ICS 01.040.13
CCS Z 16

DB63

青 海 省 地 方 标 准

DB 63/T ××××—××××

水质 喹诺酮类和磺胺类抗生素的测定 液相色谱/串联质谱法

Water quality-Determination of 1,1-dimethylhydrazine-High performance liquid chromatography

报批稿

2024－××－××发布 2024－××－××实施

青海省生态环境厅

青海省市场监督管理局 发 布

目　　次

前言 II
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　方法原理 1
5　干扰和消除 1
6　试剂和材料 2
7　仪器设备 3
8　样品 3
9　分析步骤 4
10　结果计算与表示 6
11　精密度和正确度 8
12　质量保证和质量控制 9
13　废物处置 9
附录 A（规范性）　方法检出限和测定下限 10
附录 B（资料性）　方法准确度 13

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。

请注意本文件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。

本文件由青海省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：青海省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：窦筱艳、李红红、钟丹丹、柳春辉、艾雪、王娜、姜虹、邓玉兰、王雅雯、高海鹏、陈珂、任文婧。

本文件由青海省生态环境厅监督实施。

水质 喹诺酮类和磺胺类抗生素的测定 液相色谱/串联质谱法

警告：实验中使用的甲醇、乙腈等具有一定的毒性，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。

1 范围

本文件规定了测定水中喹诺酮类和磺胺类抗生素的液相色谱/串联质谱法。

本文件适用于地表水、地下水和盐度小于15‰的湖水中吡哌酸、恩诺沙星、洛美沙星、双氟沙星、沙拉沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、西诺沙星、达氟沙星等11种喹诺酮类抗生素和磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺氯哒嗪等9种磺胺类抗生素的测定。若通过验证，本文件也可适用于其他喹诺酮类和磺胺类抗生素。

当取样100 ml，定容体积为1.0 ml，进样体积为5.0μl时，11种喹诺酮类抗生素和9种磺胺类抗生素的方法检出限为0.003 μg/L～0.011 μg/L，测定下限为0.012～0.044 μg/L。单个目标物的检出限见附录A。

注：对于低浓度样品，可增加样品取样量，降低方法检出限。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

水样中的抗生素类化合物在酸性条件（pH≈2-4）下，经固相萃取法富集、净化后，用液相色谱/串联质谱法分离检测。根据化合物的保留时间和特征离子峰定性，内标法定量。

5 干扰和消除

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（6.9）消除干扰。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用优级纯试剂。

6.2 实验用水为符合 GB/T 6682 要求的一级水。

6.3 盐酸：ρ（HCl）=1.19 g/ml，w∈[36.0%,38.0%]。

6.4 乙腈（CH3CN）：色谱纯。

6.5 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

6.6 氨水：ρ（NH3•H2O）=0.91g/ml，w∈[25.0%,28.0%]。

6.7 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

6.8 乙二胺四乙酸二钠（Na2EDTA•2H2O）。

6.9 抗坏血酸（C6H8O6）。

6.10 盐酸溶液：1+1（体积比）。

6.11 pH 2～3 去离子水：用盐酸溶液（6.10）调节去离子水至 pH 为 2～3。

6.12 0.1 %甲酸溶液：量取 0.5 ml 甲酸（6.7），缓慢加入水中，用水定容到 500 ml。

6.13 0.1%甲酸甲醇溶液：量取 0.5 ml 甲酸（6.7），缓慢加入甲醇（6.5）中，用甲醇（6.5）定容到 500 ml。

6.14 5%氨水甲醇溶液：量取 25 ml 氨水（6.6），缓慢加入甲醇（6.5）中，用甲醇（6.5）定容到 500 ml。

6.15 0.1%甲酸水-乙腈溶液（95+5：体积比）：量取 380 ml0.1%甲酸溶液（6.12）和 20 ml 乙腈（6.4）混合。

6.16 标准贮备液：ρ=100 mg/L。可购买有证标准溶液，目标化合物包括吡哌酸、恩诺沙星、洛美沙星、双氟沙星、沙拉沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、西诺沙星、达氟沙星、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺甲恶唑、磺胺氯哒嗪，贮备液参照产品说明书保存。

6.17 标准使用液：ρ=1.00 μg/ml。将 20 种抗生素类化合物标准贮备液（6.16）用适量的甲醇（6.5）稀释，于-20 ℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 2 个月。

6.18 内标贮备液：ρ=200 μg/ml。喹诺酮类内标物为恩诺沙星-D5、环丙沙星-D8，磺胺类内标物为磺胺甲基嘧啶-D4、磺胺二甲氧嘧啶-D6。可直接购买有证标准溶液，参照产品说明书保存。

6.19 内标使用液：ρ=2.00 μg/ml。将内标贮备液（6.18）用适量的甲醇（6.5）稀释。内标使用液于-20 ℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为 2 个月。

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

6.21　滤膜Ⅰ：0.45 μm 玻璃纤维或其他材质等效滤膜。

6.22　滤膜Ⅱ：0.22 μm 聚四氟乙烯或其它等效滤膜。

6.23　氮气：纯度≥99.99 %。

7　仪器设备

7.1　液相色谱/串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

7.2　水样抽滤装置：材质为玻璃，带有真空泵。

7.3　固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

7.4　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。

7.5　色谱柱：填料粒径为1.8 μm，柱长50 mm，内径4.6 mm的C18反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

7.6　样品瓶：100 ml具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

7.7　微量注射器：10 μl、20 μl、50 μl、100 μl、250 μl。

7.8　天平：感量0.01g。

7.9　分析天平：感量0.0001g。

7.10　一般实验室常用仪器和设备。

8　样品

8.1　样品采集与保存

按照HJ 91.2和HJ 164的相关规定采集样品。样品采集前，使用样品瓶（7.6）采集100 ml样品，采样时应使样品充满样品瓶（7.6），不留液上空间。如果有余氯存在，100 ml水中加入10 mg的抗坏血酸（6.9）。样品采集后应尽快进行分析。如暂不能分析，需在0℃～4℃冷藏避光保存，保存时间推荐为7 d。

8.2　试样制备

8.2.1　样品预处理

水样恢复至室温，充分混匀，量取100 ml样品，用滤膜Ⅰ（6.21）过滤，滤液全部用于固相萃取。

8.2.2　固相萃取法

将固相萃取柱（6.20）固定在固相萃取装置（7.3）上。向水样中加入100 mg乙二胺四乙酸二钠（6.8），用盐酸溶液（6.10）调节水样pH为2～4。分别用10 ml甲醇（6.5）、5 ml去离子水、10 ml pH 2～3去离子水（6.11）活化萃取柱，待萃取柱上pH 2～3去离子水剩约2 ml左右时，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（6.23）吹扫20 min，使萃取柱干燥。先加入7 ml 0.1%甲酸甲醇（6.13），再加入5 ml 5%氨水甲醇（6.14）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（6.19）10.0 μl，用0.1%甲酸水-乙腈溶液（6.15）定容到1.0 ml，经滤膜Ⅱ（6.22）过滤后待测。

8.3 空白试样制备

以实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 液相色谱参考条件

流动相A：0.1 %甲酸溶液（6.12），流动相B：乙腈（6.4）；梯度洗脱程序见表1；

流速：0.3 ml/min；柱温：40 ℃；进样体积：5 μl。

表 1 梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	95	5
1.5	95	5
10.0	30	70
13.0	10	90
14.0	10	90
14.2	95	5
15.0	95	5

9.1.2 质谱参考条件

正离子模式，喷雾电压：5500 V，离子源温度：500 ℃。

多离子反应监测方式（MRM），具体条件参见表2。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。

表 2 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子（m/z）	定量、定性离子（m/z）	驻留时间（ms）	锥孔电压（V）	定量、定性碰撞电压（V）	定量内标
吡哌酸	304.3	189.1*、215.2	5	90、90	43、46	恩诺沙星-D_5
恩诺沙星	360.2	316.3*、245.2	5	95、95	25、37	恩诺沙星-D_5
洛美沙星	352.2	265.3*、308.3	5	100、100	31、24	恩诺沙星-D_5
双氟沙星	400.2	356.3*、299.4	5	100、100	27、40	恩诺沙星-D_5
沙拉沙星	386.1	342.2*、299.3	5	100、100	26、39	恩诺沙星-D_5
氧氟沙星	362.2	318.3*、261.3	5	140、140	25、37	恩诺沙星-D_5
诺氟沙星	320.2	302.3*、276.1	5	140、140	29、24	恩诺沙星-D_5
培氟沙星	334.2	290.3*、316.3	5	120、120	24、26	恩诺沙星-D_5
环丙沙星	332.2	314.3*、231.2	5	120、120	28、49	环丙沙星-D_8
西诺沙星	263.1	245.2*、189.1	5	120、120	21、37	环丙沙星-D_8
达氟沙星	358.2	340.1*、283.2	5	140、140	30、31	恩诺沙星-D_5

磺胺间二甲氧嘧啶	311.1	156.2*、108.1	5	60、60	29、33	磺胺二甲氧嘧啶-D_6
磺胺邻二甲氧嘧啶	311.1	156.2*、108.1	5	60、60	24、33	磺胺二甲氧嘧啶-D_6
磺胺二甲嘧啶	279.1	186.2*、124.2	5	45、45	24、29	磺胺甲基嘧啶-D_4
磺胺间甲氧嘧啶	281.1	156.1*、215.3	5	50、50	25、25	磺胺二甲氧嘧啶-D_6
磺胺对甲氧嘧啶	281.1	156.1*、215.3	5	50、50	25、25	磺胺二甲氧嘧啶-D_6
磺胺甲基嘧啶	265.2	172.2*、156.1	5	50、50	22、23	磺胺甲基嘧啶-D_4
磺胺嘧啶	251.1	156.2*、92.1	5	50、50	22、35	磺胺甲基嘧啶-D_4
磺胺甲恶唑	254.1	156.2*、108.2	5	50、50	21、30	磺胺甲基嘧啶-D_4
磺胺氯哒嗪	285.1	156.2*、92.2	5	45、45	21、33	磺胺甲基嘧啶-D_4
恩诺沙星-D_5	365.2	347.4*、245.2	5	95、95	30、40	
环丙沙星-D_8	340.2	322.3*、296.2	5	120、120	28、27	
磺胺甲基嘧啶-D_4	269.1	172.1*、96.1	5	70、70	20、43	
磺胺二甲氧嘧啶-D_6	317.7	162.3*、108.1	5	130、130	28、35	

注1：带*的为定量离子对；

注2：定量内标为建议参考内标，若通过验证，其他内标亦可作为本文件的定量内标。

9.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书的要求在规定时间和频次内对液相色谱/串联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。

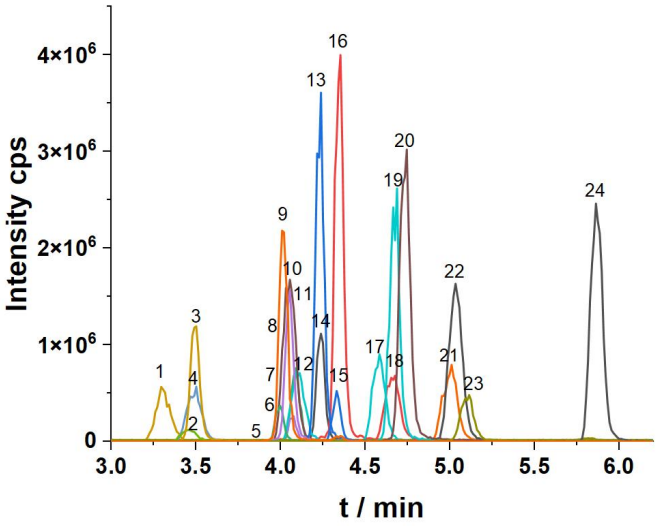
9.2 校准

9.2.1 标准曲线的建立

取一定量抗生素类化合物标准使用液（6.17）、内标使用液（6.19）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和100 μg/L（参考浓度），内标的质量浓度均为20.0 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，建立标准曲线。

9.2.2 标准参考谱图

在本文件仪器参考条件下，所有化合物的总离子色谱图见图1。



注：1-磺胺吡啶；2-磺胺甲基嘧啶-D_4；3-吡哌酸；4-磺胺甲基嘧啶；5-磺胺二甲氧嘧啶-D_6；6-诺氟沙星；7-环丙沙星-D_8；8-氧氟沙星；9-磺胺二甲嘧啶；10-培氟沙星；11-环丙沙星；12-磺胺对甲氧嘧啶；13-洛美沙星；14-达氟沙星；15-恩诺沙星-D_5；16-恩诺沙星；17-磺胺间甲氧嘧啶；18-磺胺氯哒嗪；19-沙拉沙星；20-双氟沙星；21-磺胺甲恶唑；22-磺胺邻二甲氧嘧啶；23-西诺沙星；24-磺胺间二甲氧嘧啶。

图 1　化合物总离子色谱图

（目标化合物浓度ρ=50.0 μg/L，内标化合物浓度ρ=20.0 μg/L）

9.3　试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2）相同的条件进行试样（8.2）测定。

9.4　空白试验

按照与试样测定相同的条件（9.3）进行空白试样（8.3）的测定。

10　结果计算与表示

10.1　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}）偏差不超过表3的范围，则可判定样品中存在该待测物。

定性离子相对离子丰度分别按照公式（1）和公式（2）计算。

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

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）。

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

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 3　定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差

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}≤50	10＜K_{std}≤20	K_{std}≤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

10.2　定量分析

标准系列第i点中目标化合物的相对响应因子（RRF_i），按照公式（3）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \times \frac{\rho_{Isi}}{\rho_i} \quad (3)$$

式中：RRF_i——标准系列第i点目标化学物的相对响应因子；

A_i ——标准系列第i点目标化学物定量离子的响应值；

A_{ISi}——标准系列第i点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi}——标准系列中内标物的质量浓度，μg/L；

ρ_i ——标准系列第i点目标化合物的质量浓度，μg/L。

校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子 ,按照公式（4）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^{n} RRF_i}{n} \quad (4)$$

式中：$\overline{RRF}$ ——校准曲线中目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i——校准曲线中第i点目标化合物的相对响应因子；

N ——标准系列点数。

10.3　结果计算

样品种目标化合物或替代物的质量浓度按照公式（5）计算。

$$\rho_s = \frac{\rho_x \times V_1}{V_0} \times D \quad (5)$$

式中：ρ_s ——样品中目标化合物的质量浓度，μg/L；

ρ_x ——试样中目标化合物的质量浓度，μg/L；

V_1——试样定容体积，ml;

V_0 ——取样体积，ml;

D ——稀释倍数。

10.4 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。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的地表水统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为2.0%～19%、1.9%～23%、2.4%～17%；实验室间相对标准偏差分别为8%～26%、1%～27%、6%～23%；重复性限分别为0.002 μg/L～0.006 μg/L、0.01 μg/L～0.04 μg/L、0.06 μg/L～0.2 μg/L；再现性限分别为0.006 μg/L～0.011 μg/L、0.02 μg/L～0.07 μg/L、0.1 μg/L～0.3 μg/L。

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的地下水统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.0%～17%、2.0%～18%、1.2%～21%；实验室间相对标准偏差分别为10%～24%、9%～24%、10%～23%；重复性限分别为0.002 μg/L～0.005 μg/L、0.01 μg/L～0.03 μg/L、0.1 μg/L～0.2 μg/L；再现性限分别为0.006 μg/L～0.011 μg/L、0.02 μg/L～0.06 μg/L、0.2 μg/L～0.3 μg/L。

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的湖水统一样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.5%～17%、1.2%～19%、1.5%～14%；实验室间相对标准偏差分别为13%～32%、12%～26%、13%～24%；重复性限分别为0.002 μg/L～0.005 μg/L、0.01 μg/L～0.02 μg/L、0.1 μg/L；再现性限分别为0.006 μg/L～0.016 μg/L、0.02 μg/L～0.07 μg/L、0.2 μg/L～0.3 μg/L。

精密度结果统计参见附录B中的表B.1。

11.2 正确度

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的地表水统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为61.3%～119%、59.8%～120%、61.3%～120%；加标回收率最终值分别为74.6%±31.5%～105%±19.8%、64.3%±4.9%～99.2%±15.0%、72.2%±15.7%～97.9%±20.5%。

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的地下水统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为61.8%～127%、61.7%～108%、64.1%～113%；加标回收率最终值分别为75.6%±28.7%～98.3%±24.4%、66.7%±9.2%～94.3%±18.7%、74.9%±15.4%～92.3%±22.9%。

6家实验室分别对加标浓度为0.02 μg/L、0.10 μg/L、0.50 μg/L的湖水统一样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为60.1%～147%、61.7%～123%、62.5%～129%；加标回收率最终值分别为70.2%±18.4%～92.5%±54.2%、70.6%±11.8%～104%±30.5%、76.3%±18.1%～104%±27.0%。

正确度结果统计参见附录B中的表B.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少测定1个实验室空白样品和1个全程序空白样品，测定结果应小于方法检出限。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

12.2 校准

每批次样品应建立标准曲线，相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。否则应查找原因，重新建立标准系列。

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应测定1个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则应重新建立标准曲线。

12.3 平行样的测定

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）至少分析1个平行样，平行样相对偏差应在±30%以内。

12.4 基体加标

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）需做一个基体加标样，加标回收率应在50 %～140 %之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识和台账，依法委托有资质单位处置。

附　录　A
（规范性）
方法检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，固相萃取法以取样体积100 ml，定容体积1.0 ml，进样体积5 μl计。

表 A.1　方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS No.	固相萃取法	
				检出限（μg/L）	测定下限（μg/L）
1	磺胺二甲（基）嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	0.005	0.020
2	磺胺氯哒嗪	Sulfachloropyridazine	80-32-0	0.005	0.020
3	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	127-79-7	0.006	0.024
4	磺胺邻二甲氧嘧啶	Sulfadoxine	2447-57-6	0.003	0.012
5	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	651-06-9	0.006	0.024
6	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	0.004	0.016
7	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	0.005	0.020
8	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	0.005	0.020
9	诺氟沙星	Norfloxacin	70458-96-7	0.011	0.044
10	氧氟沙星	Ofloxacin	82419-36-1	0.008	0.032
11	培氟沙星	Pefloxacin	70458-92-3	0.010	0.040
12	环丙沙星	Ciprofloxacin	85721-33-1	0.011	0.044
13	恩诺沙星	Enrofloxacin	93106-60-6	0.006	0.024
14	沙拉沙星	Sarafloxacin	98105-99-8	0.010	0.040

15	双氟沙星	Difloxacin	98106-17-3	0.007	0.028
16	西诺沙星	cinoxacin	28657-80-9	0.005	0.020
17	洛美沙星	lomefloxacin	98079-51-7	0.008	0.032
18	吡哌酸	pipemidicacid	51940-44-4	0.007	0.028
19	达氟沙星	Danofloxacin	112398-08-0	0.011	0.044
20	磺胺间二甲氧嘧啶	Sulfadimethoxine	122-11-2	0.005	0.020

附　录　B
（资料性）
方法准确度

方法的精密度数据见表B.1。方法的正确度数据见表B.2。

表 B.1　精密度数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度（μg/L）	平均值（μg/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（μg/L）	再现性限（μg/L）
1	磺胺二甲（基）嘧啶	地表水	0.02	0.016	4.9~9.6	19	0.003	0.009
			0.10	0.075	3.2~22	21	0.03	0.05
			0.50	0.404	2.9~11	20	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.016	3.4~4.7	14	0.002	0.007
			0.10	0.067	2.0~16	9	0.02	0.02
			0.50	0.417	2.7~15	14	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.015	1.6~7.7	13	0.002	0.006
			0.10	0.077	2.2~16	25	0.01	0.06
			0.50	0.427	2.8~12	23	0.1	0.3
2	磺胺氯哒嗪	地表水	0.02	0.015	2.0~7.7	24	0.003	0.010
			0.10	0.075	3.3~17	19	0.02	0.05
			0.50	0.371	4.0~9.6	18	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.016	1.0~8.0	21	0.003	0.010
			0.10	0.071	3.2~12	11	0.02	0.03
			0.50	0.382	1.8~11	14	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.014	2.6~9.5	16	0.003	0.007
			0.10	0.074	4.7~12	19	0.02	0.04
			0.50	0.390	3.0~11	19	0.1	0.2
3	磺胺甲基嘧啶	地表水	0.02	0.017	3.1~11	13	0.002	0.007
			0.10	0.072	3.3~9.7	10	0.01	0.02
			0.50	0.393	3.1~8.1	13	0.06	0.2
		地下水	0.02	0.017	3.0~8.0	18	0.003	0.009
			0.10	0.080	2.9~10	24	0.02	0.06
			0.50	0.422	2.3~13	20	0.1	0.3
		湖水	0.02	0.016	1.7~8.9	16	0.003	0.008
			0.10	0.080	2.7~12	21	0.02	0.05
			0.50	0.426	1.5~12	17	0.1	0.2
4	磺胺邻二甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.015	3.8~9.0	26	0.003	0.011
			0.10	0.079	3.7~12	20	0.02	0.05
			0.50	0.425	3.5~11	22	0.07	0.3

		地下水	0.02	0.015	2.0~7.9	24	0.003	0.011
			0.10	0.073	3.2~18	15	0.02	0.04
			0.50	0.412	2.2~12	18	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.016	3.1~9.7	20	0.003	0.009
			0.10	0.072	1.2~19	20	0.02	0.04
			0.50	0.427	4.0~14	24	0.1	0.3
5	磺胺对甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.016	2.3~6.8	21	0.002	0.010
			0.10	0.075	3.8~8.5	21	0.01	0.05
			0.50	0.411	3.1~9.5	16	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.015	1.9~11	16	0.003	0.008
			0.10	0.075	4.6~11	16	0.02	0.04
			0.50	0.407	1.2~17	17	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.015	2.3~13	14	0.003	0.007
			0.10	0.074	2.1~11	23	0.01	0.05
			0.50	0.384	2.4~14	13	0.1	0.2
6	磺胺间甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.016	4.2~6.7	21	0.002	0.009
			0.10	0.079	2.3~13	16	0.02	0.04
			0.50	0.408	3.0~12	19	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.017	2.3~9.4	17	0.003	0.009
			0.10	0.073	3.0~11	13	0.02	0.03
			0.50	0.411	1.9~15	15	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.016	1.5~5.7	19	0.002	0.009
			0.10	0.075	3.1~12	22	0.02	0.05
			0.50	0.389	2.9~13	13	0.1	0.2
7	磺胺嘧啶	地表水	0.02	0.016	3.2~6.1	16	0.002	0.008
			0.10	0.066	4.5~12	5	0.02	0.02
			0.50	0.368	2.6~9.0	14	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.017	2.1~7.4	17	0.003	0.008
			0.10	0.074	4.1~10	18	0.01	0.04
			0.50	0.432	1.7~14	17	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.016	1.7~6.9	18	0.002	0.008
			0.10	0.072	1.4~8.6	12	0.01	0.02
			0.50	0.386	1.6~14	16	0.1	0.2
8	磺胺甲噁唑	地表水	0.02	0.016	3.2~7.7	21	0.002	0.009
			0.10	0.083	4.1~17	24	0.03	0.06
			0.50	0.412	4.3~13	21	0.1	0.3
		地下水	0.02	0.017	3.1~6.7	16	0.003	0.008
			0.10	0.075	5.4~13	19	0.02	0.05
			0.50	0.414	1.7~14	17	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.016	2.5~7.4	22	0.003	0.010
			0.10	0.076	2.1~11	15	0.02	0.04
			0.50	0.416	2.5~13	19	0.1	0.2

9	诺氟沙星	地表水	0.02	0.021	3.1~12	13	0.004	0.008
			0.10	0.099	4.4~9.8	8	0.02	0.03
			0.50	0.491	2.7~13	12	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.019	2.3~14	15	0.004	0.009
			0.10	0.096	2.1~14	11	0.03	0.04
			0.50	0.471	4.3~12	16	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.017	4.8~13	14	0.005	0.008
			0.10	0.087	4.5~13	15	0.02	0.04
			0.50	0.460	4.3~12	16	0.1	0.2
10	氧氟沙星	地表水	0.02	0.018	2.7~16	14	0.004	0.008
			0.10	0.079	5.2~22	17	0.03	0.05
			0.50	0.404	5.2~13	17	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.018	3.0~14	10	0.004	0.006
			0.10	0.083	3.4~13	17	0.02	0.04
			0.50	0.418	5.0~12	14	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.016	3.4~12	22	0.003	0.010
			0.10	0.090	3.4~11	17	0.02	0.05
			0.50	0.479	1.7~13	14	0.1	0.2
11	培氟沙星	地表水	0.02	0.018	2.4~15	19	0.005	0.011
			0.10	0.074	3.6~15	12	0.02	0.03
			0.50	0.392	3.4~10	11	0.1	0.1
		地下水	0.02	0.019	3.0~8.0	13	0.003	0.007
			0.10	0.076	4.0~10	14	0.02	0.03
			0.50	0.418	5.6~10	10	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.018	4.3~8.0	14	0.003	0.008
			0.10	0.089	4.9~13	26	0.02	0.07
			0.50	0.446	3.5~9.5	19	0.1	0.3
12	环丙沙星	地表水	0.02	0.018	3.8~11	21	0.004	0.011
			0.10	0.081	1.9~12	11	0.02	0.03
			0.50	0.456	2.4~10	9	0.1	0.1
		地下水	0.02	0.018	1.6~15	18	0.004	0.010
			0.10	0.082	4.1~18	12	0.02	0.04
			0.50	0.418	3.7~11	12	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.018	4.0~13	18	0.004	0.010
			0.10	0.095	5.4~9.7	24	0.02	0.07
			0.50	0.446	2.2~12	17	0.1	0.2
13	恩诺沙星	地表水	0.02	0.020	2.6~12	12	0.003	0.007
			0.10	0.086	4.7~13	16	0.02	0.05
			0.50	0.419	2.9~13	15	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.019	4.0~7.3	12	0.003	0.007
			0.10	0.082	3.3~14	15	0.02	0.04
			0.50	0.407	2.5~14	16	0.1	0.2

		湖水	0.02	0.017	3.5~8.5	22	0.003	0.011
			0.10	0.095	2.0~14	19	0.02	0.05
			0.50	0.483	5.1~11	15	0.1	0.2
14	沙拉沙星	地表水	0.02	0.018	3.7~13	16	0.004	0.009
			0.10	0.093	5.9~23	25	0.04	0.07
			0.50	0.480	5.4~17	22	0.2	0.3
		地下水	0.02	0.019	3.2~10	14	0.003	0.008
			0.10	0.088	3.8~14	22	0.03	0.06
			0.50	0.455	3.1~21	19	0.2	0.3
		湖水	0.02	0.017	3.5~6.7	26	0.003	0.013
			0.10	0.096	5.1~13	19	0.02	0.06
			0.50	0.492	1.9~13	19	0.1	0.3
15	双氟沙星	地表水	0.02	0.020	2.6~19	8	0.005	0.006
			0.10	0.084	4.4~8.7	18	0.02	0.05
			0.50	0.452	3.2~11	19	0.1	0.3
		地下水	0.02	0.019	4.1~12	19	0.004	0.011
			0.10	0.088	4.1~12	18	0.02	0.05
			0.50	0.460	6.1~10	19	0.1	0.3
		湖水	0.02	0.017	3.0~7.6	20	0.003	0.010
			0.10	0.101	4.5~15	17	0.02	0.05
			0.50	0.507	4.6~13	14	0.1	0.2
16	西诺沙星	地表水	0.02	0.019	5.0~14	14	0.006	0.009
			0.10	0.089	3.3~13	13	0.02	0.04
			0.50	0.446	6.9~13	13	0.1	0.2
		地下水	0.02	0.017	3.2~17	17	0.005	0.009
			0.10	0.090	5.9~13	13	0.03	0.04
			0.50	0.441	4.1~15	23	0.1	0.3
		湖水	0.02	0.017	6.3~17	20	0.005	0.010
			0.10	0.102	4.4~15	17	0.02	0.05
			0.50	0.492	4.9~7.9	14	0.1	0.2
17	洛美沙星	地表水	0.02	0.018	4.1~16	18	0.004	0.010
			0.10	0.090	4.4~14	21	0.02	0.06
			0.50	0.443	3.8~13	20	0.1	0.3
		地下水	0.02	0.019	2.0~11	12	0.004	0.007
			0.10	0.086	3.6~9.5	18	0.02	0.05
			0.50	0.439	6.2~10	21	0.1	0.3
		湖水	0.02	0.016	2.5~8.5	20	0.003	0.009
			0.10	0.093	2.4~10	20	0.02	0.06
			0.50	0.471	4.8~9.8	19	0.1	0.3
18	吡哌酸	地表水	0.02	0.020	5.1~11	16	0.005	0.010
			0.10	0.081	4.8~11	8	0.02	0.03
			0.50	0.427	4.3~9.5	12	0.1	0.2

		地下水	0.02	0.020	3.8~11	13	0.004	0.008
			0.10	0.80	2.1~12	14	0.02	0.04
			0.50	0.431	7.8~13	15	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.017	2.0~16	15	0.004	0.008
			0.10	0.087	4.1~15	24	0.02	0.06
			0.50	0.438	3.2~13	16	0.1	0.2
19	达氟沙星	地表水	0.02	0.021	5.5~11	9	0.004	0.007
			0.10	0.082	5.4~14	1	0.02	0.02
			0.50	0.418	3.0~14	6	0.1	0.1
		地下水	0.02	0.020	5.7~17	14	0.005	0.009
			0.10	0.083	4.8~13	13	0.02	0.03
			0.50	0.428	7.6~18	11	0.1	0.2
		湖水	0.02	0.018	2.2~11	32	0.003	0.016
			0.10	0.098	1.9~9.0	22	0.02	0.06
			0.50	0.470	3.0~13	22	0.1	0.3
20	磺胺间二甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.016	2.6~7.6	15	0.002	0.007
			0.10	0.081	2.4~10	27	0.02	0.06
			0.50	0.417	2.7~9.8	23	0.1	0.3
		地下水	0.02	0.017	2.9~6.6	19	0.002	0.009
			0.10	0.074	3.2~12	15	0.02	0.03
			0.50	0.422	2.0~11	21	0.1	0.3
		湖水	0.02	0.015	2.3~8.5	17	0.002	0.007
			0.10	0.071	2.4~12	14	0.02	0.03
			0.50	0.389	4.1~11	20	0.1	0.2

表 B.2　正确度数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度（μg/L）	实际样品浓度（μg/L）	$\overline{P}(\%)$	$\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}(\%)$
1	磺胺二甲（基）嘧啶	地表水	0.02	0.00	61.3~92.6	78.1 ± 23.5
			0.10	0.00	62.6~97.8	74.8 ± 28.4
			0.50	0.00	65.9~99.2	79.2 ± 25.4
		地下水	0.02	0.00	63.7~89.3	79.7±20.6
			0.10	0.00	61.7~74.9	66.7±9.2
			0.50	0.00	74.9~99.9	82.9±20.1
		湖水	0.02	0.00	62.5~89.3	77.1±18.9
			0.10	0.00	67.0~116	83.2±40.5
			0.50	0.00	67.9~121	87.5±39.0
2	磺胺氯哒嗪	地表水	0.02	0.00	61.8~98.5	75.6 ± 28.4
			0.10	0.00	62.2~89.2	73.0 ± 19.4
			0.50	0.00	63.4~89.9	72.9 ± 20.4
		地下水	0.02	0.00	62.5~99.8	78.1±28.1
			0.10	0.00	65.2~77.7	69.6±9.4
			0.50	0.00	67.4~87.7	74.9±15.4
		湖水	0.02	0.00	60.1~85.1	70.2±18.4
			0.10	0.00	64.6~101	73.8±25.5
			0.50	0.00	63.3~105	80.6±31.6
3	磺胺甲基嘧啶	地表水	0.02	0.00	62.6~88.0	81.6 ± 17.9
			0.10	0.00	66.3~77.6	69.8 ± 7.9
			0.50	0.00	67.6~87.1	76.6 ± 13.9
		地下水	0.02	0.00	64.2~101	85.1±28.0
			0.10	0.00	67.0~105	79.3±32.0
			0.50	0.00	66.9~107	83.7±29.2
		湖水	0.02	0.00	63.4~101	83.3±26.6
			0.10	0.00	66.8~107	80.7±32.7
			0.50	0.00	70.5~105	84.9±26.0
4	磺胺邻二甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.00	61.8~100	74.6 ± 31.5
			0.10	0.00	66.5~104	79.4 ± 30.5
			0.50	0.00	69.8~108	83.5 ± 30.3
		地下水	0.02	0.00	61.8~98.7	75.6±28.7
			0.10	0.00	63.6~85.0	71.8±15.6
			0.50	0.00	69.6~105	82.6±27.5
		湖水	0.02	0.00	62.2~102	80.0±31.2
			0.10	0.00	61.7~99.3	74.6±30.8
			0.50	0.00	64.0~119	87.0±39.6
5	磺胺对甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.00	62.7~99.3	78.8 ± 29.4
			0.10	0.00	62.9~94.0	73.6 ± 24.9
			0.50	0.00	66.3~94.3	81.1 ± 21.9

		地下水	0.02	0.00	62.1~95.3	78.3±23.3
			0.10	0.00	63.7~86.9	72.7±17.1
			0.50	0.00	69.1~106	79.7±24.9
		湖水	0.02	0.00	62.8~90.5	76.6±22.2
			0.10	0.00	62.7~107	77.7±36.8
			0.50	0.00	66.8~95.2	76.3±18.1
6	磺胺间甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.00	61.3~102	78.6 ± 29.2
			0.10	0.00	66.1~92.1	77.5 ± 20.0
			0.50	0.00	66.6~98.5	79.8 ± 23.8
		地下水	0.02	0.00	71.6~99.4	82.3±21.1
			0.10	0.00	63.3~83.7	71.8±14.4
			0.50	0.00	70.9~93.1	80.4±18.5
		湖水	0.02	0.00	63.1~101	78.7±30.3
			0.10	0.00	65.5~107	79.0±35.1
			0.50	0.00	66.0~93.6	78.4±18.9
7	磺胺嘧啶	地表水	0.02	0.00	66.9~97.5	80.7 ± 20.9
			0.10	0.00	59.8~68.0	64.3 ± 4.9
			0.50	0.00	63.0~84.8	72.2 ± 15.7
		地下水	0.02	0.00	62.2~95.9	82.3±21.1
			0.10	0.00	63.8~91.6	73.4±22.3
			0.50	0.00	71.2~100	84.4±22.8
		湖水	0.02	0.00	63.9~104	81.0±29.5
			0.10	0.00	63.4~79.3	70.6±11.8
			0.50	0.00	66.6~92.6	76.3±19.7
8	磺胺甲噁唑	地表水	0.02	0.00	61.7~97.5	76.9 ± 26.7
			0.10	0.00	62.2~102	81.4 ± 34.2
			0.50	0.00	62.6~99.6	81.0 ± 28.1
		地下水	0.02	0.00	66.5~102	84.1±23.4
			0.10	0.00	63.1~93.1	73.7±23.7
			0.50	0.00	64.1~93.4	81.0±23.0
		湖水	0.02	0.00	62.7~105	79.6±34.4
			0.10	0.00	63.8~93.4	76.3±21.9
			0.50	0.00	65.0~109	85.8±32.3
9	诺氟沙星	地表水	0.02	0.00	79.3~116	103 ± 25.7
			0.10	0.00	91.3~112	99.2 ± 15.0
			0.50	0.00	83.3~114	97.9 ± 20.5
		地下水	0.02	0.00	76.8~116	94.9±24.8
			0.10	0.00	75.1~103	94.3±18.7
			0.50	0.00	75.6~109	92.3±22.9
		湖水	0.02	0.00	72.0~99.7	87.0±20.3
			0.10	0.00	74.8~104	88.5±25.7
			0.50	0.00	75.9~114	92.7±28.4

10	氧氟沙星	地表水	0.02	0.00	75.9~106	88.5±22.5
			0.10	0.00	61.6~92.2	77.3±21.4
			0.50	0.00	67.5~100	79.4±23.7
		地下水	0.02	0.00	77.7~104	90.0±17.0
			0.10	0.00	70.7~97.7	81.1±20.7
			0.50	0.00	72.1~102	82.0±20.6
		湖水	0.02	0.00	62.4~103	78.8±31.2
			0.10	0.00	65.3~108	90.8±28.7
			0.50	0.00	77.6~114	96.2±28.1
11	培氟沙星	地表水	0.02	0.00	65.7~116	90.6±31.8
			0.10	0.00	62.4~84.5	72.3±14.4
			0.50	0.00	67.3~87.2	77.5±14.4
		地下水	0.02	0.00	79.3~109	93.2±20.9
			0.10	0.00	65.7~91.6	75.7±20.0
			0.50	0.00	71.0~88.0	81.8±13.4
		湖水	0.02	0.00	73.3~103	88.3±23.5
			0.10	0.00	64.1~116	90.4±40.9
			0.50	0.00	67.5~109	90.3±31.1
12	环丙沙星	地表水	0.02	0.00	65.0~115	87.9±34.3
			0.10	0.00	70.9~94.4	80.8±16.2
			0.50	0.00	82.7~100	89.9±11.5
		地下水	0.02	0.00	69.7~112	89.2±29.5
			0.10	0.00	65.9~94.6	81.4±19.3
			0.50	0.00	72.6~95.6	81.8±16.2
		湖水	0.02	0.00	68.6~112	90.3±30.6
			0.10	0.00	67.4~123	98.9±35.1
			0.50	0.00	75.5~117	93.6±30.3
13	恩诺沙星	地表水	0.02	0.00	83.9~118	97.4±22.1
			0.10	0.00	68.8~107	84.9±27.3
			0.50	0.00	68.6~100	81.3±24.9
		地下水	0.02	0.00	77.6~113	96.2±21.4
			0.10	0.00	70.8~105	81.3±23.3
			0.50	0.00	66.6~102	79.8±24.3
		湖水	0.02	0.00	67.2~117	87.1±35.2
			0.10	0.00	81.8~114	97.4±27.8
			0.50	0.00	87.6~113	99.2±18.1
14	沙拉沙星	地表水	0.02	0.00	68.5~112	88.2±26.8
			0.10	0.00	65.5~120	92.5±41.3
			0.50	0.00	69.4~120	96.4±39.0
		地下水	0.02	0.00	75.8~110	91.4±22.3
			0.10	0.00	65.9~108	87.3±33.4
			0.50	0.00	70.0~113	90.8±30.7

		湖水	0.02	0.00	65.9~120	86.6±40.3
			0.10	0.00	73.5~118	98.9±35.2
			0.50	0.00	72.9~123	99.0±33.9
15	双氟沙星	地表水	0.02	0.00	86.7~108	97.5±13.4
			0.10	0.00	68.7~110	83.0±27.2
			0.50	0.00	69.7~114	90.5±30.5
		地下水	0.02	0.00	71.6~127	96.1±33.4
			0.10	0.00	65.6~105	86.8±28.5
			0.50	0.00	71.8~108	89.9±26.5
		湖水	0.02	0.00	62.9~111	85.7±34.0
			0.10	0.00	69.1~114	102±30.6
			0.50	0.00	84.9~122	104±27.0
16	西诺沙星	地表水	0.02	0.00	80.6~113	94.4±25.3
			0.10	0.00	67.5~103	87.7±21.4
			0.50	0.00	70.9~105	88.6±21.3
		地下水	0.02	0.00	62.7~99.3	83.4±24.4
			0.10	0.00	69.9~98.9	88.7±19.9
			0.50	0.00	66.1~112	87.0±34.2
		湖水	0.02	0.00	67.8~109	86.3±29.9
			0.10	0.00	72.9~118	104±30.5
			0.50	0.00	72.9~110	98.2±25.6
17	洛美沙星	地表水	0.02	0.00	62.3~101	88.6±25.4
			0.10	0.00	68.5~113	89.3±33.0
			0.50	0.00	68.3~110	88.2±30.7
		地下水	0.02	0.00	79.8~106	93.0±19.2
			0.10	0.00	70.8~103	84.4±26.1
			0.50	0.00	71.4~105	85.8±28.4
		湖水	0.02	0.00	63.3~98.1	78.4±27.9
			0.10	0.00	68.5~110	94.9±34.9
			0.50	0.00	75.5~126	92.6±32.2
18	吡哌酸	地表水	0.02	0.00	70.7~116	98.3±30.3
			0.10	0.00	68.9~85.9	79.4±11.3
			0.50	0.00	73.0~97.5	85.2±18.8
		地下水	0.02	0.00	78.8~116	98.3±24.4
			0.10	0.00	63.4~92.8	79.0±19.5
			0.50	0.00	67.9~97.3	84.8±21.9
		湖水	0.02	0.00	69.0~106	84.5±27.4
			0.10	0.00	62.7~110	90.1±37.5
			0.50	0.00	71.8~110	86.3±25.7
19	达氟沙星	地表水	0.02	0.00	94.3~119	105±19.8
			0.10	0.00	75.7~82.8	80.6±4.6
			0.50	0.00	75.0~84.5	80.6±6.2

		地下水	0.02	0.00	81.4~120	95.9±24.2
			0.10	0.00	65.6~95.6	82.1±19.8
			0.50	0.00	72.8~94.5	83.7±17.0
		湖水	0.02	0.00	64.8~147	92.5±54.2
			0.10	0.00	65.9~118	102±34.9
			0.50	0.00	78.1~129	97.8±37.3
20	磺胺间二甲氧嘧啶	地表水	0.02	0.00	66.9~95.6	80.9±21.0
			0.10	0.00	65.4~111	80.2±39.0
			0.50	0.00	65.1~109	83.0±33.2
		地下水	0.02	0.00	62.2~99.9	82.8±25.9
			0.10	0.00	65.5~88.2	73.2±17.6
			0.50	0.00	69.4~104	82.3±26.8
		湖水	0.02	0.00	62.0~91.2	72.8±22.2
			0.10	0.00	64.2~87.7	71.5±19.4
			0.50	0.00	64.3~98.5	76.9±26.6