

DB44

广东省地方标准

DB44/T 0000-XXXX

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 in water
by solid phase extraction - high performance liquid
chromatography - tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

广东省环境保护厅
广东省质量技术监督局

发布

目 次

前言.....	I
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法和原理.....	1
4 干扰和消除.....	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 结果与计算表示.....	4
10 方法灵敏度、精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6
附录 A（规范性附录） 抗生素类化合物的基本资料.....	7
附录 B（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	8
附录 C（资料性附录） 液相色谱参考条件.....	9
附录 D（资料性附录） 质谱参考条件.....	10
附录 E（资料性附录） 标准曲线线性方程、线性范围和相关系数.....	12
附录 F（资料性附录） 标准物质和内标物质的谱图.....	13
附录 G（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	18

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《南粤水更清行动计划》，保护环境，保障人体健康，规范水中抗生素类化合物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、城市污水处理厂废水和养殖废水中 32 种抗生素类化合物的固相萃取前处理、高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 和 B 为规范性附录，附录 C、D、E、F 和 G 为资料性附录。

本标准由广东省环境保护厅提出并归口。

本标准主要起草单位：中国科学院广州地球化学研究所。

本标准方法验证单位：广州市环境监测中心站、环境保护部华南环境科学研究所、安捷伦科技（中国）有限公司广州实验室、佛山市中科院环境与安全检测认证中心有限公司、华南师范大学环境研究院。

本标准主要起草人：应光国、赵建亮、周志洪、刘叶新、刘有胜、张芊芊。

本标准为首次发布。

本标准由广东省环境保护厅解释。

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

警告：本方法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。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；所用试剂及分析后的样品需回收并进行安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定水中32种抗生素类化合物的固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于地表水、城市污水处理厂废水、养殖场废水等水体中磺胺氯哒嗪、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、磺胺喹啉、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、竹桃霉素、罗红霉素、泰乐素、氯四环素、强力霉素、氧四环素、四环素、林可霉素和甲氧苄啶（基本性质详见附录A）的定性和定量检测。经验证后，其它类型水体也可参照本标准。

当水样体积为1000 mL，富集浓缩以后定容体积为1.0 mL，进样体积为5.0 μ L时，32种抗生素类化合物在地表水中的方法检出限范围为0.4 ng/L~3.0 ng/L，测定下限范围为1.7 ng/L~12 ng/L；在城市污水处理厂废水中的方法检出限范围为0.9 ng/L~9.3 ng/L，测定下限范围为3.6 ng/L~37 ng/L；在养殖场废水中的方法检出限范围为0.4 ng/L~11 ng/L，测定下限范围为1.5 ng/L~44 ng/L。详见附录B。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

3 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，多反应监测（MRM）方式，根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，内标法定量。

4 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。向水样中加入乙二胺四乙酸四钠，可抑制金属离子的干扰。

5 试剂和材料

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

5.1 硫酸： ρ (H_2SO_4)=1.84 g/mL，分析纯。

5.2 氢氧化钠（NaOH），分析纯。

5.3 甲醇（ CH_3OH ），色谱纯。

5.4 乙腈（ CH_3CN ），色谱纯。

5.5 甲酸（ HCOOH ），色谱纯。

- 5.6 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)，色谱纯。
- 5.7 乙二胺四乙酸四钠 (Na_4EDTA)，分析纯。
- 5.8 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=4.0\text{ mol/L}$ 。量取22 mL硫酸(5.1)，缓慢加入到纯水中，待温度降至室温后，用纯水定容到100 mL。
- 5.9 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=1.0\text{ mol/L}$ 。称取4 g 氢氧化钠(5.2)溶于纯水中，定容至100 mL。
- 5.10 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(5.9)溶于甲醇(5.3)中，定容至200 mL。
- 5.11 甲酸-乙酸铵的水溶液：量取1.5 mL甲酸(5.5)并称取0.116 g乙酸铵(5.6)，溶于750 mL纯水中，制备成0.2%甲酸(V/V)-2.0 mmol/L乙酸铵的水溶液。
- 5.12 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(5.10)和30 mL甲醇(5.3)，混合并摇匀。

5.13 抗生素类化合物标准储备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ （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。储备液应在 -10°C 以下避光保存或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

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(5.3)中，最终浓度为100 mg/L；对于喹诺酮类抗生素及其内标则溶于100 mL氢氧化钠的甲醇溶液(5.10)中。

脱水红霉素可由红霉素制备，推荐的制备方法为：量取400 μL 100 mg/L红霉素储备液于20 mL棕色瓶中，加入19.6 mL甲醇(5.3)，然后加入约10 μL 的4.0 mol/L硫酸溶液(5.8)调pH至酸性，室温静置4 h后完成转化过程，于 -10°C 以下避光保存2个月。

5.14 抗生素类化合物标准使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ （参考浓度）

将32种抗生素类化合物标准储备液(5.13)按需要用甲醇(5.3)稀释。标准使用液在 -10°C 以下避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.15 内标物储备液： $\rho=100\text{ mg/L}$ （参考浓度）

8种抗生素内标物为环丙沙星- d_8 、红霉素- $^{13}\text{C}-\text{d}_3$ 、林可霉素- d_3 、磺胺甲基嘧啶- d_4 、磺胺二甲嘧啶- $^{13}\text{C}_6$ 、磺胺甲噁唑- d_4 、噻苯咪唑- d_4 、甲氧苄啶- d_3 。可直接购买有证标准溶液，也可用标准物质（纯度 $\geq 95\%$ ）制备。储备液应在 -10°C 以下避光保存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内标物详见附录A。

5.16 内标物使用液： $\rho=1.0\text{ mg/L}$ （参考浓度）

取8种内标物储备液(5.15)按需要用甲醇(5.3)稀释。内标物使用液在 -10°C 以下避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.17 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6mL/500 mg。

5.18 滤膜：0.7 μm 玻璃纤维或其它材质等效滤膜。

5.19 滤膜：0.22 μm 有机相滤膜。

5.20 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.2 浓缩装置：氮吹浓缩仪或性能相当的设备。

- 6.3 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
- 6.4 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) × 3 mm (内径)，1.8 μm (填料粒径)。
- 6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 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 493 和 HJ 494 的相关规定满瓶采集水样。

7.2 样品的保存

水样于现场立即添加硫酸溶液（5.8）调节样品 pH 为 3.0 左右，并加入 50 mL 甲醇（5.3）以抑制微生物对目标化合物的降解。样品置于带冰块样品箱中运回实验室，在 0~4℃ 避光保存，并于 2 d 内完成样品前处理。

7.3 试样制备

7.3.1 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（5.18）过滤。

7.3.2 固相萃取

分别用 10 mL 甲醇（5.3）和 10 mL 纯水活化固相萃取柱（5.17），保证小柱柱头浸润。

量取 1000 mL 过滤后水样（7.3.1），加入 0.5 g 乙二胺四乙酸四钠（5.7）。然后加入 100 μL 内标物使用液（5.16）。废水样品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，内标物使用液加入量不变。

水样以 5~10 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。吹干小柱。

用 10 mL 甲醇（5.3）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（5.20）轻轻吹干，用 1.0 mL 甲醇（5.3）溶解，经 0.22 μm 有机相滤膜（5.19）过滤后，于 -10℃ 以下避光保存。上机前，试样中的甲醇以甲酸-乙酸铵-甲醇的水溶液（5.12）进行替换。

7.4 空白试样

以实验用水代替样品，按照试样制备（7.3）相同操作步骤，制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 液相色谱参考条件

流动相：流动相 A 为 0.2% 甲酸（V/V）-2.0 mmol/L 乙酸铵的水溶液（5.11），流动相 B 为乙腈（5.4），梯度洗脱程序见附录 C。

柱温：40℃。

进样体积：5.0 μL 。

8.2 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℃。检测方式为多反应监测（MRM），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。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。

8.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间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。

8.4 校准

8.4.1 定量校准方法：内标法。

8.4.2 校准曲线的绘制

取一定量抗生素类化合物标准使用液（5.14）和内标物使用液（5.16）于2 mL进样小瓶中，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、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L和200 µg/L（参考浓度），内标物的质量浓度为100 µg/L（参考浓度）。

混合液于氮气（5.20）下轻轻吹干，以甲酸-乙酸铵-甲醇的水溶液（5.12）重新定容至1.0 mL，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内标物浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（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。

8.5 试样测定

取待测试样（7.3），按照与绘制校准曲线（8.4）相同的仪器分析条件进行测定。

8.6 空白试样测定

按与试样测定相同的仪器分析条件（8.5）进行空白试样试样（7.4）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个对应的子离子进行监测。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对应待测组分保留时间偏差在±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种内标物的MRM谱图见附录F。

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	±20%	±25%	±30%	±50%

9.2 定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据定量离子的峰面积，用内标法定量。

目标化合物的定量分析可在相应的定量软件中进行分析，分析时选择内标法。或者用内标法按式(1)来定量计算水体中抗生素类化合物的质量浓度。

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

式中：

ρ_i ——样品中组分*i*的质量浓度，ng/L；

A ——样品中目标组分*i*的峰面积；

A_{is} ——样品中组分*i*对应内标物的峰面积；

ρ_{is} ——样品中组分*i*对应内标物的浓度，ng/L；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

V_i ——提取液定容后的体积，mL；

V ——水样的体积，mL。

9.3 结果表示

当测定结果大于或等于1.00 ng/L时，保留三位有效数字；当结果小于1.00 ng/L，保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室对32种抗生素类化合物浓度为10.0 ng/L、100 ng/L和200 ng/L的水样加标样品分别进行了7次重复测定，相对标准偏差、重复性限和再现性限参见表2，每种目标组分详见附录G。

表2 32种目标组分精密度测试结果

加标浓度	10.0 (ng/L)	100 (ng/L)	200 (ng/L)
实验室内相对标准偏差	1.42%~17.4%	0.74%~24.1%	0.78%~28.9%
实验室间相对标准偏差	4.04%~51.3%	5.75%~45.4%	5.18%~33.5%
重复性限范围	0.74 ng/L~3.09 ng/L	6.82 ng/L~51.1 ng/L	17.9 ng/L~97.3 ng/L
再现性限范围	1.49 ng/L~16.1 ng/L	11.2 ng/L~83.2 ng/L	27.9 ng/L~151 ng/L

10.2 准确度

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，地表水和城市污水处理厂废水加标浓度分别为10.0 ng/L和100 ng/L，养殖废水加标浓度分别为50.0 ng/L和100 ng/L，加标回收率参见表3，每种目标组分回收率数据详见附录G。

表3 32种目标组分精密度测试结果

水质类型	地表水	城市污水处理厂废水	养殖废水
低浓度加标回收率	76.6%~164%	68.3%~174%	62.1%~163%
高浓度加标回收率	55.1%~165%	74.6%~159%	62.0%~169%

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.99 。

11.2 内标稳定性

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±50%以内。

11.3 空白分析

每批次分析至少做一组空白试验，目标组分的浓度应低于检出限。

11.4 平行样测定

每批样品应进行至少5%的平行样品测定，不足20个样品的至少进行一个平行样品测定。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≤50%；当测定结果大于10倍检出限，平行样的相对偏差应≤30%。

11.5 基体加标

每批样品应进行至少10%的基体加标样（不少于1个）测定，加标量为样品中目标组分含量的0.5~2倍，实际样品加标回收率应在40%~180%以内，绝大部分化合物应控制在50%~150%以内。

11.6 中间浓度检验

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）进行1次中间浓度检验，测定值与校准点浓度值的相对偏差应≤20%。

12 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
(规范性附录)
抗生素类化合物的基本资料

表A.1 32种抗生素类化合物的英文名称、CAS号及其对应的内标物质

序号	化合物	英文名称	CAS号	分子式	所属类别	内标物质
1	磺胺氯吡嗪	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	磺胺二甲氧嘧啶	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	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
11	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
12	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
13	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
14	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
15	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
16	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
17	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
18	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
19	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
20	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
21	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
22	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
23	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
24	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
25	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
26	泰勒索	Tylosin	1401-69-0	C ₄₆ H ₇₇ NO ₁₇	大环内酯类	红霉素- ¹³ C-d ₃
27	氯四环素	Chlortetracycline	57-62-5	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
28	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
29	氧四环素	Oxytetracycline	79-57-2	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	四环素类	噻苯咪唑-d ₄
30	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
31	林可霉素	Lincomycin	154-21-2	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	其他	林可霉素-d ₃
32	甲氧苄啶	Trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	其他	甲氧苄啶-d ₃

附录 B
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

表B.1 给出了32种抗生素类化合物的方法检出限和测定下限，水样体积以1000 mL计。

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		城市污水处理厂废水 (ng/L)		养殖废水 (ng/L)	
		检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	磺胺氯哒嗪	1.2	4.7	2.3	12	1.9	7.7
2	磺胺嘧啶	1.6	6.2	1.1	4.3	0.9	3.8
3	磺胺二甲氧哒嗪	1.3	5.1	3.7	15	0.6	2.3
4	磺胺甲基嘧啶	0.4	1.7	1.0	4.1	0.5	1.8
5	磺胺对甲氧嘧啶	1.8	7.3	2.5	9.8	1.1	4.4
6	磺胺二甲嘧啶	0.7	2.8	1.4	5.7	0.7	2.9
7	磺胺甲噁唑	1.0	3.9	0.9	3.6	0.5	1.9
8	磺胺间甲氧嘧啶	0.8	3.2	1.3	5.3	1.5	6.1
9	磺胺吡啶	1.1	4.2	1.5	6.1	0.6	2.3
10	磺胺喹噁啉	1.0	4.0	1.0	3.8	1.6	6.5
11	卡巴多	1.0	4.0	4.6	18	2.2	8.9
12	环丙沙星	1.6	6.5	1.6	6.3	0.6	2.3
13	二氟沙星	2.1	8.4	2.2	8.7	1.8	7.4
14	恩诺氟沙星	2.5	9.9	3.7	15	3.7	15
15	氟罗沙星	1.8	7.1	1.2	4.8	1.4	5.6
16	罗美沙星	2.4	9.6	1.6	6.4	2.2	8.9
17	马波沙星	1.7	6.9	1.3	5.1	1.2	4.6
18	诺氟沙星	1.3	5.4	1.5	5.9	0.6	2.5
19	氧氟沙星	2.0	8.0	1.4	5.8	1.2	4.9
20	沙拉沙星	2.3	9.2	3.0	12	1.7	7.0
21	克拉霉素	1.4	5.6	1.9	7.7	6.4	26
22	脱水红霉素	1.1	4.5	1.5	6.2	1.4	5.7
23	北里霉素	1.5	6.1	5.1	20	9.5	38
24	竹桃霉素	0.7	2.7	4.2	17	5.3	21
25	罗红霉素	1.8	7.0	4.6	18	5.5	22
26	泰勒索	1.5	5.9	2.0	8.1	4.1	16
27	氯四环素	3.0	12	7.3	29	8.2	33
28	强力霉素	2.2	8.7	9.3	37	2.3	9.2
29	氧四环素	2.4	9.4	8.6	34	11	44
30	四环素	1.3	5.1	5.8	23	1.6	6.5
31	林可霉素	2.0	7.9	1.4	5.7	3.1	13
32	甲氧苄啶	0.6	2.2	0.9	3.8	0.4	1.5

附录 C
(资料性附录)
液相色谱参考条件

表C.1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	0.20% 甲酸-2.0 mM 乙酸铵水溶液 (A)	乙腈 (B)
0	90%	10%
5	85%	15%
7	80%	20%
11	60%	40%
15	40%	60%
16	5%	95%
25	5%	95%
25.1	90%	10%
30	90%	10%

附录 D
(资料性附录)
质谱参考条件

表D.1 目标化合物及其内标的多离子反应监测条件

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	氧四环素	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
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	磺胺氯哒嗪	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	氯四环素	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

(续表D.1)

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
25	磺胺二甲氧嘧啶	12.47	311.3	156 ^a 92.1	130	20 36	31.3
26	磺胺喹喔啉	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	泰勒素	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
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 ₈	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，测定前应将质谱参数优化到最佳。							
^a 为定量离子对。							
^b 相对丰度(%)=(定性离子峰面积/定量离子峰面积)×100。							

1)非商业性声明：附录D所列参考质谱条件是在Agilent QQQ 6460质谱仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家型号的仪器。

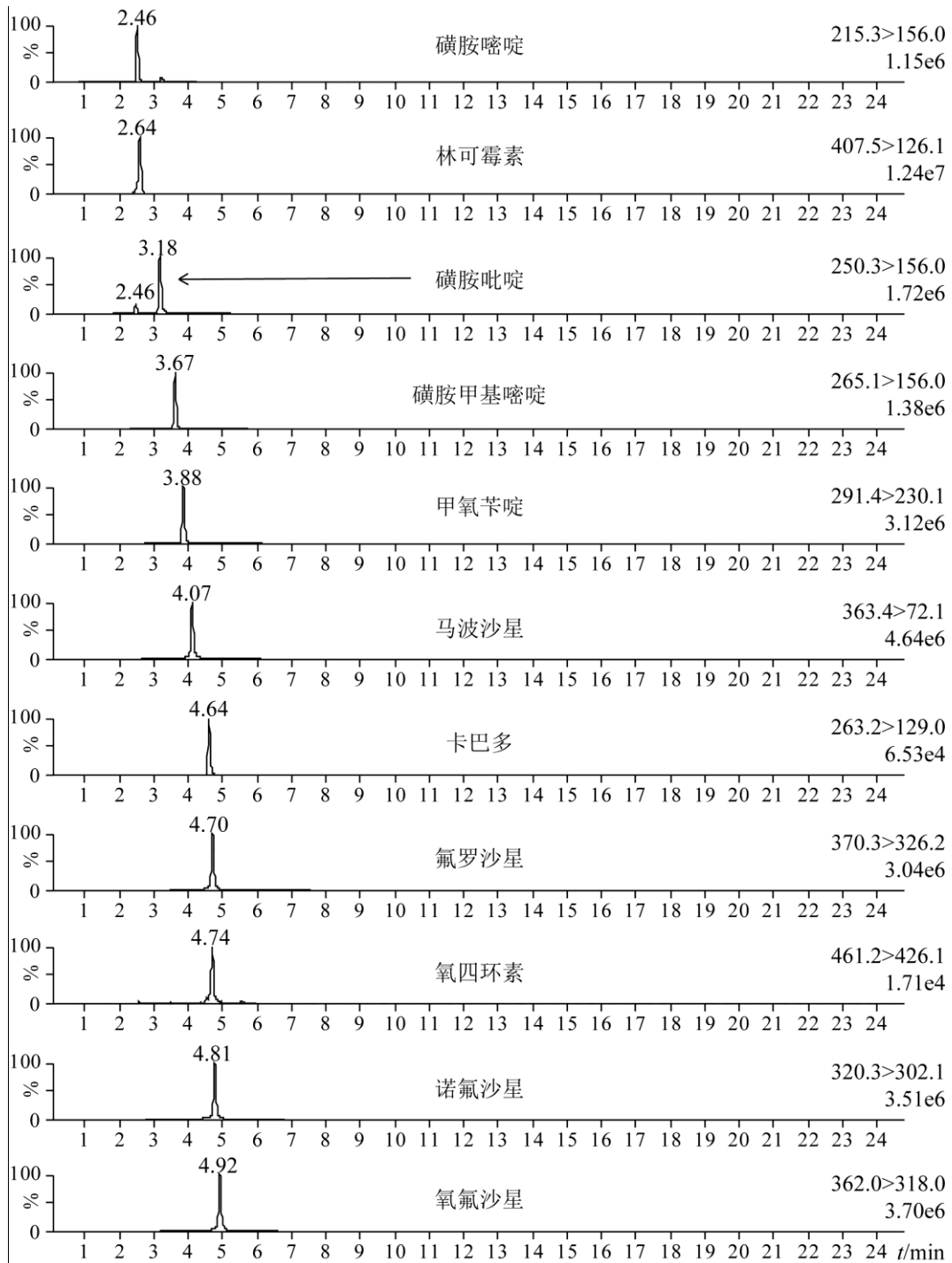
附录 E
(资料性附录)

标准曲线线性回归方程、线性范围和相关系数

表E.1 32种抗生素类化合物的标准曲线线性回归方程、线性范围和相关系数

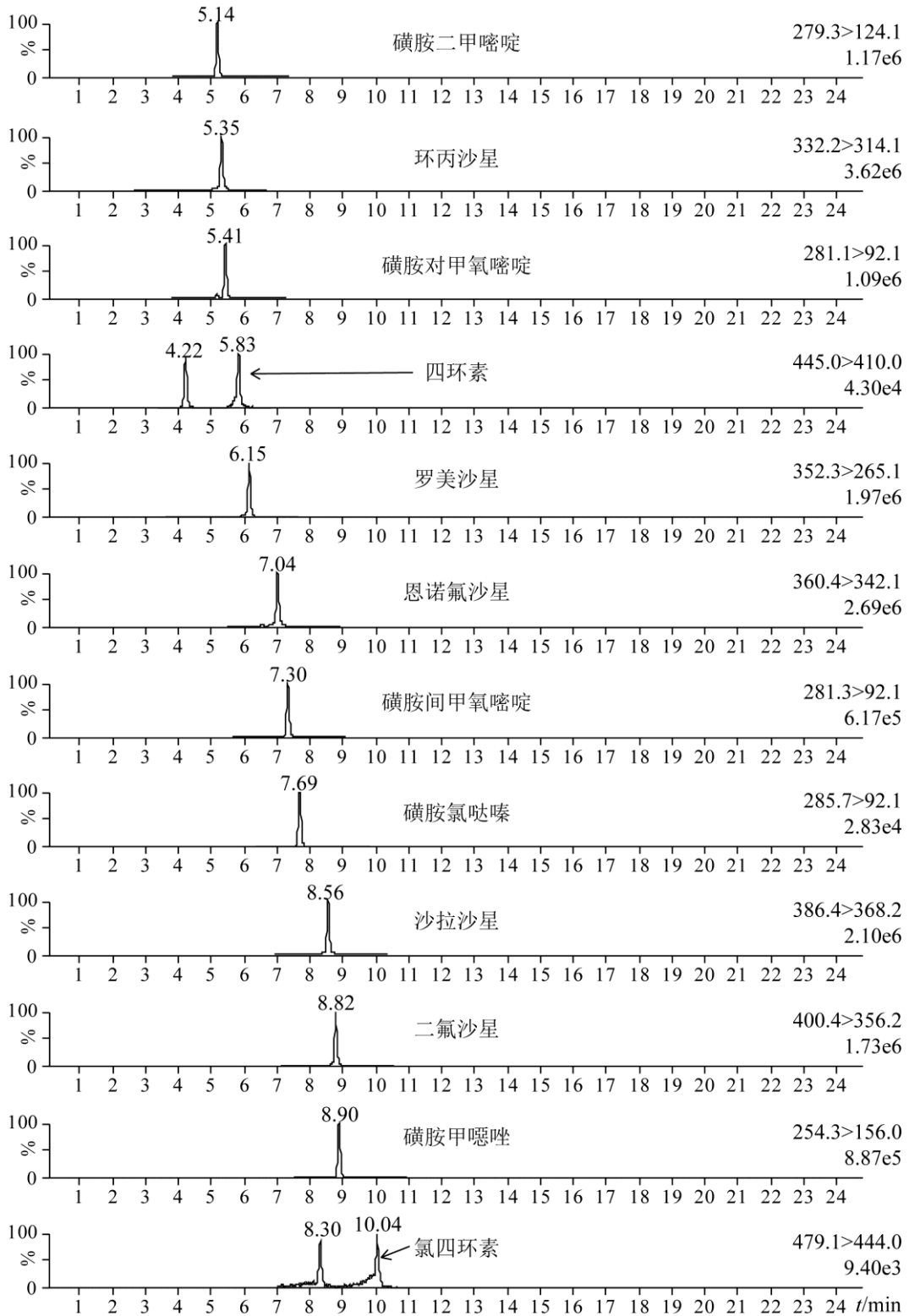
序号	化合物	线性方程	线性范围 (μg/L)	相关系数 R
1	磺胺氯哒嗪	$Y=0.041*X-0.0001$	0~200	0.9995
2	磺胺嘧啶	$Y=0.9589*X-0.0054$	0~200	0.9999
3	磺胺二甲氧哒嗪	$Y=5.1646*X+0.0005$	0~200	0.9996
4	磺胺甲基嘧啶	$Y=1.2650*X-0.003$	0~200	0.9998
5	磺胺对甲氧嘧啶	$Y=0.8916*X-0.0058$	0~200	0.9996
6	磺胺二甲嘧啶	$Y=0.969*X-0.0053$	0~200	0.9997
7	磺胺甲噁唑	$Y=1.2291*X-0.0042$	0~200	0.9998
8	磺胺间甲氧嘧啶	$Y=1.4984*X-0.0087$	0~200	0.9966
9	磺胺吡啶	$Y=1.3936*X-0.0021$	0~200	0.9998
10	磺胺喹喔啉	$Y=1.0431*X-0.0044$	0~200	0.9998
11	卡巴多	$Y=0.0372*X-0.0001$	0~200	0.9992
12	环丙沙星	$Y=0.7658*X-0.0036$	0~200	0.9927
13	二氟沙星	$Y=0.4334*X-0.0022$	0~200	0.9996
14	恩诺氟沙星	$Y=0.6746*X-0.0072$	0~200	0.9994
15	氟罗沙星	$Y=0.7285*X-0.0075$	0~200	0.9990
16	罗美沙星	$Y=0.4732*X-0.0026$	0~200	0.9996
17	马波沙星	$Y=1.1089*X-0.0078$	0~200	0.9995
18	诺氟沙星	$Y=0.8205*X-0.0083$	0~200	0.9990
19	氧氟沙星	$Y=0.8419*X-0.0069$	0~200	0.9992
20	沙拉沙星	$Y=0.5342*X-0.0019$	0~200	0.9995
21	克拉霉素	$Y=0.2178*X+0.002$	0~200	0.9916
22	脱水红霉素	$Y=0.8121*X+0.0076$	0~200	0.9989
23	北里霉素	$Y=0.7963*X-0.0179$	0~200	0.9965
24	竹桃霉素	$Y=2.7367*X-0.0292$	0~200	0.9934
25	罗红霉素	$Y=0.1153*X+0.0006$	0~200	0.9920
26	泰勒索	$Y=0.4593*X+0.0012$	0~200	0.9959
27	氯四环素	$Y=0.3323*X-0.0011$	0~200	0.9966
28	强力霉素	$Y=1.1960*X-0.0144$	0~200	0.9986
29	氧四环素	$Y=0.4481*X+0.0096$	0~200	0.9988
30	四环素	$Y=1.022*X-0.0026$	0~200	0.9998
31	林可霉素	$Y=7.2965*X-0.0159$	0~200	0.9996
32	甲氧苄啶	$Y=0.8864*X-0.0011$	0~200	0.9997

附录 F
(资料性附录)
标准物质和内标物质的谱图

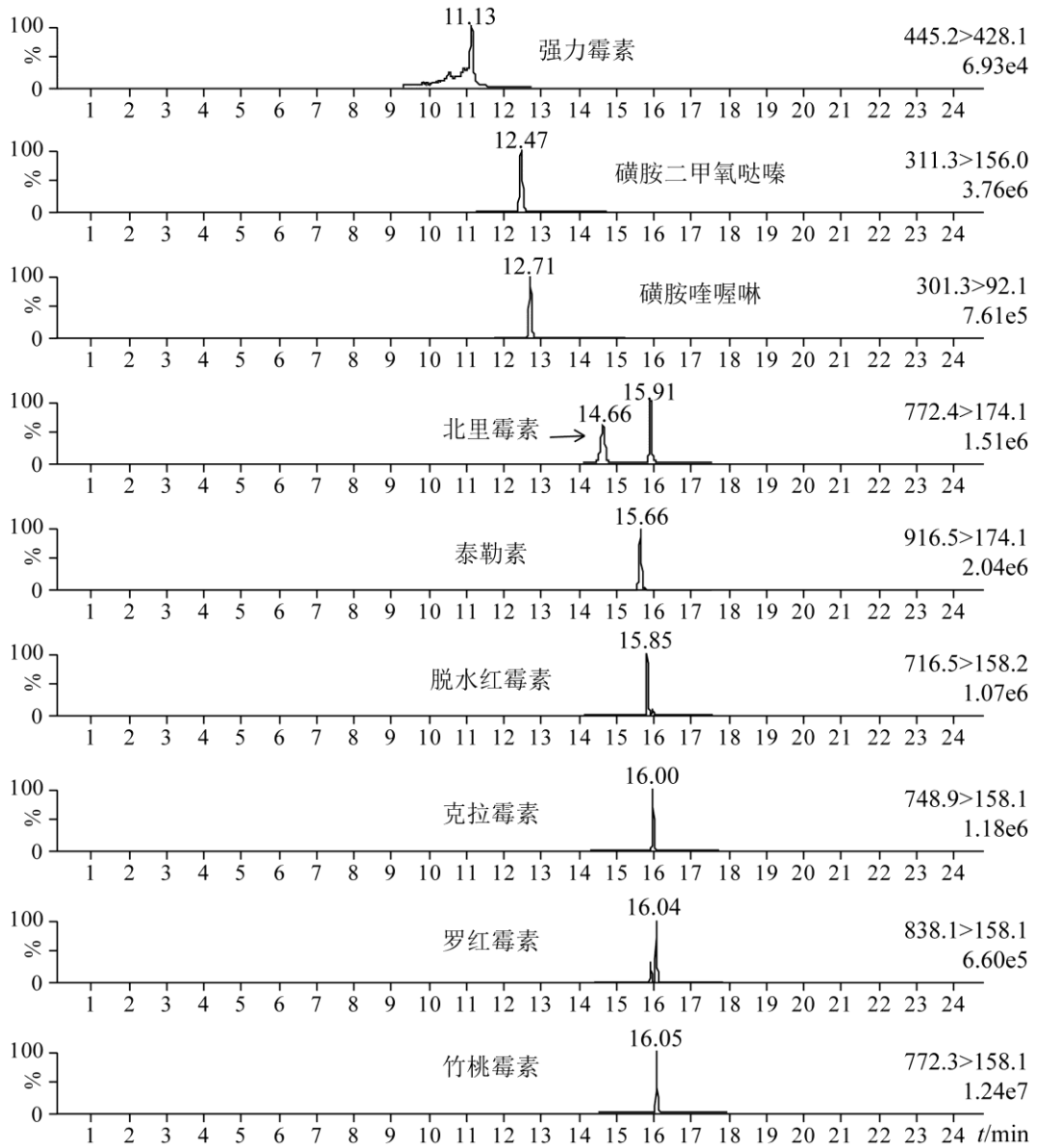


图F.1 标准物质的多重反应监测 (MRM) 谱图

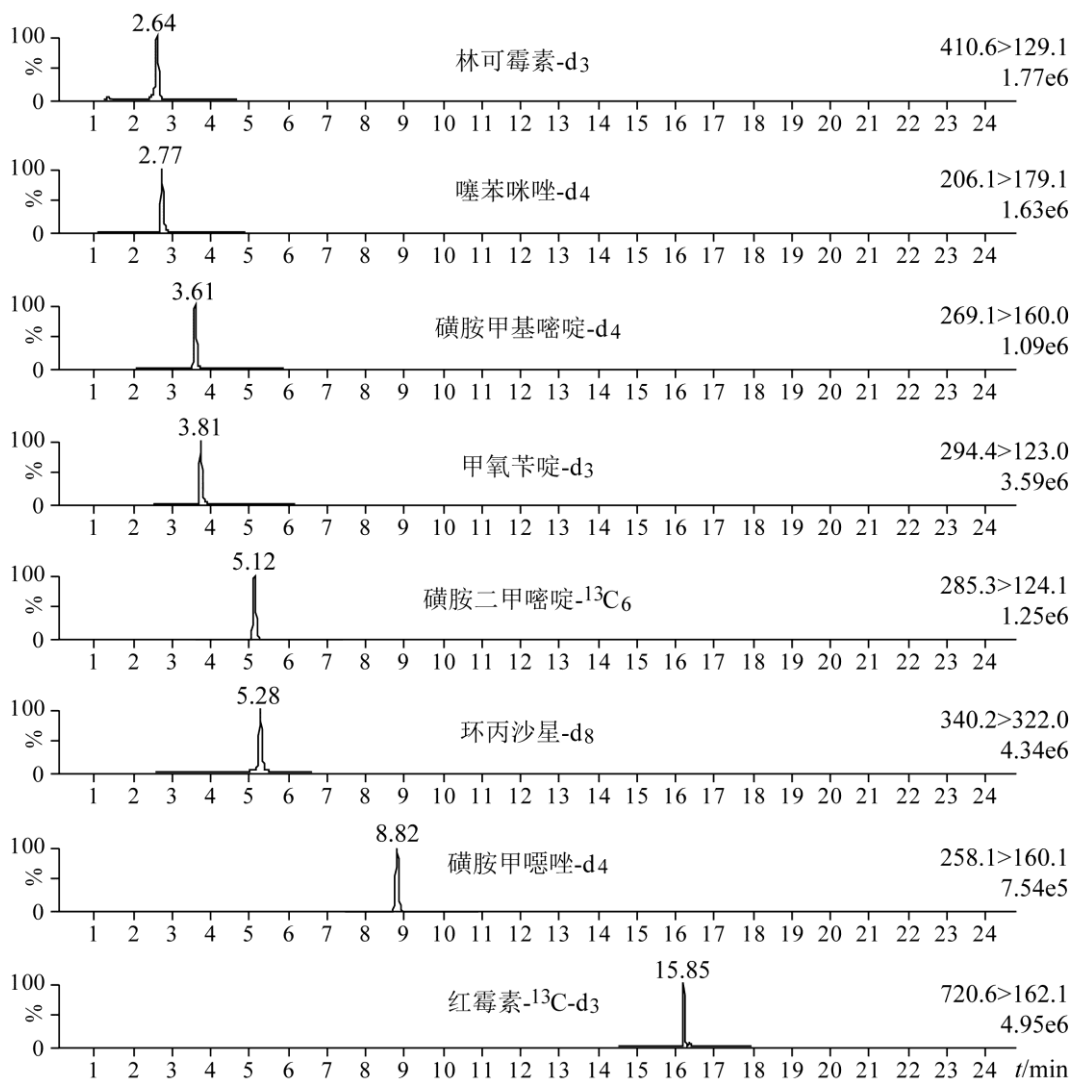
注：对于不同的质谱仪器和色谱柱，保留时间、母离子>子离子、峰面积可能存在差异。



图F.1 (续1)



图F.1 (续2)



图F.2 内标物质的多重反应监测 (MRM) 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。

附录 G
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表G.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	10.0	10.5	4.49-7.30	17.6	1.83	4.74
		100	126	3.07-9.05	28.9	23.2	78.3
		200	238	2.85-13.6	25.0	65.6	151
2	磺胺嘧啶	10.0	11.4	4.11-7.91	19.3	1.65	1.65
		100	106	1.98-6.73	10.9	15.2	15.2
		200	205	2.49-7.76	6.44	33.7	33.7
3	磺胺二甲氧哒嗪	10.0	9.69	5.03-6.52	18.6	1.59	4.91
		100	97.6	2.66-19.5	22.1	28.8	54.9
		200	214	2.40-13.5	22.0	48.3	100
4	磺胺甲基嘧啶	10.0	9.45	1.42-3.81	12.1	0.83	3.74
		100	98.6	0.94-5.28	11.4	9.87	37.0
		200	198	1.23-7.79	11.2	25.5	85.6
5	磺胺对甲氧嘧啶	10.0	11.0	3.70-5.66	12.5	1.50	1.50
		100	122	0.75-4.82	9.76	11.6	11.6
		200	226	2.46-18.5	19.0	53.9	97.9
6	磺胺二甲嘧啶	10.0	9.30	1.88-4.25	4.04	0.74	1.49
		100	95.4	0.79-4.57	6.48	8.35	14.2
		200	193	0.47-7.71	6.18	22.1	27.9
7	磺胺甲噁唑	10.0	9.43	3.36-9.37	19.3	1.67	4.70
		100	93.9	1.41-6.15	18.0	12.0	51.8
		200	191	1.35-28.9	19.6	83.1	118
8	磺胺间甲氧嘧啶	10.0	10.8	2.41-7.11	15.3	1.56	4.28
		100	117	2.32-12.2	18.7	30.4	54.9
		200	251	1.65-13.8	21.1	72.7	113
9	磺胺吡啶	10.0	7.86	2.30-9.23	6.10	1.23	1.65
		100	79.2	1.46-4.73	5.75	7.52	16.8
		200	1660	3.08-7.36	8.61	23.5	45.2
10	磺胺喹喔啉	10.0	10.3	4.11-5.61	25.7	1.44	5.89
		100	107	4.63-15.9	29.6	37.9	74.4
		200	225	2.60-14.1	27.8	55.4	142
11	卡巴多	10.0	11.5	2.71-6.85	5.79	1.62	1.62
		100	97.1	4.76-8.92	10.5	20.3	27.2
		200	219	4.43-7.85	13.9	35.6	35.6
12	环丙沙星	10.0	9.55	4.74-8.77	9.52	1.86	2.12
		100	106	1.59-9.89	9.48	19.7	25.3
		200	210	1.70-9.78	10.1	32.7	48.6

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)
13	二氟沙星	10.0	13.3	4.63-6.41	16.6	2.17	4.38
		100	136	8.02-17.8	17.9	47.7	63.4
		200	243	7.73-15.0	27.4	76.4	142
14	恩诺氟沙星	10.0	11.3	4.88-9.05	19.2	2.00	3.53
		100	140	5.81-12.6	22.6	42.9	42.9
		200	235	7.76-15.7	17.7	82.9	82.9
15	氟罗沙星	10.0	8.38	5.06-11.4	19.8	1.72	2.08
		100	124	6.86-14.2	32.5	39.8	62.0
		200	232	6.05-14.7	11.4	64.7	64.7
16	罗美沙星	10.0	15.0	5.27-9.90	7.30	2.87	4.05
		100	167	5.08-9.04	9.68	32.1	40.8
		200	237	4.93-10.5	24.9	53.9	91.2
17	马波沙星	10.0	8.96	3.39-7.71	21.3	1.37	4.77
		100	102	7.29-13.5	45.4	33.0	83.2
		200	169	4.34-14.4	33.5	47.6	120
18	诺氟沙星	10.0	7.36	5.47-9.80	21.9	1.73	3.15
		100	77.7	4.47-13.3	13.6	21.3	35.5
		200	161	4.20-11.7	11.6	34.1	66.8
19	氧氟沙星	10.0	10.5	5.51-8.49	24.6	1.94	4.44
		100	115	3.87-15.0	14.6	33.1	43.7
		200	273	4.95-16.6	18.8	97.3	138
20	沙拉沙星	10.0	11.9	4.93-9.05	27.6	2.20	4.85
		100	104	12.9-24.1	21.9	51.1	69.9
		200	166	5.98-15.0	15.9	52.5	77.3
21	克拉霉素	10.0	9.74	2.75-7.54	27.4	1.28	3.45
		100	97.6	1.75-10.3	14.7	15.3	34.0
		200	206	1.58-8.72	9.54	28.3	28.3
22	脱水红霉素	10.0	12.4	1.97-6.59	12.3	1.48	2.65
		100	112	0.84-6.22	12.1	11.2	11.2
		200	240	0.81-10.5	18.4	40.7	54.2
23	北里霉素	10.0	10.3	3.69-8.61	18.9	1.90	4.50
		100	125	2.48-14.9	27.1	36.3	58.3
		200	241	2.15-9.05	26.2	42.5	146
24	竹桃霉素	10.0	13.6	2.10-4.33	15.5	1.40	4.81
		100	134	0.74-6.34	28.5	19.0	51.0
		200	242	1.27-8.34	27.3	40.1	115
25	罗红霉素	10.0	12.4	3.82-7.91	30.5	1.73	4.81
		100	127	1.19-6.24	16.1	15.2	46.5
		200	280	2.04-9.84	18.8	36.5	94.3
26	泰乐素	10.0	9.65	3.93-9.94	31.0	1.63	1.63
		100	126	4.50-5.88	31.5	18.9	78.6
		200	247	1.98-8.19	23.9	33.6	33.6

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)
27	氯四环素	10.0	10.2	7.29-12.9	30.8	2.56	3.56
		100	90.5	11.2-19.3	35.2	35.2	52.6
		200	185	6.46-16.7	28.7	55.4	78.6
28	强力霉素	10.0	9.98	5.05-7.64	30.5	1.78	2.72
		100	109	6.81-10.7	23.7	29.0	37.3
		200	218	6.56-10.5	30.9	47.6	87.7
29	氧四环素	10.0	31.1	1.83-7.85	51.3	3.09	16.0
		100	137	7.16-17.1	21.1	47.2	56.2
		200	279	3.31-18.2	13.0	80.5	80.5
30	四环素	10.0	10.8	3.20-17.4	27.6	2.70	3.61
		100	110	4.14-18.1	30.9	43.0	45.7
		200	238	4.09-12.7	32.1	72.1	127
32	林可霉素	10.0	15.3	3.03-7.94	36.5	1.96	5.87
		100	99.0	3.89-12.9	15.2	26.5	29.2
		200	199	4.46-11.1	17.1	47.2	47.2
32	甲氧苄啶	10.0	9.44	2.21-5.10	8.76	1.08	2.87
		100	88.4	0.75-4.41	11.5	6.82	31.1
		200	177	0.87-6.95	13.1	17.9	54.6

表G.2 方法准确度汇总表

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 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	磺胺氯哒嗪	地表水	ND	10.0	116-140	129	129±24.2
				100	114-126	120	120±12.3
		STP 废水	ND	10.0	118-165	148	148±52.1
				100	100-114	109	109±15.7
		养殖废水	28.7	50.0	77.5-129	96.8	96.8±55.9
				100	91.2-127	110	110±36.4
2	磺胺嘧啶	地表水	ND	10.0	88.5-94.3	91.3	91.3±5.77
				100	81.5-100	93.5	93.5±20.8
		STP 废水	ND	10.0	118-149	129	129±35.2
				100	93.0-105	99.7	99.7±12.3
		养殖废水	16.4	50.0	63.1-76.5	71.5	71.5±14.6
				100	80.5-104	94.0	94.±24.2
3	磺胺二甲氧哒嗪	地表水	ND	10.0	102-144	117	117±47.6
				100	77.0-168	119	119±92.1
		STP 废水	ND	10.0	105-118	110	110±13.0
				100	69.5-112	85.1	85.1±46.7
		养殖废水	ND	50.0	73.7-138	112	112±68.1
				100	88.0-143	124	124±62.1
4	磺胺甲基嘧啶	地表水	1.83	10.0	105-155	122	122±57.2
				100	99.7-125	112	112±25.2
		STP 废水	ND	10.0	97.3-150	123	123±52.6
				100	82.4-106	96.9	96.9±25.5
		养殖废水	ND	50.0	69.0-95.9	84.4	84.4±27.8
				100	87.5-117	106	106±32.0
5	磺胺对甲氧嘧啶	地表水	ND	10.0	138-143	140	140±6.24
				100	88.8-119	103	103±30.3
		STP 废水	ND	10.0	84.5-133	109	109±48.5
				100	111-128	117	117±18.5
		养殖废水	ND	50.0	70.9-87.0	78.2	78.2±16.3
				100	102-128	114	114±26.8
6	磺胺二甲嘧啶	地表水	ND	10.0	94.8-126	107	107±32.8
				100	85.6-183	135	135±97.8
		STP 废水	ND	10.0	120-135	126	126±15.7
				100	89.0-96.0	91.6	91.6±7.64
		养殖废水	ND	50.0	79.1-87.9	82.5	82.5±9.49
				100	100-110	104	104±10.6
7	磺胺甲噁唑	地表水	ND	10.0	97.1-109	103	103±11.9
				100	98.8-123	114	114±26.0
		STP 废水	ND	10.0	109-129	116	116±22.2
				100	80.1-116	97.4	97.4±35.5

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 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
		养殖废水	ND	50.0	74.6-90.5	83.1	83.1±16.0
				100	89.1-106	96.5	96.5±16.9
8	磺胺间甲氧嘧啶	地表水	12.6	10.0	71.8-126	95.7	95.7±55.3
				100	105-138	123	123±33.1
		STP 废水	ND	10.0	108-118	114	114±10.9
				100	91.5-136	112	112±45.5
		养殖废水	580	50.0	117-153	133	133±36.4
				100	80.6-115	99.6	99.6±34.9
9	磺胺吡啶	地表水	ND	10.0	71.9-117	96.6	96.6±45.7
				100	63.5-90.9	76.2	76.2±27.6
		STP 废水	ND	10.0	94.0-160	119	119±71.3
				100	82.2-89.2	85.0	85.0±7.43
		养殖废水	ND	50.0	57.4-69.6	62.1	62.1±13.1
				100	80.7-97.1	86.9	86.9±17.8
10	磺胺喹喔啉	地表水	ND	10.0	83.9-148	125	125±71.8
				100	56.1-128	90.1	90.1±72.3
		STP 废水	ND	10.0	72.9-110	86.8	86.8±40.7
				100	58.9-96.1	74.6	74.6±38.5
		养殖废水	ND	50.0	59.7-164	107	107±105
				100	78.0-125	108	108±51.7
11	卡巴多	地表水	ND	10.0	106-164	137	137±58.3
				100	70.4-115	92.9	92.9±44.6
		STP 废水	ND	10.0	102-142	121	121±40.5
				100	98.9-130	116	116±31.3
		养殖废水	ND	50.0	99.2-124	112	112±24.9
				100	96.5-116	105	105±19.8
12	环丙沙星	地表水	ND	10.0	79.3-140	100	100±69.4
				100	99.8-127	112	112±28.3
		STP 废水	ND	10.0	122-135	130	130±13.4
				100	70.8-147	106	106±76.7
		养殖废水	ND	50.0	97.1-113	103	103±16.9
				100	92.0-117	101	101±27.0
13	二氟沙星	地表水	ND	10.0	68.2-82.3	76.6	76.6±14.8
				100	41.5-69.3	55.1	55.1±27.8
		STP 废水	ND	10.0	46.6-86.2	68.3	68.3±40.1
				100	71.6-134	108	108±65.2
		养殖废水	ND	50.0	78.0-134	109	109±57.0
				100	78.2-165	120	120±86.7
14	恩诺氟沙星	地表水	ND	10.0	125-158	140	140±33.5
				100	148-164	156	156±16.4
		STP 废水	ND	10.0	131-175	156	156±45.1
				100	90.6-160	126	126±69.3

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 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
		养殖废水	ND	50.0	146-165	155	155±19.6
				100	135-160	150	150±25.6
15	氟罗沙星	地表水	ND	10.0	72.1-96.1	86.9	86.9±26.0
				100	85.0-89.2	87.3	87.3±4.23
		STP 废水	ND	10.0	93.1-143	110	110±57.0
				100	79.4-161	118	118±81.6
		养殖废水	ND	50.0	87.4-108	97.3	97.3±21.1
				100	89.5-98.0	93.3	93.3±8.58
16	罗美沙星	地表水	ND	10.0	124-140	135	135±17.8
				100	82.4-98.7	89.2	89.2±16.9
		STP 废水	ND	10.0	95.9-119	106	106±24.4
				100	96.5-163	140	140±74.9
		养殖废水	ND	50.0	108-151	127	127±44.6
				100	110-173	134	134±68.3
17	马波沙星	地表水	ND	10.0	77.9-89.7	85.1	85.1±12.6
				100	70.4-104	89.4	89.4±34.6
		STP 废水	ND	10.0	79.1-133	98.1	98.1±59.7
				100	98.1-163	128	128±65.4
		养殖废水	ND	50.0	73.7-111	96.5	96.5±40.1
				100	71.3-114	95.9	95.9±44.1
18	诺氟沙星	地表水	6.16	10.0	90.0-110	101	101±19.9
				100	80.1-83.8	81.6	81.6±3.86
		STP 废水	ND	10.0	101-150	123	123±49.5
				100	67.7-142	105	105±74.7
		养殖废水	7.52	50.0	64.3-81.6	72.7	72.7±17.4
				100	57.6-67.3	62.1	62.1±9.84
19	氧氟沙星	地表水	ND	10.0	115-139	124	124±25.9
				100	107-140	119	119±36.4
		STP 废水	ND	10.0	115-135	125	125±20.3
				100	83.1-119	106	106±40.5
		养殖废水	8.24	50.0	106-129	117	117±23.6
				100	103-132	114	114±31.0
20	沙拉沙星	地表水	ND	10.0	70.4-134	92.6	92.6±71.7
				100	59.8-66.5	63.6	63.6±6.91
		STP 废水	ND	10.0	71.9-86.7	79.1	79.1±14.8
				100	127-139	135	135±13.3
		养殖废水	ND	50.0	87.6-111	98.7	98.7±24.0
				100	81.5-99.0	90.7	90.7±17.6
21	克拉霉素	地表水	ND	10.0	111-142	128	128±31.8
				100	129-150	137	137±23.1
		STP 废水	ND	10.0	85.6-108	99.1	99.1±23.6
				100	96.7-122	105	105±28.5

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 $\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
		养殖废水	ND	50.0	83.8-86.3	85.4	85.4±2.84
				100	103-118	109	109±15.7
22	脱水红霉素	地表水	6.32	10.0	97.1-115	107	107±18.7
				100	89.8-118	108	108±31.2
		STP 废水	6.18	10.0	141-156	146	146±16.8
				100	100-127	116	116±27.6
		养殖废水	ND	50.0	66.8-83.7	75.0	75.0±16.9
				100	72.2-90.6	81.9	81.9±18.4
23	北里霉素	地表水	ND	10.0	118-168	140	140±50.5
				100	76.1-113	99.9	99.9±41.1
		STP 废水	ND	10.0	99.0-141	127	127±47.8
				100	89.5-124	110	110±36.3
		养殖废水	ND	50.0	78.0-108	94.7	94.7±30.5
				100	105-138	121	121±32.8
24	竹桃霉素	地表水	ND	10.0	159-173	164	164±16.1
				100	97.2-134	115	115±36.8
		STP 废水	ND	10.0	164-182	174	174±18.4
				100	96.3-122	113	113±28.9
		养殖废水	ND	50.0	93.8-108	102	102±14.3
				100	111-135	127	127±26.5
25	罗红霉素	地表水	ND	10.0	129-175	155	155±47.4
				100	162-170	165	165±9.08
		STP 废水	ND	10.0	141-145	143	143±3.86
				100	136-162	150	150±26.1
		养殖废水	ND	50.0	124-161	138	138±41.2
				100	135-173	153	153±37.7
26	泰勒素	地表水	ND	10.0	148-165	159	159±18.7
				100	119-155	143	143±40.8
		STP 废水	ND	10.0	146-172	159	159±26.0
				100	112-141	126	126±29.5
		养殖废水	ND	50.0	104-133	120	120±29.8
				100	157-187	169	169±31.6
27	氯四环素	地表水	ND	10.0	123-165	139	139±45.1
				100	97.8-136	120	120±39.7
		STP 废水	ND	10.0	101-149	130	130±50.6
				100	118-142	133	133±26.5
		养殖废水	ND	50.0	117-186	146	146±71.8
				100	98.0-153	125	125±55.0
28	强力霉素	地表水	ND	10.0	130-152	143	143±23.2
				100	140-154	145	145±16.1
		STP 废水	ND	10.0	114-178	151	151±66.6
				100	106-118	111	111±12.5

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 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		养殖废水	ND	50.0	112-153	129	129±42.6
				100	128-156	146	146±31.1
29	氧四环素	地表水	45.9	10.0	128-155	142	142±26.8
				100	130-176	146	146±52.4
		STP 废水	117	10.0	147-172	156	156±27.1
				100	149-169	159	159±20.2
		养殖废水	830	50.0	139-187	163	163±48.2
				100	105-177	142	142±72.5
30	四环素	地表水	13.4	10.0	122-165	137	137±48.2
				100	141-175	161	161±35.6
		STP 废水	ND	10.0	119-196	163	163±79.6
				100	77.7-146	115	115±69.7
		养殖废水	8.49	50.0	113-122	116	116±10.0
				100	106-170	130	130±69.5
31	林可霉素	地表水	8.05	10.0	87.3-103	96.0	96.0±16.0
				100	94.0-131	109	109±38.6
		STP 废水	ND	10.0	103-105	104	104±2.34
				100	86.7-121	102	102±34.9
		养殖废水	35.4	50.0	119-172	151	151±56.6
				100	104-185	142	142±81.0
32	甲氧苄啶	地表水	5.75	10.0	67.4-104	83.9	83.9±37.0
				100	81.2-97.8	90.8	90.8±17.2
		STP 废水	ND	10.0	107-119	114	114±12.9
				100	84.4-106	96.1	96.1±22.0
		养殖废水	ND	50.0	71.3-89.8	82.2	82.2±19.3
				100	86.1-114	103	103±30.5

注：STP表示城市污水处理厂；ND表示未检出。