

水质 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality-Determination of antibiotics of Sulfonamides, Quinolones and Macrolides by solid phase extraction -Liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry

2019 - 12 - 05 发布

2020 - 01 - 05 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 干扰与消除 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品 3

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示 5

10 精密度和准确度 7

11 质量保证和质量控制 7

12 废物处理 8

附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限 9

附录 B（资料性附录） 质谱参考条件 10

附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度 11

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省环境监测中心。

本标准主要起草人：郭文建、张慧、朱晨、王桂勋、岳太星、李红莉、丁波涛。

水质 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的测定 固相萃取/ 液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使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。样品制备过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定水中磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶、诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星、氟罗沙星、脱水红霉素、罗红霉素、螺旋霉素12种抗生素的测定。

当取样500 ml，定容体积为1.0 ml，进样体积为20 μ l时，方法检出限为0.001 μ g/L~0.007 μ g/L，测定下限为0.004 μ g/L~0.028 μ g/L，详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

水样中的抗生素类化合物经固相萃取法富集、净化后，用液相色谱-三重四极杆质谱法分离检测。根据化合物的保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

4 干扰与消除

金属离子与抗生素能形成络合物，使固相萃取效率降低，可向水样中加入乙二胺四乙酸二钠抑制络合物的形成。水中余氯等其他具有氧化性的有机物会干扰磺胺类抗生素的测定，可向水中加入抗坏血酸消除干扰。

5 试剂和材料

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

5.1 盐酸： ρ （HCl）=1.19 g/ml。

- 5.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/ml}$ 。
- 5.3 乙腈(CH_3CN)：色谱纯。
- 5.4 甲醇(CH_3OH)：色谱纯。
- 5.5 甲酸(HCOOH)：色谱纯。
- 5.6 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 5.7 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 5.8 盐酸溶液：1+1。
- 5.9 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=4.0\text{ mol/L}$ 。量取 22 ml 硫酸(5.2)，缓慢加入到水中，待温度降至室温后，用水定容至 100 ml。
- 5.10 pH 2.0 去离子水：用盐酸(5.8)溶液调节去离子水至 pH 为 2.0。
- 5.11 0.1 %甲酸溶液：量取 0.5 ml 甲酸(5.5)，缓慢加入水中，用水定容到 500 ml。
- 5.12 甲醇/乙腈混合溶液：1+1。
- 5.13 0.1 %甲酸甲醇/乙腈混合溶液：量取 0.5 ml 甲酸(5.5)，缓慢加入到甲醇/乙腈混合溶液(5.12)中，用甲醇/乙腈混合溶液(5.12)定容至 500 ml。
- 5.14 稀释溶剂：3+1。取 75 ml 0.1 %的甲酸溶液(5.11)和 25 ml 0.1 %甲酸甲醇/乙腈混合溶液(5.13)于玻璃容器中，混合均匀。
- 5.15 标准贮备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ 。准确称取 10.0 mg 抗生素类化合物标准物质，用甲醇溶解后，转移到 100 ml 棕色容量瓶中，定容至标线。此溶液在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光可保存 1 年。也可以直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明保存。
- 5.16 脱水红霉素标准贮备液： $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。脱水红霉素可直接购买标准物质(纯度 $\geq 95\%$)或者由红霉素制备。量取 400 μl 100 mg/L 红霉素贮备液于 20 ml 棕色瓶中，加入 19.6 ml 甲醇(5.4)，然后加入约 10 μl 硫酸溶液(5.9)调 pH 至 3.0，室温下震荡 4 h，于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光可保存 2 个月。
- 5.17 标准使用液： $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。将 12 种抗生素类化合物标准贮备液(5.15)用适量的甲醇(5.4)稀释，临用现配。
- 5.18 内标贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。内标物为阿特拉津- $^{13}\text{C}_3$ 。可用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0 %，用适量的甲醇(5.4)溶解。也可直接购买有证标准溶液。贮备液应在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存或参照制造商的产品说明。
- 5.19 替代物贮备液： $\rho=200\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。喹诺酮类替代物为环丙沙星- D_8 ，磺胺类替代物为磺胺二甲氧嘧啶- D_6 、大环内酯类替代物为脱水红霉素- D_6 。可用标准物质配制，标准物质纯度大于 99.0 %，用适量的甲醇(5.4)溶解。也可直接购买有证标准溶液。贮备液应在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存或参照制造商的产品说明。
- 5.20 内标使用液： $2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。将内标贮备液(5.18)用适量的甲醇(5.4)稀释。内标使用液于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存，保质期 1 个月。
- 5.21 替代物使用液： $2.00\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。将替代物贮备液(5.19)用适量的甲醇(5.4)稀释。替代物使用液于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光保存，保质期 1 个月。
- 5.22 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，规格为 6 ml/500 mg。
- 5.23 滤膜：0.7 μm 玻璃纤维或其他材质等效滤膜。
- 5.24 滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯或其它等效滤膜。
- 5.25 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI）。
- 6.2 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。
- 6.3 浓缩装置：自动氮吹浓缩仪或 K-D 浓缩器等性能相当的设备。
- 6.4 色谱柱：填料粒径为 1.8 μm ，柱长 50 mm，内径 4.6 mm 的 C_{18} 反相色谱柱，或其他等效色谱柱。
- 6.5 样品瓶：1 000 ml 带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。
- 6.6 微量注射器：10 μl 、20 μl 、50 μl 、100 μl 、250 μl 。
- 6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。样品采集前，应向样品瓶（6.5）中加入 150 mg 抗坏血酸（5.7）及 0.25 g 乙二胺四乙酸二钠（5.6），采样时应使样品充满样品瓶（6.5），不留液上空间。样品采集后于现场立即加盐酸溶液（5.8）调节样品 pH 至 2。

样品采集后应尽快进行分析。如暂不能分析，需在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存，3 d 内分析完毕。

7.2 试样制备

7.2.1 样品预处理

样品采用固相萃取法富集前，先用孔径为 0.7 μm 的玻璃纤维膜（5.23）过滤。

7.2.2 固相萃取法

将固相萃取柱（5.22）固定在固相萃取装置（6.3）上。分别用 5 ml 甲醇（5.4）、5 ml 去离子水、5 ml pH 2.0 去离子水（5.10）活化萃取柱，待萃取柱上 pH 2.0 去离子水剩约 2 ml 左右时，量取 500 ml 水样，加入 25.0 μl 替代物使用液（5.21），用盐酸溶液（5.8）调节水样 pH 为 2~4，水样以 10~15 ml/min 的流速全部通过萃取柱后，用 5 ml 去离子水淋洗小柱，再用氮气（5.25）吹扫 20 min，使萃取柱干燥。然后加入 10 ml 甲醇（5.4）以 5 ml/min 的流速洗脱，收集洗脱液。洗脱液经氮吹仪浓缩至近干，加入内标使用液（5.20）25.0 μl ，用稀释溶剂（5.14）定容到 1.0 ml，过 0.22 μm （5.24）有机滤膜后待测。

7.3 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相：A 相：0.1 % 甲酸甲醇/乙腈混合溶液（5.13）。B 相：0.1 % 甲酸溶液（5.11）。

流速：0.3 ml/min。

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样体积：20 μl 。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	25	75
2	25	75
18	60	40
20	60	40
21	25	75
25	25	75

8.1.2 质谱参考条件

离子源：电喷雾离子源（ESI），正离子模式。
毛细管电压：4 000 V，干燥气体温度：350 ℃，雾化器压力：35 psi。
干燥气体流速：10 L/min。
多离子反应监测方式（MRM），具体条件参见附录B。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。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书的要求在规定时间内和频次内对液相色谱-三重四极杆质谱仪进行仪器质量轴和分辨率调谐，使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明显下降时，应立即重新对仪器进行质量轴和分辨率调谐。

8.2 校准曲线的建立

取一定量抗生素类化合物标准使用液（5.17）、内标使用液（5.20）及替代物使用液（5.21）于2 ml 样品瓶中，制备至少5个浓度点标准系列，抗生素类化合物和替代物在各点的质量浓度分别为2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L和200 μg/L（参考浓度），内标的质量浓度均为50.0 μg/L。
由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以标准系列溶液中目标组分的质量浓度为横坐标，其对应的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值乘以内标物浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 试样测定

按照与校准曲线的建立（8.2）相同的条件进行试样（7.2）测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定相同的条件（8.3）进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

每种被测组分选择1个母离子和2个子离子进行监测。在相同的实验条件下，某待测组分在样品中的保留时间与标准溶液中的保留时间的相对标准偏差小于2.5 %，且在试样谱图中的定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度相近的标准溶液谱图中对应的定性离子相对丰度（ K_{std} ）偏差超过表2的范围，则可判定样品中存在该待测物。12种抗生素类化合物、3种替代物及1种内标物的总离子流色谱图见图1，MRM谱图见附录C。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 K_{sam} ——样品中某组分定性离子的相对丰度，%；
 A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；
 A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

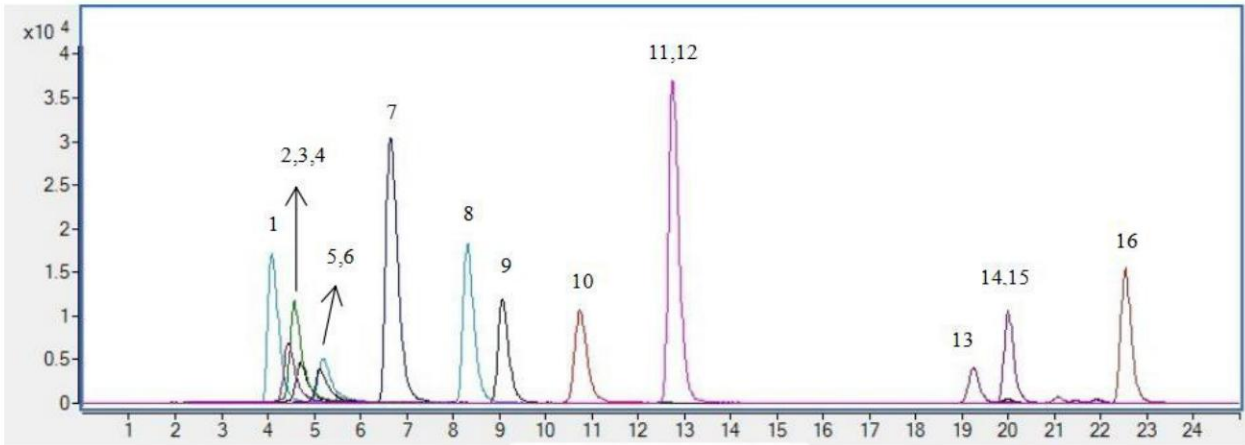
$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 K_{std} ——标准溶液中某组分定性离子的相对丰度，%；
 A_{std2} ——标准溶液中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；
 A_{std1} ——标准溶液中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

表2 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差

单位：%

标准溶液中某组分的定性离子的相对 离子丰度（ K_{std} ）	$K_{std} > 50$	$20 < K_{std} \leq 50$	$10 < K_{std} \leq 20$	$K_{std} \leq 10$
样品中某组分的定性离子的相对离子 丰度（ K_{sam} ）的最大允许偏差	± 20	± 25	± 30	± 50



说明：

- 1——磺胺嘧啶；
- 2——氟罗沙星；
- 3——氧氟沙星；
- 4——诺氟沙星；
- 5——环丙沙星-D₈；
- 6——环丙沙星；
- 7——磺胺二甲嘧啶；
- 8——磺胺间甲氧嘧啶；
- 9——磺胺甲恶唑；
- 10——螺旋霉素；
- 11——磺胺二甲氧嘧啶；
- 12——磺胺二甲氧嘧啶-D₆；
- 13——阿特拉津-¹³C₃；
- 14——脱水红霉素；
- 15——脱水红霉素-D₆；
- 16——罗红霉素。

图1 目标物、替代物及内标物的总离子流色谱图（ $\rho=100\text{ }\mu\text{g/L}$ ，内标 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ ）

9.2 定量分析

样品中各抗生素组分的质量浓度 ρ_i （ $\mu\text{g/L}$ ）按照公式（3）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\left(\frac{A_i \times \rho_{is}}{A_{is}} - b \right) \times V_i}{a \times V} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- ρ_i ——样品中目标化合物i的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- A_i ——样品中目标化合物i的峰面积（或峰高）；
- A_{is} ——样品中内标物的峰面积（或峰高）；
- ρ_{is} ——样品中内标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距;

V_i ——定容体积, ml;

V ——水样体积, ml。

9.3 结果表示

测定结果的小数点位数与方法检出限一致, 最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室对抗生素浓度为0.040 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、0.400 $\mu\text{g/L}$ 统一加标样进行了6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为0.8 %~17 %、1.4 %~17 %、1.3 %~17 %; 实验室间相对标准偏差分别为9.7 %~18 %、11 %~17 %、11 %~16 %; 重复性限范围为0.009~0.012 $\mu\text{g/L}$ 、0.032~0.052 $\mu\text{g/L}$ 、0.052~0.092 $\mu\text{g/L}$; 再现性限范围为0.013~0.021 $\mu\text{g/L}$ 、0.060~0.102 $\mu\text{g/L}$ 、0.096~0.160 $\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

6家实验室对地下水、地表水、生活污水和工业废水进行加标回收实验, 加标浓度分别为0.040 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 、0.400 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收率范围分别为75.5 %~102 %、76.3 %~88.5 %、72.3 %~97.8 %, 77.6 %~90.3 %; 加标回收率最终值为77.8 % $\pm$ 30.8 %~102 % $\pm$ 31.2 %、77.5 % $\pm$ 30.6 %~85.5 % $\pm$ 31.6 %、77.5 % $\pm$ 25.8 %~97.8 % $\pm$ 32.0 %、77.6 % $\pm$ 27.2 %~90.3 % $\pm$ 29.4 %。

精密度和准确度结果统计见附录C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白实验

每次分析至少做一个实验室空白, 实验室空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.990 ; 每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应分析测定1个校准曲线中间浓度点的标准溶液, 测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内, 否则需重新建立校准曲线。

11.3 平行样的测定

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)需分析一个平行样。平行样的相对标准偏差应控制在25 %以内。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)需做一个基体加标样, 加标回收率应在60 %~130 %之间。

11.5 替代物加标

每个样品均需要加入替代物，替代物回收率应控制在60 %~130 %之间。

12 废物处理

实验操作过程产生的有机溶剂废液应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

表A. 1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限。

表A. 1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物	CAS	所属类别	方法检出限 (μ g/L)	测定下限 (μ g/L)
1	磺胺嘧啶	68-35-9	磺胺类	0.001	0.004
2	磺胺二甲嘧啶	57-68-1	磺胺类	0.001	0.004
3	磺胺间甲氧嘧啶	1220-83-3	磺胺类	0.001	0.004
4	磺胺甲恶唑	723-46-6	磺胺类	0.001	0.004
5	磺胺二甲氧嘧啶	122-11-2	磺胺类	0.001	0.004
6	氟罗沙星	79660-72-3	喹诺酮类	0.002	0.008
7	氧氟沙星	82419-36-1	喹诺酮类	0.003	0.012
8	诺氟沙星	70458-96-7	喹诺酮类	0.003	0.012
9	环丙沙星	85721-33-1	喹诺酮类	0.003	0.012
10	螺旋霉素	8025-81-8	大环内酯类	0.007	0.028
11	脱水红霉素	23893-13-2	大环内酯类	0.002	0.008
12	罗红霉素	80214-83-1	大环内酯类	0.002	0.008

附 录 B
(资料性附录)
质谱参考条件

目标化合物、替代物及内标物的多离子反应监测条件见表B.1。

表B.1 目标化合物、替代物及内标物的多离子反应监测条件

种类	名称	母离子(m/z)	定量、定性离子 (m/z)	定量、定性碰撞电压(V)	毛细管出口电压 (V)
内标	阿特拉津-13C ³	218.6	177.2*, 106.2	15, 20	110
磺胺类	磺胺间甲氧嘧啶	281.1	156.1*, 108.1	15, 26	100
	磺胺嘧啶	251.1	156.0*, 108.0	10, 22	100
	磺胺二甲氧嘧	311.0	156.0*, 108.0	20, 26	130
	磺胺二甲氧嘧啶-D ₆	316.4	162.0*, 108.0	21, 29	110
	磺胺甲恶唑	254.1	156.0*, 108.0	10, 25	100
	磺胺二甲嘧啶	279.1	186.1*, 156.1	15, 16	120
喹诺酮类	诺氟沙星	320.0	302.1*, 276.1	20, 15	130
	环丙沙星	332.1	314.1*, 231.0	20, 42	135
	环丙沙星-D ₈	340.1	322.1*, 296.0	20, 9	125
	氧氟沙星	362.0	318.1*, 261.1	15, 26	130
	氟罗沙星	370.1	326.0*, 269.0	15, 25	130
大环内酯 类	脱水红霉素	716.5	158.1*, 558.0	25, 14	170
	脱水红霉素-D ₆	722.0	164.1*, 564.0	29, 14	158
	螺旋霉素	422.2	174.0*, 101.0	21, 23	100
	罗红霉素	837.5	158.0*, 679.4	38, 18	170
注：带*的为定量离子					

附 录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表C. 1和C. 2分别给出了方法的精密度和准确度。

表C. 1 方法的精密度

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
磺胺嘧啶	0.040	0.030	2.2-14.8	12.0	0.009	0.013
	0.200	0.160	1.4-10.4	13.3	0.033	0.060
	0.400	0.333	2.0-9.6	15.6	0.052	0.130
磺胺二甲嘧啶	0.040	0.031	2.9-13.3	17.5	0.010	0.017
	0.200	0.166	2.0-14.5	11.8	0.040	0.070
	0.400	0.337	2.3-10.6	15.2	0.066	0.150
磺胺间甲氧嘧啶	0.040	0.031	3.2-12.9	17.1	0.009	0.020
	0.200	0.156	3.1-13.2	12.7	0.042	0.071
	0.400	0.321	1.4-9.8	19.5	0.058	0.150
磺胺甲恶唑	0.040	0.033	3.8-13.0	17.3	0.011	0.011
	0.200	0.164	2.8-14.6	15.5	0.046	0.083
	0.400	0.311	2.2-15.3	12.8	0.068	0.140
磺胺二甲氧嘧啶	0.040	0.035	4.9-14.8	9.7	0.011	0.016
	0.200	0.174	2.5-16.9	12.8	0.043	0.069
	0.400	0.338	2.5-14.0	11.6	0.067	0.096
氟罗沙星	0.040	0.038	3.6-14.5	7.0	0.010	0.013
	0.200	0.176	1.4-14.9	16.4	0.052	0.100
	0.400	0.330	1.7-16.6	15.5	0.081	0.140
氧氟沙星	0.040	0.038	3.8-14.2	10.2	0.011	0.015
	0.200	0.189	2.5-13.7	15.6	0.040	0.085
	0.400	0.334	1.9-13.3	14.0	0.081	0.160
诺氟沙星	0.040	0.039	3.0-13.2	13.4	0.010	0.018
	0.200	0.174	3.4-12.4	13.3	0.046	0.083
	0.400	0.317	1.5-14.9	13.6	0.086	0.150
环丙沙星	0.040	0.039	1.9-13.5	16.9	0.011	0.021
	0.200	0.171	4.4-12.4	11.0	0.046	0.083
	0.400	0.322	1.7-16.4	14.6	0.092	0.160

表 C.1 方法的精密度 (续)

化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	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 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
螺旋霉素	0.040	0.0323	1.5-15.3	12.0	0.010	0.016
	0.200	0.165	2.7-14.7	16.7	0.032	0.083
	0.400	0.343	0.9-12.3	13.5	0.092	0.140
脱水红霉素	0.040	0.041	1.0-12.1	15.2	0.011	0.020
	0.200	0.171	2.0-13.7	14.5	0.042	0.093
	0.400	0.352	2.0-15.0	12.7	0.082	0.110
罗红霉素	0.040	0.039	0.8-16.5	15.4	0.012	0.020
	0.200	0.164	1.6-11.2	16.9	0.035	0.087
	0.400	0.348	1.3-13.8	11.4	0.077	0.126

表C.2 方法的准确度

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S$ (%)
磺胺嘧啶	地下水	0.000	0.040	66.4~91.1	75.5 $\pm$ 17.2
	地表水	0.000	0.200	62.8~85.7	78.5 $\pm$ 16.4
	生活污水	0.000	0.200	60.6~97.0	77.2 $\pm$ 22.4
	工业废水	0.000	0.400	63.3~102	88.0 $\pm$ 29.2
磺胺二甲嘧啶	地下水	0.000	0.040	64.5~101	76.4 $\pm$ 27.4
	地表水	0.000	0.200	64.1~86.9	76.3 $\pm$ 19.4
	生活污水	0.000	0.200	70.5~99.8	82.4 $\pm$ 19.4
	工业废水	0.000	0.400	77.6~93.4	87.0 $\pm$ 13.2
磺胺间甲氧嘧啶	地下水	0.000	0.040	66.8~102	77.8 $\pm$ 30.8
	地表水	0.000	0.200	63.0~96.4	80.0 $\pm$ 30.2
	生活污水	0.000	0.200	63.2~92.3	76.3 $\pm$ 19.2
	工业废水	0.000	0.400	70.4~113	85.5 $\pm$ 34.6
磺胺甲恶唑	地下水	0.000	0.040	66.3~97.2	81.5 $\pm$ 29.8
	地表水	0.000	0.200	63.2~103	81.8 $\pm$ 29.6
	生活污水	0.019	0.200	66.6~100	83.1 $\pm$ 27.0
	工业废水	0.000	0.400	71.1~92.1	77.9 $\pm$ 16.0
磺胺二甲氧嘧啶	地下水	0.000	0.040	78.3~98.7	88.0 $\pm$ 18.6
	地表水	0.000	0.200	67.1~89.8	80.2 $\pm$ 18.4
	生活污水	0.000	0.200	82.2~117	93.8 $\pm$ 25.0
	工业废水	0.000	0.400	80.2~106	90.2 $\pm$ 18.6

表 C.2 方法的准确度 (续)

化合物名称	样品类型	实际样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率范围 (%)	$\bar{P} \pm 2S$ (%)
氟罗沙星	地下水	0.000	0.040	83.0~103	92.6 $\pm$ 13.0
	地表水	0.000	0.200	65.8~103	85.5 $\pm$ 31.6
	生活污水	0.148	0.200	66.6~97.6	81.9 $\pm$ 21.6
	工业废水	0.000	0.400	61.7~94.6	77.6 $\pm$ 27.2
氧氟沙星	地下水	0.000	0.040	81.1~109	96.0 $\pm$ 19.4
	地表水	0.000	0.200	62.4~97.3	77.5 $\pm$ 30.6
	生活污水	0.000	0.200	86.6~128	97.8 $\pm$ 32.0
	工业废水	0.194	0.400	71.3~102	81.5 $\pm$ 22.8
诺氟沙星	地下水	0.000	0.040	86.1~121	98.5 $\pm$ 26.4
	地表水	0.000	0.200	72.4~93.5	82.2 $\pm$ 16.6
	生活污水	0.000	0.200	75.0~109	87.3 $\pm$ 22.8
	工业废水	0.000	0.400	63.4~93.7	80.6 $\pm$ 22.4
环丙沙星	地下水	0.000	0.040	79.5~128	97.2 $\pm$ 32.8
	地表水	0.000	0.200	73.2~94.1	86.0 $\pm$ 16.6
	生活污水	0.086	0.200	75.4~102	84.8 $\pm$ 19.2
	工业废水	0.000	0.400	65.7~96.6	80.3 $\pm$ 25.2
螺旋霉素	地下水	0.000	0.040	69.6~92.3	79.4 $\pm$ 17.2
	地表水	0.000	0.200	71.5~96.3	81.0 $\pm$ 18.0
	生活污水	0.000	0.200	61.2~95.3	77.5 $\pm$ 25.8
	工业废水	0.000	0.400	65.1~104	84.6 $\pm$ 26.8
脱水红霉素	地下水	0.000	0.040	80.9~128	102 $\pm$ 31.2
	地表水	0.000	0.200	75.5~98.2	87.1 $\pm$ 19.8
	生活污水	0.045	0.200	72.2~88.1	80.1 $\pm$ 12.0
	工业废水	0.041	0.400	76.3~118	90.3 $\pm$ 29.4
罗红霉素	地下水	0.000	0.040	81.3~123	99.4 $\pm$ 29.6
	地表水	0.000	0.200	73.4~97.2	88.5 $\pm$ 19.3
	生活污水	0.065	0.200	69.1~74.7	72.3 $\pm$ 3.9
	工业废水	0.050	0.400	69.3~98.6	85.3 $\pm$ 22.1