

附件 1

水质 46 种抗生素的测定 在线固相萃取-高效液相色谱-三重四极杆质谱法

1 适用范围

本方法规定了测定水质中 46 种抗生素类化合物的高效液相色谱-三重四极杆质谱法，详见附录 A。

本方法适用于复杂基质水体中 46 种抗生素类化合物的测定，参考检出限见附录 B。

2 规范性引用文件

本方法引用了下列文件或其中条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本方法。

GB/T8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ91.1 污水监测技术规范

HJ91.2 地表水环境监测技术规范

HJ164 地下水环境监测技术规范

HJ168 环境检测 分析方法标准制修订技术导则

HJ493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

T/GDSES 2 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

3 方法原理

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-三重四极杆质谱仪测定。采用电喷雾正离子模式电离，多反应检测（MRM）方式检测，根据目标化合物的保留时间和特征离子定性，内标法定量。

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，应向水样中加入乙二胺四乙酸钠（或者乙二胺四乙酸二钠），可抑制金属离子的干扰；仪器分析时若色谱峰出现干扰峰，可通过冲洗或更换色谱柱去除，对于难以去除的干扰峰，通过质控样中目标化合物的保留时间确定试样中目标化合物的色谱峰。

5 试剂和材料

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

5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{g/ml}$ ，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 乙二胺四乙酸钠（ Na_4EDTA ）或乙二胺四乙酸二钠（ Na_2EDTA ）：分析纯。

5.8 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=4.0\text{mol/L}$ 。

量取 22mL 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 100mL。室温下保存期为 3 个月。

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 100ml。室温下保存期为 2 个月。

5.10 氢氧化钠的甲醇溶液：量取 0.5mL 氢氧化钠溶液（5.9）溶于甲醇中，定容至 100mL。临用现配。

5.11 抗生素类化合物标准储备液： $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

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

使用标准物质制备标准储备液的参考方法：准确称取 10.0 mg 抗生素类化合物标准物质，溶于 100ml 甲醇（5.3）中，混匀后用移液管准确移取 1.00mL 溶液到 100mL 容量瓶中定容，最终质量浓度为 1.0mg/L；对于喹诺酮类抗生素则溶于 100ml 氢氧化钠的甲醇溶液（5.10）中。储备液应在 -10°C 以下冷藏、避光和密封保存，保质期为 3 个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.12 抗生素类化合物标准使用液： $\rho_1 = 2.0 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho_2 = 10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $\rho_3 = 100 \mu\text{g/L}$ 。

将 46 种抗生素类化合物标准储备液（5.11）按需要用甲醇（5.3）稀释。标准使用液在 -10°C 以下冷藏、避光和密封保存，保质期为 3 个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.13 抗生素化内标储备液： $\rho = 1.0 \text{ mg/L}$ 。

7 种内标为磺胺吡啶- $^{13}\text{C}_6$ 、林可霉素- d_3 、磺胺二甲嘧啶- $^{13}\text{C}_6$ 、诺氟沙星- d_5 、恩诺沙星- d_5 、磺胺甲恶唑- $^{13}\text{C}_6$ 、红霉素- $^{13}\text{C}-\text{d}_5$ 。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 以下冷藏、避光和密封保存，保质期为3个月或参照制造商的产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.14 抗生素化内标标准使用液： $\rho = 100\mu\text{g/L}$ 。

将7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 以下冷藏、避光和密封保存，保质期为3个月。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.15 滤膜：内径为25mm、孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 玻璃纤维或其它等效滤膜。

5.16 滤膜：内径为25mm、孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 玻璃纤维或其它等效滤膜。

5.17 在线固相萃取小柱：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 $20\text{mm}\times 2.1\text{mm}, 25\mu\text{m}$ 。

5.18 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 棕色玻璃瓶：带盖子，1 L。

6.2 在线固相萃取装置 SPE。

6.3 高效液相色谱-三重四级杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

6.4 色谱柱：C18或等效反相高效液相色谱柱，参考规格 100mm （长度） $\times 2.1\text{mm}$ （内径）， $1.8\mu\text{m}$ （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

1L 棕色带盖玻璃瓶，采用洗涤剂 and 甲醇溶剂洗涤干净，待用。参照 HJ/T91、HJ/T91.2 和 HJ164 的相关规定进行监测点位的设置，水样含平行样品的采集、保存与运输。水样与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 50mL 甲醇（5.3）以抑制微生物对目标化合物的降解。

7.2 样品的保存

样品置于低温储存箱中运回实验室，在 0~4℃ 避光保存，并于 7d 内完成样品前处理。

7.3 试样制备

用无菌注射器取 20mL 水样，过内径为 25mm，孔径分别为 0.45μm、0.22μm 水系针头式滤头，加入 20.0μL 内标标准使用液（质量浓度 100μg/L），摇匀，上机待测。

7.4 空白试样

以一级水代替样品，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 在线固相萃取仪 SPE 参考条件

进样体积：5000μL；SPE 小柱：Waters Oasis HLB (20mm×2.1mm,25μm)；清洗液 1：异丙醇：甲醇：乙腈：水（体积比 10:10:10:3）；清洗液 2：纯水；淋洗液 A：体积分数 0.1%甲酸水溶液；淋洗液 B：甲醇；触发时间 DS：5.0min，具体的在线固相萃取程序见表 1，在线固相萃取仪 SPE 具体流程见图 1。

表 1 固相萃取程序
Tab.1 Solid phase extraction procedure

时间/min	流量/(mL.min ⁻¹)	A%	B%	阀状态		备注
				V1	V2	
0.0	2.0	100	0	4-3-6-5	1-10-SPE1-7-6	SPE1 富集
2.5	2.0	100	0			
2.6	2.0	99	1	4-3-6-5	1-10-SPE1-7-6	净化
5.0	2.0	99	1			
5.1	2.0	5	95	4-5	1-2-SPE2-5-6	切阀
15.0	2.0	5	95	4-5	1-2-SPE2-5-6	SPE2 再生
15.1	2.0	100	0	4-5	1-2-SPE2-5-6	SPE2 平衡
21.9	2.0	100	0			
22.0	2.0	100	0	4-3-6-5	3-2-SPE2-5-6	SPE2 富集
24.5	2.0	100	0			
24.6	2.0	99	1	4-3-6-5	3-2-SPE2-5-6	净化
27.0	2.0	99	1			

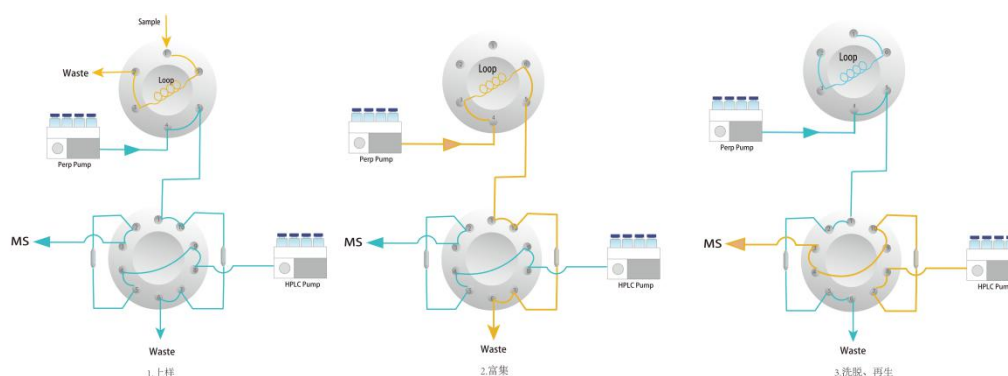


图 1 在线固相萃取仪 SPE 总体流路
Fig.1 Overall flow path of on-line SPE

8.2 液相色谱参考条件

色谱柱：Thermo C18 (100mm×2.1mm,1.8μm)；柱温：40℃，
高压泵(UPLC pump)流量：0.4mL/min；进样体积：10μL；流动相
A：0.1%甲酸水溶液；流动相 B：乙腈，具体的梯度洗脱条件见表
2。

表 2 超高效液相色谱仪梯度运行条件
Tab.2 Gradient operating conditions of the UHPLC

时间/min	流量/(mL.min ⁻¹)	A/%	B/%
0.00	0.400	95	5.0
5.00	0.400	90	10
7.00	0.400	85	15
11.0	0.400	70	30
14.0	0.400	50	50
16.0	0.400	40	60
18.0	0.400	5.0	95
21.9	0.400	5.0	95
22.0	0.001	5.0	95

8.3 质谱仪参考条件

离子源：电喷雾离子源(H-ESI)；扫描方式：正离子扫描；监测模式：多反应监测(MRM)；毛细管电压：4.5KV；锥孔电压：50V；去溶剂气温度：450℃；碰撞气：氮气，流量 0.35ml/min；气化温度：350℃；离子传输管温度：325℃；鞘气、辅助加热气、吹扫气：氮气，流量分别为：11 L/min、10 L/min、1L/min，46 种抗生素和内标的主要质谱参数如表 3 所示，质谱图见图 2。

表 3 46 种抗生素及其内标的质谱参数
Tab.3 Mass parameters of 46 antibiotics and their internal standards

抗生素	保留时间/min	母离子	子离子	碰撞能/eV
磺胺醋酐	2.97	215.1	92.1/155.9	24/6
磺胺噻唑	4.44	256.1	92.1/155.9	30/12
磺胺嘧啶	4.55	251.1	92.1/155.9	14/30
磺胺吡啶	4.55	250.1	92.1/155.9	30/14
磺胺吡啶	4.59	255.8	161.9/190.0	16/18
林可霉素	4.59	410.15	129.1/362.0	28/18
盐酸林可霉素	4.6	407.2	126.0/359.0	35/25
磺胺甲基嘧啶	5.07	265.1	92.0/92.0	30/30
甲氧苄氨嘧啶	6.11	291.1	123.0/230.0	24/26
磺胺二甲嘧啶	6.68	279.1	92.1/185.9	36/16
磺胺二甲嘧啶	6.69	285.0	124.0/185.9	24/17
磺胺间甲氧嘧啶	7.44	281.1	92.1/108.0	34/16
磺胺甲二唑	7.50	271.1	92.1/155.9	30/12
依诺沙星	7.65	321.1	232.1/303.1	50/30
马波沙星	7.66	362.1	129.0/321.0	25/10
氟罗沙星	7.7	370.1	269.1/326.1	37/27
诺氟沙星	8.02	320.2	276.2/302.2	25/28
氧氟沙星	8.06	362.2	261.1/318.2	39/27
培氟沙星	8.24	334.2	290.1/316.0	27/29
诺氟沙星	8.25	325.2	231.0/307.2	20/18
环丙沙星	8.33	332.1	288.1/314.1	27/29
磺胺对甲氧嘧啶	8.49	281.0	92.1/108.0	20/23
磺胺甲氧哒嗪	8.57	281.1	92.1/155.9	34/16
洛美沙星	8.66	352.2	265.1/308.2	33/25
磺胺氯哒嗪	8.96	285.1	92.1/155.9	30/14
恩诺沙星	9.10	365.1	321.0/347.0	19/21
奥比沙星	9.14	396.0	295.2/352.0	32/24
恩诺沙星	9.18	360.2	245.1/316.1	37/27
加替沙星	9.54	376.2	261/332.2	41/27
磺胺甲噁唑	9.54	254.1	147.1/156.0	14/30
沙拉沙星	9.65	386.1	342.2/368.2	27/31
磺胺甲恶唑-13C6	9.72	259.9	114.0/161.9	24/16
二氟沙星	9.81	400.2	299.1/356.2	39/29
磺胺多辛	9.83	311.1	155.9/155.9	18/18

抗生素	保留时间/min	母离子	子离子	碰撞能/eV
司帕沙星	9.99	393.2	292.3/349.2	35/36
磺胺二甲异唑	10.45	268.1	92.1/155.9	30/12
吉米沙星	10.54	390.5	313.4/372.4	29/20
莫西沙星	10.55	402.2	358.2/384.2	29/31
西诺沙星	10.56	263.1	189.0/217.1	22/14
阿奇霉素	10.60	749.3	409.0/591.2	32/26
盐酸克林霉素	10.70	425.3	126.2/377.2	34/27
氟甲唑	11.40	262.1	202.0/244.1	45/25
磺胺苯酰	11.44	276.8	92.1/92.1	30/30
磺胺地索辛	11.74	311.1	155.9/245.0	28/23
磺胺喹噁啉	12.04	301.1	92.1/155.9	34/16
磺胺苯吡唑	12.13	315.0	92.1/158.1	46/32
红霉素	12.69	734.3	158.1/576.1	27/35
红霉素	12.69	738.4	562.2/580.2	17/17
萘啶酸	12.93	233.2	187.1/215.2	36/21
泰乐菌素	13.16	916.1	144.9/174.1	47/41
恶喹酸	13.39	262.1	215.6/244.1	50/30
克拉霉素	13.74	748.3	158.1/590.1	33/27
罗红霉素	13.87	837.3	158.1/679.2	38/30

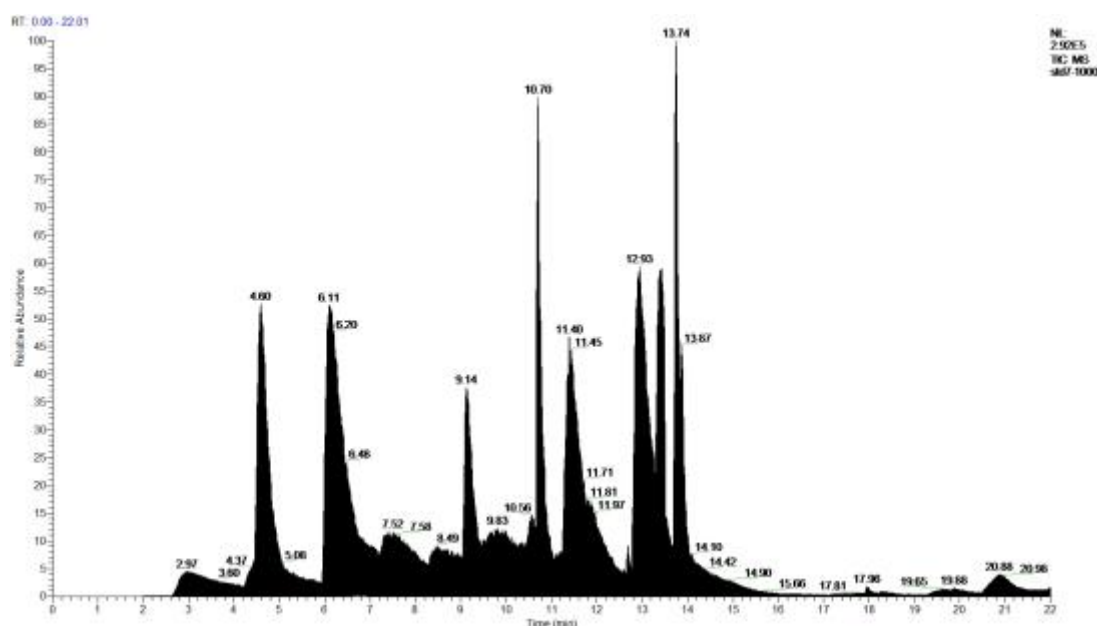


图2 46种抗生素化合物及内标质谱图
Figure 2. Mass Spectra of 46 Antibiotic Compounds and Internal Standard

8.4 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-三重四级杆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。

8.5 标准曲线的绘制

8.5.1 溶液配制

量取标准物质，用甲醇或乙腈稀释配制质量浓度为 $1000\mu\text{g/L}$ 的抗生素混合标准储备液，分别取 $2\mu\text{L}$ 、 $10\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 储备液定容至 1mL ，配制成 $2\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 的三种不同质量浓度的中间标准使用液。取 $2\mu\text{g/L}$ 中间标准使用液 $100\mu\text{L}$ ，加入到 20mL 纯水中配制 10ng/L 质量浓度点；取 $10\mu\text{g/L}$ 中间标准使用液 $40\mu\text{L}$ 、 $100\mu\text{L}$ 分别加入到 20mL 纯水中配制 20ng/L 、 50ng/L 质量浓度点；取 $100\mu\text{g/L}$ 中间标准使用液 $20\mu\text{L}$ 、 $40\mu\text{L}$ ，分别加入到 20mL 纯水中配制 100ng/L 、 200ng/L 质量浓度点；取 $100\mu\text{g/L}$ 中间标准使用液 $100\mu\text{L}$ 、 $200\mu\text{L}$ ，分别加入到 20mL 纯水中配制 500ng/L 、 1000ng/L 质量浓度点。用甲醇或乙腈稀释配制质量浓度为 $100\mu\text{g/L}$ 的抗生素内标混合标准使用液，每个样品中加入 $20\mu\text{L}$ 内标标准使用液，使其质量浓度为 100ng/L 。

8.5.2 标准曲线测定

按照仪器分析条件（见 8.1、8.2 和 8.3），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。

以标准系列溶液中目标化合物的浓度与对应的内标浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与对应的内标峰面积（或峰高）的比值为纵坐标，制作工作校准曲线。

8.6 试样测定

取待测试样（7.3），按照与绘制工作校准曲线（8.5）相同的仪器分析条件进行测定。

8.7 空白试样测定

按与试样测定相同的仪器分析条件(8.6)进行空白试样(7.4)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

每种待测组分选择 1 个母离子和 2 个对应的子离子进行检测。在相同的实验条件下,试样中待测组分的保留时间与混合标准溶液中对应该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 4 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的目标组分。

表 4 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差
Table 4 Maximum Allowable Deviation of Relative Ion Abundance in Qualitative Analysis

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≤50%	10<K≤20%	K≤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,应根据定量离子的峰面积,用内标法进行定量分析。目标化合物的定量分析可使用相关定量软件进行分析,分析时宜选择内标法。或者按式(1)来定量计算水体中抗生素类化合物的质量浓度。

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

- ρ_i ——水样中目标组分 i 的质量浓度, ng/L;
 A_i ——试样中目标组分 i 的峰面积;
 A_{is} ——试样中目标组分 i 对应内标的峰面积;
 ρ_{is} ——试样中目标组分 i 对应内标的浓度, ng/L;
 a ——校准工作曲线的截距;
 b ——校准工作曲线的斜率。

9.3 结果表示

当测定结果大于或等于 100ng/L 时保留三位有效数字;当结

果小于 100ng/L 时保留至小数点后一位。按照 GB/T8170 的相关规定进行数值修约。

10 质量保证和质量控制

10.1 校准工作曲线

校准工作曲线的相关系数应 ≥ 0.990 。

10.2 内标响应值

样品中内标物响应值的波动范围控制在标准系列内标物平均响应值的 $\pm 50\%$ - 200% 以内。

10.3 空白分析

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

10.4 平行样品测定

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

10.5 基体加标

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

10.6 中间浓度检验

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

11 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

抗生素类化合物的基本资料

表 A.1 列出了 46 种抗生素及其对应内标的英文名称、CAS 号和分子式。

表 A.1 46 种抗生素及其对应内标的英文名称、CAS 号和分子式

序号	抗生素	英文名 (缩写)	CAS 号	分子式	所属类别
1	磺胺醋酰	Sulfacetamide(SCT)	144-80-9	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	磺胺类
2	磺胺噻唑	Sulfathiazole(STZ)	72-14-0	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	磺胺类
3	磺胺嘧啶	Sulfadiazine(SDZ)	68-35-9	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	磺胺类
4	磺胺吡啶	Sulfapyridine(SPD)	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	磺胺类
5	磺胺吡啶	Sulfapyridine-13C ₆ (SPD-13C ₆)	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	磺胺类
6	林可霉素	Lincomycin-d ₃ (LIN-d ₃)	154-21-2	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S	林可酰胺类抗 生素
7	盐酸林可霉素	Lincomycin hydrochloride(LIN)	7179-49-9	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S.HCL	林可酰胺类抗 生素
8	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine(SMR)	127-79-7	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	磺胺类
9	甲氧苄氨嘧啶	Trimethoprim(TMP)	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	磺胺类
10	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine(SMZ2)	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	磺胺类
11	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine-13C ₆ (SMZ-13C ₆)	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	磺胺类
12	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine(SMM)	1220-83-3	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	磺胺类
13	磺胺甲二唑	Sulfamethizole(SMZ1)	127-79-7	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	磺胺类
14	依诺沙星	Enoxacin(ENO)	74011-58-8	C ₁₅ H ₁₇ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
15	马波沙星	Marbofloxacin(MAR)	115550-35-1	C ₁₉ H ₂₁ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
16	氟罗沙星	Fleroxacin(FLE)	79660-72-3	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
17	诺氟沙星	Norfloxacin(NOR)	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
18	氧氟沙星	Ofloxacin(OFL)	82419-36-1	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类
19	培氟沙星	Pefloxacin mesynte(PEF)	70458-92-3	C ₁₇ H ₂₀ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
20	诺氟沙星	Norfloxacin-d ₅ hydrochloride(NOR-d ₅)	70458-96-7	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
21	环丙沙星	Ciprofloxacin(CIP)	85721-33-1	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
22	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter(SMT)	144-82-1	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	磺胺类
23	磺胺甲氧嘧啶	Sulfamethoxypyridazine(SMP)	80-35-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	磺胺类
24	洛美沙星	Lomefloxacin hydrochloride(LOM)	98079-51-7	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
25	磺胺氯噻唑	Sulfachloropyridazine(SCP)	80-32-0	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	磺胺类
26	恩诺沙星	Enrofloxacin-d ₅ (ENR-d ₅)	93106-60-6	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
27	奥比沙星	Orbifloxacin(ORB)	113617-63-3	C ₂₀ H ₂₀ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类
28	恩诺沙星	Enrofloxacin(ENR)	93106-60-6	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
29	加替沙星	Gatifloxacin(GAT)	112811-59-3	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类
30	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole(SMX)	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	磺胺类
31	沙拉沙星	Sarafloxacin hydrochloride(SAR)	98105-99-8	C ₁₉ H ₂₀ FN ₃ O ₃	氟喹诺酮类
32	磺胺甲噁唑-13C ₆	Sulfamethoxazole-13C ₆ (SMX-13C ₆)	1196157-90-0	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	磺胺类
33	二氟沙星	Difloxacin hydrochloride(DIF)	98106-17-3	C ₂₃ H ₂₂ FN ₃ O ₅	氟喹诺酮类
34	磺胺多辛	Sulfadoxine(SDX)	2447-57-6	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	磺胺类
35	司帕沙星	Sparfloxacin(SPX)	110871-86-8	C ₁₉ H ₂₂ F ₂ N ₄ O ₃	氟喹诺酮类
36	磺胺二甲异唑	Sulfisoxazole(SIZ)	127-69-5	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	磺胺类
37	吉米沙星	Gemifloxacin mesylate(GEM)	148616-66-0	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类
38	莫西沙星	Moxifloxacin hydrochloride(MOX)	151096-09-2	C ₂₁ H ₂₄ FN ₃ O ₄	氟喹诺酮类
39	西诺沙星	Cinoxacin(CIN)	28657-80-9	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₅	氟喹诺酮类
40	阿奇霉素	Azithromycin(AZM)	83905-01-5	C ₃₈ H ₇₂ N ₂ O ₁₂	大环内酯类
41	盐酸克林霉素	Clindamycin hydrochloride(CLI)	21462-39-5	C ₁₈ H ₃₃ CLN ₂ O ₅ S.HCL	林可酰胺类抗 生素
42	氟甲喹	Flumequine(FLU)	42835-25-6	C ₁₄ H ₁₂ FNO ₃	氟喹诺酮类
43	磺胺苯酰	Sulfabenzamide(SBZ)	127-71-9	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	磺胺类
44	磺胺地索辛	Sulfadimethoxine(SDM)	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	磺胺类
45	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline(SQX)	59-40-5	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	磺胺类
46	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole(SPH)	526-08-9	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	磺胺类
47	红霉素	Erythromycin(ERY)	114-07-8	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	大环内酯类
48	红霉素	Erythromycin-13C ₃ ,d ₃ (ERY-13C ₃ ,d ₃)	959119-26-7	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	大环内酯类
49	萘啶酸	Nalidixic acid(NAL)	389-08-2	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	磺胺类
50	泰乐菌素	Tylosin(TYL)	1401-69-0	C ₄₉ H ₈₆ O ₁₇	大环内酯类
51	恶喹酸	Oxolinic acid(OXA)	14698-29-4	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅	氟喹诺酮类
52	克拉霉素	Clarithromycin(CLR)	81103-11-9	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	大环内酯类
53	罗红霉素	Roxithromycin(ROX)	80214-83-1	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	大环内酯类

附录 B

方法检出限和测定下限

表 B.1 46 种抗生素类化合物的检出限和测定下限

表 B.1 列出了 46 种抗生素类化合物的检出限和测定下限。

序号	抗生素	参考内标	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	磺胺醋酰	磺胺吡啶-13C6	1.6	6.4
2	磺胺噻唑	磺胺吡啶-13C6	3.5	14.0
3	磺胺嘧啶	磺胺吡啶-13C6	1.3	5.2
4	磺胺吡啶	磺胺吡啶-13C6	0.9	3.6
5	盐酸林可霉素	林可霉素-d3	0.7	2.8
6	磺胺甲基噻唑	磺胺二甲噻唑-13C6	1.0	4.0
7	甲氧苄氨嘧啶	磺胺二甲噻唑-13C6	1.1	4.4
8	磺胺二甲噻唑	磺胺二甲噻唑-13C6	1.2	4.8
9	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺二甲噻唑-13C6	1.1	4.4
10	磺胺甲二唑	磺胺二甲噻唑-13C6	2.1	8.4
11	依诺沙星	诺氟沙星-d5	1.3	5.2
12	马波沙星	诺氟沙星-d5	1.1	4.4
13	氟罗沙星	诺氟沙星-d5	1.0	4.0
14	诺氟沙星	诺氟沙星-d5	2.5	10.0
15	氧氟沙星	诺氟沙星-d5	0.9	3.6
16	培氟沙星	诺氟沙星-d5	3.4	13.6
17	环丙沙星	诺氟沙星-d5	2.1	8.4
18	磺胺对甲氧嘧啶	磺胺二甲噻唑-13C6	0.9	3.6
19	磺胺甲氧哒嗪	磺胺二甲噻唑-13C6	1.9	7.6
20	洛美沙星	诺氟沙星-d5	1.0	4.0
21	磺胺氯哒嗪	磺胺二甲噻唑-13C6	0.8	3.2
22	奥比沙星	恩诺沙星-d5	0.8	3.2
23	恩诺沙星	恩诺沙星-d5	7.1	28.4
24	加替沙星	恩诺沙星-d5	0.8	3.2
25	磺胺甲噁唑	磺胺甲噁唑-13C6	3.4	13.6
26	沙拉沙星	恩诺沙星-d5	2.0	8.0
27	二氟沙星	恩诺沙星-d5	1.9	7.6
28	磺胺多辛	磺胺甲噁唑-13C6	1.8	7.2
29	司帕沙星	恩诺沙星-d5	4.6	18.4
30	磺胺二甲异唑	磺胺甲噁唑-13C6	1.3	5.2
31	吉米沙星	恩诺沙星-d5	0.5	2.0
32	莫西沙星	恩诺沙星-d5	6.8	27.2
33	西诺沙星	恩诺沙星-d5	1.5	6.0
34	阿奇霉素	恩诺沙星-d5	4.1	16.4
35	盐酸克林霉素	林可霉素-d3	1.1	4.4
36	氟甲唑	恩诺沙星-d5	0.8	3.2
37	磺胺苯酰	磺胺甲噁唑-13C6	2.2	8.8
38	磺胺地索辛	磺胺甲噁唑-13C6	0.8	3.2
39	磺胺喹噁啉	磺胺甲噁唑-13C6	0.9	3.6
40	磺胺苯吡唑	磺胺甲噁唑-13C6	0.6	2.4
41	红霉素	红霉素-13C ₃ d ₃	4.8	19.2
42	萘啶酸	恩诺沙星-d5	1.3	5.2
43	泰乐菌素	红霉素-13C ₃ d ₃	6.3	25.2
44	恶喹酸	红霉素-13C ₃ d ₃	0.9	3.6
45	克拉霉素	红霉素-13C ₃ d ₃	2.7	10.8
46	罗红霉素	红霉素-13C ₃ d ₃	3.4	13.6