

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1399—2024

水质 17种氟喹诺酮类抗生素的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

Water quality—Determination of 17 fluoroquinolone antibiotics—
High performance liquid chromatography-triple quadrupole mass
spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-12-25 发布

2025-07-01 实施

生态环境部 发布

目 次

| | |
|--------------------------|----|
| 前言 | II |
| 1 适用范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 方法原理 | 1 |
| 4 干扰和消除 | 1 |
| 5 试剂和材料 | 1 |
| 6 仪器和设备 | 3 |
| 7 样品 | 3 |
| 8 分析步骤 | 4 |
| 9 结果计算与表示 | 7 |
| 10 准确度 | 9 |
| 11 质量保证和质量控制 | 10 |
| 12 废物处置 | 11 |
| 附录 A (规范性附录) 方法的检出限和测定下限 | 12 |
| 附录 B (资料性附录) 方法的准确度 | 13 |

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》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中氟喹诺酮类抗生素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 17 种氟喹诺酮类抗生素的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：生态环境部华南环境科学研究所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所和国家海洋环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、国家环境分析测试中心、江苏省泰州环境监测中心、大连产品质量检验检测研究院有限公司、中国科学院生态环境研究中心和生态环境部珠江流域南海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心。

本标准生态环境部 2024 年 12 月 25 日批准。

本标准自 2025 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



水质 17种氟喹诺酮类抗生素的测定

高效液相色谱-三重四极杆质谱法

警告:实验中使用的标准物质和有机溶剂均为有毒化合物,试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行;操作时应按要求佩戴防护器具,避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 17 种氟喹诺酮类抗生素的高效液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中的马波沙星、氟罗沙星、氧氟沙星、培氟沙星、依诺沙星、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、达氟沙星、洛美沙星、奥比沙星、二氟沙星、沙拉沙星、加替沙星、莫西沙星、氟甲喹和那氟沙星共 17 种氟喹诺酮类抗生素的测定。

采用直接进样法,进样体积 5 μL 时,17 种氟喹诺酮类抗生素的方法检出限 1.2 $\mu\text{g/L}$ ~1.9 $\mu\text{g/L}$,测定下限 4.8 $\mu\text{g/L}$ ~7.6 $\mu\text{g/L}$,详见附录 A。直接进样法不适用于海水样品测定。

采用固相萃取法,取样量 1 L,定容体积 1.0 mL,进样体积 5 μL 时,17 种氟喹诺酮类抗生素的方法检出限 1.2 ng/L~2.0 ng/L,测定下限 4.8 ng/L~8.0 ng/L,详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准,仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分:样品采集、贮存与运输
- HJ 91.1 污水监测技术规范
- 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 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

在酸性条件下,样品经过滤或固相萃取柱富集净化,用高效液相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性,内标法定量。

4 干扰和消除

分析基质复杂样品,如样品颜色较深时,可通过适当减少取样量、增加稀释倍数、优化色谱条件等方式减少基质干扰。

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 甲醇(CH₃OH):色谱纯。

5.2 甲酸(HCOOH):色谱纯。

5.3 甲酸铵(HCOONH₄)。

5.4 甲醇溶液。

用甲醇(5.1)和水按 1:19 的体积比混合,临用现配。

5.5 甲酸溶液。

用甲酸(5.2)和水按 1:100 的体积比混合,临用现配。

5.6 甲酸铵/甲酸缓冲液: $c(\text{HCOONH}_4)=5\text{ mmol/L}$, $\varphi(\text{HCOOH})=0.5\%$ 。

称取 0.315 g 甲酸铵(5.3),用水溶解,加入 5 mL 甲酸(5.2),定容至 1 000 mL,混匀,临用现配。

5.7 甲酸-甲醇溶液。

用甲酸(5.2)和甲醇(5.1)按 1:1 000 的体积比混合,临用现配。

5.8 甲酸铵/甲酸缓冲液-甲醇溶液。

用甲酸铵/甲酸缓冲液(5.6)和甲醇(5.1)按 1:1 的体积比混合,临用现配。

5.9 目标化合物标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液,17 种氟喹诺酮类抗生素的组分详见附录 A,溶剂为甲醇,按照标准溶液证书要求保存。

5.10 目标化合物标准使用液: $\rho=2.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量目标化合物标准贮备液(5.9),用甲醇(5.1)稀释,在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存,保存期为 60 d。

5.11 替代物标准贮备液: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

替代物为诺氟沙星- d_5 ,亦可选用其他同位素物质作替代物。直接购买市售有证标准溶液,溶剂为甲醇,按照标准溶液证书要求保存。

5.12 替代物标准使用液: $\rho=0.5\text{ mg/L}$ 。

移取适量替代物标准贮备液(5.11),用甲醇(5.1)稀释,在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存,保存期为 60 d。

5.13 内标贮备液 I: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

内标物 I 为恩诺沙星- d_5 和环丙沙星- d_5 ,亦可选用其他同位素物质作内标物。直接购买市售有证标准溶液,溶剂为甲醇,按照标准溶液证书要求保存。

5.14 内标贮备液 II: $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

内标物 II 为¹³C₃-氟甲喹,亦可选用其他同位素物质作内标物。直接购买市售有证标准溶液,溶剂为甲醇,按照标准溶液证书要求保存。

5.15 内标使用液 I: $\rho=1.0\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 I(5.13),用甲醇(5.1)稀释,在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存,保存期为 60 d。

5.16 内标使用液 II: $\rho=0.2\text{ mg/L}$ 。

移取适量内标贮备液 II(5.14),用甲醇(5.1)稀释,在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存,保存期为 60 d。

5.17 固相萃取柱:填料为二乙烯苯和 N-乙基吡咯烷酮共聚物,规格为 500 mg/6 mL,或其他等效固相萃取柱或膜。

5.18 滤膜 I:亲水性聚四氟乙烯、聚醚砜或其他材质等效滤膜,孔径 0.22 μm 。

5.19 滤膜 II:玻璃纤维或其他材质等效滤膜,孔径 0.45 μm 。

5.20 氮气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.21 氙气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶:棕色玻璃瓶,2.5 L。

6.2 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI),具备流动相梯度洗脱和质谱多反应监测功能。

6.3 色谱柱:10 cm(柱长) \times 2.1 mm(内径) \times 2.7 μ m(粒径)的C₁₈色谱柱,或其他等效色谱柱。

6.4 固相萃取装置:手动或自动,流速可调节。

6.5 浓缩装置:氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

6.6 进样瓶:棕色玻璃瓶。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集和运输样品。

用采样瓶(6.1)采集样品,加甲酸(5.2)调节样品 pH 值为 2~4。样品应充满采样瓶(6.1),在 4 °C 以下冷藏、密封、避光保存,7 d 内完成固相萃取或直接进样分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 直接进样法

样品恢复至室温,混匀,取适量样品经滤膜 I (5.18)过滤,弃去至少 1 mL 初滤液后,准确移取 1.0 mL 滤液于进样瓶(6.6)中,依次加入 10 μ L 内标使用液 I (5.15)和 10 μ L 内标使用液 II (5.16),混匀,待测。含盐量较高的样品建议采用固相萃取法(7.2.2)。

7.2.2 固相萃取法

样品恢复至室温,混匀。量取 1 L 样品,用滤膜 II (5.19)过滤,滤液加入 10 μ L 替代物标准使用液(5.12)混匀,全部用于固相萃取。

将固相萃取柱(5.17)固定在固相萃取装置(6.4)上,依次用 6 mL 甲醇(5.1)、6 mL 水和 6 mL 甲酸溶液(5.5)活化,活化过程中应确保固相萃取柱中的填料不露出液面。将滤液以 8 mL/min~12 mL/min (约 3~4 滴/秒)的流速通过固相萃取柱,上样完毕后,用水冲洗样品瓶 1~2 次,洗涤液一并转移至柱上。用 6 mL 甲醇溶液(5.4)淋洗固相萃取柱,然后抽真空干燥固相萃取柱或用氮气(5.20)吹至近干。再用 10 mL 甲酸-甲醇溶液(5.7)以 1 mL/min(约 1 滴/3 秒)的流速洗脱固相萃取柱,收集洗脱液。洗脱液经浓缩装置(6.5)于 40 °C 浓缩至近干,加入甲酸铵/甲酸缓冲液-甲醇溶液(5.8)定容至 1.0 mL,依次添加 10 μ L 内标使用液 I (5.15)和 10 μ L 内标使用液 II (5.16),混匀,过膜 I (5.18)后待测。萃取液应在 -18 °C 以下冷冻、密封、避光保存,20 d 内完成分析。

注:氮吹时要注意气量,液面轻微波动即可,气量过大或样品吹干均会影响回收效果。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品,按照与试样的制备(7.2)相同的步骤制备实验室空白试样。

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: 甲酸铵/甲酸缓冲液(5.6); 流动相 B: 甲醇(5.1); 柱温: 40 °C; 进样体积: 5 μ L; 流速: 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

| 时间(min) | 流动相 A(%) | 流动相 B(%) |
|---------|----------|----------|
| 0 | 80 | 20 |
| 1 | 80 | 20 |
| 11 | 60 | 40 |
| 14 | 5 | 95 |
| 17 | 5 | 95 |
| 17.1 | 80 | 20 |
| 20 | 80 | 20 |

8.1.2 质谱参考条件

离子源: 电喷雾离子源(ESI); 正离子模式; 监测方式: 多反应监测(MRM); 质谱多反应监测条件见表 2。

表 2 质谱多反应监测条件

| 化合物名称 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 锥孔电压(V) | 碰撞电压(V) | 定量内标 |
|-------|------------------|------------------|---------|---------|-------------|
| 马波沙星 | 363.1 | 320.1* | 80 | 46 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 72.1 | | 23 | |
| 氟罗沙星 | 370.1 | 326.1* | 76 | 27 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 269.1 | | 37 | |
| 氧氟沙星 | 362.2 | 318.2* | 76 | 27 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 261.1 | | 39 | |
| 培氟沙星 | 334.2 | 316* | 76 | 29 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 290.1 | | 27 | |
| 依诺沙星 | 321.1 | 303.1* | 70 | 30 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 232.1 | | 50 | |
| 诺氟沙星 | 320.2 | 302.2* | 65 | 28 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 276.2 | | 25 | |
| 环丙沙星 | 332.1 | 314.1* | 81 | 29 | 环丙沙星- d_8 |

表 2 质谱多反应监测条件 (续)

| 化合物名称 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 锥孔电压(V) | 碰撞电压(V) | 定量内标 |
|---------------------------------|------------------|------------------|---------|---------|------------------------|
| 环丙沙星 | 332.1 | 288.1 | 81 | 27 | 环丙沙星- d_8 |
| 恩诺沙星 | 360.2 | 316.1* | 76 | 27 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 245.1 | | 37 | |
| 达氟沙星 | 358.2 | 340.2* | 76 | 33 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 82.1 | | 73 | |
| 洛美沙星 | 352.2 | 308.2* | 91 | 25 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 265.1 | | 33 | |
| 奥比沙星 | 396.0 | 352* | 80 | 24 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 295.2 | | 32 | |
| 二氟沙星 | 400.2 | 356.2* | 81 | 29 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 299.1 | | 39 | |
| 沙拉沙星 | 386.1 | 368.2* | 75 | 31 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 342.2 | | 27 | |
| 加替沙星 | 376.2 | 332.2* | 81 | 27 | 恩诺沙星- d_5 |
| | | 261 | | 41 | |
| 莫西沙星 | 402.2 | 384.2* | 76 | 31 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 358.2 | | 29 | |
| 氟甲喹 | 262.1 | 244.1* | 100 | 25 | $^{13}\text{C}_3$ -氟甲喹 |
| | | 202 | 90 | 45 | |
| 那氟沙星 | 361.2 | 343.2* | 110 | 35 | $^{13}\text{C}_3$ -氟甲喹 |
| | | 283.1 | 80 | 50 | |
| 诺氟沙星- d_5 (替代物) | 325.2 | 307.2* | 65 | 30 | 环丙沙星- d_8 |
| | | 281.2 | | 26 | |
| 环丙沙星- d_8 (内标物) | 340.2 | 322.1* | 91 | 31 | — |
| | | 296.1 | | 27 | |
| 恩诺沙星- d_5 (内标物) | 365.2 | 321.2* | 81 | 29 | — |
| | | 347.2 | | 31 | |
| $^{13}\text{C}_3$ -氟甲喹 (内标物) | 265.1 | 247.1* | 46 | 25 | — |
| | | 205.1 | | 45 | |

注：*为定量离子。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书调谐仪器并确认仪器性能,仪器性能正常后测定样品。

8.2 校准

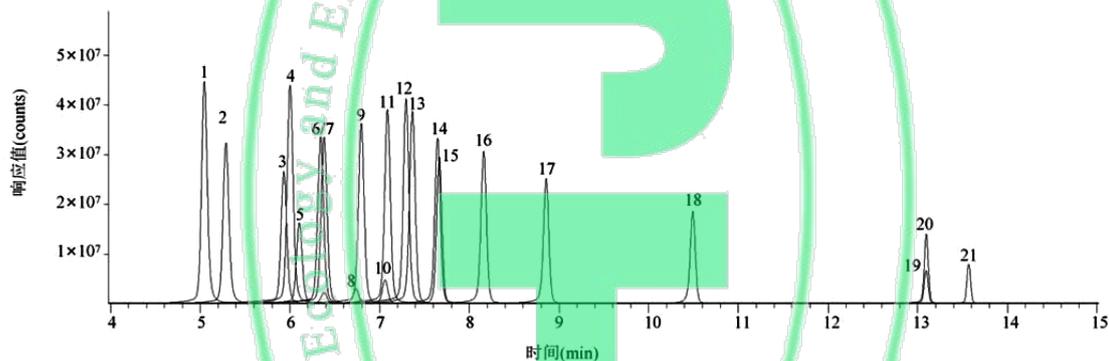
8.2.1 标准系列的配制

直接进样:移取适量目标化合物标准使用液(5.10),用甲酸溶液(5.5)配制至少 6 个浓度点的标准系列,目标化合物的质量浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ (此为参考浓度)。分别取 1.0 mL 制备好的标准系列溶液于进样瓶(6.6)中,依次加入 10 μL 内标使用液 I (5.15)和 10 μL 内标使用液 II (5.16),混匀,待测。

固相萃取:分别移取适量目标化合物标准使用液(5.10)和替代物标准使用液(5.12),用甲酸铵/甲酸缓冲液-甲醇溶液(5.8)配制至少 6 个浓度点的标准系列,目标化合物和替代物的质量浓度分别为 5.0 ng/mL 、10.0 ng/mL 、20.0 ng/mL 、50.0 ng/mL 、100 ng/mL 和 200 ng/mL (此为参考浓度)。分别取 1.0 mL 制备好的标准系列于进样瓶(6.6)中,依次加入 10 μL 内标使用液 I (5.15)和 10 μL 内标使用液 II (5.16),混匀,待测。

8.2.2 标准系列的测定

按照仪器参考条件(8.1),由低浓度到高浓度依次进样分析。目标化合物、替代物及内标物的总离子色谱图见图 1。



1——马波沙星;2——氟罗沙星;3——氧氟沙星;4——培氟沙星;5——依诺沙星;6——诺氟沙星- d_5 (替代物);
7——诺氟沙星;8——环丙沙星- d_8 (内标物);9——环丙沙星;10——恩诺沙星- d_5 (内标物);11——恩诺沙星;
12——达氟沙星;13——洛美沙星;14——奥比沙星;15——二氟沙星;16——沙拉沙星;17——加替沙星;
18——莫西沙星;19—— $^{13}\text{C}_3$ -氟甲喹(内标物);20——氟甲喹;21——那氟沙星。

图 1 目标化合物、替代物($\rho=100 \mu\text{g/L}$)及内标物($\rho=10 \mu\text{g/L}$)的总离子色谱图

8.2.3 平均相对响应因子计算

目标化合物或替代物 i 的相对响应因子按照公式(1)计算:

$$\text{RRF}_{ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{is,ij}} \times \frac{\rho_{is,ij}}{\rho_{s,ij}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 的相对响应因子;

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 定量离子的峰面积;

$A_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 对应内标物定量离子的峰面积;

$\rho_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 对应内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

目标化合物或替代物 i 的平均相对响应因子按照公式(2)计算:

$$\overline{\text{RRF}}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \text{RRF}_{ij}}{n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\overline{\text{RRF}}_i$ ——目标化合物或替代物 i 的平均相对响应因子;

RRF_{ij} ——标准系列中第 j 点目标化合物或替代物 i 的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

8.2.4 用最小二乘法绘制标准曲线

以标准系列溶液中目标化合物或替代物的质量浓度为横坐标,以其对应的峰面积与内标物峰面积的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标,建立标准曲线。

8.3 试样测定

按照与标准系列的测定(8.2.2)相同的仪器条件测定试样(7.2)。

8.4 空白试验

按照与试样测定(8.3)相同的仪器条件测定实验室空白试样(7.3)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。在相同的实验条件下,试样中目标化合物保留时间和标准溶液中目标化合物保留时间比较,相差 ± 0.2 min 以内。样品中各目标化合物定性离子的相对丰度($K_{\text{sam},i}$)与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度($K_{\text{std},i}$)进行比较,所得偏差在表 3 规定的最大允许偏差范围内,则可判定样品中存在该目标化合物。 $K_{\text{sam},i}$ 和 $K_{\text{std},i}$ 分别按照公式(3)和公式(4)计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度, %;

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的峰面积;

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度, %;

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的峰面积;

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

表 3 相对离子丰度的最大允许偏差

| $K_{\text{std},i}$ | $K_{\text{sam},i}$ 最大允许偏差 |
|-------------------------------------|---------------------------|
| $K_{\text{std},i} > 50\%$ | $\pm 20\%$ |
| $20\% < K_{\text{std},i} \leq 50\%$ | $\pm 25\%$ |
| $10\% < K_{\text{std},i} \leq 20\%$ | $\pm 30\%$ |
| $K_{\text{std},i} \leq 10\%$ | $\pm 50\%$ |

9.2 定量分析

9.2.1 平均相对响应因子法计算

9.2.1.1 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度按照公式(5)计算。

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\overline{\text{RRF}}_i} \times D \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

- ρ_i ——样品中目标化合物*i*的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
- $A_{c,i}$ ——试样中目标化合物*i*定量离子的峰面积;
- $A_{is,i}$ ——试样中目标化合物*i*对应内标物定量离子的峰面积;
- $\rho_{is,i}$ ——试样中目标化合物*i*对应内标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;
- $\overline{\text{RRF}}_i$ ——目标化合物*i*的平均相对响应因子;
- D ——稀释倍数。

9.2.1.2 固相萃取法

样品中目标化合物的质量浓度按照公式(6)计算。

$$\rho_i = \frac{A_{c,i}}{A_{is,i}} \times \frac{\rho_{is,i}}{\overline{\text{RRF}}_i} \times \frac{V_c}{V} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中：

- ρ_i ——样品中目标化合物或替代物*i*的质量浓度, ng/L ;
- $A_{c,i}$ ——试样中目标化合物或替代物*i*定量离子的峰面积;
- $A_{is,i}$ ——试样中目标化合物或替代物*i*对应内标物定量离子的峰面积;
- $\rho_{is,i}$ ——试样中目标化合物或替代物*i*对应内标物的质量浓度, ng/mL ;
- $\overline{\text{RRF}}_i$ ——目标化合物或替代物*i*的平均相对响应因子;
- V_c ——试样定容体积, mL ;
- V ——取样体积, L 。

9.2.2 最小二乘法计算

9.2.2.1 直接进样法

样品中目标化合物的质量浓度按照公式(7)计算。

$$\rho_i = \rho_{c,i} \times D \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

$\rho_{c,i}$ ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

D ——稀释倍数。

9.2.2.2 固相萃取法

样品中目标化合物或替代物的质量浓度,按照公式(8)计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \dots\dots\dots(8)$$

式中：

ρ_i ——样品中目标化合物或替代物 i 的质量浓度, ng/L ;

$\rho_{c,i}$ ——从标准曲线上计算得到的试样中目标化合物或替代物 i 的质量浓度, ng/mL ;

V_c ——试样定容体积, mL ;

V ——取样体积, L 。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字,小数点后位数的保留与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

10.1.1 直接进样法

6 家实验室分别对加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 、 $20.0 \mu\text{g/L}$ 和 $180 \mu\text{g/L}$ 的统一空白加标样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 $3.3\% \sim 17\%$ 、 $2.5\% \sim 13\%$ 、 $3.7\% \sim 12\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $3.9\% \sim 10\%$ 、 $3.8\% \sim 25\%$ 、 $5.9\% \sim 14\%$;重复性限分别为 $0.7 \mu\text{g/L} \sim 1.5 \mu\text{g/L}$ 、 $2.3 \mu\text{g/L} \sim 3.9 \mu\text{g/L}$ 、 $32 \mu\text{g/L} \sim 42 \mu\text{g/L}$;再现性限分别为 $0.9 \mu\text{g/L} \sim 1.9 \mu\text{g/L}$ 、 $3.0 \mu\text{g/L} \sim 13 \mu\text{g/L}$ 、 $49 \mu\text{g/L} \sim 80 \mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的地下水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差为 $2.9\% \sim 18\%$;实验室间相对标准偏差为 $9.6\% \sim 29\%$;重复性限为 $0.7 \mu\text{g/L} \sim 1.1 \mu\text{g/L}$;再现性限为 $1.3 \mu\text{g/L} \sim 3.5 \mu\text{g/L}$ 。6 家实验室对加标浓度为 $20.0 \mu\text{g/L}$ 的地表水和生活污水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 $1.4\% \sim 9.6\%$ 、 $1.2\% \sim 15\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $9.9\% \sim 23\%$ 、 $4.7\% \sim 14\%$;重复性限分别为 $2.4 \mu\text{g/L} \sim 4.0 \mu\text{g/L}$ 、 $2.1 \mu\text{g/L} \sim 5.0 \mu\text{g/L}$;再现性限分别为 $6.0 \mu\text{g/L} \sim 12 \mu\text{g/L}$ 、 $4.0 \mu\text{g/L} \sim 9.0 \mu\text{g/L}$ 。6 家实验室分别对加标浓度为 $180 \mu\text{g/L}$ 的工业废水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差为 $2.8\% \sim 13\%$;实验室间相对标准偏差为 $13\% \sim 22\%$;重复性限为 $28 \mu\text{g/L} \sim 38 \mu\text{g/L}$;再现性限为 $61 \mu\text{g/L} \sim 108 \mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 固相萃取法

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0ng/L 、 20.0ng/L 和 180ng/L 的统一空白加标样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 $3.7\% \sim 16\%$ 、 $2.9\% \sim 13\%$ 、 $2.1\% \sim 11\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $2.7\% \sim 15\%$ 、 $0.7\% \sim 13\%$ 、 $2.9\% \sim 12\%$;重复性限分别为 $0.7 \text{ng/L} \sim 1.4 \text{ng/L}$ 、 $2.7 \text{ng/L} \sim 4.6 \text{ng/L}$ 、 $17 \text{ng/L} \sim 35 \text{ng/L}$;再现性限分别为 $0.7 \text{ng/L} \sim 2.1 \text{ng/L}$ 、 $2.9 \text{ng/L} \sim 7.8 \text{ng/L}$ 、 $28 \text{ng/L} \sim 58 \text{ng/L}$ 。

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0ng/L 的地下水和海水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 $4.1\% \sim 19\%$ 、 $1.7\% \sim 18\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $8.7\% \sim 31\%$ 、 $5.6\% \sim 18\%$;重

复性限分别为 0.9 ng/L~1.7 ng/L、0.7 ng/L~1.4 ng/L;再现性限分别为 1.3 ng/L~3.6 ng/L、1.1 ng/L~2.3 ng/L。6 家实验室分别对加标浓度为 20.0 ng/L 的地表水和生活污水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~9.6%、2.2%~12%;实验室间相对标准偏差分别为 6.1%~19%、4.1%~41%;重复性限分别为 1.0 ng/L~5.1 ng/L、2.3 ng/L~6.8 ng/L;再现性限分别为 4.1 ng/L~16 ng/L、4.4 ng/L~22 ng/L。6 家实验室分别对加标浓度为 180 ng/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次,实验室内相对标准偏差为 1.5%~8.3%;实验室间相对标准偏差为 6.1%~22%;重复性限为 14 ng/L~29 ng/L;再现性限为 33 ng/L~102 ng/L。

精密度结果统计参见附录 B 中表 B.1~表 B.4。

10.2 正确度

10.2.1 直接进样法

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0 μg/L、20.0 μg/L、180 μg/L 统一空白加标样品重复测定 6 次,加标回收率范围分别为 76.0%~118%、64.0%~115%、77.8%~123%;加标回收率最终值分别为 89.3%±13.8%~98.3%±19.7%、89.8%±44.6%~103%±15.1%、96.7%±22.2%~112%±20.4%。

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0 μg/L 的地下水统一样品重复测定 6 次:加标回收率范围为 52.0%~114%;加标回收率最终值为 73.0%±21.6%~90.0%±47.5%。6 家实验室分别对加标浓度为 20.0 μg/L 的地表水和生活污水统一样品重复测定 6 次,加标回收率范围分别为 58.5%~129%、61.0%~132%;加标回收率最终值分别为 75.2%±22.9%~94.2%±26.4%、82.7%±20.3%~108%±14.6%。6 家实验室分别对加标浓度为 180 μg/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次,加标回收率范围为 70.0%~119%;加标回收率最终值为 83.9%±21.9%~106%±31.1%。

10.2.2 固相萃取法

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0 ng/L、20.0 ng/L、180 ng/L 统一空白加标样品重复测定 6 次,加标回收率范围分别为 58.0%~120%、65.5%~108%、66.1%~112%;加标回收率最终值分别为 77.3%±22.9%~105%±14.7%、87.3%±23.5%~102%±12.2%、81.0%±19.0%~104%±19.1%。

6 家实验室分别对加标浓度为 5.0 ng/L 的地下水和海水统一样品重复测定 6 次:加标回收率范围分别为 54.0%~132%、58.0%~130%;加标回收率最终值分别为 65.7%±24.5%~113%±21.3%、78.4%±19.7%~95.2%±20.2%。6 家实验室分别对加标浓度为 20.0 ng/L 的地表水和生活污水统一样品重复测定 6 次,加标回收率范围分别为 54.5%~145%、54.0%~141%;加标回收率最终值分别为 74.5%±29.0%~125%±41.9%、95.0%±60.1%~107%±16.6%。6 家实验室分别对加标浓度为 180 ng/L 的工业废水统一样品重复测定 6 次,加标回收率范围为 54.4%~139%;加标回收率最终值为 70.8%±31.4%~119%±40.1%。

正确度统计结果参见附录 B 中表 B.5~表 B.8。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个实验室空白,其测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

采用平均相对响应因子时,相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。采用最小二乘法时,标准曲

线性相关系数应 ≥ 0.995 。否则应查找原因,重新绘制标准曲线。

每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个)至少测定 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 $\pm 20\%$ 以内,否则应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个平行样,平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 40\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个)至少测定 1 个基体加标样品,加标回收率应在 $40\% \sim 150\%$ 之间。

11.5 替代物加标

采用固相萃取法时,每个样品均应加入替代物,回收率应在 $40\% \sim 150\%$ 之间。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集,分类保存,并做好相应的标识,依法处置。



附 录 A
(规范性附录)
方法的检出限和测定下限

各目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

| 序号 | 目标化合物名称 | 目标化合物英文名称 | CAS No. | 直接进样法 | | 固相萃取法 | |
|----|---------|---------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | | | | 检出限 ($\mu\text{g/L}$) | 测定下限 ($\mu\text{g/L}$) | 检出限 (ng/L) | 测定下限 (ng/L) |
| 1 | 马波沙星 | Marbofloxacin | 115550-35-1 | 1.2 | 4.8 | 2.0 | 8.0 |
| 2 | 氟罗沙星 | Fleroxacin | 79660-72-3 | 1.2 | 4.8 | 1.2 | 4.8 |
| 3 | 氧氟沙星 | Ofloxacin | 82419-36-1 | 1.5 | 6.0 | 1.3 | 5.2 |
| 4 | 培氟沙星 | Pefloxacin | 70458-92-3 | 1.4 | 5.6 | 2.0 | 8.0 |
| 5 | 依诺沙星 | Enoxacin | 74011-58-8 | 1.3 | 5.2 | 1.6 | 6.4 |
| 6 | 诺氟沙星 | Norfloxacin | 70458-96-7 | 1.5 | 6.0 | 1.2 | 4.8 |
| 7 | 环丙沙星 | Ciprofloxacin | 85721-33-1 | 1.2 | 4.8 | 1.8 | 7.2 |
| 8 | 恩诺沙星 | Enrofloxacin | 93106-60-6 | 1.8 | 7.2 | 1.2 | 4.8 |
| 9 | 达氟沙星 | Danofloxacin | 112398-08-0 | 1.3 | 5.2 | 1.7 | 6.8 |
| 10 | 洛美沙星 | Lomefloxacin | 98079-51-7 | 1.4 | 5.6 | 1.2 | 4.8 |
| 11 | 奥比沙星 | Orbifloxacin | 113617-63-3 | 1.5 | 6.0 | 1.8 | 7.2 |
| 12 | 二氟沙星 | Difloxacin | 98106-17-3 | 1.6 | 6.4 | 1.3 | 5.2 |
| 13 | 沙拉沙星 | Sarafloxacin | 98105-99-8 | 1.2 | 4.8 | 1.9 | 7.6 |
| 14 | 加替沙星 | Gatifloxacin | 112811-59-3 | 1.3 | 5.2 | 2.0 | 8.0 |
| 15 | 莫西沙星 | Moxifloxacin | 151096-09-2 | 1.2 | 4.8 | 1.6 | 6.4 |
| 16 | 氟甲喹 | Flumequine | 42835-25-6 | 1.3 | 5.2 | 1.6 | 6.4 |
| 17 | 那氟沙星 | Nadifloxacin | 124858-35-1 | 1.9 | 7.6 | 1.2 | 4.8 |

附录 B
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度数据见表 B.1~表 B.4,正确度数据见表 B.5~表 B.8。

表 B.1 空白样品加标测定的精密度汇总表(直接进样法)

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度(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 | 马波沙星 | 5.0 | 5.7~7.6 | 5.5 | 0.9 | 1.1 |
| | | 20.0 | 3.4~8.4 | 9.3 | 2.8 | 5.6 |
| | | 180 | 4.2~11 | 8.7 | 36 | 58 |
| 2 | 氟罗沙星 | 5.0 | 4.3~7.6 | 3.9 | 0.9 | 0.9 |
| | | 20.0 | 2.6~5.2 | 7.0 | 2.3 | 4.5 |
| | | 180 | 3.9~9.9 | 8.5 | 37 | 58 |
| 3 | 氧氟沙星 | 5.0 | 3.3~11 | 5.9 | 1.0 | 1.0 |
| | | 20.0 | 2.8~6.8 | 7.3 | 2.8 | 4.9 |
| | | 180 | 3.9~11 | 6.6 | 39 | 51 |
| 4 | 培氟沙星 | 5.0 | 5.1~9.5 | 4.0 | 0.9 | 1.0 |
| | | 20.0 | 3.0~13 | 11 | 3.9 | 6.6 |
| | | 180 | 5.4~10 | 8.5 | 39 | 58 |
| 5 | 依诺沙星 | 5.0 | 5.9~8.7 | 7.6 | 0.9 | 1.3 |
| | | 20.0 | 2.8~9.9 | 10 | 3.1 | 3.1 |
| | | 180 | 5.2~10 | 9.2 | 38 | 61 |
| 6 | 诺氟沙星 | 5.0 | 4.0~12 | 6.0 | 1.0 | 1.2 |
| | | 20.0 | 2.9~9.3 | 13 | 3.0 | 3.0 |
| | | 180 | 4.7~9.7 | 11 | 37 | 67 |
| 7 | 环丙沙星 | 5.0 | 6.2~8.2 | 6.0 | 1.0 | 1.2 |
| | | 20.0 | 3.0~8.2 | 15 | 2.7 | 8.3 |
| | | 180 | 3.9~11 | 7.8 | 39 | 55 |
| 8 | 恩诺沙星 | 5.0 | 4.4~13 | 7.8 | 1.0 | 1.3 |
| | | 20.0 | 2.6~7.4 | 9.0 | 2.7 | 5.5 |
| | | 180 | 4.1~11 | 5.9 | 42 | 50 |
| 9 | 达氟沙星 | 5.0 | 3.7~8.3 | 6.8 | 0.9 | 1.2 |
| | | 20.0 | 3.4~7.6 | 13 | 2.4 | 7.1 |
| | | 180 | 3.7~8.5 | 14 | 32 | 80 |

表 B.1 空白样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度 (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) |
|----|---------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 10 | 洛美沙星 | 5.0 | 4.5~6.8 | 6.5 | 0.7 | 1.1 |
| | | 20.0 | 2.9~7.4 | 9.2 | 2.6 | 5.8 |
| | | 180 | 3.8~9.9 | 6.3 | 37 | 49 |
| 11 | 奥比沙星 | 5.0 | 5.5~9.2 | 10 | 0.9 | 1.6 |
| | | 20.0 | 3.3~9.1 | 14 | 3.0 | 8.4 |
| | | 180 | 4.3~11 | 8.5 | 41 | 60 |
| 12 | 二氟沙星 | 5.0 | 5.6~10 | 8.3 | 1.0 | 1.4 |
| | | 20.0 | 2.5~6.9 | 21 | 2.4 | 11 |
| | | 180 | 4.1~11 | 8.6 | 39 | 59 |
| 13 | 沙拉沙星 | 5.0 | 4.8~6.5 | 6.1 | 0.8 | 1.1 |
| | | 20.0 | 3.6~10 | 24 | 2.7 | 13 |
| | | 180 | 3.8~8.6 | 9.1 | 35 | 61 |
| 14 | 加替沙星 | 5.0 | 4.0~8.8 | 5.9 | 0.9 | 1.1 |
| | | 20.0 | 3.3~12 | 13 | 3.7 | 7.8 |
| | | 180 | 4.0~12 | 7.7 | 42 | 57 |
| 15 | 莫西沙星 | 5.0 | 4.9~7.9 | 5.0 | 0.9 | 1.1 |
| | | 20.0 | 2.7~11 | 25 | 3.0 | 13 |
| | | 180 | 4.7~9.4 | 7.3 | 38 | 54 |
| 16 | 氟甲喹 | 5.0 | 5.3~9.6 | 7.7 | 0.9 | 1.3 |
| | | 20.0 | 3.6~8.9 | 3.8 | 3.2 | 3.6 |
| | | 180 | 6.9~7.8 | 7.3 | 37 | 50 |
| 17 | 那氟沙星 | 5.0 | 5.1~17 | 10 | 1.5 | 1.9 |
| | | 20.0 | 2.9~11 | 9.8 | 3.3 | 5.9 |
| | | 180 | 6.5~8.2 | 11 | 35 | 64 |

表 B.2 实际样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 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 | 马波沙星 | 地下水 | 3.7~14 | 21 | 0.9 | 2.8 |
| | | 地表水 | 3.4~7.3 | 17 | 3.0 | 8.8 |
| | | 生活污水 | 2.0~12 | 12 | 3.8 | 7.3 |
| | | 工业废水 | 3.8~8.0 | 17 | 28 | 92 |

表 B.2 实际样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 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) |
|----|---------|------|---------------|---------------|------------|------------|
| 2 | 氟罗沙星 | 地下水 | 3.9~13 | 21 | 0.8 | 2.8 |
| | | 地表水 | 2.0~7.0 | 15 | 2.9 | 8.0 |
| | | 生活污水 | 2.2~14 | 13 | 4.9 | 9.1 |
| | | 工业废水 | 3.5~13 | 17 | 38 | 95 |
| 3 | 氧氟沙星 | 地下水 | 3.8~16 | 26 | 0.9 | 3.4 |
| | | 地表水 | 4.2~7.4 | 11 | 3.2 | 6.3 |
| | | 生活污水 | 1.5~12 | 6.6 | 4.0 | 5.4 |
| | | 工业废水 | 3.5~8.0 | 14 | 28 | 81 |
| 4 | 培氟沙星 | 地下水 | 3.6~14 | 17 | 1.1 | 2.3 |
| | | 地表水 | 2.9~9.1 | 15 | 3.5 | 7.5 |
| | | 生活污水 | 2.2~8.2 | 14 | 2.2 | 7.5 |
| | | 工业废水 | 4.3~6.6 | 19 | 28 | 95 |
| 5 | 依诺沙星 | 地下水 | 4.1~13 | 19 | 0.9 | 2.5 |
| | | 地表水 | 3.4~8.3 | 14 | 3.6 | 7.8 |
| | | 生活污水 | 1.9~9.8 | 10 | 3.0 | 6.1 |
| | | 工业废水 | 4.4~7.2 | 16 | 30 | 88 |
| 6 | 诺氟沙星 | 地下水 | 2.9~16 | 16 | 1.1 | 2.1 |
| | | 地表水 | 4.5~8.5 | 13 | 3.3 | 6.6 |
| | | 生活污水 | 1.3~8.8 | 9.5 | 2.3 | 5.4 |
| | | 工业废水 | 4.6~7.5 | 17 | 31 | 93 |
| 7 | 环丙沙星 | 地下水 | 3.7~12 | 18 | 0.8 | 2.1 |
| | | 地表水 | 4.0~9.1 | 13 | 3.3 | 6.8 |
| | | 生活污水 | 1.6~8.7 | 9.9 | 2.1 | 5.4 |
| | | 工业废水 | 3.4~8.5 | 16 | 29 | 84 |
| 8 | 恩诺沙星 | 地下水 | 3.6~12 | 19 | 0.8 | 2.2 |
| | | 地表水 | 4.5~9.0 | 9.9 | 3.3 | 5.5 |
| | | 生活污水 | 2.6~13 | 6.7 | 3.6 | 4.9 |
| | | 工业废水 | 3.1~11 | 14 | 33 | 75 |
| 9 | 达氟沙星 | 地下水 | 3.5~12 | 23 | 0.8 | 2.9 |
| | | 地表水 | 1.4~9.4 | 21 | 3.5 | 11 |
| | | 生活污水 | 1.6~13 | 6.2 | 3.6 | 4.7 |
| | | 工业废水 | 2.9~12 | 17 | 34 | 92 |

表 B.2 实际样品加标测定的精密度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 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) |
|----|---------|------|---------------|---------------|------------|------------|
| 10 | 洛美沙星 | 地下水 | 3.9~12 | 27 | 0.9 | 3.5 |
| | | 地表水 | 4.3~8.8 | 14 | 3.0 | 7.7 |
| | | 生活污水 | 1.6~14 | 5.9 | 4.6 | 5.4 |
| | | 工业废水 | 3.5~13 | 17 | 34 | 92 |
| 11 | 奥比沙星 | 地下水 | 3.9~17 | 29 | 0.8 | 3.3 |
| | | 地表水 | 3.9~7.2 | 14 | 2.7 | 7.0 |
| | | 生活污水 | 2.0~14 | 13 | 5.1 | 8.5 |
| | | 工业废水 | 3.2~13 | 16 | 34 | 83 |
| 12 | 二氟沙星 | 地下水 | 3.0~18 | 27 | 0.9 | 3.1 |
| | | 地表水 | 2.6~8.2 | 22 | 2.4 | 11 |
| | | 生活污水 | 2.4~14 | 12 | 3.8 | 7.2 |
| | | 工业废水 | 3.8~11 | 22 | 30 | 108 |
| 13 | 沙拉沙星 | 地下水 | 3.4~11 | 15 | 0.7 | 1.6 |
| | | 地表水 | 2.7~7.5 | 14 | 2.5 | 6.5 |
| | | 生活污水 | 1.2~13 | 8.4 | 3.5 | 5.1 |
| | | 工业废水 | 2.9~13 | 21 | 29 | 97 |
| 14 | 加替沙星 | 地下水 | 2.9~14 | 21 | 0.7 | 2.6 |
| | | 地表水 | 3.1~6.6 | 14 | 2.4 | 7.1 |
| | | 生活污水 | 2.3~15 | 5.5 | 4.6 | 5.1 |
| | | 工业废水 | 3.5~13 | 16 | 32 | 85 |
| 15 | 莫西沙星 | 地下水 | 5.5~11 | 9.6 | 0.8 | 1.3 |
| | | 地表水 | 4.9~9.0 | 15 | 3.0 | 7.0 |
| | | 生活污水 | 1.3~7.7 | 12 | 2.1 | 6.0 |
| | | 工业废水 | 3.9~9.0 | 14 | 28 | 72 |
| 16 | 氟甲喹 | 地下水 | 4.9~14 | 11 | 1.0 | 1.7 |
| | | 地表水 | 4.2~9.6 | 9.9 | 3.5 | 5.7 |
| | | 生活污水 | 3.5~8.8 | 4.7 | 3.0 | 3.6 |
| | | 工业废水 | 2.8~8.7 | 14 | 34 | 75 |
| 17 | 那氟沙星 | 地下水 | 3.3~14 | 9.7 | 0.9 | 1.4 |
| | | 地表水 | 3.4~7.2 | 23 | 3.0 | 12 |
| | | 生活污水 | 1.7~9.4 | 8.3 | 2.9 | 4.9 |
| | | 工业废水 | 3.7~10 | 13 | 28 | 61 |

表 B.3 空白样品加标测定的精密度汇总表(固相萃取法)

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| 1 | 马波沙星 | 5.0 | 4.3~16 | 4.8 | 1.0 | 1.1 |
| | | 20.0 | 6.4~8.2 | 3.2 | 4.1 | 4.1 |
| | | 180 | 4.9~7.2 | 4.1 | 29 | 33 |
| 2 | 氟罗沙星 | 5.0 | 4.3~7.1 | 3.3 | 0.7 | 0.8 |
| | | 20.0 | 6.4~8.0 | 7.2 | 4.1 | 5.4 |
| | | 180 | 4.1~7.3 | 7.5 | 30 | 46 |
| 3 | 氧氟沙星 | 5.0 | 4.2~7.9 | 2.7 | 0.7 | 0.7 |
| | | 20.0 | 4.9~7.0 | 6.7 | 3.3 | 4.7 |
| | | 180 | 2.1~7.0 | 8.5 | 27 | 47 |
| 4 | 培氟沙星 | 5.0 | 5.3~16 | 9.0 | 1.4 | 1.8 |
| | | 20.0 | 4.9~8.4 | 5.8 | 3.5 | 4.6 |
| | | 180 | 3.7~7.4 | 6.8 | 30 | 44 |
| 5 | 依诺沙星 | 5.0 | 5.6~14 | 10 | 1.2 | 1.8 |
| | | 20.0 | 4.9~7.3 | 2.4 | 3.5 | 3.5 |
| | | 180 | 5.1~6.3 | 3.0 | 28 | 30 |
| 6 | 诺氟沙星 | 5.0 | 5.0~7.8 | 4.1 | 1.0 | 1.0 |
| | | 20.0 | 5.0~5.6 | 0.7 | 2.9 | 2.9 |
| | | 180 | 5.2~6.0 | 2.9 | 28 | 29 |
| 7 | 环丙沙星 | 5.0 | 5.3~10 | 14 | 1.0 | 2.1 |
| | | 20.0 | 6.1~7.0 | 3.1 | 3.5 | 3.6 |
| | | 180 | 4.9~6.7 | 3.9 | 26 | 30 |
| 8 | 恩诺沙星 | 5.0 | 4.3~7.8 | 7.4 | 0.8 | 1.2 |
| | | 20.0 | 4.5~6.5 | 5.9 | 2.9 | 4.1 |
| | | 180 | 3.8~7.1 | 7.7 | 29 | 45 |
| 9 | 达氟沙星 | 5.0 | 5.0~9.0 | 7.0 | 1.1 | 1.4 |
| | | 20.0 | 5.7~6.6 | 6.0 | 3.4 | 4.6 |
| | | 180 | 2.5~8.4 | 9.2 | 35 | 58 |
| 10 | 洛美沙星 | 5.0 | 5.3~7.4 | 14 | 0.8 | 1.8 |
| | | 20.0 | 6.3~8.1 | 8.7 | 3.5 | 5.4 |
| | | 180 | 2.1~8.1 | 8.5 | 25 | 42 |
| 11 | 奥比沙星 | 5.0 | 4.4~13 | 15 | 0.9 | 1.8 |
| | | 20.0 | 5.9~13 | 13 | 4.6 | 7.8 |
| | | 180 | 5.9~11 | 12 | 34 | 57 |

表 B.3 空白样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 12 | 二氟沙星 | 5.0 | 4.4~9.6 | 12 | 0.7 | 1.4 |
| | | 20.0 | 4.6~13 | 7.1 | 3.9 | 5.1 |
| | | 180 | 3.5~10 | 6.3 | 29 | 38 |
| 13 | 沙拉沙星 | 5.0 | 4.7~16 | 14 | 1.0 | 1.8 |
| | | 20.0 | 3.7~7.1 | 8.0 | 2.8 | 4.7 |
| | | 180 | 3.3~6.3 | 8.5 | 24 | 42 |
| 14 | 加替沙星 | 5.0 | 3.7~16 | 12 | 1.0 | 1.6 |
| | | 20.0 | 3.7~7.1 | 8.9 | 3.0 | 5.2 |
| | | 180 | 3.3~5.8 | 6.0 | 21 | 32 |
| 15 | 莫西沙星 | 5.0 | 5.4~11 | 11 | 0.8 | 1.4 |
| | | 20.0 | 3.7~6.4 | 7.6 | 2.7 | 4.5 |
| | | 180 | 4.5~5.8 | 5.7 | 22 | 32 |
| 16 | 氟甲唑 | 5.0 | 4.1~15 | 14 | 0.8 | 1.8 |
| | | 20.0 | 2.9~5.7 | 3.0 | 2.8 | 3.0 |
| | | 180 | 3.9~5.8 | 4.2 | 21 | 28 |
| 17 | 那氟沙星 | 5.0 | 4.0~9.5 | 8.9 | 1.0 | 1.4 |
| | | 20.0 | 2.9~8.4 | 4.4 | 3.0 | 3.7 |
| | | 180 | 2.5~5.3 | 11 | 17 | 53 |

表 B.4 实际样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 1 | 马波沙星 | 地下水 | 5.0 | 7.6~12 | 13 | 1.1 | 1.7 |
| | | 海水 | 5.0 | 4.3~9.0 | 10 | 0.9 | 1.6 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.3~6.7 | 8.8 | 1.7 | 4.7 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 6.7~8.6 | 15 | 4.2 | 9.0 |
| | | 工业废水 | 180 | 1.5~6.0 | 9.5 | 20 | 46 |
| 2 | 氟罗沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.1~12 | 16 | 1.0 | 2.0 |
| | | 海水 | 5.0 | 4.2~7.0 | 9.2 | 0.7 | 1.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.3~4.3 | 14 | 1.3 | 7.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 4.1~8.2 | 22 | 3.2 | 12 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.3~8.3 | 11 | 26 | 58 |

表 B.4 实际样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 3 | 氧氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.9~11 | 9.9 | 0.9 | 1.3 |
| | | 海水 | 5.0 | 3.0~8.1 | 10 | 0.8 | 1.6 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.7~9.6 | 16 | 5.1 | 16 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 4.0~9.6 | 18 | 6.8 | 18 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.5~4.3 | 13 | 29 | 100 |
| 4 | 培氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.6~16 | 22 | 1.5 | 3.3 |
| | | 海水 | 5.0 | 4.4~9.9 | 7.4 | 1.4 | 1.7 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.3~7.0 | 17 | 2.1 | 12 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 4.3~9.6 | 10 | 4.3 | 6.9 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.0~4.7 | 9.1 | 19 | 50 |
| 5 | 依诺沙星 | 地下水 | 5.0 | 9.2~15 | 19 | 1.4 | 2.9 |
| | | 海水 | 5.0 | 4.8~16 | 5.6 | 1.1 | 1.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | 0.8~7.4 | 6.1 | 1.9 | 4.1 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 4.5~8.3 | 4.1 | 4.1 | 4.4 |
| | | 工业废水 | 180 | 1.8~4.6 | 6.3 | 18 | 35 |
| 6 | 诺氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 9.3~19 | 8.7 | 1.6 | 1.9 |
| | | 海水 | 5.0 | 4.0~7.6 | 6.6 | 0.9 | 1.2 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.3~6.1 | 11 | 2.3 | 7.8 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 6.7~8.8 | 9.0 | 4.3 | 6.7 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.7~6.3 | 8.2 | 21 | 45 |
| 7 | 环丙沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.7~12 | 9.6 | 1.1 | 1.5 |
| | | 海水 | 5.0 | 3.7~13 | 6.5 | 1.0 | 1.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.5~5.4 | 13 | 1.6 | 7.5 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 5.3~7.7 | 12 | 4.0 | 7.7 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.2~4.9 | 6.3 | 17 | 33 |
| 8 | 恩诺沙星 | 地下水 | 5.0 | 4.4~13 | 18 | 1.2 | 2.5 |
| | | 海水 | 5.0 | 3.8~12 | 8.1 | 0.9 | 1.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.4~5.3 | 10 | 1.7 | 6.1 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 5.7~12 | 17 | 5.0 | 10 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.5~5.7 | 6.1 | 21 | 35 |
| 9 | 达氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.2~13 | 16 | 1.4 | 2.9 |
| | | 海水 | 5.0 | 3.1~8.2 | 14 | 1.0 | 2.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | 0.7~5.2 | 6.9 | 2.0 | 5.1 |

表 B.4 实际样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 9 | 达氟沙星 | 生活污水 | 20.0 | 6.0~12 | 7.0 | 4.8 | 6.0 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.8~4.9 | 17 | 23 | 102 |
| 10 | 洛美沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.2~14 | 15 | 1.0 | 1.6 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.6~17 | 15 | 1.1 | 2.1 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.4~6.3 | 14 | 1.6 | 6.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 3.6~6.9 | 32 | 3.1 | 17 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.1~4.4 | 9.5 | 14 | 39 |
| 11 | 奥比沙星 | 地下水 | 5.0 | 4.1~11 | 19 | 0.9 | 1.9 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.2~14 | 18 | 0.9 | 2.1 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.8~3.0 | 19 | 1.0 | 8.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 2.9~7.8 | 41 | 3.5 | 22 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.7~8.0 | 22 | 22 | 82 |
| 12 | 二氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.0~10 | 23 | 0.9 | 2.5 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.4~7.8 | 14 | 0.7 | 2.0 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.6~8.4 | 18 | 2.1 | 9.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 2.5~8.0 | 28 | 3.9 | 17 |
| | | 工业废水 | 180 | 3.3~5.5 | 13 | 18 | 53 |
| 13 | 沙拉沙星 | 地下水 | 5.0 | 5.4~13 | 24 | 1.1 | 2.8 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.0~15 | 11 | 0.8 | 1.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.4~5.7 | 12 | 1.5 | 5.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 5.5~8.1 | 35 | 3.8 | 19 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.8~7.2 | 10 | 18 | 44 |
| 14 | 加替沙星 | 地下水 | 5.0 | 6.2~11 | 31 | 1.0 | 3.6 |
| | | 海水 | 5.0 | 1.7~16 | 7.0 | 1.1 | 1.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.6~5.1 | 17 | 1.6 | 9.1 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 5.9~7.0 | 27 | 3.6 | 16 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.8~5.7 | 11 | 17 | 48 |
| 15 | 莫西沙星 | 地下水 | 5.0 | 6.8~11 | 22 | 1.4 | 3.3 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.3~8.9 | 11 | 0.8 | 1.8 |
| | | 地表水 | 20.0 | 0.8~5.0 | 12 | 1.8 | 7.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 3.6~8.4 | 7.7 | 4.1 | 6.0 |
| | | 工业废水 | 180 | 1.9~4.9 | 16 | 19 | 76 |

表 B.4 实际样品加标测定的精密度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (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 (ng/L) | 再现性限 (ng/L) |
|----|---------|------|-------------|----------------|----------------|-------------|-------------|
| 16 | 氟甲唑 | 地下水 | 5.0 | 6.4~15 | 17 | 1.3 | 2.3 |
| | | 海水 | 5.0 | 2.9~12 | 5.7 | 0.9 | 1.1 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.0~5.3 | 14 | 1.8 | 7.8 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 2.2~9.6 | 17 | 2.3 | 9.6 |
| | | 工业废水 | 180 | 3.1~6.9 | 7.6 | 20 | 38 |
| 17 | 那氟沙星 | 地下水 | 5.0 | 8.2~16 | 19 | 1.7 | 2.9 |
| | | 海水 | 5.0 | 3.5~18 | 9.3 | 1.4 | 1.8 |
| | | 地表水 | 20.0 | 0.9~6.4 | 8.4 | 2.1 | 5.0 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 2.2~6.0 | 13 | 2.5 | 7.2 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.7~7.3 | 16 | 18 | 66 |

表 B.5 空白样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度 (μg/L) | 原样浓度均值 (μg/L) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率最终值 (%) |
|----|---------|-------------|---------------|-------------|--------------|
| 1 | 马波沙星 | 5.0 | N.D. | 86.0~98.0 | 92.0±10.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 86.0~105 | 95.9±17.9 |
| | | 180 | N.D. | 95.6~117 | 108±18.8 |
| 2 | 氟罗沙星 | 5.0 | N.D. | 88.0~98.0 | 94.7±7.4 |
| | | 20.0 | N.D. | 91.0~108 | 100±14.0 |
| | | 180 | N.D. | 98.3~119 | 110±18.7 |
| 3 | 氧氟沙星 | 5.0 | N.D. | 88.0~100 | 94.3±11.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 92.5~110 | 103±15.1 |
| | | 180 | N.D. | 97.8~117 | 111±14.7 |
| 4 | 培氟沙星 | 5.0 | N.D. | 86.0~96.0 | 93.0±7.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 81.5~104 | 94.8±19.9 |
| | | 180 | N.D. | 96.7~115 | 106±18.0 |
| 5 | 依诺沙星 | 5.0 | N.D. | 80.0~100 | 92.7±14.0 |
| | | 20.0 | N.D. | 83.5~105 | 95.3±19.7 |
| | | 180 | N.D. | 97.2~118 | 109±20.0 |
| 6 | 诺氟沙星 | 5.0 | N.D. | 82.0~96.0 | 92.3±11.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 77.0~105 | 93.5±24.0 |
| | | 180 | N.D. | 96.1~122 | 109±23.1 |

表 B.5 空白样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 原样浓度均值 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率最终值 (%) |
|----|---------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| 7 | 环丙沙星 | 5.0 | N.D. | 84.0~100 | 93.7 \pm 11.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 73.0~107 | 91.9 \pm 28.4 |
| | | 180 | N.D. | 96.7~116 | 107 \pm 16.6 |
| 8 | 恩诺沙星 | 5.0 | N.D. | 78.0~98.0 | 92.3 \pm 14.4 |
| | | 20.0 | N.D. | 86.0~107 | 96.7 \pm 17.5 |
| | | 180 | N.D. | 102~118 | 111 \pm 13.1 |
| 9 | 达氟沙星 | 5.0 | N.D. | 84.0~104 | 94.3 \pm 12.8 |
| | | 20.0 | N.D. | 81.0~106 | 94.0 \pm 24.0 |
| | | 180 | N.D. | 86.1~122 | 108 \pm 29.6 |
| 10 | 洛美沙星 | 5.0 | N.D. | 86.0~104 | 96.7 \pm 12.6 |
| | | 20.0 | N.D. | 87.5~112 | 102 \pm 18.8 |
| | | 180 | N.D. | 102~117 | 110 \pm 13.9 |
| 11 | 奥比沙星 | 5.0 | N.D. | 82.0~102 | 93.7 \pm 18.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 77.0~112 | 98.8 \pm 28.5 |
| | | 180 | N.D. | 94.4~117 | 109 \pm 18.5 |
| 12 | 二氟沙星 | 5.0 | N.D. | 84.0~106 | 93.3 \pm 15.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 70.0~115 | 90.9 \pm 38.9 |
| | | 180 | N.D. | 96.7~118 | 109 \pm 18.8 |
| 13 | 沙拉沙星 | 5.0 | N.D. | 88.0~104 | 97.7 \pm 12.0 |
| | | 20.0 | N.D. | 64.0~113 | 91.1 \pm 43.9 |
| | | 180 | N.D. | 102~123 | 112 \pm 20.4 |
| 14 | 加替沙星 | 5.0 | N.D. | 86.0~102 | 96.0 \pm 11.3 |
| | | 20.0 | N.D. | 83.0~112 | 99.2 \pm 25.2 |
| | | 180 | N.D. | 97.8~118 | 111 \pm 17.1 |
| 15 | 莫西沙星 | 5.0 | N.D. | 90.0~104 | 96.7 \pm 9.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 68.0~115 | 89.8 \pm 44.6 |
| | | 180 | N.D. | 101~122 | 112 \pm 16.4 |
| 16 | 氟甲喹 | 5.0 | N.D. | 76.0~96.0 | 89.3 \pm 13.8 |
| | | 20.0 | N.D. | 88.0~98.0 | 94.7 \pm 7.3 |
| | | 180 | N.D. | 90.6~109 | 101 \pm 14.7 |
| 17 | 那氟沙星 | 5.0 | N.D. | 92.0~118 | 98.3 \pm 19.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 78.5~101 | 92.4 \pm 18.2 |
| | | 180 | N.D. | 77.8~106 | 96.7 \pm 22.2 |

注：N.D.表示低于方法检出限。

表 B.6 实际样品加标测定的正确度汇总表(直接进样法)

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 原样浓度均值 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|---------|------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 马波沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 66.0~108 | 89.7 \pm 38.0 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 67.5~101 | 88.5 \pm 29.7 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 79.5~107 | 98.1 \pm 22.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 78.9~119 | 104 \pm 35.3 |
| 2 | 氟罗沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 70.0~108 | 89.3 \pm 38.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 73.5~103 | 91.7 \pm 27.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 91.5~132 | 107 \pm 28.2 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 80.6~121 | 104 \pm 35.4 |
| 3 | 氧氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 64.0~112 | 90.0 \pm 47.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 79.5~101 | 92.1 \pm 19.8 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 95.5~117 | 108 \pm 14.6 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.2 | 82.4~119 | 106 \pm 31.1 |
| 4 | 培氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 66.0~102 | 88.3 \pm 29.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 68.5~95.5 | 83.2 \pm 24.3 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 61.0~104 | 91.1 \pm 34.0 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 75.9~116 | 97.7 \pm 37.0 |
| 5 | 依诺沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 62.0~104 | 89.3 \pm 34.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 71.0~97.5 | 87.1 \pm 25.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 81.5~107 | 97.3 \pm 19.7 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 83.3~119 | 104 \pm 33.0 |
| 6 | 诺氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 70.0~100 | 86.0 \pm 26.8 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 69.5~94.5 | 84.1 \pm 21.1 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 82.0~104 | 93.9 \pm 17.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 81.1~121 | 102 \pm 35.3 |
| 7 | 环丙沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 60.0~94.0 | 81.0 \pm 28.7 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 66.5~92.5 | 81.8 \pm 22.0 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 78.5~101 | 90.8 \pm 18.1 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 78.9~116 | 98.0 \pm 31.7 |
| 8 | 恩诺沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 60.0~94.0 | 78.7 \pm 29.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 70.5~91.0 | 83.3 \pm 16.5 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 88.5~99.5 | 94.5 \pm 7.2 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 84.4~115 | 99.6 \pm 27.8 |

表 B.6 实际样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 原样浓度均值 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|---------|------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| 9 | 达氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 58.0~114 | 86.3 \pm 39.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 72.0~129 | 92.1 \pm 38.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 85.5~101 | 95.4 \pm 11.5 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 76.7~120 | 102 \pm 34.5 |
| 10 | 洛美沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 56.0~110 | 88.3 \pm 48.1 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 75.5~107 | 94.2 \pm 26.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 93.0~109 | 103 \pm 12.3 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 78.3~118 | 99.8 \pm 34.8 |
| 11 | 奥比沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 52.0~106 | 79.3 \pm 45.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 75.0~104 | 86.5 \pm 23.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 84.5~123 | 99.7 \pm 26.0 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 72.2~112 | 96.2 \pm 30.7 |
| 12 | 二氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 52.0~108 | 79.3 \pm 43.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 63.0~104 | 82.8 \pm 36.7 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 79.0~108 | 90.8 \pm 22.6 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 70.6~116 | 93.0 \pm 41.2 |
| 13 | 沙拉沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 56.0~82.0 | 73.0 \pm 21.6 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 63.5~86.5 | 75.8 \pm 21.8 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 76.5~92.5 | 84.6 \pm 14.2 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 70.0~108 | 89.1 \pm 36.7 |
| 14 | 加替沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 58.0~100 | 84.0 \pm 35.6 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 74.0~100 | 88.2 \pm 24.1 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 88.5~104 | 98.8 \pm 11.1 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 78.9~115 | 96.9 \pm 31.7 |
| 15 | 莫西沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 66.0~84.0 | 76.3 \pm 14.6 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 58.5~83.5 | 75.2 \pm 22.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 68.0~93.0 | 82.7 \pm 20.3 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 73.9~108 | 93.6 \pm 27.0 |
| 16 | 氟甲喹 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 74.0~98.0 | 88.7 \pm 20.2 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 77.0~94.0 | 85.8 \pm 17.0 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 84.0~94.0 | 90.0 \pm 8.5 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 78.9~116 | 96.1 \pm 27.2 |

表 B.6 实际样品加标测定的正确度汇总表（直接进样法）（续）

| 序号 | 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 ($\mu\text{g/L}$) | 原样浓度均值 ($\mu\text{g/L}$) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|---------|------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| 17 | 那氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 70.0~92.0 | 84.3 \pm 16.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 70.5~129 | 89.3 \pm 41.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 79.5~102 | 88.0 \pm 15.0 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 66.1~95.0 | 83.9 \pm 21.9 |

注：N.D.表示低于方法检出限。

表 B.7 空白样品加标测定的正确度汇总表(固相萃取法)

| 序号 | 化合物名称 | 加标浓度 (ng/L) | 原样浓度均值 (ng/L) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率最终值 (%) |
|----|-------|----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 1 | 马波沙星 | 5.0 | N.D. | 82.0~94.0 | 86.7 \pm 8.3 |
| | | 20.0 | N.D. | 91.5~101 | 95.8 \pm 6.2 |
| | | 180 | N.D. | 92.2~103 | 96.0 \pm 7.8 |
| 2 | 氟罗沙星 | 5.0 | N.D. | 90.0~98.0 | 93.0 \pm 6.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 86.0~104 | 97.3 \pm 14.0 |
| | | 180 | N.D. | 82.2~103 | 96.0 \pm 14.4 |
| 3 | 氧氟沙星 | 5.0 | N.D. | 88.0~94.0 | 91.3 \pm 4.8 |
| | | 20.0 | N.D. | 84.5~102 | 97.1 \pm 13.0 |
| | | 180 | N.D. | 80.0~104 | 94.0 \pm 16.0 |
| 4 | 培氟沙星 | 5.0 | N.D. | 92.0~116 | 103 \pm 18.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 92.5~107 | 100 \pm 11.5 |
| | | 180 | N.D. | 87.2~105 | 100 \pm 13.6 |
| 5 | 依诺沙星 | 5.0 | N.D. | 86.0~112 | 95.3 \pm 19.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 93.5~101 | 96.8 \pm 4.6 |
| | | 180 | N.D. | 90.6~98.9 | 96.0 \pm 5.8 |
| 6 | 诺氟沙星 | 5.0 | N.D. | 90.0~100 | 94.3 \pm 7.8 |
| | | 20.0 | N.D. | 98.5~100 | 98.9 \pm 1.3 |
| | | 180 | N.D. | 93.3~101 | 99.0 \pm 5.8 |
| 7 | 环丙沙星 | 5.0 | N.D. | 84.0~120 | 93.7 \pm 26.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 90.5~98.0 | 94.7 \pm 5.8 |
| | | 180 | N.D. | 87.2~96.1 | 93.0 \pm 7.2 |
| 8 | 恩诺沙星 | 5.0 | N.D. | 88.0~106 | 92.3 \pm 13.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 85.0~101 | 95.3 \pm 11.3 |
| | | 180 | N.D. | 78.9~98.3 | 92.0 \pm 14.2 |

表 B.7 空白样品加标测定的正确度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 化合物名称 | 加标浓度 (ng/L) | 原样浓度均值 (ng/L) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率最终值 (%) |
|----|-----------------------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 9 | 达氟沙星 | 5.0 | N.D. | 96.0~114 | 105±14.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 91.0~108 | 102±12.2 |
| | | 180 | N.D. | 87.2~112 | 104±19.1 |
| 10 | 洛美沙星 | 5.0 | N.D. | 64.0~98.0 | 82.3±23.7 |
| | | 20.0 | N.D. | 78.0~97.5 | 88.8±15.4 |
| | | 180 | N.D. | 73.9~89.4 | 83.0±14.1 |
| 11 | 奥比沙星 | 5.0 | N.D. | 58.0~90.0 | 77.3±22.9 |
| | | 20.0 | N.D. | 65.5~97.5 | 87.3±23.5 |
| | | 180 | N.D. | 66.1~91.1 | 81.0±19.0 |
| 12 | 二氟沙星 | 5.0 | N.D. | 66.0~86.0 | 78.7±18.4 |
| | | 20.0 | N.D. | 78.5~96.0 | 91.3±12.9 |
| | | 180 | N.D. | 78.3~92.2 | 87.0±11.0 |
| 13 | 沙拉沙星 | 5.0 | N.D. | 58.0~88.0 | 78.7±22.3 |
| | | 20.0 | N.D. | 77.0~95.5 | 88.6±14.1 |
| | | 180 | N.D. | 75.0~92.2 | 85.0±14.6 |
| 14 | 加替沙星 | 5.0 | N.D. | 62.0~88.0 | 78.3±19.3 |
| | | 20.0 | N.D. | 75.0~98.0 | 89.5±15.9 |
| | | 180 | N.D. | 76.7~90.0 | 86.0±10.3 |
| 15 | 莫西沙星 | 5.0 | N.D. | 70.0~96.0 | 81.7±17.4 |
| | | 20.0 | N.D. | 83.0~101 | 90.4±13.7 |
| | | 180 | N.D. | 81.1~95.6 | 88.0±10.0 |
| 16 | 氟甲喹 | 5.0 | N.D. | 66.0~94.0 | 86.0±24.1 |
| | | 20.0 | N.D. | 96.0~104 | 101±6.0 |
| | | 180 | N.D. | 85.0~95.6 | 93.0±7.9 |
| 17 | 那氟沙星 | 5.0 | N.D. | 76.0~98.0 | 92.7±16.5 |
| | | 20.0 | N.D. | 95.0~106 | 102±9.0 |
| | | 180 | N.D. | 76.1~107 | 93.0±20.0 |
| 18 | 诺氟沙星- <i>d</i> ₅ | 5.0 | N.D. | 72.9~91.3 | 86.2±13.8 |
| | | 20.0 | N.D. | 69.2~94.0 | 87.9±18.8 |
| | | 180 | N.D. | 61.1~92.9 | 83.7±24.0 |

注：N.D.表示低于方法检出限。

表 B.8 实际样品加标测定的正确度汇总表(固相萃取法)

| 序号 | 化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (ng/L) | 原样浓度均值 (ng/L) | 加标回收率 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|-------|------|----------------|------------------|--------------|-----------------|
| 1 | 马波沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 68.0~92.0 | 79.3±20.0 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 80.0~106 | 79.5±27.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 77.5~96.0 | 89.7±15.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 78.0~117 | 97.0±29.3 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 75.6~102 | 88.4±17.0 |
| 2 | 氟罗沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 64.0~96.0 | 80.0±25.7 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 90.0~114 | 78.6±23.1 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 74.0~105 | 91.6±25.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 70.0~118 | 95.7±42.2 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 82.8~113 | 98.1±20.8 |
| 3 | 氧氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 62.0~84.0 | 76.3±15.1 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 94.0~122 | 84.5±35.2 |
| | | 地表水 | 20.0 | 13.7 | 86.5~103 | 99.9±13.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | 13.4 | 68.0~126 | 100±54.8 |
| | | 工业废水 | 180 | 110 | 80.8~100 | 90.9±14.2 |
| 4 | 培氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 60.0~124 | 99.3±43.0 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 104~124 | 91.2±25.9 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 86.0~145 | 125±41.9 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 87.5~115 | 97.2±20.7 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 86.7~112 | 103±18.9 |
| 5 | 依诺沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 68.0~120 | 94.7±36.3 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 96.0~110 | 86.1±14.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 95.0~113 | 108±13.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 97.5~109 | 102±8.5 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 84.4~102 | 96.0±12.1 |
| 6 | 诺氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 86.0~110 | 98.7±17.1 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 98.0~116 | 95.2±20.2 |
| | | 地表水 | 20.0 | 1.9 | 103~125 | 117±17.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 81.0~117 | 106±26.8 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 88.9~106 | 98.2±16.3 |
| 7 | 环丙沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 74.0~94.0 | 85.0±16.3 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 90.0~108 | 82.4±12.0 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 71.0~106 | 97.1±26.3 |

表 B.8 实际样品加标测定的正确度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (ng/L) | 原样浓度均值 (ng/L) | 加标回收率 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|-------|------|----------------|------------------|--------------|-----------------|
| 7 | 环丙沙星 | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 75.0~117 | 100±28.6 |
| | | 工业废水 | 180 | 2.8 | 80.0~93.3 | 88.7±10.4 |
| 8 | 恩诺沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 62.0~110 | 89.7±32.2 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 82.0~106 | 78.4±19.7 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 83.5~114 | 104±21.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 71.5~109 | 96.1±33.6 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 86.1~104 | 95.4±11.8 |
| 9 | 达氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 94.0~122 | 113±21.3 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 98.0~130 | 94.8±16.0 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 113~131 | 123±13.5 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 95.5~116 | 104±14.6 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 89.4~139 | 119±40.1 |
| 10 | 洛美沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 54.0~82.0 | 66.0±19.4 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 72.0~106 | 78.8±29.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 57.5~87.5 | 77.8±21.3 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 57.0~127 | 95.0±60.1 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 71.1~90.6 | 76.5±14.6 |
| 11 | 奥比沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 54.0~88.0 | 65.7±24.5 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 58.0~90.0 | 82.0±38.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 54.5~94.0 | 74.5±29.0 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 54.0~141 | 96.7±78.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 54.4~96.7 | 70.8±31.4 |
| 12 | 二氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 56.0~102 | 74.7±34.2 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 76.0~116 | 85.7±34.9 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 65.5~116 | 90.4±33.0 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 58.0~134 | 102±57.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 61.7~91.7 | 78.9±20.1 |
| 13 | 沙拉沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 54.0~100 | 77.0±36.6 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 70.0~94.0 | 85.6±19.5 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 70.5~96.5 | 86.6±20.6 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 64.0~133 | 97.2±67.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 71.7~93.9 | 78.3±16.1 |
| 14 | 加替沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 62.0~128 | 79.7±49.5 |

表 B.8 实际样品加标测定的正确度汇总表（固相萃取法）（续）

| 序号 | 化合物名称 | 样品类型 | 加标浓度 (ng/L) | 原样浓度均值 (ng/L) | 加标回收率 (%) | 加标回收率 最终值(%) |
|----|-------------|------|----------------|------------------|--------------|-----------------|
| 14 | 加替沙星 | 海水 | 5.0 | N.D. | 84.0~104 | 91.1±32.0 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 81.5~126 | 94.4±32.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 71.0~127 | 102±55.0 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 71.7~95.6 | 79.5±18.1 |
| 15 | 莫西沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 74.0~132 | 98.3±43.3 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 92.0~124 | 90.0±36.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 96.5~130 | 109±26.2 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 97.0~120 | 107±16.6 |
| | | 工业废水 | 180 | 14.6 | 73.3~108 | 84.2±26.4 |
| 16 | 氟甲喹 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 60.0~98.0 | 84.7±28.6 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 96.0~112 | 81.3±6.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 77.5~117 | 99.3±27.3 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 67.5~115 | 98.3±33.9 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 81.1~97.2 | 86.9±13.2 |
| 17 | 那氟沙星 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 68.0~112 | 90.7±34.6 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 90.0~114 | 79.2±20.3 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 86.5~110 | 98.3±16.6 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 81.0~112 | 96.0±24.3 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 57.2~92.2 | 80.0±25.2 |
| 18 | 诺氟沙星- d_5 | 地下水 | 5.0 | N.D. | 108~132 | 126±18.0 |
| | | 海水 | 5.0 | N.D. | 92.8~108 | 99.4±10.4 |
| | | 地表水 | 20.0 | N.D. | 102~106 | 104±3.4 |
| | | 生活污水 | 20.0 | N.D. | 94.6~114 | 109±15.0 |
| | | 工业废水 | 180 | N.D. | 76.0~94.5 | 86.3±16.4 |

注：N.D.表示低于方法检出限。