N ₃ S	提取内标	-
39	甲氧苄氨嘧啶-d ₃	Trimethoprim-d ₃	1189923-38-3	C ₁₄ H ₁₆ D ₃ N ₄ O ₃	提取内标	-
40	林可霉素-d ₃	Lincomycin-d ₃	-	C ₁₈ H ₃₁ D ₃ N ₂ O ₆ S	提取内标	-

附 录 B
(规范性)
方法检出限和测定下限

表 B.1 列出了 32 种抗生素类化合物的检出限和测定下限。

表 B.1 32 种抗生素类化合物的检出限和测定下限

序号	化合物	地表水 ng/L		城镇污水处理厂污水 ng/L		养殖废水 ng/L	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	磺胺氯哒嗪	1.2	4.8	2.9	12	1.9	7.6
2	磺胺嘧啶	1.6	6.4	1.1	4.4	0.9	3.6
3	磺胺二甲氧哒嗪	1.3	5.2	3.7	15	0.6	2.4
4	磺胺甲基嘧啶	0.4	1.6	1.0	4.0	0.5	2.0
5	磺胺对甲氧嘧啶	1.8	7.2	2.5	10	1.1	4.4
6	磺胺二甲嘧啶	0.7	2.8	1.4	5.6	0.7	2.8
7	磺胺甲噁唑	1.0	4.0	0.9	3.6	0.5	2.0
8	磺胺间甲氧嘧啶	0.8	3.2	1.3	5.2	1.5	6.0
9	磺胺吡啶	1.1	4.4	1.5	6.0	0.6	2.4
10	磺胺喹噁啉	1.0	4.0	1.0	4.0	1.6	6.4
11	甲氧苄啶	0.6	2.4	0.9	3.6	0.4	1.6
12	卡巴多	1.0	4.0	4.6	18	2.2	8.8
13	环丙沙星	1.6	6.4	1.6	6.4	0.6	2.4
14	二氟沙星	2.1	8.4	2.2	8.8	1.8	7.2
15	恩诺氟沙星	2.5	10	3.7	15	3.7	15
16	氟罗沙星	1.8	7.2	1.2	4.8	1.4	5.6
17	罗美沙星	2.4	9.6	1.6	6.4	2.2	8.8
18	马波沙星	1.7	6.8	1.3	5.2	1.2	4.8
19	诺氟沙星	1.3	5.2	1.5	6.0	0.6	2.4
20	氧氟沙星	2.0	8.0	1.4	5.6	1.2	4.8
21	沙拉沙星	2.3	9.2	3.0	12	1.7	6.8
22	克拉霉素	1.4	5.6	1.9	7.6	6.4	26
23	脱水红霉素	1.1	4.4	1.5	6.0	1.4	5.6
24	北里霉素	1.5	6.0	5.1	20	9.5	38
25	林可霉素	2.0	8.0	1.4	5.6	3.1	12
26	竹桃霉素	0.7	2.8	4.2	17	5.3	21

表 B.1 32 种抗生素类化合物的检出限和测定下限 (续)

序号	化合物	地表水 ng/L		城镇污水处理厂污水 ng/L		养殖废水 ng/L	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
27	罗红霉素	1.8	7.2	4.6	18	5.5	22
28	泰乐菌素	1.5	5.9	2.0	8.0	4.1	16
29	金霉素	3.0	12	7.3	29	8.2	33
30	强力霉素	2.2	8.7	9.3	37	2.3	9.2
31	土霉素	2.4	9.4	8.6	34	11	44
32	四环素	1.3	5.1	5.8	23	1.6	6.4

注：目标化合物的方法检出限和测定下限是以水样体积1000 ml计。

附 录 C
(资料性)
液相色谱参考条件

表 C.1 列出了液相色谱流动相梯度洗脱程序。

表 C.1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 min	0.2% (V/V) 甲酸-2.0 mmol/L乙酸铵的水溶液 (A) %	乙腈 (B) %
0	90	10
5.0	85	15
7.0	80	20
11.0	60	40
15.0	40	60
16.0	5	95
25.0	5	95
25.1	90	10
30.0	90	10

注：对于不同仪器或色谱柱，起始流动相比例应针对目标化合物进行优化后确定。

附录 D
(资料性)
质谱参考条件

表 D.1 列出了目标化合物及其内标的多重反应检测条件。

表 D.1 目标化合物及其内标的多重反应检测条件

序号	化合物	相对保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 eV	相对丰度 % ^b
1	磺胺嘧啶	2.46	251.3	156 ^a 92.1	100	9 25	82.5
2	林可霉素	2.64	407.5	126.1 ^a 70.1	155	32 72	2.00
3	磺胺吡啶	3.18	250.3	156 ^a 108.1	114	13 21	54.1
4	磺胺甲基嘧啶	3.67	265.1	156 ^a 108.0	104	13 25	89.3
5	甲氧苄啶	3.88	291.4	230.1 ^a 123.1	144	25 21	74.0
6	马波沙星	4.07	363.4	72.1 ^a 70.1	125	24 44	8.70
7	卡巴多	4.64	263.2	129 ^a 102.1	120	32 56	63.1
8	氟罗沙星	4.70	370.3	326.2 ^a 269.1	145	20 28	54.6
9	土霉素	4.74	461.2	426.1 ^a 201.1	135	17 41	10.3
10	诺氟沙星	4.81	320.3	302.1 ^a 276	129	17 17	13.4
11	氧氟沙星	4.92	362	318 ^a 261.0	130	15 25	79.3
12	磺胺二甲嘧啶	5.14	279.3	124.1 ^a 156	124	21 12	62.8
13	环丙沙星	5.35	332.2	314.1 ^a 288	124	17 17	16.9
14	磺胺对甲氧嘧啶	5.41	281.1	92.1 ^a 108.1	115	32 28	78.5
15	四环素	5.83	445	410 ^a 427.0	120	16 5	36.2
16	罗美沙星	6.15	352.3	265.1 ^a 334.1	124	25 17	69.1

表 D.1 目标化合物及其内标的多重反应检测条件 (续)

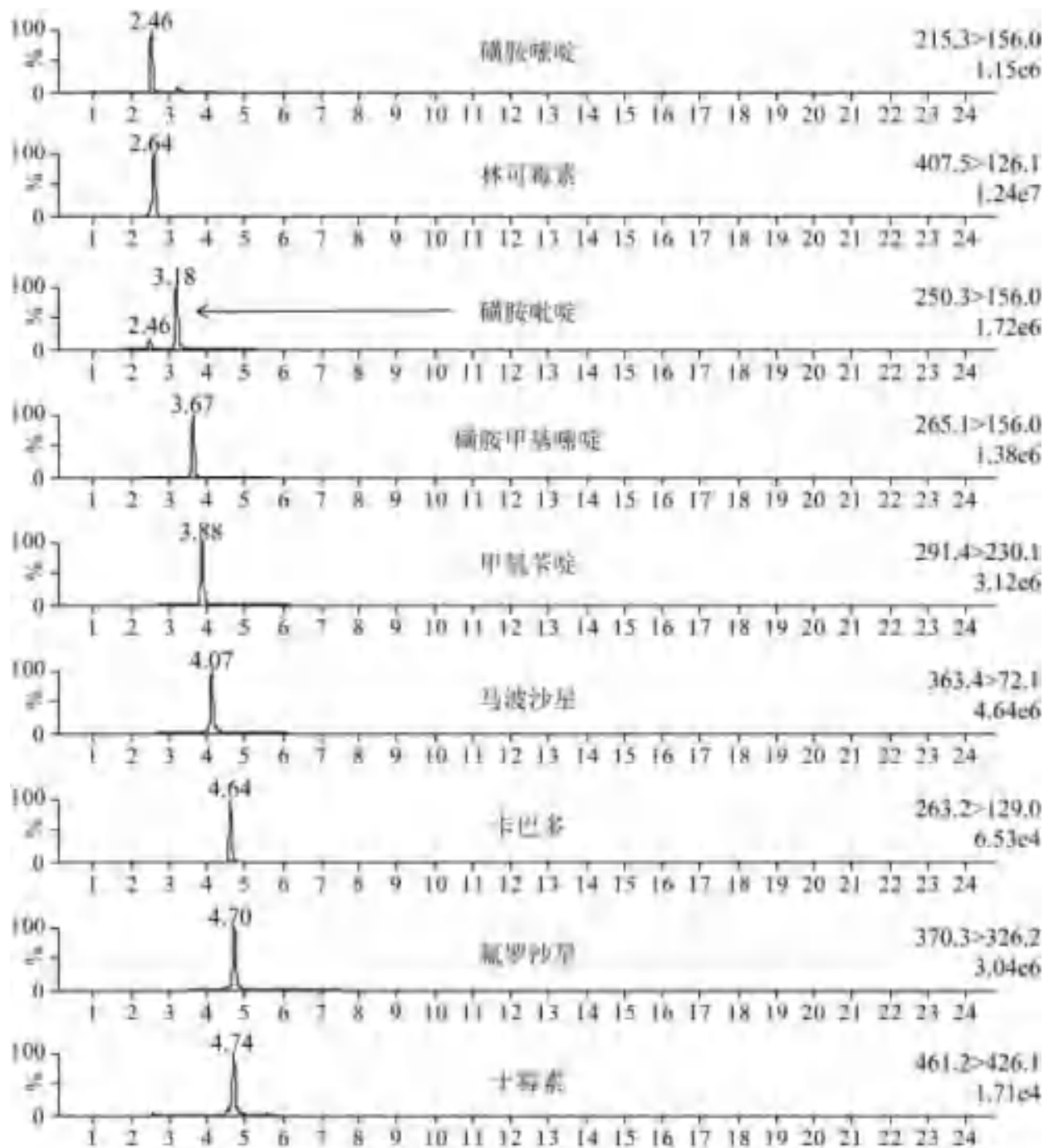
序号	化合物	相对保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 eV	相对丰度 % ^b
17	恩诺氟沙星	7.04	360.4	342.1 ^a 316.1	134	17 17	93.9
18	磺胺间甲氧嘧啶	7.30	281.3	92.1 ^a 108.1	120	36 28	78.5
19	磺胺氯吡嗪	7.70	285.7	92.1 ^a 109.0	115	24 24	95.3
20	沙拉沙星	8.56	386.4	368.2 ^a 342.2	155	24 16	36.7
21	二氟沙星	8.82	400.4	356.2 ^a 299.1	165	20 28	69.5
22	磺胺甲噁唑	8.90	254.3	156 ^a 108.1	90	13 21	63.3
23	金霉素	10.04	479.1	444 ^a 462	130	20 17	57.4
24	强力霉素	11.13	445.2	428.1 ^a 154	134	16 25	67.1
25	磺胺二甲氧嘧啶	12.47	311.3	156 ^a 92.1	130	20 36	31.3
26	磺胺喹噁啉	12.71	301.3	92.1 ^a 108.1	115	36 28	76.6
27	北里霉素	14.66	772.4	174.1 ^a 83.1	230	32 68	88.2
28	泰乐菌素	15.66	916.5	174.1 ^a 132.1	260	44 33	9.20
29	脱水红霉素	15.85	716.5	158.2 ^a 558	195	25 25	10.9
30	克拉霉素	16.00	748.9	158.1 ^a 590	180	24 14	11.0
31	罗红霉素	16.04	838.1	158.1 ^a 679	195	37 15	11.5
32	竹桃霉素	16.05	772.3	158.1 ^a 544	180	29 15	9.05
33	林可霉素-d ₃	2.64	410.6	129.1 ^a 73.1	170	36 76	2.72
34	噻苯咪唑-d ₄	2.77	206.1	179.1 ^a 135.1	130	25 35	70.8

表 D.1 目标化合物及其内标的多重反应检测条件 (续)

序号	化合物	相对保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	碎裂电压 V	碰撞能 eV	相对丰度 % ^b
35	磺胺甲基嘧啶-d ₄	3.61	269.1	160 ^a 112	120	12 16	93.2
36	甲氧苄啶-d ₃	3.81	294.4	123 ^a 230.0	152	21 21	91.0
37	磺胺二甲嘧啶- ¹³ C ₆	5.15	285.3	124.1 ^a 162	105	24 12	69.0
38	环丙沙星-d ₃	5.28	340.2	322 ^a 296.2	125	20 20	53.2
39	磺胺甲噁唑-d ₄	8.82	258.1	160.1 ^a 112	110	13 21	77.1
40	红霉素- ¹³ C-d ₃	15.85	720.6	162.1 ^a 562.2	162	25 20	28.0
注：对于不同的质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应优化质谱参数。							
^a 定量离子对。							
^b 相对丰度 (%) = (定性离子峰面积/定量离子峰面积) × 100。							

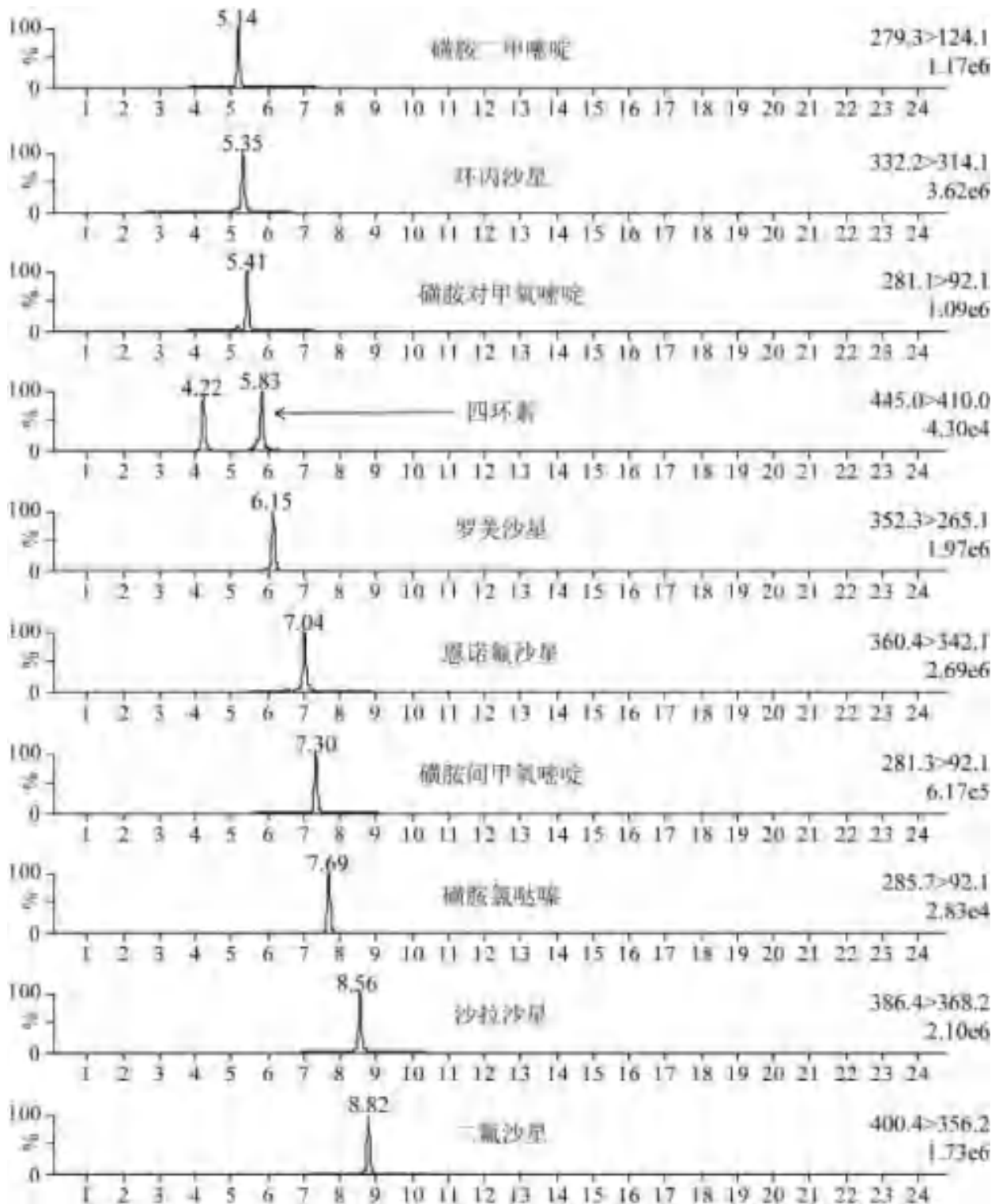
附录 E
(资料性)
标准物质和内标物质的质谱图

图E.1和图E.2分别列出了标准物质和提取内标物质的多重反应检测谱图。



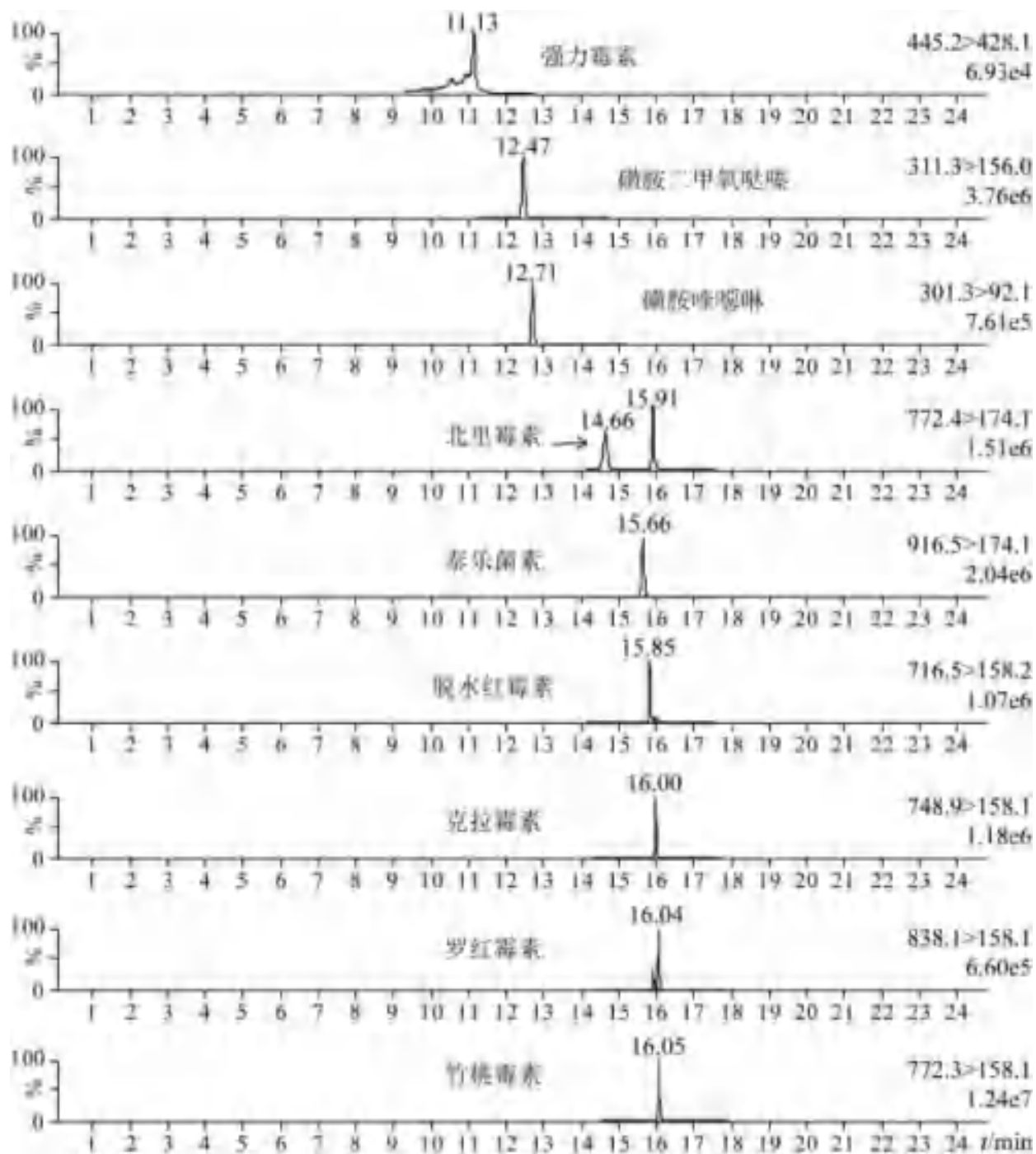
注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 E.1 100 µg/L 标准物质的多重反应检测谱图



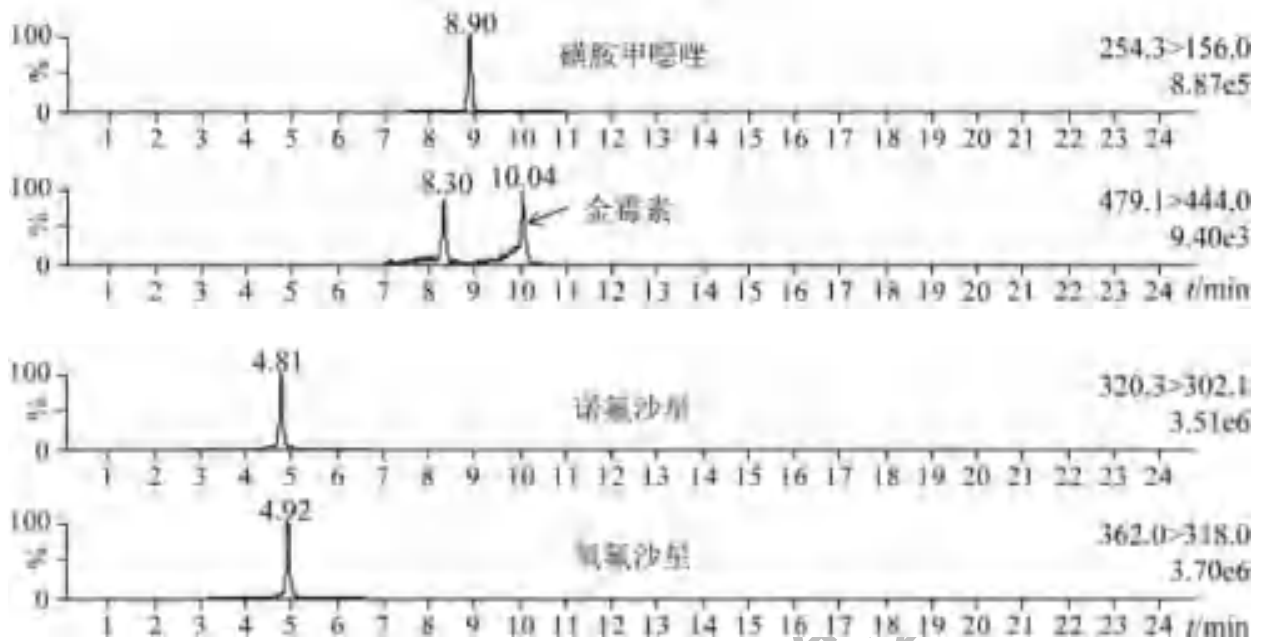
注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 E.1 100 µg/L 标准物质的多重反应检测谱图 (续)



注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

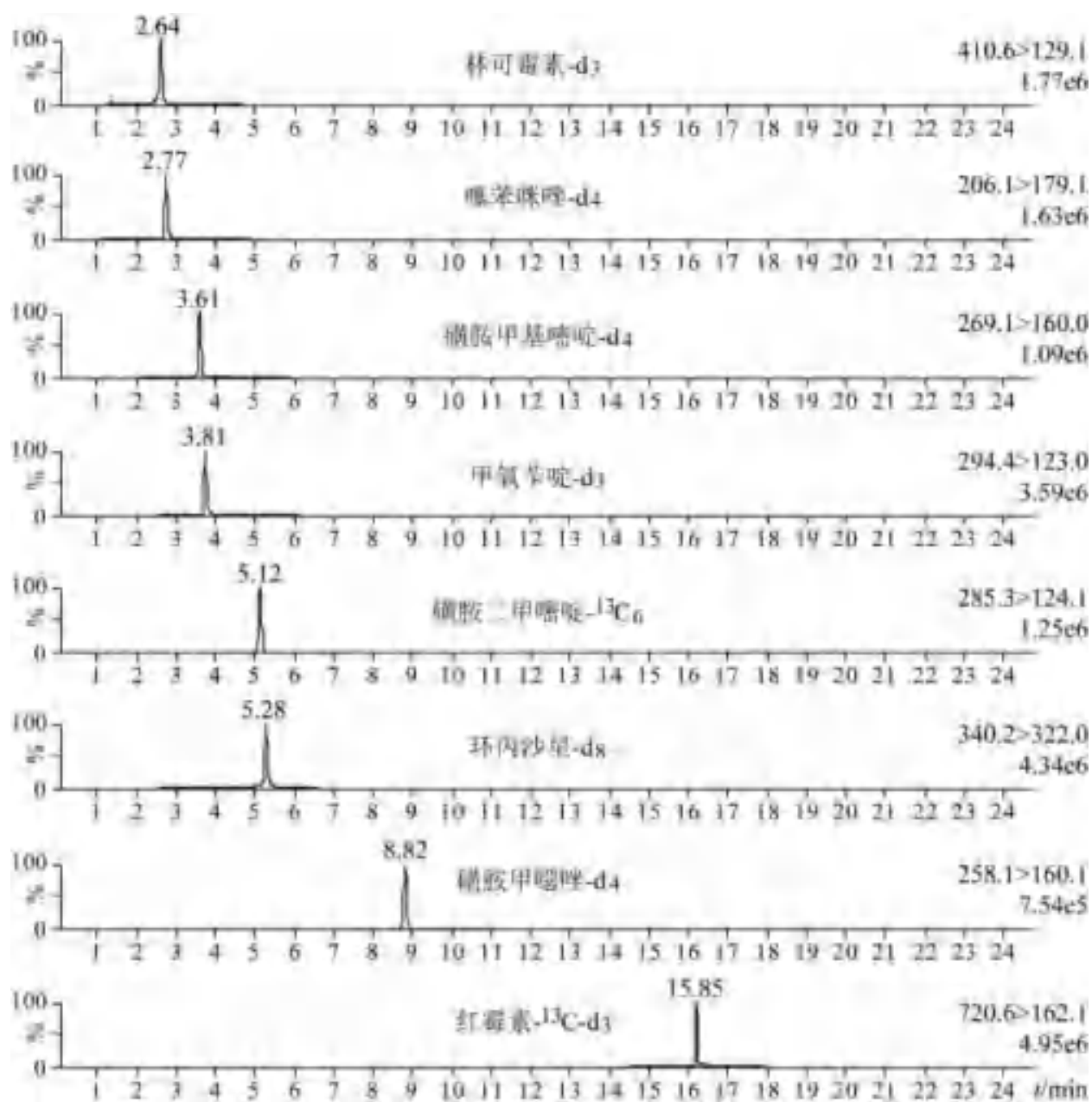
图 E.1 100 µg/L 标准物质的多重反应检测谱图（续）



注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 E.1 100 µg/L 标准物质的多重反应检测谱图 (续)

广东省环境科学



注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。

图 E.2 100 µg/L 提取内标物质的多重反应检测谱图

附录 F
(资料性)
方法的精密度和正确度

F.1 方法精密度

表 F.1 列出了 32 种抗生素化合物的方法精密度。

表 F.1 方法精密度汇总表

序号	化合物	加标浓度 ng/L	总均值 ng/L	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相对标 准偏差 %	重复性限r ng/L	再现性限R ng/L
1	磺胺氯哒嗪	10	11	4.4~7.3	18	1.9	4.8
		100	126	3.0~9.1	29	24	79
2	磺胺嘧啶	10	11	4.1~8.0	20	1.7	1.7
		100	106	1.9~6.8	11	16	16
3	磺胺二甲氧哒嗪	10	9.7	5.0~6.6	19	1.6	5.0
		100	98	2.6~20	23	29	55
4	磺胺甲基嘧啶	10	9.5	1.4~3.9	13	0.9	3.8
		100	99	0.9~5.3	12	10	37
5	磺胺对甲氧嘧啶	10	11	3.7~5.7	13	1.5	1.5
		100	122	0.7~4.9	9.8	12	12
6	磺胺二甲嘧啶	10	9.3	1.8~4.3	4.1	0.8	1.5
		100	95	0.7~4.6	6.5	8.4	15
7	磺胺甲噁唑	10	9.4	3.3~9.4	20	1.7	4.7
		100	94	1.4~6.2	18	12	52
8	磺胺间甲氧嘧啶	10	11	2.4~7.2	16	1.6	4.3
		100	117	2.3~13	19	31	55
9	磺胺吡啶	10	7.9	2.3~9.3	6.1	1.3	1.7
		100	79	1.4~4.8	5.8	7.6	17
10	磺胺喹噁啉	10	10	4.1~5.7	26	1.5	5.9
		100	107	4.6~16	30	38	75
11	甲氧苄啶	10	9.4	2.2~5.1	8.8	1.1	2.9
		100	88	0.7~4.5	12	6.9	32
12	卡巴多	10	12	2.7~6.9	5.8	1.7	1.7
		100	97	4.7~9.0	11	21	28
13	环丙沙星	10	9.6	4.7~8.8	9.6	1.9	2.2
		100	106	1.5~9.9	9.5	20	26

表 F.1 方法精密度汇总表 (续)

序号	化合物	加标浓度 ng/L	总均值 ng/L	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相对标 准偏差 %	重复性限r ng/L	再现性限R ng/L
14	二氟沙星	10	13	4.6~6.5	17	3.0	4.4
		100	136	8.0~18	18	48	64
15	恩诺氟沙星	10	11	4.8~9.1	20	2.0	3.6
		100	140	5.8~13	23	43	43
16	氟罗沙星	10	8.4	5.0~12	20	1.8	2.1
		100	124	6.8~15	33	40	62
17	罗美沙星	10	15	5.2~9.9	7.3	2.9	4.1
		100	167	5.0~9.1	9.7	33	41
18	马波沙星	10	9.0	3.3~7.8	22	1.4	4.8
		100	102	7.2~14	46	33	84
19	诺氟沙星	10	7.4	5.4~9.8	22	1.8	3.2
		100	78	4.4~14	14	22	36
20	氧氟沙星	10	11	5.5~8.5	25	2.0	4.5
		100	115	3.8~15	15	34	44
21	沙拉沙星	10	12	4.9~9.1	28	2.2	4.9
		100	104	12~25	22	52	70
22	克拉霉素	10	9.7	2.7~7.6	28	1.3	3.5
		100	98	1.7~11	15	16	34
23	脱水红霉素	10	12	1.9~6.6	13	1.5	2.7
		100	112	0.8~6.3	13	12	12
24	北里霉素	10	10	3.6~8.7	19	1.9	4.5
		100	125	2.4~15	28	37	59
25	林可霉素	10	15	3.0~8.0	37	2.0	5.9
		100	99	3.8~13	16	27	30
26	竹桃霉素	10	14	2.1~4.4	16	1.4	4.9
		100	134	0.7~6.4	29	19	51
27	罗红霉素	10	12	3.8~8.0	31	1.8	4.9
		100	127	1.1~6.3	17	16	47
28	泰乐菌素	10	9.7	3.9~10	31	1.7	1.7
		100	126	4.5~5.9	32	19	79

表 F.1 方法精密度汇总表 (续)

序号	化合物	加标浓度 ng/L	总均值 ng/L	实验室内相对标准 偏差 %	实验室间相对标准 偏差 %	重复性限r ng/L	再现性限R ng/L
29	金霉素	10	10	7.2~13	31	2.6	3.6
		100	91	11~20	36	36	53
30	强力霉素	10	10	5.0~7.7	31	1.8	2.8
		100	109	6.8~11	24	29	38
31	土霉素	10	31	1.8~7.9	52	3.1	16
		100	137	7.1~18	22	48	57
32	四环素	10	11	3.2~18	28	2.7	3.7
		100	110	4.1~19	31	43	46
所有化合物		10	/	1.5~18	4.1~52	0.8~3.1	1.5~17
		100	/	0.8~25	5.8~46	6.9~52	12~84

F.2 方法正确度

表F.2列出了32种抗生素化合物的方法正确度。

表 F.2 方法正确度汇总表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率 范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
1	磺胺氯哒嗪	地表水	ND ^b	10	116~140	129	129±25
				100	114~126	120	120±13
		STP 废水	ND ^b	10	118~165	148	148±53
				100	100~114	109	109±16
		养殖废水	29	50	77~129	97	97±56
				100	91~127	110	110±37
2	磺胺嘧啶	地表水	ND ^b	10	88~95	91	91±5.8
				100	81~100	94	94±21
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	118~149	129	129±36
				100	93~105	100	100±13
		养殖废水	16	50	63~77	72	72±15
				100	80~104	94	94±25

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
3	磺胺二甲氧嘧啶	地表水	ND ^b	10	102~144	117	117±48
				100	77~168	119	119±93
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	105~118	110	110±13
				100	69~112	85	85±47
		养殖废水	ND ^b	50	73~138	112	112±69
				100	88~143	124	124±63
4	磺胺甲基嘧啶	地表水	1.8	10	105~155	122	122±58
				100	99~125	112	112±26
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	97~150	123	123±53
				100	82~106	97	97±26
		养殖废水	ND ^b	50	69~96	84	84±28
				100	87~117	106	106±32
5	磺胺对甲氧嘧啶	地表水	ND ^b	10	138~143	140	140±6.3
				100	88~119	103	103±31
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	84~133	109	109±49
				100	111~128	117	117±19
		养殖废水	ND ^b	50	70~87	78	78±17
				100	102~128	114	114±27
6	磺胺二甲嘧啶	地表水	ND ^b	10	94~126	107	107±33
				100	85~183	135	135±98
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	120~135	126	126±16
				100	89~96	92	92±7.6
		养殖废水	ND ^b	50	79~88	83	83±9.5
				100	100~110	104	104±11
7	磺胺甲噁唑	地表水	ND ^b	10	97~109	103	103±12
				100	98~123	114	114±26
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	109~129	116	116±23
				100	80~116	97	97±36
		养殖废水	ND ^b	50	74~91	83	83±16
				100	89~106	97	97±17

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收 率范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
8	磺胺间甲氧嘧啶	地表水	13	10	71~126	96	96±56
				100	105~138	123	123±34
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	108~118	114	114±11
				100	91~136	112	112±46
		养殖废水	580	50	117~153	133	133±37
				100	80~115	100	100±35
9	磺胺吡啶	地表水	ND ^b	10	71~117	100	100±46
				100	63~91	76	76±28
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	94~160	119	119±72
				100	82~90	85	85±7.5
		养殖废水	ND ^b	50	57~70	62	62±14
				100	80~98	87	87±18
10	磺胺喹噁啉	地表水	ND ^b	10	83~148	125	125±72
				100	56~128	90	90±73
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	72~110	87	87±41
				100	58~97	75	75±39
		养殖废水	ND ^b	50	59~164	107	107±105
				100	78~125	108	108±52
11	甲氧苄啶	地表水	5.8	10	67~104	84	84±37
				100	81~98	91	91±18
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	107~119	114	114±13
				100	84~106	96	96±22
		养殖废水	ND ^b	50	71~90	82	82±20
				100	86~114	103	103±31
12	卡巴多	地表水	ND ^b	10	106~164	137	137±59
				100	70~115	93	93±45
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	102~142	121	121±41
				100	98~130	116	116±33
		养殖废水	ND ^b	50	99~124	112	112±25
				100	96~116	105	105±20

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率 范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
13	环丙沙星	地表水	ND ^b	10	79~140	100	100±70
				100	99~127	112	112±29
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	122~135	130	130±14
				100	70~147	106	106±77
		养殖废水	ND ^b	50	97~113	103	103±17
				100	92~117	101	101±27
14	二氟沙星	地表水	ND ^b	10	68~83	77	77±19
				100	41~70	55	55±28
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	46~87	68	68±41
				100	71~134	108	108±66
		养殖废水	ND ^b	50	78~134	109	109±57
				100	78~165	120	120±87
15	恩诺氟沙星	地表水	ND ^b	10	125~158	140	140±34
				100	148~164	156	156±17
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	131~175	156	156±46
				100	90~160	126	126±70
		养殖废水	ND ^b	50	146~165	155	155±20
				100	135~160	150	150±26
16	氟罗沙星	地表水	ND ^b	10	72~97	87	87±26
				100	85~90	87	87±4.3
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	93~143	110	110±57
				100	79~161	118	118±82
		养殖废水	ND ^b	50	87~108	97	97±22
				100	89~98	93	93±8.6
17	罗美沙星	地表水	ND ^b	10	124~140	135	135±18
				100	82~99	89	89±17
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	95~119	106	106±25
				100	96~163	140	140±75
		养殖废水	ND ^b	50	108~151	127	127±45
				100	110~173	134	134±69

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率 范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
18	马波沙星	地表水	ND ^b	10	77~90	85	85±13
				100	70~104	89	89±35
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	79~133	98	98±60
				100	98~163	128	128±66
		养殖废水	ND ^b	50	73~111	97	97±41
				100	71~114	96	96±45
19	诺氟沙星	地表水	6.2	10	90~110	101	101±20
				100	80~84	82	82±3.9
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	101~150	123	123±50
				100	67~142	105	105±75
		养殖废水	7.5	50	64~82	73	73±18
				100	57~68	62	62±9.9
20	氧氟沙星	地表水	ND ^b	10	115~139	124	124±26
				100	107~140	119	119±37
		STP 废水	ND ^b	10	115~135	125	125±21
				100	83~119	106	106±41
		养殖废水	8.3	50	106~129	117	117±24
				100	103~132	114	114±31
21	沙拉沙星	地表水	ND ^b	10	70~134	93	93±72
				100	59~67	64	64±7.0
		STP 废水	ND ^b	10	71~87	79	79±15
				100	127~139	135	135±14
		养殖废水	ND ^b	50	87~111	99	99±24
				100	81~99	91	91±18
22	克拉霉素	地表水	ND ^b	10	111~142	128	128±32
				100	129~150	137	137±24
		STP 废水	ND ^b	10	85~108	99	99±24
				100	96~122	105	105±29
		养殖废水	ND ^b	50	83~87	85	85±2.9
				100	103~118	109	109±16

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收率 范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
23	脱水红霉素	地表水	6.3	10	97~115	107	107±19
				100	89~118	108	108±32
		STP 废水	6.2	10	141~156	146	146±17
				100	100~127	116	116±28
		养殖废水	ND ^b	50	66~84	75	75±17
				100	72~91	82	82±19
24	北里霉素	地表水	ND ^b	10	118~168	140	140±51
				100	76~113	100	100±42
		STP 废水	ND ^b	10	99~141	127	127±48
				100	89~124	110	110±37
		养殖废水	ND ^b	50	78~108	95	95±31
				100	105~138	121	121±33
25	林可霉素	地表水	8.1	10	87~103	96	96±16
				100	94~131	109	109±39
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	103~105	104	104±2.3
				100	86~121	102	102±35
		养殖废水	35	50	119~172	151	151±57
				100	104~185	142	142±81
26	竹桃霉素	地表水	ND ^b	10	159~173	164	164±17
				100	97~134	115	115±37
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	164~182	174	174±19
				100	96~122	113	113±29
		养殖废水	ND ^b	50	93~108	102	102±15
				100	111~135	127	127±27
27	罗红霉素	地表水	ND ^b	10	129~175	155	155±48
				100	162~170	165	165±9.1
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	141~145	143	143±3.9
				100	136~162	150	150±27
		养殖废水	ND ^b	50	124~161	138	138±42
				100	135~173	153	153±38

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收 率范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
28	泰乐菌素	地表水	ND ^b	10	148~165	159	159±19
				100	119~155	143	143±41
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	146~172	159	159±26
				100	112~141	126	126±30
		养殖废水	ND ^b	50	104~133	120	120±30
				100	157~187	169	169±32
29	金霉素	地表水	ND ^b	10	123~165	139	139±46
				100	97~136	120	120±40
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	101~149	130	130±51
				100	118~142	133	133±27
		养殖废水	ND ^b	50	117~186	146	146±72
				100	98~153	125	125±56
30	强力霉素	地表水	ND ^b	10	130~152	143	143±24
				100	140~154	145	145±17
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	114~178	151	151±67
				100	106~118	111	111±13
		养殖废水	ND ^b	50	112~153	129	129±43
				100	128~156	146	146±32
31	土霉素	地表水	46	10	128~155	142	142±27
				100	130~176	146	146±53
		STP 废水 ^a	117	10	147~172	156	156±28
				100	149~169	159	159±21
		养殖废水	830	50	139~187	163	163±49
				100	105~177	142	142±73

表 F.2 方法正确度汇总表 (续)

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ng/L	加标浓度 ng/L	加标回收 率范围 %	加标回收率 \bar{P} %	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ %
32	四环素	地表水	13	10	122~165	137	137 ± 49
				100	141~175	161	161 ± 36
		STP 废水 ^a	ND ^b	10	119~196	163	163 ± 80
				100	77~146	115	115 ± 70
		养殖废水	8.5	50	113~122	116	116 ± 10
				100	106~170	130	130 ± 70
^a STP 表示城镇污水处理厂； ^b ND 表示未检出。							

—————

广东省环境科学学会标准