

附件11

《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定
高效液相色谱-三重四极杆质谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》

标准编制组

二〇二三年十月

项目名称：水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目统一编号：2015-34

承担单位：国家环境分析测试中心、湖北省生态环境监测中心站

编制组主要成员：张秀蓝、刘彬、董亮、张炆、郭丽、李爱民、贺小敏、杜祯宇、陈春榕、杜兵

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	3
2.1 水环境中磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的环境危害.....	3
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	8
3 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2 国内相关标准及分析方法研究.....	10
3.3 与本标准的关系.....	17
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	17
4.1 标准制修订的基本原则.....	17
4.2 标准制订的技术路线.....	17
5 方法研究报告.....	20
5.1 方法研究的目标.....	20
5.2 方法原理.....	21
5.3 试剂和材料.....	21
5.4 仪器和设备.....	22
5.5 样品的采集和保存.....	22
5.6 试样的制备.....	26
5.7 分析步骤.....	37
5.8 结果计算与表示.....	46
5.9 方法特性参数.....	47
5.10 质量控制和质量保证.....	63
6 方法验证.....	65
6.1 方法验证方案.....	65
6.2 方法验证过程.....	66
6.3 方法验证结论.....	67
7 与开题报告的差异说明.....	69
8 标准征求意见稿技术审查情况.....	70
9 标准实施建议.....	70
10 参考文献.....	70
附件一 方法验证报告.....	77

《水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄胺嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014 年 5 月，原环境保护部办公厅发布了《关于征集 2015 年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》（环办函〔2014〕647 号），下达了《水质 抗生素的测定 高效液相色谱串联质谱法》标准制订项目，项目统一编号为 2015-34。国家环境分析测试中心和湖北省生态环境监测中心站共同承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立编制组、开展调查研究

2015 年 1 月，本标准承担单位成立了“水质 抗生素的测定 高效液相色谱串联质谱法”标准编制小组。2015 年 1 月~8 月，本标准编制组查阅和研究了国内外关于抗生素现有的标准方法、文献资料和国内外关于水体中抗生素排放标准和质量标准等，明确了此项标准制定对满足当前环境管理工作具有重要的意义。2015 年 5 月，本标准编制组提出了研究方案，并开始编写开题报告。

1.2.2 标准开题论证会

2015 年 9 月 28 日，在原环境保护部科技标准司组织下召开了标准开题论证会，论证委员听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- （1）标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整；
- （2）标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- （3）标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。

同时，论证委员会提出的具体修改意见和建议如下：

- （1）目标化合物确定为磺胺类抗生素，分析方法确定为液相色谱/三重四极杆质谱法；
- （2）补充近年来我国磺胺类抗生素的产量、主要品种、理化性质及环境中污染现状，目标化合物确定的依据；
- （3）进一步明确技术路线的依据，增加直接进样方式；
- （4）通过实验确定样品的保存方式和保存时间；
- （5）低浓度选择典型的地表水，中浓度选择生活污水，高浓度选择工业废水进行方法验证；

(6) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[1]和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》^[2](环科函(2009)10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 方法研究及标准征求意见稿编制

2015年10月~2019年5月,编制组通过大量文献调研和基础实验,建立了液相色谱串联质谱法测定水中磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的方法。2018年3月完成实验室内方法验证,2018年4月完成6家实验室方法验证,2019年12月向生态环境部环境标准研究所和生态环境监测司提交了《水质 抗生素的测定 高效液相色谱串联质谱法》标准征求意见稿和编制说明。

1.2.4 海水方法验证

2020年12月~2021年12月,补充完成“高效液相色谱串联质谱法测定水中磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的方法”对海水和养殖海水的适用性验证,包括实验室内方法研究以及实验室间方法比对和验证。2021年12月,向生态环境部环境标准研究所和生态环境监测司提交《水质 抗生素的测定 高效液相色谱串联质谱法》标准征求意见稿和编制说明的修改稿。

1.2.5 标准征求意见稿专家技术咨询会

2022年1月10日,在生态环境部环境标准研究所的建议下组织召开了关于本标准的“生态环境标准征求意见稿专家技术咨询会”。专家组听取了标准主编单位所作的标准征求意见稿和编制说明内容介绍,经质询、讨论,形成以下意见:(1)完善目标化合物的选择依据;(2)进一步完善水中悬浮物对目标化合物测定的影响以及基质效应的影响;(3)建议删掉在线富集相关内容,进一步确认直接进样的适用性;(4)按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[3]的要求开展方法验证。编制组依据专家意见,对文本和编制说明进行补充修改。

1.2.6 专家集中审查会

2023年3月16~17日,生态环境部生态环境监测司组织召开了标准专家集中审查会。专家组对本标准的修改建议如下:(1)条件试验中,不应涉及品牌和厂家,需要交代材料类型或类别;(2)补充完善标准溶液保存时间的确定依据。编制组依据专家意见,对文本和编制说明进行补充修改并按时间要求提交。

1.2.7 二次专家集中审查会

2023年4月25~26日,生态环境部生态环境监测司再次组织召开了标准专家集中审查会。专家组对本标准的修改建议如下:(1)完善不同进样方式适用情况和干扰的说明;(2)对液液萃取、样品保存等条件实验和结论进一步补充完善。编制组依据专家意见,对文本和编制说明进行补充修改并按时间和管理流程要求提交。

1.2.8 标准征求意见稿技术审查会

2023年7月17~18日，生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全，内容完整；
- (2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过本标准征求意见稿的技术审查。并提出以下修改完善建议：

(1) 标准名称修改为《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》；

(2) 核实海水直接进样的适用性，完善关于目标化合物的选择依据、内标的使用说明和余氯的干扰情况；

(3) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）^[4]对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 水环境中磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的环境危害

2.1.1 磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的基本理化性质

磺胺类化合物：指具有对氨基苯磺酰胺结构（图1）的一类化合物的总称，是一类用于预防和治疗细菌感染性疾病的化学治疗抗生素，被广泛应用于人体疾病治疗、水产品和畜类疾病预防和治疗过程。磺胺类化合物可达数千种，其中有一定治疗效果且用途较广泛的约20余种^[5-7]。根据时间演变和药效特点，磺胺类药物的发展经历了五个阶段：1935年~1938年，药效不高，毒性很大；1938年~1942年，毒性较大，疗效较高，典型代表磺胺嘧啶；1942年~1955年，药效高，毒性小，但药效持续时间短，典型代表磺胺异恶唑；1955年~1962年，药效高，毒性低，药效时间较长，典型代表磺胺二甲氧嘧啶和磺胺间甲氧嘧啶；1962年~至今，超长效药物，也称为周效磺胺。需要强调的是，随着抗菌增效剂甲氧苄氨嘧啶（TMP）与磺胺类药物联用，磺胺类的使用效率得到提高。本标准涉及的磺胺类化合物见表1，不同目标物的R取代基不同，其理化性质见表2。甲氧苄氨嘧啶（详见图1、表1和表2）：化学名为2,4-二氨基-5-(3,4,5-三甲氧基苄基)嘧啶，是一种白色或类白色的结晶性粉末，无臭味苦，其主要作用是磺胺类药物的增效剂，适用于呼吸道感染、老年性慢性支气管炎、菌痢、泌尿系统感染、肠炎、伤寒、疟疾等症。

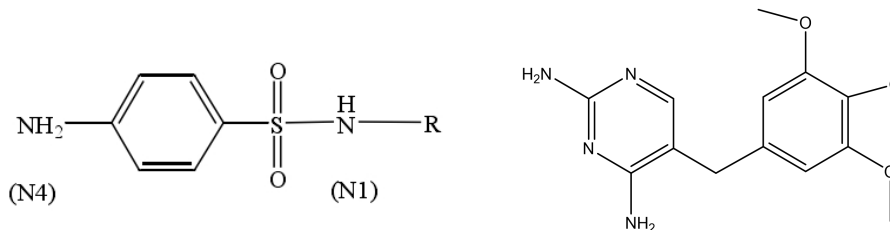


图1 磺胺类化合物对氨基苯磺酰胺结构（左）和甲氧苄氨嘧啶（右）

表 1 磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的中英文名称、CAS 编号和分子式

编号	化合物	英文名称	CAS No	分子式	分子量	取代基 (R)
1	磺胺醋酰	Sulfacetamide	144-80-9	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	214.2	C ₂ H ₅ O
2	磺胺嘧啶	Sulfadiazine	68-35-9	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250.3	C ₄ H ₃ N ₂
3	磺胺噻唑	Sulfathiazole	72-14-0	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	255.3	C ₃ H ₂ NS
4	磺胺吡啶	Sulfapyridine	144-83-2	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	249.2	C ₅ H ₅ N
5	磺胺甲基嘧啶	Sulfamerazine	127-79-7	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	264.3	C ₅ H ₅ N ₂
6	甲氧苄氨嘧啶	Trimethoprim	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.3	\
7	磺胺间甲氧嘧啶	Sulfamonomethoxine	1220-83-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.3	C ₅ H ₅ N ₂ O
8	磺胺甲二唑	Sulfamethizole	144-82-1	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂	270.3	C ₃ H ₃ N ₂ S
9	磺胺二甲嘧啶	Sulfamethazine	57-68-1	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278.3	C ₆ H ₇ N ₂
10	磺胺甲氧哒嗪	Sulfamethoxy pyridazine	80-35-3	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.3	C ₅ H ₅ N ₂ O
11	磺胺氯哒嗪	Sulfachloropyridazine	80-32-0	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ O ₂ S	284.7	C ₄ H ₂ N ₂ Cl
12	磺胺甲噁唑	Sulfamethoxazole	723-46-6	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.3	C ₄ H ₄ NO
13	磺胺对甲氧嘧啶	Sulfameter	651-06-9	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	280.3	C ₅ H ₅ N ₂ O
14	磺胺多辛	Sulfadoxine	2447-57-6	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	310.3	C ₆ H ₇ N ₂ O ₂
15	磺胺二甲异唑	Sulfisoxazole	127-69-5	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	267.3	C ₅ H ₆ NO
16	磺胺苯酰	Sulfabenzamide	127-71-9	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	276.3	C ₇ H ₅ O(减-NH)
17	磺胺苯吡唑	Sulfaphenazole	526-08-9	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	314.4	C ₉ H ₇ N ₂
18	磺胺地索辛	Sulfadimethoxine	122-11-2	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	310.3	C ₆ H ₇ N ₂ O ₂
19	磺胺喹噁啉	Sulfaquinoxaline	59-40-5	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	300.3	C ₈ H ₅ N ₂

表 2 磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的理化性质和用途

编号	化合物	水溶性 /mg·L ⁻¹	沸点/°C	熔点/°C	储存条件/°C	酸度系数	用途
1	磺胺醋酰	<10	\	182~184	室温	1.76	用于治疗眼部感染
2	磺胺嘧啶	67.13	512.6±52.0	253	2~8	2.21	广谱抗菌药, 人药, 兽药
3	磺胺噻唑	500	479.5±47.0	202.5	2~8	7.2	抗菌药
4	磺胺吡啶	<10	473.5±51.0	191~193	室温	8.48	医药中间体
5	磺胺甲基嘧啶	202	519.1±52.0	234~238	2~8	2.29	用作医药中间体
6	甲氧苄氨嘧啶	<10	432.41	199~203	2~8	6.6	抗菌增效药, 兽药, 人药
7	磺胺间甲氧嘧啶	10	513	203~206	2~8	5.94	广谱抗菌药
8	磺胺甲二唑	529	176	210	2~8	5.45	抗菌剂
9	磺胺二甲嘧啶	50	294	176	2~8	7.4	兽药
10	磺胺甲氧哒嗪	579.5	564.9±60.0	180~183	2~8	6.7	人药, 兽药
11	磺胺氯哒嗪	50	559.7±60.0	186~187	2~8	6.1	兽药
12	磺胺甲噁唑	<10	482	166~169	室温	5.60±0.50	广谱抗菌药
13	磺胺对甲氧嘧啶	470	539.4±56.0	214~216	2~8	7.02	兽药
14	磺胺多辛	20000	298	190~194	室温	6.16±0.50	超长效类磺胺药物
15	磺胺二甲异唑	<1000	482.2±55.0	192~197	2~8	5	抗菌药
16	磺胺苯酰	300	\	180~184	2~8	4.57	抗菌药
17	磺胺苯吡唑	\	541.9±56.0	179~183	2~8	5.71	抗菌药
18	磺胺地索辛	46.3	265.5	200	2~8	5.94	广谱抗菌药, 兽药
19	磺胺喹噁啉	\	551.1±60.0	247~248	冷冻	3.75	兽药

2.1.2 磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的使用情况及环境危害

由于全球科技和经济的高速发展，为满足人体健康生活的需求，药物的产量和使用量不断增加，造成了环境中药物污染问题日渐凸显。多数药物的半衰期虽然较短，但是因其使用频繁而持续进入环境，使得这些物质出现了“假持续”现象，进而呈现出环境持久性、生物累积性、长距离可迁移性等类似于持久性有机污染物的特点。药物及其代谢产物对人体健康和生态环境系统构成了长期的潜在风险。根据药物对人体健康和生态环境影响的概率及严重程度，其风险评估排名为：抗生素>性激素>心血管药物>抗肿瘤药物^[8-13]。

磺胺类化合物首次合成于 1908 年，是广泛存在的染料生产中间体，1935 年德国化学家 G.Domagk 报道了其对小白鼠溶血性链球菌感染的治疗作用。至今人工合成的磺胺类衍生物已达到千余种。磺胺类药物的特点是效价高、抗菌谱广、毒性小，在大型畜禽养殖场常被用作饲料添加剂，用于预防和治疗动物疾病并促进动物生长。临床上常用的磺胺类药物不到 20 余种。与其他抗生素相似，磺胺类药物的不合理使用会导致其在生物体内蓄积，对生态环境造成潜在危害，且磺胺类药物存在严重的副作用和潜在致癌性^[9-11]。目前我国常用的兽用磺胺类药物包括磺胺氯吡嗪、磺胺喹噁啉、酞磺胺噻唑、磺胺脒、磺胺甲氧嘧啶、磺胺氯嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶和磺胺间甲氧嘧啶，人用磺胺类药物主要是磺胺醋酰，人/兽公用磺胺类药物包括磺胺甲噁唑和磺胺嘧啶。为增强药效，甲氧苄氨嘧啶常按比例与磺胺类药物配合使用，如适用于治疗儿童中耳炎和细菌性疟疾的复方磺胺甲噁唑片，其主要药物成分就是甲氧苄氨嘧啶和磺胺甲噁唑^[5-7]。

磺胺类药物的危害主要包括：（1）药源性致死，磺胺类药物可能引起过敏反应或过敏性休克；（2）损伤泌尿系统，长期或大剂量使用抗生素药物还会造成肾脏损伤；（3）抑制造血系统，长期摄入含磺胺类药物的食品，会引起白细胞减少、粒细胞减少、贫血、血小板减少、溶血性贫血、再生障碍性贫血等；（4）造成细菌耐药性的出现，抗生素药物（如磺胺类药物）的广泛使用会产生耐药菌株，这些耐药菌会在不同地域、同种或异种间直接传递，导致未曾使用过该药物的个体产生药物抗性。

由于抗生素药物的过度使用或不合理处置，可能会打破微生态平衡并对物质循环造成不良影响。因此，需要对该类药物在环境中的残留进行监测和监管。

2.1.3 磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶的主要来源

磺胺类药物于 1932 年由德国化学家 Josef Klarer 和 Fritz Mietzsch 首次合成。上世纪 40 年代我国上海信谊制药厂开始生产磺胺类药物，主要产品为磺胺噻唑（消治龙）。目前，我国磺胺类药物主要产品为磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛（周效磺胺），约占磺胺类药物总产量的 95%，生产厂商主要有重庆西南合成制药有限公司、东北制药总厂、北京第二制药厂和浙江巨化集团公司制药厂等。磺胺类药物的产量由上世纪 80 年代的 5000 吨，逐渐增加到 2003 年的 2 万吨。我国是磺胺类药物重要的生产国和出口国，如磺胺嘧啶的 50%用于出口，其他药品包括周效磺胺和磺胺二甲嘧啶等长效磺胺类药物的出口比例也不容小觑。为提高药物使用效能，磺胺类药物和甲氧苄氨嘧啶作为人药和兽药同时使用^[5,7]。如图 2 所示，抗生素药物进入环境的途径主要包括医药行业废水、医疗废水和畜牧养殖废水，其中养殖海水由于扩散作用可能对附近海域或河流造成污染。未经使用或随意丢弃的

药物会在土壤或垃圾填埋时经渗漏而导致地下水污染。结合文献调研，目前的污水处理技术还不能实现药物的完全去除，污水处理厂出水中的残留药物有可能以景观水或农田灌溉水等方式重新进入水环境中；活性污泥中的药物也可能渗漏至地下水中。虽然，磺胺类药物和甲氧苄氨嘧啶的半衰期较短，但是由于它们被持续排放进入环境中，且缺少有效的去除手段，使得这些物质具有“伪持久性有机污染物”的特点，对人类和生态环境有潜在的风险^[9-11,14,15]。

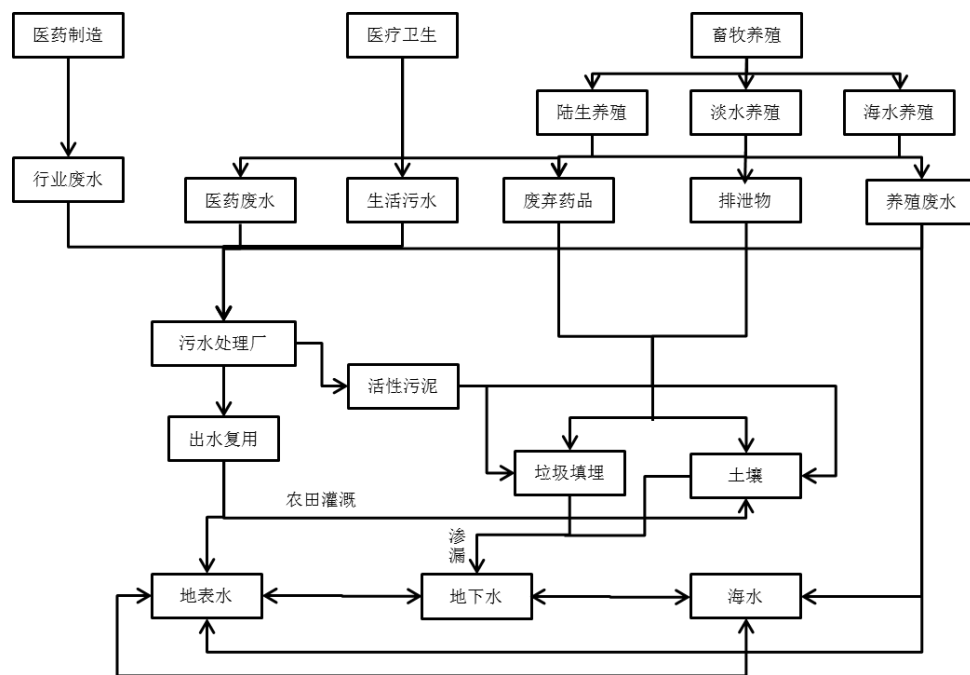


图 2 抗生素药物水体循环图

2.1.4 磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的污染水平

2007 年~2011 年，对上海地区水体中污染物残留调研发现，常用的 5 大类 16 种抗生素中磺胺类药物检出率最高，磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶和磺胺甲嘧啶浓度范围为 ND~241 ng/L^[16,17]。张鸣珊等^[18]对海南省的地表水样品进行检测，发现坡柳水闸磺胺氯达嗪、磺胺甲基异噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺异甲基异噁唑、磺胺苯吡唑、磺胺喹噁啉分别为 10.2 ng/L、51.0 ng/L、50.0 ng/L、10.0 ng/L、14.0 ng/L 和 58.0 ng/L；中和桥磺胺甲基异噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉分别为 31.0 ng/L、40.2 ng/L 和 14.0 ng/L。朱婷婷等^[12]人在深圳西丽水库中检出了磺胺甲噁唑和磺胺二甲嘧啶，均值为 2.5 ng/L~9.7 ng/L。苏仲毅等^[19]人分析了海水中 9 种磺胺类药物，其中磺胺嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑等 5 种物质检出，浓度均小于 10 ng/L。

表 3 汇总了近年来我国学者对部分城市饮用水、地表水、地下水和养殖废水等多种环境水体中磺胺类药物的赋存情况。地表水中磺胺类药物的检出频次较低，主要包括磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶等，检出浓度水平为 ND~5370 ng/L。养殖场的检出浓度范围较广，从 ND~>1000 ng/L 不等，主要与养殖场圈养的物种需求以及养殖场投放抗生素药物的周期有关。徐维海^[41]等检测了污水处理厂进出水中的磺胺类药物，其中磺胺二甲基嘧啶的浓度为 69 ng/L~346 ng/L。常红^[8]测定了北京 6 家

污水处理厂的出水和进水，测得磺胺二甲基嘧啶的浓度为 60 ng/L~1500 ng/L。加拿大污水处理厂进出水中检测到了磺胺甲噁唑（363 ng/L）和磺胺二甲基嘧啶（243 ng/L）。美国 New Mexico 的污水处理厂中检测到了磺胺甲噁唑，进水浓度为 1000 ng/L，出水浓度为 310 ng/L^[15]。

表 3 磺胺类化合物在我国水体中的赋存情况汇总表

序号	区域	磺胺类化合物含量情况	来源文献
1	海南某饮用水源水	磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺氯吡啶、磺胺嘧啶的最大含量分别为 79.7、42.5、14.1、41.5 ng/L	[16]
2	上海某饮用水源水	13 种磺胺类含量：10.5~238.5 ng/L	[17]
3	贵州省草海喀斯特高原湿地水	14 种磺胺类含量：ND~172 ng/L	[20]
4	辽河沈阳段表层水	磺胺嘧啶（ND~2.5 ng/L）、磺胺吡啶（ND~1.5 ng/L）、磺胺甲噁唑（ND~16.4 ng/L）、磺胺甲基嘧啶（ND~9.6 ng/L）、磺胺噻唑啉（ND~2.5 ng/L）、磺胺二甲基嘧啶（ND~4.8 ng/L）	[13]
5	长春市伊通河	磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺异恶唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺噻唑的含量：11~161 ng/L	[21]
6	环渤海区域小凌河、滦河、黄河、大辽河下游	磺胺酯酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯吡啶、磺胺甲基异噁唑、磺胺甲噻二唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲氧吡啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺二甲异噁唑的含量：ND~8.87 ng/L	[22]
7	三亚市宁远河、三亚河、藤桥河、大茅水和烧旗水	磺胺甲噁唑（夏季：ND~89.47 ng/L，冬季：1.06~91.70 ng/L）、磺胺噻唑（夏季：ND~20.09 ng/L，冬季：0.97~132.51 ng/L）	[23]
8	沱江干流	磺胺氯吡啶（ND~4.35 ng/L）、磺胺嘧啶（ND~2.96 ng/L）、磺胺间二甲氧嘧啶（ND~0.51 ng/L）、磺胺甲基嘧啶（ND~0.55 ng/L）、磺胺二甲嘧啶（ND~4.16 ng/L）、磺胺甲噁唑（ND~26.82 ng/L）、磺胺吡啶（ND~2.03 ng/L）、磺胺噻唑（ND~0.75 ng/L）、甲氧苄胺嘧啶（ND~8.27 ng/L）	[24]
9	哈尔滨市地下水	磺胺甲二唑（0.05~12.4 ng/L）、磺胺嘧啶（0.09~68.6 ng/L）、磺胺噻唑（1.55~612 ng/L）、磺胺甲嘧啶（0.08~15.3 ng/L）、磺胺类磺胺苯吡啶（0.19~2.61 ng/L）、磺胺对甲氧嘧啶（0.29~4.35 ng/L）、磺胺吡啶（0.34~0.43 ng/L）、磺胺甲异噁唑（1.24~6.95 ng/L）、磺胺间甲氧嘧啶（0.13~1.94 ng/L）	[25]
10	石家庄汪洋沟地区地表水、地下水	磺胺类总量范围：10.2~5370 ng/L	[26]
11	广东韩江、榕江、练江、黄江、龙江、螺河、黄冈河	磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺甲二唑、磺胺甲唑、磺胺异唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺地索辛的含量范围：0.30~2.223 ng/L	[27]
12	南昌市艾溪湖、瑶湖、青山湖、象湖和东西湖	磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺二甲嘧啶的含量范围：ND~32.0 ng/L	[28]
13	渭河西安段	磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑啉、磺胺氯吡啶、甲氧苄胺嘧啶的含量范围：ND~114.46 ng/L	[29]
14	桂林会仙岩溶湿地养殖场水、沟渠水、湿地水和地下水	最大值分别为：磺胺嘧啶 48.24 μg/L、磺胺甲氧吡啶 1281.50 μg/L、磺胺甲噁唑 51.14 μg/L、磺胺二甲嘧啶 20.06 μg/L	[30]
15	规模化养猪场废水	磺胺嘧啶（原水：ND~1.3 μg/L，沼液：ND~5.23 μg/L）、磺胺二甲嘧啶（原水：0.28~674 μg/L，沼液：11.6~214 μg/L）、磺胺间甲氧嘧啶（原水：ND~15900 μg/L，沼液：ND~282 μg/L）、磺胺甲噁唑（原水：ND，沼液：ND~0.13 μg/L）	[31]
16	南京浦口虾塘养殖水	磺胺酯酰、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲二唑、苯甲酰磺胺、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧吡啶、磺胺噻唑、磺胺间二甲氧嘧	[32]

序号	区域	磺胺类化合物含量情况	来源文献
		啉、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶含量：ND~1.749 ng/L	
17	江苏高淳和金坛的蟹塘养殖水	磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺甲二唑、苯甲酰磺胺、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺喹噁啉、磺胺苯吡唑、磺胺噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶的含量范围：ND~6.48 ng/L	[33]
18	河北制革污水	磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噁唑含量：59.1~706.7 ng/L	[34]
19	海河流域	磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺氯哒嗪最大含量：24~385 ng/L	[35]
20	黄海（山东海阳）	磺胺嘧啶、甲氧苄啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺喹噁啉、磺胺间甲氧嘧啶的含量范围：ND~10.69 ng/L	[36]

磺胺类药物在养殖场应用主要有以下几个特点^[7,37-39]：（1）为避免耐药性产生，用药周期不超过 11 天；（2）避免和青霉素、四环素等酸性药物共同使用；（3）为增加疗效，和磺胺增效剂（如甲氧苄氨嘧啶）共同使用；（4）常用药品包括磺胺嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺醋酰钠、磺胺嘧啶银等。阮悦斐等^[10]人检测了天津近郊地区淡水养殖水体中 11 种磺胺类药物，仅有磺胺甲基异恶唑被检出（1.9 $\mu\text{g/L}$ ~14.3 $\mu\text{g/L}$ ），但是沉积物中检出了磺胺甲基异恶唑、磺胺二甲基异恶唑、磺胺甲二唑、磺胺甲氧哒嗪和磺胺二甲氧嘧啶。在对北京市 4 家医院废水的检测中发现，磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺噻唑和磺胺吡啶，甲氧苄氨嘧啶检出率最高，浓度为 266 ng/L~3100 ng/L^[40]。

综上所述，磺胺类药物在地表水、地下水、海水、医院废水和污水处理厂中均有不同程度的检出，检出浓度一般不大于 200 ng/L，受到当前仪器灵敏度的限制，样品在进行仪器分析前需要经过富集和净化处理。同时，工业废水、养殖场废水和医院废水中也可检出高于 1000 ng/L 的磺胺类药物，虽能达到仪器测定下限，但由于这些水样基体复杂、干扰较强，建议在仪器分析前去除样品中的干扰物。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2015 年，我国颁布了《水污染防治行动计划》（水十条），针对于抗生素药物滥用现象，尤其是水产品养殖中抗生素滥用的情况，明确提出要“加强养殖投入品管理，依法规范限制使用抗生素等化学药品，开展专项整治。到 2015 年，海水养殖面积控制在 220 万公顷左右（农业部负责）。严格控制环境激素类化学品污染。2017 年底前完成环境激素类化学品生产使用情况调查，监控评估水源地、农产品种植区及水产品集中养殖区风险，实施环境激素类化学品淘汰、限制、替代等措施（环境保护部牵头，工业和信息化部、农业部等参与）”。为落实该工作要求，抗生素配套标准方法的研制开始启动。

近十年来，我国生态环境质量持续改善，人民群众看得见、摸得到的环境问题已逐步解决，但新污染物环境隐患逐渐凸显，抗生素是新污染物中关注度最高的一类。《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》（环监测〔2019〕86 号）明确指出要开展抗生素等新污染物手工监测。《国务院办公厅关于印发新污染物治理行动方案的通知》（国办发〔2022〕15 号）要求加强抗生素等新污染物技术研究，开展生态环境危害机理研究。2022 年 12 月 29 日生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局令第 28 号公布《重点管控新污染物清单（2023 年版）》，抗生素位列其中。建立抗生素分析方法标准是支撑新污染物环境管理的技术基础。

本世纪初,我国学者对抗生素就开始了相关研究^[10,41-44]。2014年,华东理工大学、同济大学和清华大学的学者合作在《科学通报》发表了一篇关于我国地表水中药物和个人护理品(PPCPs)研究进展的文章,汇总了近年来我国地表水中抗生素药物的监测和检出情况。文章指出,我国地表水中有68种PPCPs被检出,报道最多的10种抗生素依次为:磺胺甲噁唑、磺胺甲嘧啶、磺胺嘧啶、诺氟沙星、氧氟沙星、红霉素、环丙沙星、罗红霉素、四环素、土霉素等。其中前三位均为磺胺类药物,相较于其他抗生素,磺胺类抗生素在我国主要水体中检测频次最多,检出频率最高,其残留特性较为突出,这充分说明了建立磺胺类抗生素药物监测标准的必要性和紧迫性^[9]。

目前我国尚无针对水质抗生素的限值要求,但食品中磺胺类药物的残留量已有明确规定:国际食品法典委员会(CAC)规定食品和饲料中磺胺类药物的总量不得超过0.1 mg/kg。美国、加拿大、欧盟规定动物源食品中磺胺类药物的总残留量也不得超出0.1 mg/kg^[37,38]。日本规定该限值为0.02 mg/kg。我国从2002年开始将畜产品中磺胺类药物的残留情况列为监测重点。在2002年12月发布的《动物性食品中兽药最高残留限量》规定食物中磺胺类总量不得超过0.1 mg/kg,牛奶中磺胺二甲嘧啶含量不得超过0.025 mg/kg,肉类中磺胺类含量不得超过0.10 mg/kg^[7,39]。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

EPA Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS (EPA 1694, 2007) ^[45]。2007年,美国EPA推出了使用HPLC/MS/MS分析检测水、土壤、沉积物和生物组织等基体中药物及个人护理品的测定方法。该方法目标物包括抗生素(包括磺胺类、四环素类、大环内酯类、喹诺酮类、青霉素类)、镇痛剂、抗酸剂(雷尼替丁)等74种药物。根据萃取时样品的酸碱性、仪器分析时ESI源的正负性,以及流动相中添加的挥发性酸或盐的种类,74种药物被分解为四组,其中抗生素药物包含14种四环素、6种大环内酯、9种磺胺和10种喹诺酮。EPA1694对磺胺类药物的前处理方式为酸性条件下固相萃取,简单概述为:将1 L的样品过滤去除水中的颗粒物,加入稀盐酸调pH为2,加入回收率指示物(¹³C稳定同位素标记物),经填料为聚苯乙烯基二乙烯苯(SDVB)的固相萃取小柱(SPE)萃取净化,使用少量的甲醇淋洗得到部分目标物。水浴条件下氮吹富集浓缩,加入内标指示物¹³C₃-阿特拉津,并使用体积比1:1的甲醇/水混合溶液定容至1 ml。HPLC/MS/MS的仪器分析条件概述为:体积分数0.3%甲酸和0.1%甲酸铵的水溶液和乙腈/甲醇(V/V=1/1)的有机溶液为流动相,扫描模式为ESI+模式。若样品中含有余氯,在采样时需加入50 mg抗坏血酸。

2010年,针对于水体、生物体和固体提取液中药物和个人护理品、类固醇、激素等化合物的保存过程中发现的问题,补充发布了文件:Stability of pharmaceuticals, personal care products, steroids, and hormones in aqueous samples, POTW effluents, and biosolids (EPA, 2010) ^[46]。文件对于四环素类、大环内酯类、磺胺类、喹诺酮类等污染物的保存和稳定性展开了详细的描述,在样品采集以及保存过程中可以参考借鉴。研究内容简述如下:

样品采集及保存：由表 3 可知，对于样品采集来说，大环内酯类抗生素较难保存，三种采样瓶的回收率均低于 60%。

表 4 样品在不同采样瓶中保存 7 天各类污染物未降解比例 (%)

污染物种类	单体个数	采样瓶种类		
		硅烷化玻璃瓶	透明玻璃瓶	高密度聚乙烯瓶
四环素类	14	57.1	92.9	85.7
β -酰胺和其他	7	71.4	71.4	57.1
大环内酯类	6	50.0	28.6	57.1
磺胺类	9	100	88.9	100
喹诺酮类	10	100	50.0	50.0

余氯：在有余氯的情况下，抗生素药物可能会发生降解。空白样品加标实验表明，当含有余氯时， β -酰胺类和甲氧苄氨嘧啶等药物受到影响，在 48 h 内可能发生降解。对于余氯的去除有两种常用的方法：添加抗坏血酸或硫代硫酸钠。EPA 对比了抗坏血酸和硫代硫酸钠的作用，结果证明抗坏血酸去除余氯效果较好。

3.2 国内相关标准及分析方法研究

3.2.1 《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》(HY/T 147.1-2013)

2013 年 4 月原国家海洋局发布了标准《海洋监测技术规程 第 1 部分：海水》(HY/T 147.1-2013)^[47]，包含了“磺胺类抗生素的测定——高效液相色谱/串联质谱法”。该标准规定了海水、河口水以及入海排污口污水样品中磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基异唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺多辛 15 种磺胺类抗生素的测定方法。当取样量为 1 L，进样量 10 μ l 时，方法检出限 5.0 ng/L~10.0 ng/L，加标回收率 58%~95%，重复性相对标准偏差为 <10%，再现性相对标准偏差为 <15%。相较于 EPA 1694，该标准采用的不是亲水亲脂性的反相固相萃取，而是强阳离子 (MCX) 交换固相萃取柱；样品富集前将颗粒物过滤去除，调整样品 pH 值为 4 后进行样品富集。相较于反相富集柱，离子交换柱具有更好的净化效果，适用于弱碱性磺胺类药物的测定。

3.2.2 农业部相关标准

磺胺类药物是常用的兽药，对于肉类和奶制品中磺胺类药物的浓度有限制要求。2002 年至 2013 年，原农业部先后出台了关于饲料^[48]、动物源性食品^[49]、畜禽肉^[50]、牛奶和奶粉^[51]以及蜂蜜^[52]等基体中磺胺类药物的检测标准。早期，其检测手段多为高效液相色谱法^[48]，至 2007 年高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法开始为主要的标准方法^[49-52]。检测目标物种类也由原来的 8 种^[48]，扩展为后来的 23 种^[49]。动物源性食品^[49]，其基体类型比较复杂，包括液态的牛奶、蜂蜜等，固态的肉类和奶粉等，这些物质含有的脂肪、蛋白质、糖分等都会对检测带来不同程度的干扰，其前处理过程根据基体不同而不同。如蜂蜜^[49,52]

的前处理过程类似于水体，采用了固相萃取法富集，肉类^[46,50]则采用的是超声提取和液相反萃取除杂的方式。

3.2.3 地方标准

随着抗生素药物在水环境中的普遍检出，一些省份正在制订或已经出台了监测抗生素或磺胺类抗生素的地方标准（表 5）。吉林省于 2017 年发布了《生活饮用水及水源水中 10 种抗生素的检验方法 超高效液相色谱-质谱/质谱法》（DB 22/T 2838-2017）^[55]，该标准规定了生活饮用水和来源水中磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺氯吡啶 3 种磺胺类药物的监测方法，方法检出限为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ~0.10 $\mu\text{g/L}$ 。山东省发布了《水质 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》（DB 37/T 3738-2019）^[54]，适用于地下水、地表水、工业废水和生活污水中抗生素的测定，方法检出限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.007 $\mu\text{g/L}$ ，其中磺胺类药物包括磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺二甲嘧啶等 5 种。辽宁省大连市站制订了地标《水质 5 种磺胺类抗生素的测定 固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法》（DB21/T 3286-2020）^[56]，该标准规定了地下水、地表水、海水、工业废水和生活污水中磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噁唑等 5 种磺胺类抗生素的高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法，方法检出限为 0.009 $\mu\text{g/L}$ ~0.010 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2.4 文献分析方法研究

目前，磺胺类药物的检测方法有微生物抑菌法^[78]、高效液相色谱法^[74,76]、酶联免疫吸附法^[58]、液相色谱-质谱串联法^[86-94]等，详见表 6。其中微生物抑菌法的缺点是准备工作繁琐，测试时间较长，特异性较差；薄层色谱法和液相色谱法的原理相近，缺点是灵敏度较低、重现性差，目前已较少使用；酶联免疫吸附法适用于快速筛查；毛细管电泳法、高效液相色谱法（串联紫外检测器）和气相色谱法的灵敏度和重现性都有较强的改善，但是分析的过程中基体对仪器干扰较多，检测结果偏差较大；高效液相色谱-三重四极杆质谱法的出现和普及，极大地提高了磺胺类药物测定方法的灵敏度和准确性，成为目前主要的仪器分析方法。

表 5 磺胺类药物标准方法汇总

方法	目标物	前处理	仪器	适用范围	方法参数
海洋监测技术规程 第 1 部分:海水 (HY/T 147.1-2013) [47]	磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基异噻唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺间二甲氧嘧啶和磺胺多辛	MCX	HPLC-MS/MS	海水	方法检出限 5.0 ng/L~10.0 ng/L, 方法加标回收率 58%~95%
生活饮用水及水源水中 10 种抗生素的检验方法 超高效液相色谱-质谱/质谱法 (DB22/T 2838-2017) [55]	磺胺嘧啶、磺胺甲噻唑和磺胺氯哒嗪	HLB	HPLC-MS/MS	生活饮用水和 水源水	方法检出限为 0.07 µg/L~0.10 µg/L
水质 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法 (DB 37/T 3738-2019) [54]	磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲噻唑和磺胺二甲嘧啶	HLB	HPLC-MS/MS	地下水、地表水、工业废水和生活污水	方法检出限为 0.001 µg/L~0.007 µg/L
水质 5 种磺胺类抗生素的测定 固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法 (DB21/T 3286-2020) [56]	磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶和磺胺甲噻唑	HLB	HPLC-MS/MS	地下水、地表水、海水、工业废水和生活污水	方法检出限为 0.009 µg/L~0.010 µg/L
水质 多种药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法 (DB65/T 3951-2016) [57]	磺胺喹噁啉、磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲异噻唑、磺胺间甲氧噻唑、磺胺多辛、磺胺噻唑	/	LC-MS	饮用水、地表水、污水	方法检出限为 0.02~0.04 µg/L
牛奶和奶粉中 16 种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 (GB/T 22966-2008) [51]	磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺甲基异噻唑、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺-6-甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺喹噁啉、磺胺噻唑、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲异噻唑和甲氧苄氨嘧啶	HLB	HPLC-MS/MS	牛奶和奶粉	方法检出限为 4.0 µg/kg, 加标回收率 71.3%~102%
动物性食品中 13 种磺胺类药物多残留的测定 高效液相色谱法 (GB 29694-2013) [49]	磺胺醋酰、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、苯酰磺胺、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噻唑、磺胺异噻唑、磺胺二甲氧哒嗪和磺胺吡啶、磺胺噻唑	MCX	HPLC (DAD)	猪和鸡的肌肉组织	方法检出限为 5 µg/kg, 加标回收率 60%~120%

方法	目标物	前处理	仪器	适用范围	方法参数
化妆品中二十一种磺胺的测定 高效液相色谱法 (GB/T 24800.6-2009) [53]	磺胺胍、磺胺、磺胺醋酰、磺胺二甲异噻唑、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲噻唑、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺噻唑啉、磺胺硝苯、磺胺甲噻二唑、磺胺甲氧哒嗪、琥珀酰磺胺噻唑、磺胺氯哒嗪、磺胺甲基异恶唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺二甲异恶唑	超声提取后离心	HPLC	膏霜、乳液、水剂、散粉、香波类样品	方法检出限 0.2 mg/kg ~ 0.4 mg/kg, 加标回收率 85%~110%
蜂蜜中 16 种磺胺残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 (GB/T 18932.17-2003) [52]	磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲异恶唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺-6-甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺甲基异恶唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺苯吡唑	HLB 或 MCX	HPLC-MS/MS	蜂蜜	方法检出限为 1.0 µg/kg~8.0 µg/kg, 加标回收率 77.1%~97.8%
Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS. (EPA 1694-2007) [45]	磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺地索辛、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺甲噻唑、磺胺、磺胺噻唑	HLB	HPLC-MS/MS	水、土壤、沉积物和生物体组织	方法检出限为 0.1 ng/L~1.2 ng/L, 加标回收率设定值为 70%~130%, 实际检测值 6%~180%
饲料中磺胺类药物的测定 高效液相色谱法 (GB/T 19542-2007) [49]	磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺噻唑啉、磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶	振荡提取碱性氧化铝	HPLC (DAD)	饲料	方法检出限 2 mg/kg~5 mg/kg

表 6 磺胺类药物参考文献方法汇总

文献名称	涉及的磺胺类化合物	前处理方法	分析方法	水体类型	检出限
Complementarity of two approaches based on the use of high resolution mass spectrometry for the determination of multi-class antibiotics in water. Photodegradation studies and non-target screenings ^[59]	磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲噻唑、甲氧苄氨嘧啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	地表水、污水	0.31~1.7 ng/L
Simultaneous determination of sulfonamides antibiotics in environmental water and seafood samples using ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography ^[60]	磺胺醋酰、磺胺甲基嘧啶、磺胺吡啶、磺胺嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲氧嘧啶	超声辅助-分散液液微萃取	LC (UV)	海水	0.9~7.8 µg/L
固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定废水中 12 种抗生素的含量 ^[61]	磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲噻唑、磺胺二甲嘧啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	污水	0.001 µg/L

文献名称	涉及的磺胺类化合物	前处理方法	分析方法	水体类型	检出限
测定 13 种抗生素的固相萃取-高效液相色谱串联质谱法优化与应用 ^[62]	磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	水源水	0.08~0.16 ng/L
混合型离子交换反相吸附固相萃取柱串联萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 32 种抗生素的含量 ^[63]	磺胺乙酰、磺胺二甲异嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺异噁唑、磺胺氯吡嗪、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺噻噁啉	MCX 柱与 MAX 柱串联固相萃取, 分别氨水甲醇洗脱和甲酸甲醇洗脱	LC-MS/MS	地表水	0.3~1.4 ng/L
在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱快速测定地表水中磺胺类抗生素 ^[64]	磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺异恶唑、磺胺甲噻二唑、磺胺噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺苯吡唑、磺胺噻噁啉	HLB 在线固相萃取	LC-MS/MS	地表水	0.2~1.1 ng/L
A sensitive method for the determination of sulfonamides in seawater samples by solid phase extraction and UV-visible spectrophotometry ^[65]	磺胺、磺胺嘧啶、磺胺醋酰、磺胺甲噁唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺噻唑	HLB 固相萃取, 乙腈洗脱	LC-MS/MS	饮用水、海水	0.019~0.05 ng/L
地下水中典型药物定性识别及抗生素定量的方法研究与应用 ^[66]	醋酸磺胺米隆、磺胺脒、磺胺醋酰、磺胺二甲嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲噻二唑、磺胺甲噁唑、磺胺多辛、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺噻噁啉、磺胺二甲异噁唑、磺胺苯吡唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧吡嗪、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯吡嗪	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	地下水	0.4~7.4 ng/L
Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials ^[67]	磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、磺胺甲噻二唑、磺胺醋酰	/	碳糊电极法	饮用水	0.4~1.2 μM
A multiresidue analytical method for trace level determination of antibiotics and antiretroviral drugs in wastewater and surface water using SPE-LC-MS/MS and matrix-matched standards ^[68]	甲氧苄氨嘧啶、磺胺甲噁唑	HLB 固相萃取, 1+1 甲醇乙腈洗脱	LC-MS/MS	地表水、污水	2 ng/L, 4 ng/L
固相萃取富集-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定源水和自来水中的 40 种多类别抗生素 ^[69]	磺胺醋酰、磺胺脒、磺胺吡啶、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基恶唑、磺胺二甲异恶唑、磺胺甲二唑、磺胺苯沙明、磺胺甲嘧啶、磺胺索嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺多辛、磺胺二甲基噻唑	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	水源水、自来水	1 ng/L

文献名称	涉及的磺胺类化合物	前处理方法	分析方法	水体类型	检出限
Development of a method for trace level determination of antibiotics in drinking water sources by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry ^[72]	甲氧苄氨嘧啶、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺氯吡啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	饮用水	0.001~0.018 ng/L
超高效液相色谱/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中 25 种抗生素 ^[73]	磺胺嘧啶、磺胺甲嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺噻唑、磺胺氯吡啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	养殖废水	0.03~0.06 ng/L
Determination of 26 veterinary antibiotics residues in water matrices by lyophilization in combination with LC-MS/MS ^[71]	磺胺喹沙啉、磺胺氯吡啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑	冷冻干燥富集	LC-MS/MS	地表水、鱼塘水、沼气水、污水	1.5~3.5 ng/L
高效液相色谱测定地下水、土壤及粪便中 4 种磺胺类抗生素 ^[74]	磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲噁唑	HLB 膜萃取, 甲酸甲醇溶液洗脱	LC (UV)	地下水	1.08~4.63 ng/L
5 种典型滨海养殖水体中多种类抗生素的残留特性 ^[75]	磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、甲氧苄氨嘧啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	养殖水体	0.38~2.00 ng/L
高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素 ^[76]	磺胺嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC (UV)	污水	0.94~13.2 ng/L
给水系统中磺胺甲噁唑含量的测定方法 ^[77]	磺胺甲噁唑	C18 固相萃取, 乙腈洗脱	LC (UV)	水源水、自来水	5 ng/L
Time-resolved fluoroimmunoassay as an advantageous approach for highly efficient determination of sulfonamides in environmental waters ^[78]	磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶	/	荧光免疫分析	地表水、污水	5.4~9.8 ng/L
天津市供水系统中抗生素检测与控制方法的研究 ^[79]	磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧吡啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲基异恶唑、磺胺甲噁唑、磺胺醋酰、磺胺甲嘧啶、磺胺氯吡啶、磺胺脒、磺胺多辛、磺胺嘧啶、磺胺吡啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	水源水	0.1 ng/L
固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 ^[80]	磺胺、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺氯吡啶、磺胺甲噁唑、磺胺间二甲氧嘧啶	PEP 固相萃取, 乙腈-二氯甲烷洗脱	LC (UV)	地表水、地下水	1.42~7.25 ng/L

文献名称	涉及的磺胺类化合物	前处理方法	分析方法	水体类型	检出限
Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China ^[81]	磺胺嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑	HLB 在线固相萃取	LC-MS/MS	地表水、医疗废水	0.005 µg/L
Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg ^[82]	磺胺噻唑、磺胺甲噁唑、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶	HLB 固相萃取, 甲醇洗脱	LC-MS/MS	地表水	1 ng/L
Application of liquid-liquid-liquid microextraction and high-performance liquid-chromatography for the determination of sulfonamides in water ^[83]	磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑、磺胺喹噁啉	液液萃取	LC (UV)	水样	0.11~0.77 ng/L
天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析 ^[14]	磺胺醋酰、磺胺氯吡嗪、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺甲基异噁唑、磺胺噻唑、磺胺甲噁二唑、磺胺甲氧吡嗪、磺胺吡啶、磺胺二甲基异噁唑	HLB	HPLC-MS/MS	水、沉积物	沉积物: 0.07 µg/kg~ 7.00 µg/kg; 水: 0.4~4.5 ng/L
液相色谱-高分辨质谱快速筛查海水中磺胺类药物 ^[84]	磺胺嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲基嘧啶、磺胺二甲异嘧啶、磺胺甲氧吡嗪、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺吡啶、磺胺噻唑、磺胺甲噁二唑、磺胺甲噁唑、磺胺二甲异噁唑	固相膜萃取	HPLC-MS/MS	海水	0.07~0.45 ng/L

磺胺类药物的常用前处理方法有液液萃取、固相萃取、基质分散固相萃取和超临界流体萃取等，其中固相萃取法是最常用方法，超临界流体萃取被应用于鸡蛋、肉类或奶粉等食品中磺胺类药物的提取。

3.3 EPA 1694 与本标准的关系

本标准主要参考 EPA 1694 建立方法^[45]，并对其中的技术条件进行逐一验证。详细验证步骤见表 7，实验数据见第 5 章的内容。

表 7 磺胺类抗生素测定条件

条件	EPA1694	本方法
采集瓶	硅烷化玻璃瓶、高密度聚乙烯瓶和透明玻璃瓶均可	对棕色玻璃瓶、聚丙烯瓶和透明玻璃瓶三种采样瓶分别进行平行实验验证
pH 值	pH 为 2	pH 值合理范围验证
萃取方式	固相萃取	液液萃取和固相萃取比对
富集柱	填料为聚苯乙烯基二乙烯苯（SDVB）的固相萃取小柱	多种固相萃取柱的比对 不同厂家的同填料同规格固相柱比对
净化	10%甲醇水溶液淋洗	补充活性炭柱净化、SAX 柱串接净化
测定	液相色谱-三重四极杆质谱法	同 EPA1694，结合目标物的特性优化液相和质谱检测条件
直接进样	/	亲水性色谱柱和常规色谱柱的对比； 样品制备对色谱条件的影响

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[3]的要求制定本标准。标准制定过程遵循以下原则：

- （1）方法检出限和测定范围应能满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求；
- （2）标准要与其他生态环境标准相衔接；
- （3）方法稳定可靠，能满足各项方法特性指标的要求，具有科学性、合理性和适用性；
- （4）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准制订的工作程序

标准制订工作程序见图 3。

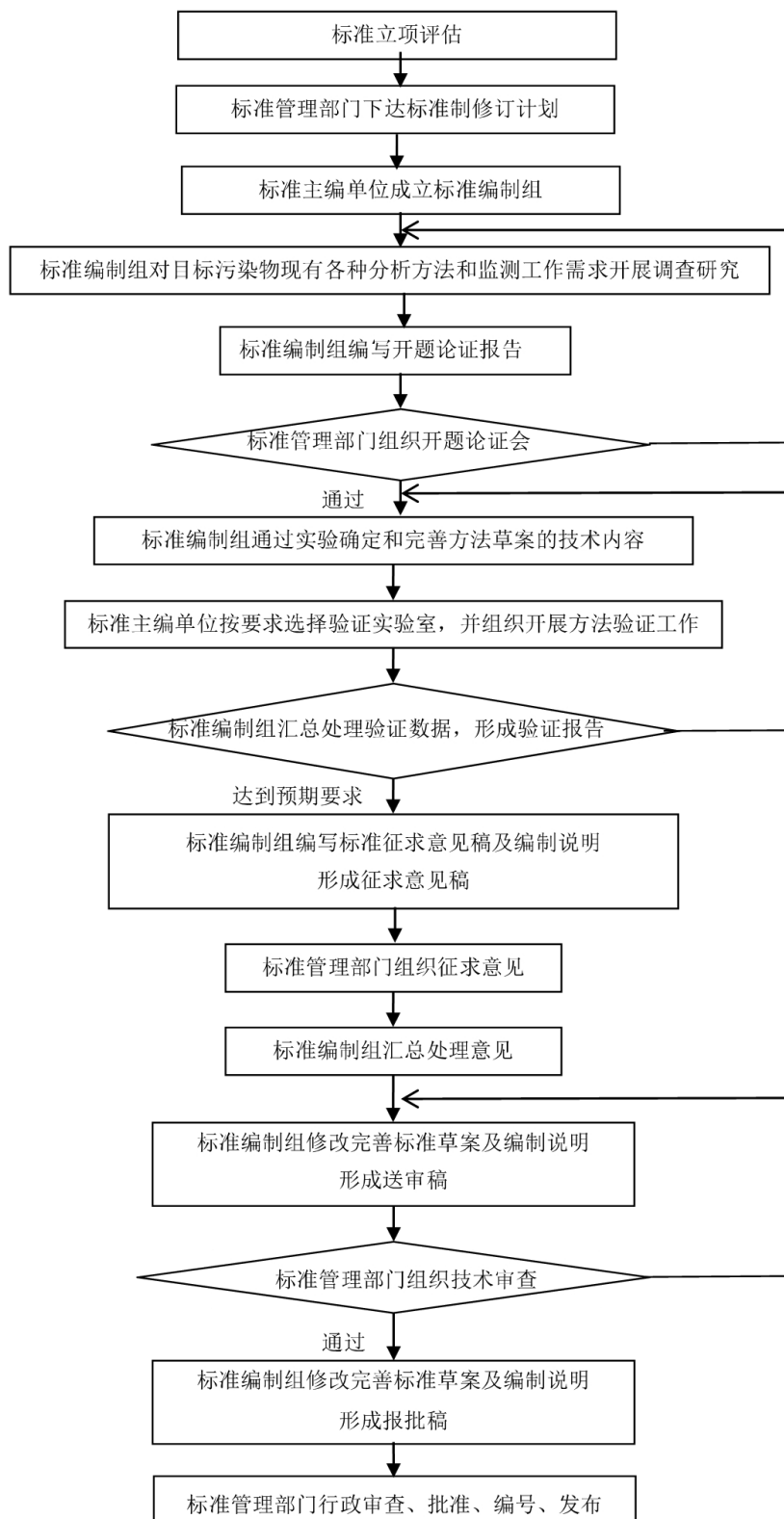


图3 工作程序

4.2.2 方法研究的技术路线

通过调研国内外关于磺胺类药物的分析方法，本标准选定磺胺类的提取方法为固相萃取法，仪器检测方法选定为液相色谱-三重四极杆质谱法。本研究参考借鉴EPA 1694^[45]的前处理和仪器测定方法，对样品的保存，固相萃取柱提取、净化和淋洗，以及仪器测定条件逐一进行验证和调整，建立了一套适用于液相色谱-三重四极杆质谱法检测水中磺胺类药物的分析方法。此外，通过实验室内验证或实验室间比对，论证得到样品采集、保存和分析条件，确定精密度、正确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。技术路线见图4。

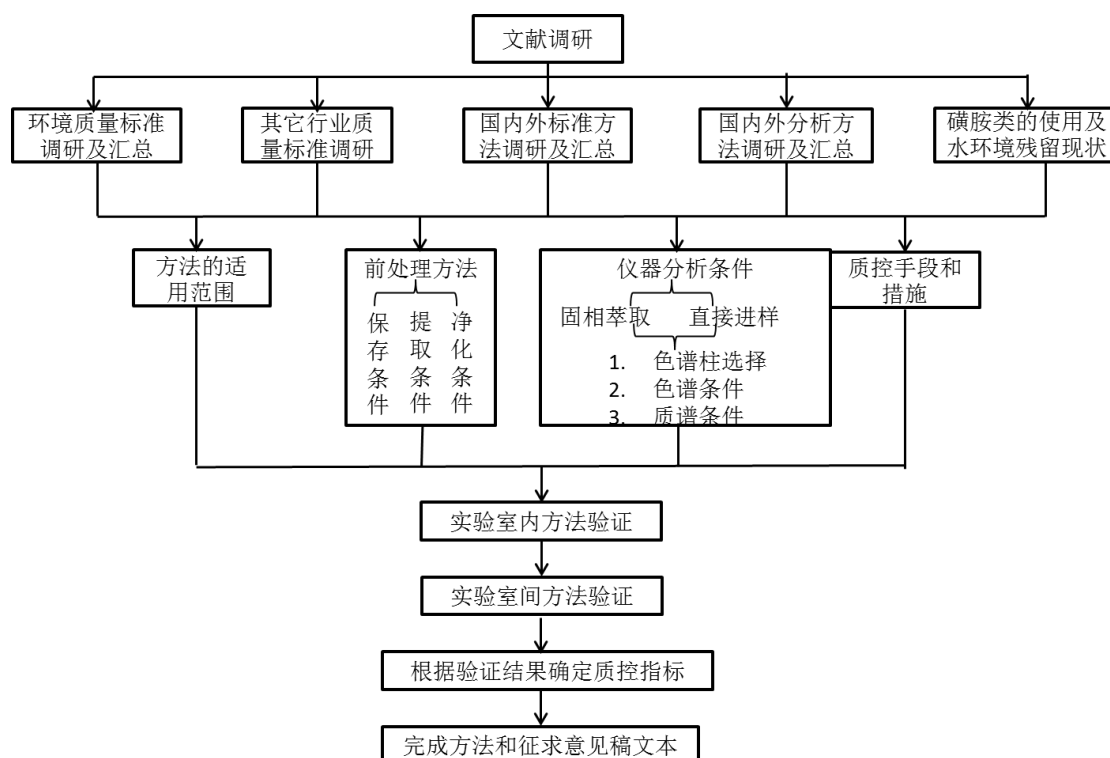


图 4 技术路线图

4.2.3 标准制订的技术难点及解决途径

标准制订过程主要存在以下技术难点：

- (1) 目标物的半衰期较短，样品保存过程中可能降解使得测定结果偏低；
- (2) 磺胺醋酰的方法回收率偏低；
- (3) 固相萃取时，悬浮物对目标化合物测定的影响以及基质效应的影响；
- (4) 直接进样时，样品的制备。

针对上述技术难点，编制组采用多组条件比对和平行样验证的方法来选择最佳的测定条件。如对于样品的保存条件，编制组考察了保存时间、样品瓶种类、保护剂等条件；测定结果显示磺胺醋酰的低回收率是由 pH 条件引起的，在弱酸至中性条件下，其回收率可以达到 80%及以上；对于颗粒物造成堵塞的情况，研究组采用了过滤去除干扰的方式。详细的实验结果见第 5 部分。

4.2.4 目标物的选择依据

磺胺类化合物首次合成于 1908 年，1933 年开始试用于临床，至今有 70 多年的历史。磺胺类药物的种类繁多，人类可合成的磺胺类衍生物超过五千多种，但有治疗价值的并不多。其中记入《中华人民共和国药典》的有磺胺甲噁唑、磺胺嘧啶、磺胺脒、磺胺醋酰等，由于磺胺脒和磺胺的毒性大，副作用较强，目前已不用做首选药，而是和对乙酰氨基苯磺酰氯都只作为磺胺药生产的中间体。应光国对 2013 年我国抗生素的用量进行了调研，磺胺类药物的用量约为七千多吨，其中磺胺间甲氧嘧啶、磺胺嘧啶和磺胺喹噁啉的用量最大，依次为 2210 t、1260 t 和 1440 t。统计结果显示，2013 年甲氧苄氨嘧啶的使用量为 746 t^[11]。

汇总现行磺胺类抗生素分析方法标准，测试指标包括甲氧苄氨嘧啶和 26 种磺胺类药物（详见表 5），其中出现频次不少于两次的有磺胺醋酰（5 次）、磺胺嘧啶（11 次）、磺胺噻唑（8 次）、磺胺吡啶（7 次）、磺胺甲基嘧啶（11 次）、磺胺间甲氧嘧啶（10 次）、磺胺甲二唑（6 次）、磺胺二甲嘧啶（9 次）、磺胺甲氧哒嗪（7 次）、磺胺氯哒嗪（6 次）、磺胺甲噁唑（13 次）、磺胺对甲氧嘧啶（4 次）、磺胺多辛（10 次）、磺胺二甲异唑（6 次）、磺胺苯酰（2 次）、磺胺苯吡唑（2 次）、磺胺地索辛（4 次）和磺胺喹噁啉（6 次）共 18 种化合物，由表 6 可知这些物质也覆盖了文献调研检出的主要磺胺类化合物。综合考虑，本标准目标物确定为甲氧苄氨嘧啶和上述 18 种磺胺类抗生素：磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺多辛、磺胺二甲异唑、磺胺苯酰、磺胺苯吡唑、磺胺地索辛和磺胺喹噁啉，总计 19 种化合物^[45,47-57,90]。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立水质中磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的分析方法标准。标准内容包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品制备、定性定量方法、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容。方法应既适应当前生态环境保护工作需要，又满足当前实验室仪器设备要求。

5.1.1 方法标准适用范围

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、甲氧苄氨嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺多辛、磺胺二甲异唑、磺胺苯酰、磺胺苯吡唑、磺胺地索辛和磺胺喹噁啉 19 种化合物的测定。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

（1）方法检出限要求：美国食品药品监督管理局（Food and Drug Administration, FDA）和欧洲经济合作与发展组织（Organization for Economic Cooperation and Development, OECD）分别于 1977 年和 1995 年开始进行药物注册前环境危险性评价（Environmental Risk Assessment, ERA），并规定药物进入 ERA 程序的预期浓度（Predicted Environmental

Concentration, PEC) 阈值分别为 1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.01 $\mu\text{g/L}$ ^[37,38]。另外, 结合文献调研以及目前市面上主流仪器的检出限, 固相萃取法检出限 $\leq 0.01 \mu\text{g/L}$; 直接进样法检出限 $\leq 1 \mu\text{g/L}$ 。

(2) 精密度要求: 3 种浓度水平的平行样品测试结果 (大于等于 6 次) 相对标准偏差应小于 20%。

(3) 正确度要求: 3 种浓度水平的实际样品加标测试结果, 加标回收率应在 50%~150%之间。

5.2 方法原理

在 pH 值为 4~7 条件下, 样品中的磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶采用直接进样或经亲水性反相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。根据保留时间和特征离子对定性, 内标法定量。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 乙腈 (CH_3CN): 色谱纯。

5.3.2 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯。

5.3.3 盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/ml}$, $w \in [36.0\% \sim 38.0\%]$ 。

5.3.4 乙酸 (CH_3COOH): 色谱纯。

5.3.5 氢氧化钠 (NaOH)。

5.3.6 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

5.3.7 二水合乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

5.3.8 甲醇溶液。

用甲醇 (5.3.2) 和水按 1:1 的体积比进行混合。

5.3.9 盐酸溶液。

量取 100 ml 盐酸 (5.3.3), 缓慢加入到 100 ml 实验用水中, 混匀。

5.3.10 乙酸溶液。

用乙酸 (5.3.4) 和水按 1:999 体积比进行混合。

5.3.11 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40 \text{ g/L}$ 。

取 4.0 g 氢氧化钠溶于少量水中, 稀释至 100 ml。

5.3.12 目标物标准贮备液: $\rho=100.0 \mu\text{g/ml}$ 。

可购买有证标准溶液, 组分包括磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、甲氧苄氨嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺多辛、磺胺二甲异唑、磺胺苯酰、磺胺苯吡唑、磺胺地索辛、磺胺喹噁啉, 按标准溶液证书要求保存。也可用有证标准物质制备, 标准物质纯度大于 99.0%, 用甲醇 (5.3.2) 溶解, 制备的标准贮备液于 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷冻、密封、避光保存, 保存期为 180 d。

5.3.13 目标物标准使用液: $\rho=10.0 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量目标物标准贮备液（5.3.12），用甲醇（5.3.2）稀释，于-20℃以下避光保存，保存期为90 d。

5.3.14 内标贮备液： $\rho=100.0\ \mu\text{g/ml}$ 。

内标物推荐 $^{13}\text{C}_3$ -甲氧苄氨嘧啶、 $^{13}\text{C}_6$ -磺胺吡啶和 $^{13}\text{C}_6$ -磺胺地索辛，也可使用其他同位素物质。可购买有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。也可用有证标准物质制备，标准物质纯度大于99.0%，用甲醇（5.2）溶解，制备的标准贮备液于-20℃以下冷冻、密封、避光保存，保存期为180 d。

5.3.15 内标使用液： $\rho=1.00\ \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量内标贮备液（5.3.14），用甲醇（5.3.2）稀释，于-20℃以下避光保存，保存期为90 d。

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

5.3.17 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.3.18 滤膜 I：0.22 μm ，玻璃纤维或其他材质等效滤膜。

5.3.19 滤膜 II：0.45 μm ，玻璃纤维或其他材质等效滤膜。

5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的A级玻璃容器。

5.4.1 采样瓶：具塞玻璃瓶，0.5 L。

5.4.2 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：具备梯度洗脱和多反应监测功能。

5.4.3 色谱柱：填料粒径为2.7 μm ，柱长150 mm，内径2.1 mm的 C_{18} 色谱柱或其他等效色谱柱。

5.4.4 固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

5.4.5 浓缩装置：氮吹仪或其他功能相当的浓缩装置。

5.4.6 微量注射器或移液器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、1000 μl 。

5.4.7 进样瓶：2.0 ml带聚四氟乙烯内衬垫的螺旋盖玻璃瓶。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品的采集和保存

5.5.1 样品的采集

由表4所示，磺胺类药物对采样瓶的选择性不强，使用硅烷化玻璃瓶、透明玻璃瓶和高密度聚乙烯瓶时，样品中9种磺胺类抗生素的回收率均能达到80%以上。本标准对棕色玻璃瓶、透明玻璃瓶和高密度聚乙烯瓶等不同材质采样瓶对磺胺类药物的保存效果进行了比较，保存时间均为7d。分别使用3种采样瓶的样品的保存结果相近，加标回收率均满足测试预期要求，说明磺胺类药物对样品瓶的选择无特殊要求。

表8 不同采样瓶保存7 d各目标物回收率（%）

编号	化合物	棕色玻璃瓶	透明玻璃瓶	高密度聚乙烯瓶
----	-----	-------	-------	---------

编号	化合物	棕色玻璃瓶	透明玻璃瓶	高密度聚乙烯瓶
1	磺胺醋酰	105	88.6	92.2
2	磺胺嘧啶	113	120	113
3	磺胺噻唑	109	119	107
4	磺胺吡啶	133	121	123
5	磺胺甲基嘧啶	88.8	107	114
6	甲氧苄胺嘧啶	100	98.5	94.5
7	磺胺二甲嘧啶	101	98.4	95.2
8	磺胺间甲氧嘧啶	93.1	98.2	100
9	磺胺甲二唑	97.7	120	112
10	磺胺甲氧哒嗪	91.9	91.5	78.1
11	磺胺对甲氧嘧啶	94.6	97.1	84.8
12	磺胺氯哒嗪	89.4	92.1	92.1
13	磺胺甲噁唑	127	130	109
14	磺胺二甲异唑	103	104	101
15	磺胺苯酰	106	104	93.4
16	磺胺多辛	115	111	123
17	磺胺地索辛	108	115	127
18	磺胺喹噁啉	113	108	95.4
19	磺胺苯吡唑	83.3	94.6	93.2

5.5.2 样品的保存

5.5.2.1 标准溶液的保存

参考《食品安全国家标准 动物性食品中 13 种磺胺类药物多残留的测定 高效液相色谱法》(GB 29694-2013)^[50]和《水产养殖环境(水体、底泥)中磺胺类药物的测定液相色谱-串联质谱法》(SC/T 9436-2020)^[90]；标准溶液贮备液和使用液浓度依次为 100.0 µg/ml 和 10.0 µg/ml，1 mg/ml 和 10 µg/ml，保存条件均为-20 °C 以下密封保存。GB 29694 和 SC/T 9436 两个标准对贮备液(100.0 µg/ml 和 1 mg/ml) 保存时间均为 6 个月；GB 29694 建议使用液(10.0 µg/ml) 保存时间为 6 个月，SC/T 9436 建议使用液(10.0 µg/ml) 保存时间为 3 个月。实验室内，对于上述保存条件和保存时间进行了验证。标准贮备液开封，-20 °C 以下密封保存，保存 6 个月之后(第 190 天进行测定)，使用新开封的标准贮备液进行比对，两者之间的测定结果偏差<5%，说明标准贮备液保存 180 d 可行。同期，采用贮备液配制了 10.0 µg/ml 的使用液，-20 °C 以下密封保存，先后于 1、2、3、6、7 个月进行测试，使用新开封的标准贮备液配制使用液并进行比对，结果如表 9 所示。使用液保存时间为 1、2 和 3 个月时，测定偏差均<5%；当保存时间为 6 个月及以上时，部分物质的测试偏差>10%及以上，不满足标准物质测试需求。综上所述，标准溶液贮备液保存时间为 180 d，标准溶液使用液保存时间 90 d，均为-20 °C 以下密封保存。

表 9 标准使用液(10.0 µg/ml) 不同保存时间下回收率(%)

编号	化合物	1 个月	2 个月	3 个月	6 个月	7 个月
1	磺胺醋酰	102	103	103	102	88.8

编号	化合物	1 个月	2 个月	3 个月	6 个月	7 个月
2	磺胺嘧啶	97.7	100	97.6	94.6	102
3	磺胺噻唑	103	102	98.6	95	109
4	磺胺吡啶	96.9	104	97.2	95.1	99.5
5	磺胺甲基嘧啶	101	102	100	96.1	102
6	甲氧苄胺嘧啶	103	102	98.6	100	109
7	磺胺二甲嘧啶	98.8	99.1	95.8	96.9	92.1
8	磺胺间甲氧嘧啶	103	103	97.3	89.5	116
9	磺胺甲二唑	100	102	102	97.3	90.7
10	磺胺甲氧哒嗪	96.6	99.1	97.5	102	94.0
11	磺胺对甲氧嘧啶	103	102	101	99.3	92.5
12	磺胺氯哒嗪	102	103	101	100	101
13	磺胺甲噁唑	96.1	97.2	97.6	95.5	83.1
14	磺胺二甲异唑	105	99.4	104	100	129
15	磺胺苯酰	97.3	102	99.2	99.1	111
16	磺胺多辛	96.1	96.3	98.1	92.7	94.3
17	磺胺地索辛	96.4	98.0	97.4	96.3	83.2
18	磺胺喹噁啉	95.9	99.1	97.7	105	108
19	磺胺苯吡唑	97.7	100	97.6	102	102

5.5.2.2 实际样品的保存

EPA1694^[45]的样品保存天数为 7 d, 0~4 °C 密封避光冷藏, SC/T 9436-2020^[90]建议样品应在 0~5 °C 密封避光冷藏一周内 (7 d) 完成分析。参考上述标准中对样品的保存条件和天数要求开展实验室内实际样品加标实验进行验证。如表 10 所示, 其中北京市某公园景观水 (地表水), 加标量为 0.020 µg/L; 北京市某医院废水, 加标量为 0.200 µg/L。实验过程如下, 地表水和医院排水样品加标后, 分别在 0 d、1d、4 d 和 7 d 取加标后样品进行富集和测试。实验结果表明, 当加标量分别为 0.020 µg/L 和 0.200 µg/L 时, 样品保存第 0 d、1 d、4 d 和 7 d 加标回收率分别均在 60%~130%之间, 满足测试预期要求, 即样品采集后 0~4 °C 冷藏保存, 7 d 内完成测试。

EPA1694^[45]和文献指出^[89,94], 余氯对样品中抗生素的测定有干扰。EPA1694 进一步指出, 当对含有余氯的样品进行加标测试时, 若样品中加入抗坏血酸, 目标物均可被检出; 若保护剂为硫代硫酸钠, 9 种抗生素加标物不能被检出。编制组采用自制的含有余氯的空白加标样品验证了抗坏血酸的适用性, 验证实验简述如下: 第一组为对照样品, 即空白样品加标; 第二组为加入次氯酸钠 (分析纯, 100 µl) 的空白加标样品, 在加入标准物质前先加入抗坏血酸; 第三组仅加入次氯酸钠 (分析纯, 100 µl) 的空白加标样品。上述样品中的标准物质加入量均为 200 ng/L, 测试结果表明, 第一组和第二组的测试结果相当, 但是第三组样品中无磺胺类检出。编制组采用自来水作为实际水样, 通过加标实验验证了抗坏血酸对含有余氯样品的保存性能, 测试结果见表 10。

表 10 实际加标样品保存不同天数加标回收率 (%)

编号	化合物	地表水 0.020 µg/L				医院废水 0.200 µg/L				自来水 0.020 µg/L	
		0 d	1 d	4 d	7 d	0 d	1 d	4 d	7 d	0 d	7 d
1	磺胺嘧啶	79.8	90.5	87.4	85.4	74.8	81.1	74.4	83.3	70.8	72.7
2	磺胺噻唑	84.6	106	90.5	88.5	84.6	108	85.6	92.0	75.9	76.7
3	磺胺吡啶	77.7	106	92.2	85.6	87.7	109	87.1	87.4	72.5	72.8
4	磺胺甲基嘧啶	81.8	87.9	83.5	92.9	81.8	91.0	81.0	97.7	75.6	68.8
5	磺胺二甲嘧啶	85.0	101	82.2	92.0	85.0	104	80.0	95.7	77.4	77.2
6	磺胺间甲氧嘧啶	87.4	118	83.1	85.2	87.4	124	80.6	88.1	103	119
7	磺胺甲二唑	85.1	98.6	83.2	97.9	85.1	100	80.9	102	111	118
8	磺胺对甲氧嘧啶	87.5	109	88.2	90.0	87.5	112	86.1	94.7	78.6	77.1
9	磺胺甲氧哒嗪	87.4	111	93.3	85.8	87.4	117	85.8	85.3	98.1	100
10	磺胺多辛	85.1	104	86.3	93.7	85.1	106	82.3	97.3	115	109
11	磺胺地索辛	83.7	105	87.0	86.2	83.7	111	82.5	90.9	72.5	71.5
12	磺胺甲噁唑	84.6	95.2	93.9	90.8	84.6	98.6	90.7	95.3	80.6	81.5
13	磺胺二甲异唑	87.2	112	94.2	87.1	87.2	118	90.3	91.1	113	108
14	磺胺苯酰	86.2	114	95.9	85.1	86.2	121	89.9	86.0	82.1	60.2
15	磺胺醋酰	79.5	92.1	89.6	79.4	79.5	95.3	82.0	85.2	101	73.2
16	磺胺喹噁啉	85.7	77.9	82.1	94.3	85.7	80.0	78.6	98.7	69.2	69.0
17	磺胺氯哒嗪	85.7	77.9	82.1	94.3	85.7	80.0	78.6	98.7	71.8	71.5
18	磺胺苯吡唑	82.6	89.4	89.2	88.0	82.6	95.9	86.1	92.5	83.8	84.1
19	甲氧苄胺嘧啶	87.8	103	79.8	95.2	87.8	107	73.5	97.6	98.4	95.6

综上所述，样品采集时，若样品中可能含有余氯需提前在样品瓶中加入抗坏血酸。EPA 1694 规定抗坏血酸加入量为 100 mg/L。需要指出的是，抗坏血酸为一元酸，为保持抗坏血酸的稳定性，最适宜条件是 pH 为 5~6。当抗坏血酸浓度增加时，样品的 pH 值将减低（如抗坏血酸浓度为 0.5% 时，pH 值为 3）。即样品加入抗坏血酸量不宜超过 100 mg/L（浓度 0.01%）。因此本方法规定每 0.5 L 样品中加入 50 mg 抗坏血酸。在实际样品采集时，也可采用余氯测试试纸判断是否需要添加抗坏血酸。样品中含有不同程度余氯残留时，试纸颜色变化趋势为无色——淡黄色——浅绿色——深蓝色，依据余氯试纸指导加入抗坏血酸量为 0~≥20 mg/L 不等，加入量不得超过 100 mg/L。

5.5.2.3 实际样品提取液的保存

对于实际样品提取液（待测样品）的保存条件和天数要求，EPA 1694^[45]和 SC/T 9436-2020^[90]均建议提取液在 -20℃ 冷冻保存，30 d 内完成分析。本方法对 5.5.2.2 中制备的试样进行了保存时间的验证。测定结果如表 11 所示，在 -20℃ 以下密封保存，样品提取液保存时间依次为 0 d、3 d、7 d、14 d、30 d 时，各目标物加标回收率均能满足 60%~130%，说明样品提取液保存 30 d 可满足要求。

表 11 实际样品加标提取液（加标量 0.020 µg/L）的加标回收率（%）

编号	化合物	0 d	3 d	7 d	14 d	30 d
1	磺胺醋酰	79.5	94.1	104	86.4	64.8
2	磺胺嘧啶	79.8	94.3	88.1	84.7	72.8

编号	化合物	0 d	3 d	7 d	14 d	30 d
3	磺胺噻唑	84.6	79.4	97.3	90.3	88.9
4	磺胺吡啶	77.7	96.4	95.6	86.6	78.6
5	磺胺甲基嘧啶	81.8	86	91.2	69.6	72.1
6	甲氧苄胺嘧啶	87.8	84.5	99.9	82.5	74.0
7	磺胺二甲嘧啶	85	89.3	92.4	74	72.9
8	磺胺间甲氧嘧啶	87.4	89.8	82.3	84.3	81.6
9	磺胺甲二唑	85.1	85.7	81.5	78.3	77.0
10	磺胺甲氧哒嗪	87.4	94.5	99.5	89.3	60.2
11	磺胺对甲氧嘧啶	87.5	92.1	87.8	83.2	74.6
12	磺胺氯哒嗪	85.7	88.5	101	80.6	88.7
13	磺胺甲噁唑	84.6	86.4	107	88.6	79.8
14	磺胺二甲异唑	87.2	92	107	88.5	113
15	磺胺苯酰	86.2	89.8	104	80.6	81.8
16	磺胺多辛	85.1	89.7	104	85.2	65.0
17	磺胺地索辛	83.7	91.5	97.3	86	61.9
18	磺胺喹噁啉	85.7	88.4	99.2	86.7	81.5
19	磺胺苯吡唑	82.6	93.8	104	86.2	69.4

5.6 试样的制备

5.6.1 磺胺类药物在水相和颗粒相分配特征

磺胺类药物的亲水性较强，样品的固液分配比例显示，90%以上磺胺类药物在水相中而不是固体颗粒物上。采集北京市污水处理厂入水，进行水体样品中磺胺类药物固液分配实验。实验过程如下：准备 12 份样品，每份样品中加入 100 ng 目标物标准物质，加标后 0 d、1 d、3 d 和 7 d（每组样品 3 次平行），分别对水相和颗粒相中的目标物进行测试。首先，使用 0.45 μm 滤膜过滤样品，分别收集颗粒相和水相。其中颗粒相参照 EPA 1694^[45]的提取方式进行前处理，具体过程为 10 ml×2 次甲醇超声提取，提取液合并后浓缩至近干后，用 1 ml 50%甲醇水溶液复溶，加入内标指示物进行仪器检测；水相的前处理过程依据本标准 5.5.2.2 开展，样品经过固相萃取柱富集净化后，甲醇洗脱液浓缩至近干，用 1 ml 50%甲醇水溶液复溶，加入内标指示物进行仪器检测。19 种目标物的加标回收率见表 12，当加标水样保存 0~7 d 后，水相中 19 种目标物的加标回收率范围为 62.1%~128%，颗粒相中各目标物回收率约为 0%~5.4%，颗粒相占比 0%~5.5%。即颗粒相目标物的浓度对样品中该化合物的总浓度影响不大。这一结论与参考标准的一致，地标《水质 5 种磺胺类抗生素的测定 固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法》（DB21/T 3286-2020）^[56]规定当样品中颗粒物较多时，可先进行过滤，仅收集滤液进行测试。因此本方法规定，当样品中颗粒物含量较高时，可先进行过滤，仅收集滤液进行测试。

表 12 磺胺类药物在水相和颗粒相分配情况（%）

序号	目标物	水相					颗粒相					颗粒相比例
		0 d	1 d	3 d	7 d	平均值	0 d	1 d	3 d	7 d	平均值	
1	磺胺醋酰	120	69.3	67.2	95.6	88.0	2.3	2.4	2.6	2.4	2.4	2.7

序号	目标物	水相					颗粒相					颗粒相比例
		0 d	1 d	3 d	7 d	平均值	0 d	1 d	3 d	7 d	平均值	
2	磺胺嘧啶	123	90.1	82.0	92.3	97.0	3.5	3.9	3.9	3.7	3.8	3.7
3	磺胺噻唑	68.1	117	78.4	90.5	88.5	3.4	3.8	3.8	3.6	3.7	4.0
4	磺胺吡啶	121	115	87.3	89.7	103	1.5	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2
5	磺胺甲基嘧啶	76.3	113	94.3	80.6	91.1	3.4	3.7	3.9	3.7	3.7	3.9
6	甲氧苄氨嘧啶	78.1	130	92.2	82.2	95.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	磺胺二甲嘧啶	83.8	92.1	88.2	72.2	84.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	磺胺间甲氧嘧啶	72.9	109	92.9	83.6	89.5	3.5	4.0	4.1	3.9	3.9	4.2
9	磺胺甲二唑	122	111	117	124	119	2.6	2.5	2.7	3.3	2.8	2.3
10	磺胺甲氧哒嗪	119	99.6	99.4	80.6	99.6	4.7	5.3	5.1	5.0	5.0	4.8
11	磺胺对甲氧嘧啶	104	112	86.7	72.3	93.9	4.3	4.4	4.6	4.3	4.4	4.5
12	磺胺氯哒嗪	103	104	88.0	74.8	92.6	3.8	4.0	4.1	4.0	4.0	4.1
13	磺胺甲噁唑	104	104	96.8	89.3	98.5	1.4	1.1	1.1	1.0	1.1	1.2
14	磺胺二甲异唑	102	107	108	82.2	99.9	3.3	3.5	4.3	3.6	3.7	3.5
15	磺胺苯酰	99.6	101	96.2	79.7	94.2	4.1	4.4	4.5	4.4	4.3	4.4
16	磺胺多辛	99.5	106	88.2	75.7	92.4	2.6	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9
17	磺胺地索辛	93.3	102	74.8	62.1	83.1	2.1	2.4	2.4	2.5	2.4	2.8
18	磺胺喹噁啉	91.8	98.4	80.7	66.0	84.2	4.3	4.7	4.9	4.8	4.7	5.3
19	磺胺苯吡唑	128	81.5	67.8	71.9	87.2	4.6	5.2	5.2	5.4	5.1	5.5

5.6.2 过滤膜的选择

磺胺类药物的亲水性较强，少有报道显示过滤过程中过滤膜会造成磺胺类抗生素的测试结果发生偏离。地标 DB21/T 3286-2020^[50]建议采用玻璃纤维、亲水性聚丙烯、亲水性聚四氟乙烯（PTFE）或其它等效材质滤膜进行样品过滤。本方法对玻璃纤维滤膜和亲水性聚四氟乙烯滤膜的过滤效果进行了验证。测试结论与目前标准和文献报道一致，玻璃纤维或其他材质等效滤膜均可采用。

表 13 磺胺类药物过滤回收率（%）

编号	化合物	水体基质		50%甲醇溶液基质	
		玻纤滤膜	PTFE	玻纤滤膜	PTFE
1	磺胺醋酰	105	109	99	109
2	磺胺嘧啶	91.2	108	100	100
3	磺胺噻唑	101	105	100	96.9
4	磺胺吡啶	107	107	99.2	100
5	磺胺甲基嘧啶	92	92.4	97.9	98.1
6	甲氧苄氨嘧啶	101	99	99.1	94.3
7	磺胺二甲嘧啶	99.9	101	97.9	95.0
8	磺胺间甲氧嘧啶	108	103	99.0	97.1
9	磺胺甲二唑	103	100	98.8	95.7
10	磺胺甲氧哒嗪	101	104	98.4	98.1
11	磺胺对甲氧嘧啶	98.8	96.3	98.8	97.2
12	磺胺氯哒嗪	100	101	98.4	91.5
13	磺胺甲噁唑	100	105	101	97.7

编号	化合物	水体基质		50%甲醇溶液基质	
		玻纤滤膜	PTFE	玻纤滤膜	PTFE
14	磺胺二甲异唑	92.5	104	100	99.0
15	磺胺苯酰	99.8	98.3	98.9	94.2
16	磺胺多辛	99.6	100	99.0	95.0
17	磺胺地索辛	106	105	99.4	95.4
18	磺胺喹噁啉	97.4	105	100	93.3
19	磺胺苯吡唑	99.5	103	99.4	94.6

5.6.3 样品提取

5.6.3.1 提取方式的选择

水体中有机污染物的提取方式主要有液液萃取法和固相萃取法 2 种。本方法对这 2 种提取方式的提取效率进行了比对。

(1) 液液萃取法：磺胺类化合物和甲氧苄氨嘧啶极性较强，液液萃取时采用了二氯甲烷为提取剂，实验样品为空白加标样品。实验步骤为：准确量取实验用水 0.5 L，加入 19 种目标物得到加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品，充分混匀后将样品 pH 值调整为 2~3，加入 30 g NaCl，然后使用二氯甲烷提取 3 次，提取剂加入量依次为 60 ml、60 ml 和 30 ml。合并提取剂，浓缩至近干，采用 1 ml 的 50% 甲醇水溶液复溶，仪器分析前加入内标指示物 100 ng。平行测定 3 次，结果如表 14 所示。

表 14 不同提取方式的提取效率

目标物	固相萃取					液液萃取				
	平行测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 /%	平行测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率 /%
	1	2	3			1	2	3		
磺胺醋酰	0.188	0.134	0.185	0.169	84.7	0.002	0.004	0.003	0.003	1.5
磺胺嘧啶	0.195	0.134	0.190	0.173	86.5	0.021	0.028	0.009	0.019	9.6
磺胺噻唑	0.190	0.115	0.159	0.155	77.4	ND	ND	ND	ND	0
磺胺吡啶	0.185	0.130	0.184	0.166	83.2	ND	0.003	ND	0.001	0.5
磺胺甲基嘧啶	0.191	0.135	0.190	0.172	86.1	0.030	0.042	0.012	0.028	14.1
甲氧苄氨嘧啶	0.194	0.139	0.190	0.174	87.1	ND	ND	ND	ND	0
磺胺二甲嘧啶	0.190	0.131	0.186	0.169	84.5	0.039	0.053	0.016	0.036	18.1
磺胺间甲氧嘧啶	0.193	0.136	0.189	0.172	86.2	0.052	0.092	0.028	0.057	28.5
磺胺甲二唑	0.187	0.130	0.186	0.168	83.8	0.013	0.015	0.005	0.011	5.5
磺胺甲氧哒嗪	0.186	0.130	0.185	0.167	83.4	0.056	0.074	0.022	0.051	25.3
磺胺对甲氧嘧啶	0.189	0.134	0.186	0.170	84.8	0.053	0.075	0.031	0.053	26.5
磺胺氯哒嗪	0.188	0.134	0.185	0.169	84.5	0.057	0.081	0.031	0.057	28.3
磺胺甲噁唑	0.193	0.134	0.187	0.172	85.8	0.071	0.104	0.045	0.073	36.5
磺胺二甲异唑	0.190	0.131	0.187	0.169	84.7	0.073	0.104	0.035	0.071	35.3
磺胺苯酰	0.186	0.134	0.189	0.170	84.8	0.090	0.121	0.054	0.088	44.1
磺胺多辛	0.192	0.132	0.189	0.171	85.7	0.111	0.129	0.062	0.100	50.3
磺胺地索辛	0.192	0.132	0.189	0.171	85.7	0.111	0.129	0.062	0.100	50.3
磺胺喹噁啉	0.174	0.127	0.176	0.159	79.5	0.110	0.126	0.057	0.098	48.8

目标物	固相萃取					液液萃取				
	平行测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	平行测试/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%
	1	2	3			1	2	3		
磺胺苯吡唑	0.192	0.133	0.189	0.171	85.7	0.111	0.117	0.047	0.092	45.9

由下文 5.6.3.3 可知, pH=4~7 时磺胺类抗生素的富集效率最佳, 编制组对 pH=7 的空白样品进行了液液萃取法加标回收验证实验。测试结果表明当 pH=4~7 时, 只有甲氧苄氨嘧啶的回收率达到 90.3%, 其它物质如磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺二甲异恶唑和磺胺苯酰等物质均未检出, 液液萃取法不适用于本方法中 19 种物质的同时提取。

(2) 固相萃取法: EPA1694^[45]在酸性条件下使用固相萃取法富集样品中磺胺氯哒嗪、磺胺嘧啶、磺胺地索辛、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲嘧啶、磺胺甲二唑、磺胺甲噁唑、磺胺和磺胺噻唑 9 种磺胺类药物和甲氧苄氨嘧啶。参照 EPA1694^[45], 本方法采用了反相亲水性固相萃取小柱(填料为亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙烯基吡咯烷酮两种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物)进行水样的富集和净化, 柱子规格为 500 mg/6 ml, 实验样品为空白加标样品。实验步骤如下, 准确量取实验用水 0.5 L, 加入 19 种目标物得到加标浓度 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白加标样品, 充分混匀后将样品调整 pH 值为 2~3, 再加入 Na_2EDTA 0.5 g, 然后以每分钟 5 ml~10 ml 的流速通过预处理好的固相萃取小柱(预处理过程: 依次使用 6 ml 甲醇、6 ml 实验用水淋洗小柱), 待样品完全通过小柱后, 使用 10 ml 实验用水去除水溶性杂质, 然后在温和的氮吹条件下干燥小柱, 最后使用 10 ml 甲醇溶液洗脱得到目标物。将洗脱液浓缩至近干, 采用 1 ml 的 50% 甲醇水溶液复溶, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 密封保存, 仪器分析前加入内标指示物 100 ng。平行测定 3 次。实验结果显示, 酸性条件下采用固相萃取法测定 19 种目标物时, 加标回收率范围 47.1%~80.0%。由下文 5.6.3.3 可知, 磺胺类抗生素应在 pH=4~7 条件下进行提取, 试样测定结果见表 14, 说明固相萃取法适用于水体中 19 种目标物的提取。

5.6.3.2 固相萃取柱的选择

亲水性反相富集柱和离子交换柱在样品提取净化时各有优缺点。亲水性反相富集柱具有较强的普适性, 但是净化效果较差; 离子交换柱的干扰去除能力较好, 但是对待测物的酸度系数 pK_a 有一定要求。强阳离子交换柱适用于弱碱性化合物 ($pK_a=5\sim 10$), 弱阳离子交换柱适用于永久带正电的物质; 强阴离子交换柱适用于弱酸性化合物 ($pK_a=2\sim 6$), 弱阴离子交换柱适用于永久带负电的物质。磺胺类药物种类繁多, 理化性质差异较大, 由表 2 可知本方法选择的 19 种磺胺类药物的酸度系数 pK_a 值范围在 2~9, 说明强阳离子交换柱或者强阴离子交换柱都不能满足需求, 应采用亲水性反相固相萃取柱。

亲水性反相柱和 C_{18} 柱相比, 样品富集过程中不易发生塔板塌陷的现象, 因此在富集效率相当的情况下, 亲水性反相柱有更好的重现性。目前市面上, 多个厂家都有亲水性反相柱产品, 如 Oasis[®]HLB, 博纳艾杰尔的 PEP 或者安捷伦的 PPL 等。

本方法对比了 HLB 柱和 C_{18} 柱的富集效率, 其中 C_{18} 柱选用的规格为 1 g/6 ml, 亲水性反相柱选用规格为 500 mg/6 ml。采用相同的预处理方式、富集条件和洗脱条件进行空白加标样品测试和对比, 加标量均为 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

由图 5 可知，C₁₈ 柱对磺胺二甲异唑、磺胺苯酰、磺胺多辛、磺胺地索辛、磺胺喹噁啉、磺胺苯吡唑和甲氧苄氨嘧啶的富集能力可达到 70% 及以上，但是对于其他物质的富集效果不佳。因此，建议选择亲水性反相 SPE 柱，或者其他同类型的具有亲水性反相聚合物填料的固相萃取柱进行样品提取。

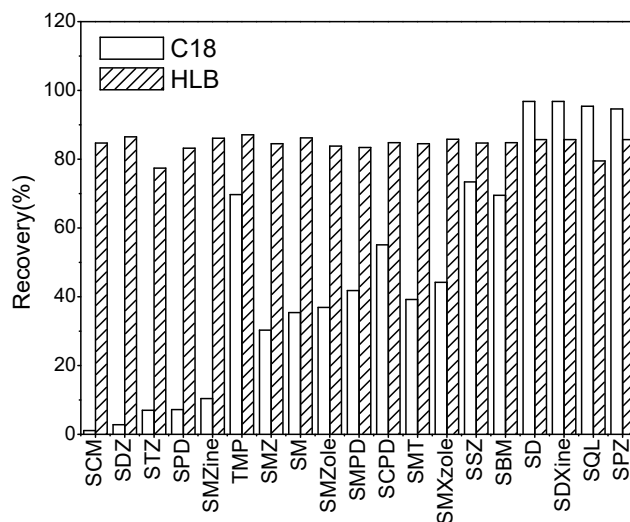


图 5 C₁₈ 柱和亲水性反相 SPE 柱的富集效率

注：SCM——磺胺醋酰；SDZ——磺胺嘧啶；STZ——磺胺噻唑；SPD——磺胺吡啶；SMZine——磺胺甲基嘧啶；TMP——甲氧苄氨嘧啶；SMZ——磺胺二甲嘧啶；SM——磺胺间甲氧嘧啶；SMZole——磺胺甲二唑；SMPD——磺胺甲氧哒嗪；SCPD——磺胺对甲氧嘧啶；SMT——磺胺氯哒嗪；SMXzole——磺胺甲噁唑；SSZ——磺胺二甲异唑；SBM——磺胺苯酰；SD——磺胺多辛；SDXine——磺胺地索辛；SQL——磺胺喹噁啉；SPZ——磺胺苯吡唑，全文同。

5. 6. 3. 3 pH 值的选择

pH 值是影响样品提取效率的重要因素，EPA 1694^[45]的参考条件为 pH=2.0±0.5。本方法发现在 pH 为酸性时，磺胺醋酰、磺胺多辛、磺胺吡啶等物质的加标回收约为 50% 左右，因此对比和验证了 pH 对样品富集效率的影响。实验过程如下：样品均为加标量 0.200 μg/L 空白加标样品，分别调整其 pH 值为 1.5、2.5、4.6、5.6 和 7.0，然后依据 5.6.3.2 同样的前处理方式制备样品，测定结果如图 6 所示。当 pH=1~2 时，各目标物的回收率范围 45.5%~82.5%；当 pH=2~3 时，各目标物的回收率范围 47.1%~80.0%；当 pH=4~5，各目标物的回收率范围 81.5%~91.2%；当 pH=5~6，各目标物的回收率范围 83.9%~91.9%；当 pH=7，各目标物的回收率范围 83.7%~90.2%。pH 值对甲氧苄氨嘧啶、磺胺嘧啶和磺胺噻唑的影响较小，但是其他化合物在强酸性条件下富集效率明显降低。说明可以在 pH=4~7 的条件下提取磺胺类化合物。

综上所述，采用亲水性反相柱富集水中的磺胺类药物时，样品 pH=4~7 时的富集效率较为理想。通过实验室内和实验室间对实际样品的分析结果验证该 pH 范围适用于目标物的提取和净化。

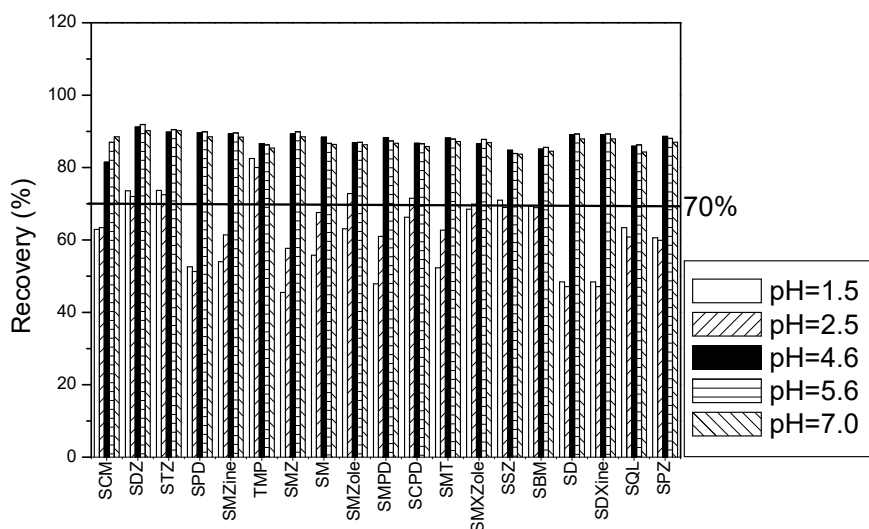


图 6 不同 pH 值下样品提取效率

5.6.3.4 洗脱体积的确定

参考 EPA1694^[45]、海洋监测技术规程 第 1 部分：海水（HY/T 147.1-2013）^[47]和 DB21/T 3286-2020^[56]，选择甲醇为固相萃取柱富集后的洗脱溶剂。图 7 为磺胺类药物的淋洗曲线。如图所示，为保证 19 种目标物回收率均达到 80% 以上时，需要洗脱溶剂 6 ml。在处理实际样品时，为确保各目标物的回收率满足测试需求，将洗脱溶剂体积调整为 8 ml。

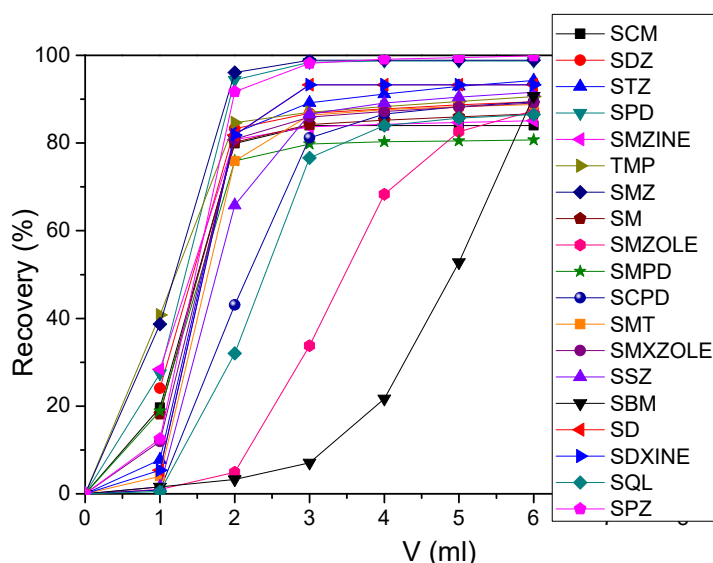


图 7 19 种目标物的洗脱曲线

5.6.3.5 金属离子抑制剂的必要性

水体中金属离子与抗生素共存时，可能发生络合反应生成抗生素-金属离子络合物，降低提取效率，导致测定结果偏低。本方法以实验室用水和北京市某公园地表水为样品，进行了加标对照实验，每份样品加标量均为 0.100 μg/L。由表 15 可知，空白样品中是否添加 Na₂EDTA 对测试结果无显著影响。当地表水加标样品中添加了 Na₂EDTA 后，19 种目标物的

回收率为91.7%~104%；但是当地表水加标样品中不加添加Na₂EDTA时，磺胺醋酰的回收率不足10%，磺胺苯酰和磺胺噻唑的回收率不足70%。表15说明添加Na₂EDTA可改善样品中目标物的提取效率。进一步，编制组对地表水进行了Na₂EDTA加入量的对照实验，在加标量均为0.100 μg/L的地表水样品中分别加入1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L和5 g/L的Na₂EDTA，测定结果显示Na₂EDTA加入量为1 g/L~5 g/L时，各目标物的回收率在84.1%~118%，均满足测试需求。

在后续的实验室内和实验室间的各类实际样品测试过程中，包括地表水、地下水、海水、工业废水和医院废水，样品提取前均加入了1 g/L的Na₂EDTA，测试结果（详见5.9及验证报告）均满足测试需要。

表 15 Na₂EDTA 对于样品富集回收率的影响 (%)

序号	化合物	不添加 Na ₂ EDTA		添加 Na ₂ EDTA	
		空白加标	实际样品加标	空白加标	实际样品加标
1	磺胺醋酰	79.4	0.3	96.8	97.8
2	磺胺嘧啶	82.5	84.2	96.7	99.0
3	磺胺噻唑	69.7	67.0	97.8	99.2
4	磺胺吡啶	82.3	79.5	101	99.0
5	磺胺甲基嘧啶	87.1	88.6	95.2	97.7
6	甲氧苄氨嘧啶	90.8	86.5	111	104
7	磺胺二甲嘧啶	91.4	92.5	94.9	97.8
8	磺胺间甲氧嘧啶	82.0	79.1	92.8	95.6
9	磺胺甲二唑	91.9	95.8	93.4	96.7
10	磺胺甲氧哒嗪	77.7	76.2	93.6	95.7
11	磺胺对甲氧嘧啶	87.6	84.5	92.3	96.5
12	磺胺氯哒嗪	91.8	88.9	92.1	94.4
13	磺胺甲噁唑	91.2	93.8	88.2	91.7
14	磺胺二甲异唑	91.3	96.4	91.3	94.5
15	磺胺苯酰	70.5	56.3	90.6	93.1
16	磺胺多辛	88.5	87.3	94.0	96.6
17	磺胺地索辛	83.1	85.0	92.6	94.9
18	磺胺喹噁啉	87.8	84.5	92.2	95.8
19	磺胺苯吡唑	87.3	87.2	90.9	94.3

5.6.3.6 样品富集流速对于富集效率的影响^[95]

在固相萃取过程中，穿透体积 V_B 是一个备受关注的参数， V_B 描述的是当一个低浓度液体样品以一个恒定的流速通过 SPE 柱时，样品中化合物被定量的吸附在 SPE 柱上，直至吸附达到饱和时通过样品的体积。 V_B 与 SPE 柱填料的保留体积 (V_R) 和化合物在 SPE 柱轴向扩散的标准偏差 σ_V 有关，计算过程如下：

$$V_B = V_R - 2\sigma_V \quad (1)$$

σ_V 可以由SPE柱的理论塔板数 (N)、容量因子 (k) 和吸附剂颗粒间隙的体积 (V_0) 计算得到 (公式2)。而 V_R 也由参数 V_0 和 k 决定 (公式3)，因此可以推断得到公式 (4)。

$$\sigma_V = V_0(1+k) / \sqrt{N} \quad (2)$$

$$V_R = V_0(1+k) \quad (3)$$

$$V_B = V_0(1+k)\left(1 - \frac{2}{\sqrt{N}}\right) \quad (4)$$

式中： V_B ——低浓度液体样品吸附达到饱和时通过样品的体积；

V_R ——化合物在 SPE 柱中的保留体积；

σ_V ——化合物在 SPE 柱轴向扩散的标准偏差；

V_0 ——吸附剂颗粒间隙的体积；

k ——容量因子；

N ——理论塔板数。

由公式 (4) 可知，穿透体积 V_B 与吸附剂颗粒间隙的体积 (V_0) 成正比，依此推断 V_B 将与 SPE 柱的柱长、SPE 柱的直径的平方成正比——即目标物的回收率与 SPE 柱的柱长以及直径的平方成正比。当然，回收率的有效性需要进行进一步实验验证。

依据 5.6 确定的样品提取条件参数，进行加标实验验证，测定结果显示，当控制流速为 10 ml/min~15 ml/min 时^[96]，测定目标物的回收率在 74.8%~122%；但是当流速继续提高一倍时 (20 ml/min~30 ml/min)，回收率降低为 35%~50%，不能满足标准拟达到的特性指标。补充说明，在实际样品测试过程中，当富集样品体积较多时 (如 ≥ 0.5 L)，不建议采用过低的流速。这是由于在实际样品富集过程中，填料 (固相) 和样品 (液相) 界面会有气体析出 (样品中溶解的气体)，析出的气体形成气泡甚至气膜包裹在填料表面，阻隔了填料和样品的交换吸附作用，也降低了样品通过 SPE 柱的流速甚至导致流速为零。当样品通过速度较快时，可有效避免样品通过 SPE 柱堵塞现象发生，使提取效率较为稳定。

5.6.3.7 样品穿透

编制组通过穿透实验考察了 500 mg/6 ml 规格固相萃取柱的样品穿透体积。选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品，将体积为 0.5 L、1 L、1.5 L、2 L、2.5 L 的空白加标样品分别用 500 mg/6 ml 规格的 HLB 固相萃取柱进行富集，每个样品类别测定 3 次平行。加标回收率结果见表 16，说明 500 mg/6 ml 的固相萃取柱适用于 2.5 L 以内的样品富集。但是，在实际样品的测定中发现，由于实际样品中含有的颗粒物可能堵塞小柱，水样量不宜大于 1 L。样品过滤去除颗粒物后，再进行固相萃取柱的富集净化，可以使得样品以较稳定的流速通过富集小柱。

表 16 不同体积样品穿透实验加标回收率

序号	目标物	0.5 L/%	1.0 L/%	1.5 L/%	2.0 L/%	2.5 L/%
1	磺胺醋酰	84.3	111	95.5	75.1	72.0
2	磺胺嘧啶	93.1	99.3	100	95.7	101

序号	目标物	0.5 L/%	1.0 L/%	1.5 L/%	2.0 L/%	2.5 L/%
3	甲氧苄氨嘧啶	106	104	103	98.3	97.9
4	磺胺二甲嘧啶	87.9	101	99.3	96.0	94.9
5	磺胺间甲氧嘧啶	94.8	91.4	101	104	96.1
6	磺胺甲二唑	104	100	98.1	95.6	99.2
7	磺胺甲氧哒嗪	86.8	104	103	97.3	98.0
8	磺胺对甲氧嘧啶	74.9	99.2	99.9	94.3	94.9
9	磺胺氯哒嗪	107	109	109	104	105
10	磺胺甲噁唑	98.5	101	102	96.6	99.6
11	磺胺二甲异唑	97.1	99.4	101	97.0	99.4
12	磺胺苯酰	83.8	106	106	99.7	102
13	磺胺多辛	65.9	103	105	97.6	96.1
14	磺胺地索辛	65.9	103	105	97.6	96.1
15	磺胺喹噁啉	85.8	110	106	101	101
16	磺胺苯吡唑	61.4	90.5	89.2	84.6	84.9

5.6.3.8 不同厂家同类型固相萃取柱对比

标准编制组对3个不同厂家的同类型固相萃取柱进行了对照实验，规格均是500 mg/6 ml。前处理方法参照5.6.3.2~5.6.3.5的条件参数开展，测定结果如表17所示，3种不同厂家的同类型同规格亲水性反相SPE柱对本方法19种目标物有相近的富集效率，加标回收率依次为：品牌1—74.8%~122%，品牌2—83.7%~90.2%，品牌3—70.3%~99.2%，均满足本标准拟达到的技术指标需求。

表 17 不同厂家亲水性反相富集柱的加标回收率 (%)

序号	化合物	品牌 1	品牌 2	品牌 3
1	磺胺醋酰	74.8	88.5	97.8
2	磺胺嘧啶	116	90.2	99.2
3	磺胺噻唑	91.7	90.2	98.9
4	磺胺吡啶	94.6	88.5	91.5
5	磺胺甲基嘧啶	97.3	88.4	98.8
6	甲氧苄氨嘧啶	90.5	85.4	91.3
7	磺胺二甲嘧啶	110	88.5	82.0
8	磺胺间甲氧嘧啶	107	86.4	95.5
9	磺胺甲二唑	78.2	86.3	94.4
10	磺胺甲氧哒嗪	115	86.7	93.8
11	磺胺对甲氧嘧啶	113	85.8	93.1
12	磺胺氯哒嗪	99.6	87.2	90.6
13	磺胺甲噁唑	121	86.9	93.4
14	磺胺二甲异唑	97.9	83.7	70.3
15	磺胺苯酰	84.9	84.5	81.3
16	磺胺多辛	105	87.9	75.0
17	磺胺地索辛	111	87.9	80.8
18	磺胺喹噁啉	103	84.3	72.2
19	磺胺苯吡唑	122	87.0	84.6

5.6.4 干扰和消除

5.6.4.1 活性炭去除干扰

在处理实际样品（尤其是春、夏和秋季水样）时，样品富集净化后呈黄绿色甚至深棕色，这些干扰物可能会造成离子源污染，降低目标物离子化效率，使得仪器的灵敏度降低。标准编制组选择北京市某公园地表水加标样品（加标量 $0.100\ \mu\text{g/L}$ ）探索活性炭小柱去除干扰物的可行性，开展3次平行实验。依据5.6.3.2~5.6.3.5的条件参数制备得到地表水样品经固相萃取柱提取后的甲醇洗脱液，将洗脱液通过预处理后的活性炭小柱（预处理方式6 ml 甲醇通过清洗），收集流出液，再加入6 ml 甲醇洗脱活性炭小柱，合并流出液和洗脱液浓缩至近干，使用1 ml 50%甲醇溶液复溶目标物，加入内标指示物后待测。实验结果如图8所示，提取液经活性炭小柱净化后，甲氧苄氨嘧啶、磺胺多辛、磺胺地索辛、磺胺喹噁啉、磺胺甲氧哒嗪和磺胺对甲氧嘧啶等物质回收率低于50%，甚至回收率为0，说明活性炭柱过滤式净化手段不适用于本方法。

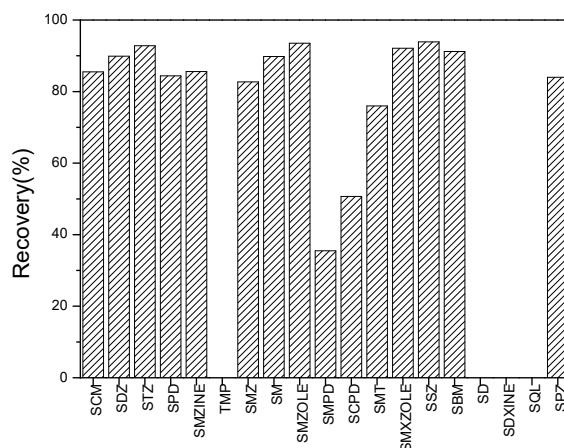


图8 采用活性炭小柱去除干扰

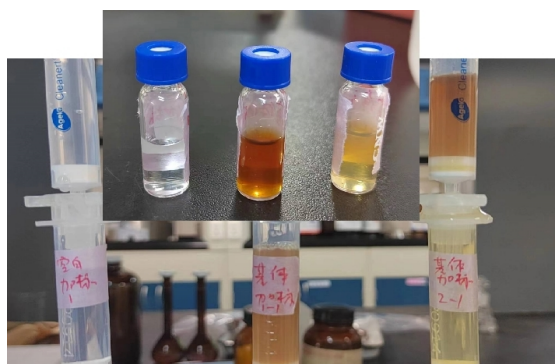
5.6.4.2 串联强阴离子交换柱去除干扰

文献调研发现，将强阴离子交换柱串接在HLB柱的上方，使样品在富集时依次通过强阴离子交换柱和亲水性反相SPE柱，可以提高净化效果。标准编制组以某养殖场废水加标样和空白加标样（加标量 $0.100\ \mu\text{g/L}$ ）为样品验证了该方法的可行性，每组3次平行。实验过程如下：首先将强阴离子交换柱（依次通过6 ml 2%甲酸甲醇、6 ml 甲醇和6 ml 水）和HLB柱（依次通过6 ml 甲醇和6 ml 水）分别活化，再将强阴离子交换柱串接在HLB柱上方，使样品以 $10\sim 15\ \text{ml/min}$ 流速通过串接好的小柱，待样品完全通过后，弃去强阴离子交换柱，使用10 ml 水清洗HLB小柱，待HLB柱干燥后使用8 ml 甲醇洗脱得到目标物，浓缩定容后进行仪器分析，测试结果见表16。19种目标物的空白加标的加标回收率均值为 $80.1\%\sim 134\%$ ，实际样品加标的加标回收率均值为 $73.2\%\sim 143\%$ 。图9展示的是强阴离子交换柱串接HLB柱完成样品测试的过程照片，从左到右依次为强阴离子交换柱串接HLB柱富集空白加标、HLB柱富集实际样品、强阴离子交换柱串接HLB柱富集基体加标的SPE柱和定容后试样。

图9的实物照片清晰的展示出采用强阴离子交换柱串接HLB柱的富集方式可以有效的去除干扰物，减少离子源被污染的风险。在实际处理干扰较强的样品时，采用强阴离子交换柱串接亲水性反相SPE柱的提取方式是一种行之有效的富集方式。

表 18 强阴离子串联亲水性反相 SPE 柱加标回收率 (%)

序号	目标物	空白加标 1	空白加标 2	空白加标 3	空白加标 均值	实际样品 加标 1	实际样品 加标 2	实际样品 加标 3	实际样品 加标均值
1	磺胺醋酞	99.4	93.6	103	98.6	97.2	102	107	102
2	磺胺嘧啶	115	109	106	110	111	122	129	120
3	磺胺噻唑	141	133	128	134	130	137	149	138
4	磺胺吡啶	95.4	89.6	87.0	90.7	96.0	105	108	103
5	磺胺甲基嘧啶	106	99.2	95.4	100	112	121	123	119
6	甲氧苄氨嘧啶	123	119	118	120	93.6	101	107	100
7	磺胺二甲嘧啶	123	119	118	120	93.6	101	107	100
8	磺胺间甲氧嘧啶	133	124	121	126	70.4	73.9	75.4	73.2
9	磺胺甲二唑	86.8	82.4	79.6	82.9	98.8	113	110	107
10	磺胺甲氧哒嗪	83.0	78.6	78.6	80.1	76.5	98.7	105	93.3
11	磺胺对甲氧嘧啶	117	111	108	112	96.8	94.4	83.9	91.7
12	磺胺氯哒嗪	99.8	95.0	104	99.6	83.8	91.8	88.8	88.1
13	磺胺甲噁唑	84.8	80.8	77.6	81.1	79.2	88.8	89.4	85.8
14	磺胺二甲异唑	84.8	80.8	77.6	81.1	79.2	88.8	89.4	85.8
15	磺胺苯酰	78.0	73.6	72.4	74.7	67.6	75.2	77.8	73.5
16	磺胺多辛	111	105	104	107	100	104	116	107
17	磺胺地索辛	88.0	83.4	81.6	84.3	75.4	84.6	85.4	81.8
18	磺胺喹噁啉	133	124	120	126	122	138	143	134
19	磺胺苯吡唑	83.6	79.0	78.4	80.3	73.8	79.8	83.8	79.1



注：依次为空白加标、未经强阴离子交换柱处理的基体加标、经强阴离子交换柱处理的基体加标

图 9 强阴离子串接亲水性反相富集柱净化效果图

5.6.5 空白试样的制备

5.6.5.1 固相萃取法

空白试样制备：取 0.5 L 实验用水代替样品，按照与试样制备相同的萃取、净化步骤、制备空白试样。

5.6.5.2 直接进样法

空白试样制备：取 1 ml 实验用水代替样品，加入内标指示物使用液 50.0 μl ，按照与试样相同的方式测试。

5.7 分析步骤

5.7.1 参考分析条件

5.7.1.1 色谱条件

研究对比了填料粒径为 1.8 μm 、2.7 μm 和 3.5 μm 的 C_{18} 色谱柱分离效果，这 3 种粒径也是液相色谱三重四极杆质谱分析时常用的。参考 EPA1694^[45] 的流动相，本方法选择流动相 A 为 0.1% 乙酸水溶液，流动相 B 为乙腈，流速 0.3 ml/min，柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ ，进样体积分别为 5 μl 。由于填料粒径不同，分离效率不同，分析时间不同，1.8 μm 、2.7 μm 和 3.5 μm 的 C_{18} 色谱柱的梯度洗脱程序也不同，详见表 19~表 20。各色谱柱的 19 种目标物总离子色谱图见图 10，其中不同颜色代表不同的特征离子对，黑色代表总离子响应。对比图 10 中 3 种色谱柱的分离效果发现，1.8 μm C_{18} 柱的分离效果最好，其次为 2.7 μm C_{18} 柱，3.5 μm 的分离效果较弱。事实上，在样品测试过程中，这 3 种柱型均可以良好使用，这是由于液相色谱-三重四极杆质谱法的定性由目标物的色谱峰保留时间和质谱峰特征离子对 2 项因素构成。具体来说，在相对保留时间明确后利用特征离子对的特性，可以定性和定量的物质有：磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、甲氧苄氨嘧啶、磺胺甲噻二唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺甲噁唑、磺胺二甲异唑、磺胺苯酰、磺胺苯吡唑和磺胺喹噁啉；在特征离子对相同时，利用保留时间的不同可以定性和定量的物质有：磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧吡嗪和磺胺对甲氧嘧啶，磺胺多辛和磺胺地索辛。从图 10 可知，3 种粒径的色谱柱均能满足 2 组同分异构体的完全分离（保留时间分离），结合特征离子对信息实现 19 种目标物的分别定性和定量，因此 3 种色谱柱均适用于本方法中 19 种目标物的定性和定量分析。考虑到分析时间、色谱柱的市售价格和色谱柱的使用寿命等因素，标准组建议采用 2.7 μm 规格的 C_{18} 色谱柱。

表 19 3.5 μm 色谱柱液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间/min	A%	B%
0	95	5
15	50	50
20	10	90
24	10	90
25	95	5
30	95	5

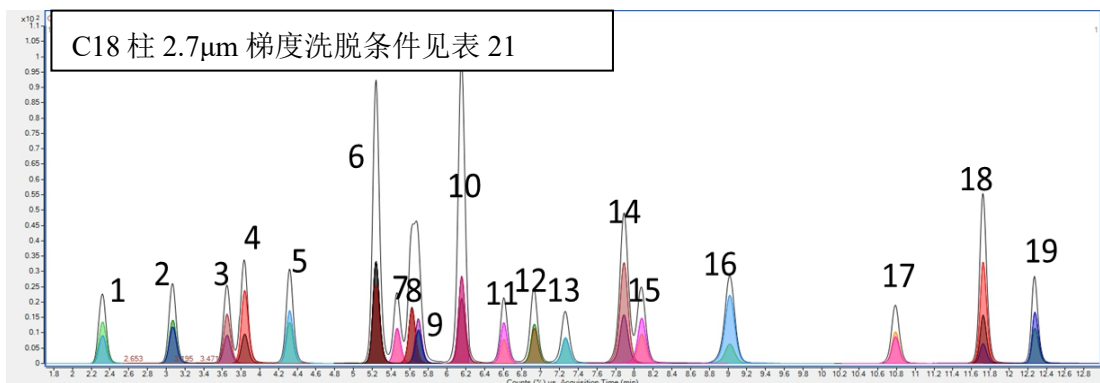
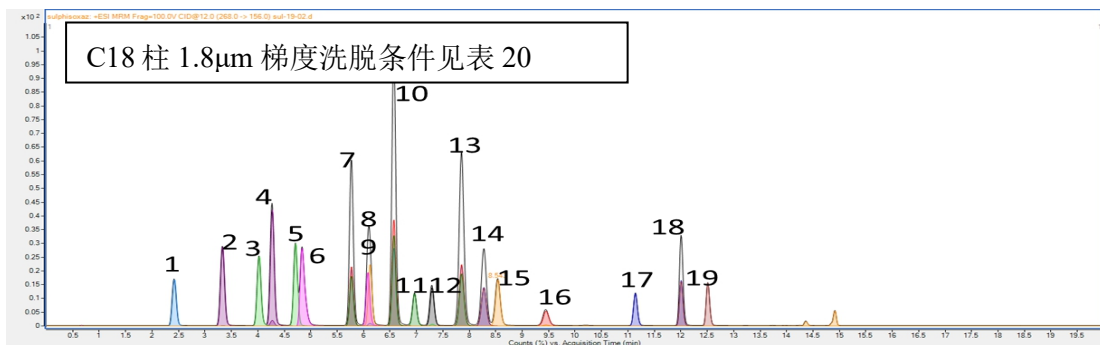
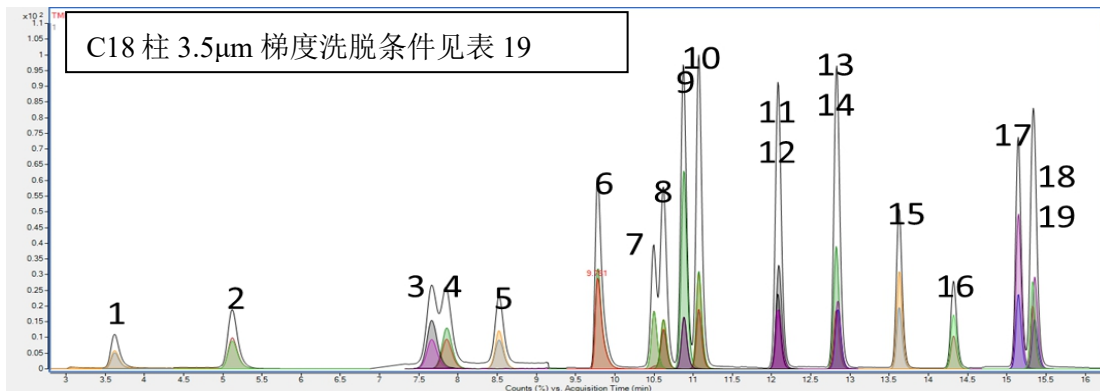
表 20 1.8 μm 色谱柱液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间/min	A%	B%
0	95	5
5	50	50

时间/min	A%	B%
10	10	90
15	10	90
16	95	5
20	95	5

表 21 2.7 μm 色谱柱液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间/min	A%	B%
0	95	5
8	50	50
12	10	90
18	10	90
19	95	5
24	95	5



1——磺胺醋酰；2——磺胺嘧啶；3——磺胺噻唑；4——磺胺吡啶；5——磺胺甲基嘧啶；6——甲氧苄氨嘧啶；7——磺胺间甲氧嘧啶；8——磺胺甲二唑；9——磺胺二甲嘧啶；10——磺胺甲氧哒嗪；11——磺胺氯哒嗪；12——磺胺甲噁唑；13——磺胺对甲氧嘧啶；14——磺胺多辛；15——磺胺二甲异唑；16——磺胺苯酰；17——磺胺苯吡唑；18——磺胺地索辛；19——磺胺喹噁啉。

图 10 不同色谱柱和洗脱条件下的 TIC 色谱图

5.7.1.2 质谱条件

正离子模式。多离子反应监测方式（MRM），具体条件见表 22。

其他仪器条件如下：

- a) 干燥气温度：350 °C；
- b) 干燥气流速：8 L/min；
- c) 鞘气温度：350 °C；
- d) 鞘气流速：11 L/min；
- e) 毛细管电压：3500 V；
- f) 喷嘴电压：500 V；
- g) 雾化器压力：2.41×10⁵ Pa（35 psi）。

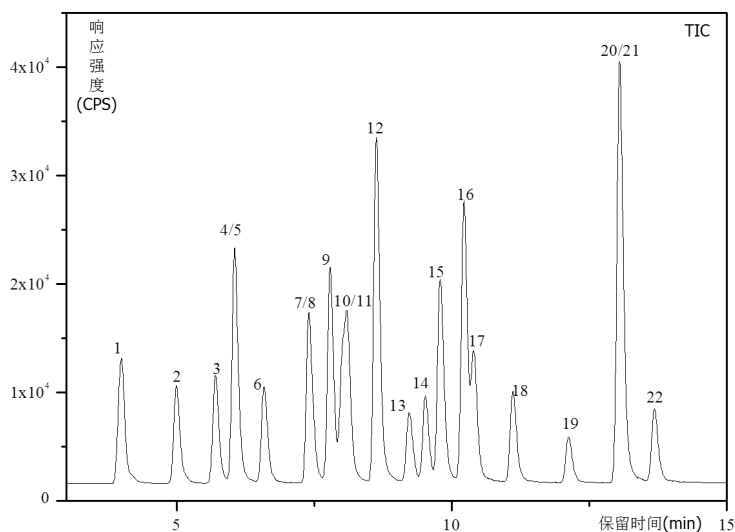
表 22 目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	母离子	子离子	传输电压 (V)	碰撞能 (V)	离子加速电压 (V)	定量内标
磺胺醋酰	215.1	155.9*	75	6	3	¹³ C ₆ -磺胺吡啶
		92.1		24		
磺胺嘧啶	251.1	92.1*	95	14	3	¹³ C ₆ -磺胺吡啶
		155.9		30		
磺胺噻唑	256.1	155.9*	95	12	3	¹³ C ₆ -磺胺吡啶
		92.1		30		
磺胺吡啶	250.1	155.9*	105	14	3	¹³ C ₆ -磺胺吡啶
		92.1		30		
磺胺甲基嘧啶	265.1	92.0*	105	30	3	¹³ C ₆ -磺胺吡啶
		108		28		
甲氧苄氨嘧啶	291.1	123.0*	170	24	3	¹³ C ₃ -甲氧苄氨嘧啶
		230		26		
磺胺间甲氧嘧啶	281.1	155.9*	105	16	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		34		
磺胺甲二唑	271.1	155.9*	95	12	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		30		
磺胺二甲嘧啶	279.1	185.9*	105	16	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		36		
磺胺甲氧哒嗪	281.1	155.9*	105	16	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		34		
磺胺氯哒嗪	285.1	155.9*	95	14	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		30		

化合物	母离子	子离子	传输电压 (V)	碰撞能 (V)	离子加速电压 (V)	定量内标
磺胺甲噁唑	254.1	92.1*	95	14	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		155.8		30		
磺胺对甲氧嘧啶	281.1	155.9*	105	16	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		34		
磺胺多辛	311.1	155.9*	135	18	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		36		
磺胺二甲异唑	268.1	155.9*	95	12	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		30		
磺胺苯酰	276.8	155.9*	85	10	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		30		
磺胺苯吡唑	315.0	158.1*	125	32	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		46		
磺胺地索辛	311.1	155.9*	135	18	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		36		
磺胺喹噁啉	301.1	155.9*	125	16	3	¹³ C ₆ -磺胺地索辛
		92.1		34		
¹³ C ₆ -磺胺吡啶	256.1	161.9*	95	14	3	—
¹³ C ₃ -甲氧苄氨嘧啶	294.0	123.0*	170	24	3	—
¹³ C ₆ -磺胺地索辛	317.1	161.9*	115	20	3	—

注：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。
*为定量离子。

在 5.7.1 的参考条件下进行标准溶液 ($\rho=50.0 \mu\text{g/L}$) 和待测试样分析，各目标物总离子色谱图见图 11。如图 11 所示，磺胺甲二唑和磺胺二甲嘧啶的总离子色谱图不能实现保留时间分离，但是这两个物质的特征离子对不同（表 22），依据质谱分析原理，不影响这两个物质的定性和定量分析。同理，当使用 $3.5 \mu\text{m}$ 的 C_{18} 色谱柱进行分析时（图 10），虽然磺胺氯吡啶和磺胺甲噁唑，磺胺对甲氧嘧啶和磺胺多辛，磺胺地索辛和磺胺喹噁啉不能实现保留时间基线分离，但是由于每组目标物的特征离子对不同，仍然可以准确定性和定量。



1——磺胺醋酰；2——磺胺嘧啶；3——磺胺噻唑；4/5——磺胺吡啶、¹³C₆-磺胺吡啶；6——磺胺甲基嘧啶；7/8——甲氧苄氨嘧啶、¹³C₃-甲氧苄氨嘧啶；9——磺胺间甲氧嘧啶；10/11——磺胺甲二唑、磺胺二甲嘧啶；12——磺胺甲氧哒嗪；13——磺胺氯哒嗪；14——磺胺甲噁唑；15——磺胺对甲氧嘧啶；16——磺胺多辛；17——磺胺二甲异唑；18——磺胺苯酰；19——磺胺苯吡唑；20/21——磺胺地索辛、¹³C₆-磺胺地索辛；22——磺胺喹噁啉。

图 11 目标物的总离子色谱图（所有化合物浓度为 $\rho=50.0 \mu\text{g/L}$ ）

5.8.1.3 不同厂商液相色谱-三重四极杆串联质谱的检测参考条件

现阶段，不同厂家的三重四极杆串联质谱仪的 ESI 源使用的电离技术不相同，母离子碰撞产生子离子的能量也不相同，编制组收集了不同厂家常用的测试条件，汇总于下表。

表 23 不同厂家目标化合物的多离子反应监测条件

化合物	离子对	厂家 1		厂家 2		厂家 3		厂家 4		厂家 5			厂家 6	
		锥孔电压	碰撞能	去簇电压	碰撞电压	射频电压	碰撞能量	锥孔电压	碰撞能	Q1Pre Bias	碰撞能	Q3Pre Bias	锥孔电压	碰撞能
磺胺醋酰	*215→156	15	15	52	17	98	10	20	8	-24	-11	-30	15	15
	215→108	15	26	52	29	98	23	20	18	-24	-19	-20	15	26
磺胺嘧啶	*251→156	28	22	40	22	84	15	20	15	-13	-15	-29	28	22
	251→92	28	32	40	38	84	26	20	25	-13	-22	-21	28	32
磺胺间甲氧嘧啶	*281→156	30	25	75	25	90	17	35	15	-30	-18	-30	30	25
	281→92	30	32	75	30	90	26	35	25	-30	-27	-21	30	32
磺胺甲氧哒嗪	*281→156	30	24	75	25	90	17	35	15	-30	-17	-30	30	24
	281→92	30	34	75	27	90	27	35	25	-30	-30	-17	30	34
磺胺噻唑	*256→156	30	20	40	22	77	14	31	15	-30	-15	-30	30	20
	256→65	30	32	40	32	77	23	31	25	-30	-23	-20	30	32
磺胺吡啶	*250→156	28	22	40	23	84	16	33	16	-30	-16	-30	28	22
	250→92	28	25	40	32	84	24	33	25	-30	-17	-20	28	25
磺胺对甲氧嘧啶	*281→156	30	25	70	25	90	17	35	15	-30	-17	-29	30	25
	281→92	30	32	70	35	90	25	35	25	-30	-26	-21	30	32
磺胺甲基嘧啶	*265→92	30	23	82	25	88	25	35	25	-30	-17	-29	30	23
	265→65	30	24	82	25	88	16	35	15	-30	-16	-19	30	24
甲氧苄氨嘧啶	*291→230	32	20	95	33	98	15	56	22	-30	-24	-25	32	20
	291→123	32	28	95	34	98	20	56	25	-30	-26	-29	32	28
磺胺二甲嘧啶	*279→156	28	24	60	23	96	23	35	25	-30	-17	-20	28	24
	279→92	28	28	60	27	96	28	35	17	-30	-19	-29	28	28
磺胺甲二唑	*271→156	30	21	65	21	71	14	30	25	-10	-14	-30	30	21
	271→65	30	32	65	36	71	25	30	15	-10	-23	-22	30	32
磺胺氯哒嗪	*285→156	30	22	65	22	76	15	20	15	-15	-16	-29	30	22

化合物	离子对	厂家 1		厂家 2		厂家 3		厂家 4		厂家 5			厂家 6	
		锥孔电压	碰撞能	去簇电压	碰撞电压	射频电压	碰撞能量	锥孔电压	碰撞能	Q1Pre Bias	碰撞能	Q3Pre Bias	锥孔电压	碰撞能
	285→92	30	34	65	37	76	26	20	25	-15	-24	-20	30	34
磺胺多辛	*311→156	34	26	70	30	100	18	30	18	-28	-26	-16	34	26
	311→92	34	36	70	37	100	28	30	28	-30	-30	-19	34	36
磺胺甲噁唑	*254→156	27	23	65	22	76	15	30	15	-30	-16	-29	27	23
	254→65	27	32	65	36	76	23	30	25	-30	-28	-17	27	32
磺胺二甲异唑	*268→156	26	20	82	22	82	16	20	15	-30	-13	-16	26	20
	268→92	26	30	82	25	82	24	20	26	-30	-27	-17	26	30
磺胺苯酰	*276.8→156	27	21	60	19	67	12	30	15	-15	-13	-29	27	21
	276.8→108	27	26	60	32	67	22	30	25	-15	-23	-20	27	26
磺胺地索辛	*311→156	34	26	70	28	100	18	30	17	-30	-21	-30	34	26
	311→92	34	32	70	28	100	29	30	26	-30	-28	-20	34	32
磺胺喹噁啉	*301→156	30	24	80	24	96	16	32	16	-15	-17	-29	30	24
	301→92	30	34	80	36	96	28	32	30	-15	-27	-19	30	34
磺胺苯吡唑	*315→156	32	30	90	27	109	26	42	26	-30	-28	-30	32	30
	315→92	32	32	90	40	109	19	42	34	-30	-21	-30	32	32

5.7.2 校准

直接进样：取一定量目标物标准使用液，用实验用水配制至少 5 个浓度点的标准系列，目标物的质量浓度分别为 2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L（此为参考浓度），分别取 1.0 ml 制备好的标准系列，加入内标使用液 50.0 µl，混匀待测。

固相萃取：取一定量目标物标准使用液，用甲醇溶液配制至少 5 个浓度点的标准系列，目标物的质量浓度分别为 2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L（此为参考浓度），分别取 1.0 ml 制备好的标准系列，加入内标使用液 50.0 µl，混匀待测。

参照仪器条件，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物的质量浓度为横坐标，目标物的峰面积（或峰高）与内标物的峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立最小二乘法标准曲线。或者按照公式（5）和公式（6）计算目标物的平均相对响应因子 $\overline{\text{RRF}}$ 。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{is}} \times \frac{\rho_{is}}{\rho_i} \quad (5)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子，无量纲；

A_i ——标准系列中第 i 点目标物定量离子的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——标准系列中第 i 点目标物对应内标定量离子的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——标准系列中内标物的浓度，µg/L；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标物的质量浓度，µg/L。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (6)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}$ ——目标物的平均相对响应因子，无量纲；

n ——标准系列点数。

5.7.3 测定

5.7.3.1 固相萃取法

自动进样器取 5 µl 试样，按照与绘制工作曲线相同的仪器参考分析条件进行测定。若样品中待测物质浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定。

5.7.3.2 直接进样法

随着液相色谱-三重四极杆质谱仪性能的提升，尤其是测试灵敏度和正确度的提高，直接进样方式被广泛应用于高浓度样品的测试。直接进样法减少了样品前处理环节，是一种绿色环保的测试方式。针对直接进样的需求，市场上已有适用于直接分析纯水相样品的色谱柱，编制组测试了 3.5 µm × 2.1 mm × 150 mm 的亲水性 C₁₈ 柱对目标物的分离效果，由于

这种亲水性色谱柱对填料进行了耐水性改良处理，其分离能力较常规色谱柱的分离能力有所下降，不能实现特征离子对均为 281→92 和 281→156 的磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶和磺胺对甲氧嘧啶的分离（图 12），这款亲水性色谱柱不适用于本方法。

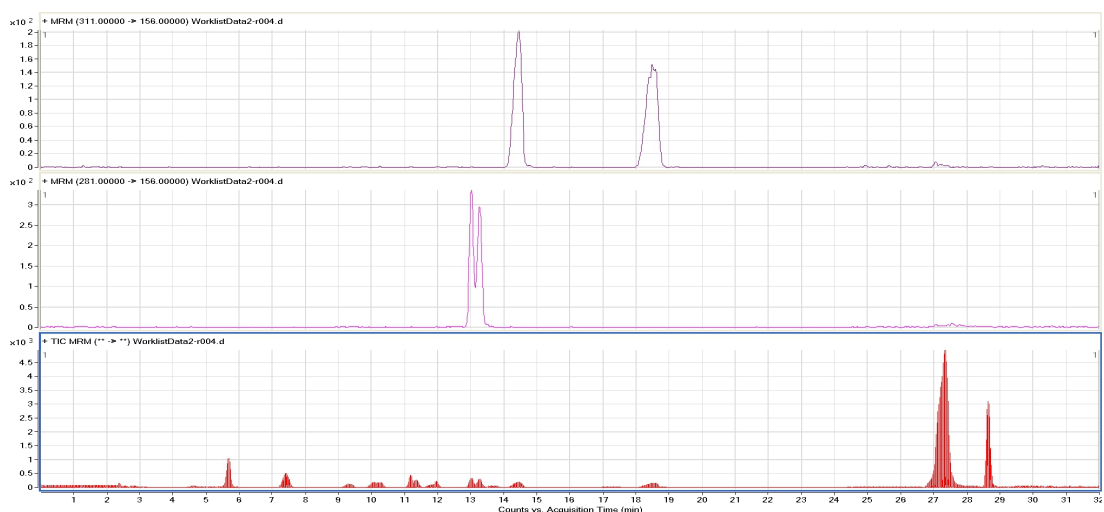


图 12 亲水性色谱柱直接进样

标准编制组经讨论和实验论证决定，依然采用常规色谱柱进行样品直接进样分析。在样品实测过程中，需要加入内标指示物。如 5.7.1.1 参考色谱条件可知，色谱分离的起始流动相水相的比例较高（70%~95%），当使用粒径为 2.7 μm 的色谱柱时，建议的起始流动相为 95%乙酸水溶液和 5%甲醇。本方法采用内标法定量，样品进行仪器分析前需要加入甲醇相的内标指示物使用液，需调整内标指示物使用液的浓度，控制加入内标指示物使用液（甲醇相）的体积与样品（水相）体积的比例约为 5%：95%。实际操作过程如下，在准确量取的 1 ml 样品中加入 50 μl 的内标使用液（1.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ），得到样品溶液体系与起始流动相相近，避免了纯水上样时对色谱柱的伤害，色谱图见图 13。

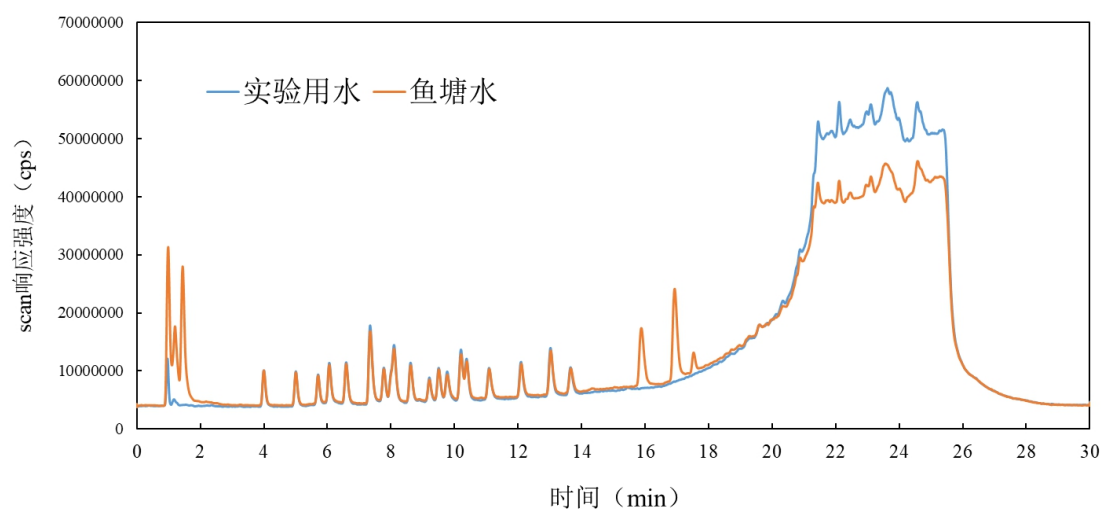


图 13 常规 C_{18} 色谱柱直接进样（2.7 μm ）

由于养殖海水、医院废水和工业废水等实际样品分析时基质十分复杂，对于“直接进样法是否适用于上述样品检测这个技术难题”，编制组向多个仪器厂家的技术人员和行业

内专家进行了技术咨询。专家建议，直接进样法适用于较清洁的，同时抗生素含量较高的水体，如经过一定处理的污水处理厂出水、水产养殖业废水、生产工业废水等。但是对于盐分较高的海水，直接进样法并不适宜。这是由于 1) 高效液相色谱法采用梯度洗脱分析时，随着有机相比例升高时，高盐样品可能在液相流路中析出盐分，堵塞色谱柱或流路造成仪器损坏；2) 盐分较高的样品易在离子源形成盐分结晶，污染离子源，仪器离子化效率显著降低，进而导致分析结果不可靠。

5.7.4 空白试验

空白样品目标物含量应低于方法检出限。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

以样品的保留时间和定性离子/定量离子的相对丰度定性。

样品中定性离子/定量离子的相对丰度 (K_{sam}) 与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子/定量离子相对丰度 (K_{std}) 进行比较，所得偏差在表 24 规定的最大允许偏差范围内，则可判定样品中存在该化合物。 K_{sam} 和 K_{std} 分别按照公式 (7) 和公式 (8) 计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad (7)$$

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

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

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

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad (8)$$

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

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

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

表 24 相对离子丰度的最大允许偏差

K_{std}	K_{sam} 相对于 K_{std} 的最大允许偏差
$K_{\text{std}} > 50\%$	$\pm 20\%$
$20\% < K_{\text{std}} \leq 50\%$	$\pm 25\%$
$10\% < K_{\text{std}} \leq 20\%$	$\pm 30\%$
$K_{\text{std}} \leq 10\%$	$\pm 50\%$

5.8.2 定量分析

(1) 最小二乘法

当采用最小二乘法标准曲线进行定量时，样品中目标物的质量浓度 ρ_x 通过相应的标准曲线计算。

(2) 平均相对响应因子法

当采用平均相对响应因子法进行定量时，样品中目标物的质量浓度 ρ_x 按公式(9)计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{is}}{A_{is} \times \overline{\text{RRF}}} \quad (9)$$

式中： ρ_x ——试样中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A_x ——试样中目标物的峰面积（或峰高）；

A_{is} ——试样中内标物的峰面积（或峰高）；

ρ_{is} ——试样中内标物的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\overline{\text{RRF}}$ ——目标物的平均相对响应因子，无量纲。

5.8.3 结果计算

5.8.3.1 固相萃取法

当采用固相萃取法时，样品中目标物的质量浓度 ρ_s 按公式(10)计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{l,i} \times V_1 \times D}{V} \quad (10)$$

式中： ρ_i ——样品中目标物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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

V_1 ——试样定容体积，ml；

V ——取样体积，ml；

D ——稀释倍数。

5.8.3.2 直接进样法

当采用直接进样法时，水样中目标物的质量浓度 ρ_s 按公式(11)计算。

$$\rho_i = \rho_{l,i} \times D \quad (11)$$

式中： ρ_i ——样品中目标物*i*的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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

D ——稀释倍数。

5.9 方法特性参数

5.9.1 方法检出限和测定下限

5.9.1.1 固相萃取法

取 0.5 L 实验室用水作为空白样品，加入 19 种磺胺类药物 5.0 ng，制备浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品。按照 5.6 和 5.7 的流程和参数条件进行样品前处理和试样分析，平行测

定 7 次，计算各个空白基质样品中各磺胺类药物单体含量和标准偏差，方法检出限和测定下限依据公式 12 和 13 计算，结果见表 25。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (12)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧），当自由度 $n-1$ 为 6 时，置信度为 99% 时的 t 值为 3.143；

S ——7 次平行测定的标准偏差。

$$LOQ = 4 \times MDL \quad (13)$$

式中：LOQ——方法测定下限；

MDL——方法检出限。

表 25 磺胺类药物方法检出限和测定下限（单位：μg/L）

目标物	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	MDL	LOQ
磺胺醋酰	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0006	0.002	0.008
磺胺嘧啶	0.010	0.011	0.012	0.014	0.012	0.011	0.010	0.0012	0.004	0.016
磺胺噻唑	0.008	0.009	0.009	0.011	0.009	0.009	0.009	0.0010	0.004	0.016
磺胺吡啶	0.008	0.009	0.009	0.012	0.009	0.010	0.006	0.0016	0.005	0.020
磺胺甲基嘧啶	0.008	0.009	0.009	0.013	0.010	0.010	0.010	0.0014	0.005	0.020
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.010	0.011	0.0011	0.004	0.016
磺胺间甲氧嘧啶	0.011	0.010	0.010	0.014	0.011	0.011	0.010	0.0012	0.004	0.016
磺胺甲二唑	0.010	0.010	0.010	0.013	0.011	0.011	0.010	0.0010	0.004	0.016
磺胺二甲嘧啶	0.006	0.007	0.007	0.010	0.008	0.009	0.005	0.0017	0.005	0.020
磺胺甲氧哒嗪	0.011	0.011	0.011	0.013	0.012	0.011	0.011	0.0009	0.003	0.012
磺胺氯哒嗪	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.008	0.0017	0.005	0.020
磺胺甲噁唑	0.009	0.009	0.010	0.012	0.010	0.010	0.009	0.0011	0.004	0.016
磺胺对甲氧嘧啶	0.012	0.012	0.012	0.011	0.013	0.013	0.009	0.0014	0.005	0.020
磺胺多辛	0.009	0.009	0.010	0.011	0.010	0.011	0.008	0.0010	0.004	0.016
磺胺二甲异唑	0.007	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.007	0.0008	0.003	0.012
磺胺苯酰	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.011	0.0009	0.003	0.012
磺胺苯吡唑	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.013	0.0014	0.005	0.020
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.007	0.0015	0.005	0.020
磺胺喹噁啉	0.011	0.012	0.012	0.014	0.012	0.012	0.009	0.0014	0.005	0.020

当取样量 0.5 L，进样体积 5 μl 时，实验室内的方法检出限为 0.002 μg/L~0.005 μg/L，测定下限 0.008 μg/L~0.020 μg/L。其中 13 种（68%）物质满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，19 种目标物均满足样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

5.9.1.2 直接进样法

取 5 ml 实验室用水作为空白样品，加入 19 种磺胺类药物 10.0 ng，制备浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品。依据 5.6 和 5.7 的条件参数采用直接进样法分析样品，平行测定 7 次，计算各个空白加标样品中各磺胺类药物单体含量和标准偏差，方法检出限和测定下限依据公式 12 和 13 计算，结果见表 26。

表 26 磺胺类药物方法检出限和测定下限（单位： $\mu\text{g/L}$ ）

目标物	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	MDL	LOQ
磺胺醋酰	1.95	1.97	1.86	1.84	2.15	1.84	2.20	1.97	0.148	0.5
磺胺嘧啶	1.85	1.80	1.78	1.78	2.07	1.79	2.15	1.89	0.155	0.5
磺胺噻唑	1.67	1.63	1.74	1.72	1.66	1.89	1.69	1.71	0.086	0.3
磺胺吡啶	1.85	1.88	1.85	1.89	1.88	1.98	1.79	1.87	0.057	0.2
磺胺甲基嘧啶	1.82	1.86	1.85	1.87	2.00	2.27	2.20	1.98	0.183	0.6
甲氧苄氨嘧啶	1.69	1.64	1.61	1.67	2.03	2.06	2.15	1.84	0.233	0.8
磺胺间甲氧嘧啶	1.74	1.78	1.77	1.78	2.10	2.10	2.02	1.90	0.166	0.6
磺胺甲二唑	1.83	1.87	1.93	1.82	2.25	1.86	1.97	1.93	0.150	0.5
磺胺二甲嘧啶	1.83	1.90	1.95	1.87	1.89	1.89	2.06	1.91	0.074	0.3
磺胺甲氧哒嗪	1.81	1.83	1.82	1.82	1.91	1.94	1.96	1.87	0.064	0.2
磺胺氯哒嗪	1.79	1.71	1.73	1.66	1.96	1.65	1.96	1.78	0.131	0.5
磺胺甲噁唑	1.88	1.82	1.78	1.85	1.98	2.06	1.86	1.89	0.097	0.3
磺胺对甲氧嘧啶	1.88	1.93	1.88	1.93	2.03	2.08	2.02	1.96	0.079	0.3
磺胺多辛	1.81	1.80	1.78	1.79	1.89	2.15	2.12	1.91	0.161	0.6
磺胺二甲异唑	1.41	1.51	1.48	1.44	1.71	1.92	1.78	1.61	0.196	0.7
磺胺苯酰	1.84	1.82	1.81	1.86	1.75	1.93	2.15	1.88	0.131	0.5
磺胺苯吡唑	1.83	1.83	1.83	1.86	1.88	2.27	1.86	1.91	0.161	0.5
磺胺地索辛	1.88	1.85	1.87	1.88	2.13	2.09	2.20	1.99	0.148	0.5
磺胺喹噁啉	1.73	1.66	1.73	1.75	2.14	1.97	1.93	1.84	0.173	0.6

当采用直接进样法，进样体积 5 μl 时，实验室内的检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 0.8 $\mu\text{g/L}$ ~3.2 $\mu\text{g/L}$ 。其中 11 种（57.9%）物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19 种（100%）物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

5.9.2 方法精密度

5.9.2.1 固相萃取法

分别对目标物加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 6 次重复性测定，分别计算测定结果的平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表 27~表 29。

表 27 低浓度（0.010 $\mu\text{g/L}$ ）空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0007	8.8	74.8

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺嘧啶	0.010	0.011	0.012	0.014	0.012	0.011	0.012	0.0011	9.5	116
磺胺噻唑	0.008	0.009	0.009	0.011	0.009	0.009	0.009	0.0011	12.0	91.7
磺胺吡啶	0.008	0.009	0.009	0.012	0.009	0.010	0.010	0.0012	12.9	94.6
磺胺甲基嘧啶	0.008	0.009	0.009	0.013	0.010	0.010	0.010	0.0015	15.8	97.3
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.0009	9.5	90.5
磺胺二甲嘧啶	0.011	0.010	0.010	0.014	0.011	0.011	0.011	0.0013	11.9	110
磺胺间甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.010	0.013	0.011	0.011	0.011	0.0010	9.5	107
磺胺甲二唑	0.006	0.007	0.007	0.010	0.008	0.009	0.008	0.0015	19.6	78.2
磺胺甲氧哒嗪	0.011	0.011	0.011	0.013	0.012	0.011	0.012	0.0009	8.2	115
磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011	0.0012	10.9	113
磺胺氯哒嗪	0.009	0.009	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010	0.0010	10.2	99.6
磺胺甲噁唑	0.012	0.012	0.012	0.011	0.013	0.013	0.012	0.0008	6.2	121
磺胺二甲异唑	0.009	0.009	0.010	0.011	0.010	0.011	0.010	0.0009	8.9	97.9
磺胺苯酰	0.007	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0007	8.0	84.9
磺胺多辛	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.011	0.0010	9.4	105
磺胺地索辛	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011	0.0012	11.0	111
磺胺喹噁啉	0.009	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.0008	8.0	103
磺胺苯吡唑	0.011	0.012	0.012	0.014	0.012	0.012	0.012	0.0009	7.3	122

结论：实验室内固相萃取法空白加标实验结果显示，当加标量为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时（表 27），19 种目标物的平均值为 0.008~0.012 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，标准偏差 0.0007~0.0015 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 6.2%~19.6%，加标回收率 74.8%~122%。

表 28 中浓度（0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.121	0.121	0.128	0.114	0.125	0.131	0.123	0.006	4.9	123
磺胺嘧啶	0.105	0.101	0.112	0.099	0.109	0.111	0.106	0.006	5.2	106
磺胺噻唑	0.123	0.123	0.128	0.115	0.128	0.134	0.125	0.006	5.1	125
磺胺吡啶	0.120	0.117	0.122	0.113	0.127	0.138	0.123	0.009	7.1	123
磺胺甲基嘧啶	0.098	0.094	0.100	0.099	0.101	0.099	0.098	0.002	2.3	98.4
甲氧苄氨嘧啶	0.109	0.107	0.111	0.099	0.108	0.111	0.107	0.004	4.1	107
磺胺二甲嘧啶	0.110	0.111	0.116	0.106	0.122	0.138	0.117	0.012	10.0	117
磺胺间甲氧嘧啶	0.102	0.103	0.106	0.095	0.108	0.111	0.104	0.005	5.1	104
磺胺甲二唑	0.114	0.128	0.135	0.103	0.117	0.122	0.120	0.012	9.7	120
磺胺甲氧哒嗪	0.115	0.114	0.117	0.119	0.125	0.133	0.120	0.007	6.0	120
磺胺对甲氧嘧啶	0.123	0.122	0.126	0.115	0.133	0.141	0.127	0.009	7.2	127
磺胺氯哒嗪	0.111	0.110	0.115	0.103	0.118	0.125	0.114	0.007	6.5	114
磺胺甲噁唑	0.102	0.101	0.107	0.094	0.110	0.119	0.105	0.008	8.0	105
磺胺二甲异唑	0.101	0.105	0.111	0.094	0.105	0.111	0.105	0.007	6.2	105
磺胺苯酰	0.110	0.111	0.116	0.100	0.114	0.117	0.111	0.006	5.6	111
磺胺多辛	0.113	0.114	0.119	0.102	0.119	0.125	0.115	0.008	6.6	115
磺胺地索辛	0.119	0.118	0.122	0.111	0.131	0.139	0.123	0.010	8.3	123

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺嘧啶	0.107	0.109	0.111	0.098	0.111	0.124	0.110	0.009	7.8	110
磺胺苯吡唑	0.113	0.111	0.114	0.105	0.124	0.130	0.116	0.009	8.0	116

结论：实验室内固相萃取法空白加标实验结果显示，当加标量为 0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时（表 28），19 种目标物的平均测定值为 0.098~0.127 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，标准偏差 0.002~0.012 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 2.3%~10.0%，加标回收率 98.4%~127%。

表 29 高浓度（0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.262	0.247	0.256	0.218	0.242	0.210	0.239	0.021	8.8	120
磺胺嘧啶	0.233	0.214	0.233	0.196	0.205	0.204	0.214	0.015	7.2	107
磺胺噻唑	0.275	0.262	0.234	0.233	0.263	0.238	0.251	0.018	7.3	125
磺胺吡啶	0.261	0.273	0.258	0.204	0.235	0.212	0.240	0.028	11.6	120
磺胺甲基嘧啶	0.185	0.194	0.169	0.190	0.183	0.191	0.185	0.009	4.8	92.6
甲氧苄氨嘧啶	0.222	0.214	0.224	0.198	0.213	0.202	0.212	0.011	5.0	106
磺胺二甲嘧啶	0.245	0.241	0.244	0.201	0.221	0.205	0.226	0.020	8.8	113
磺胺间甲氧嘧啶	0.213	0.205	0.211	0.182	0.202	0.187	0.200	0.013	6.3	100
磺胺甲二唑	0.261	0.243	0.247	0.210	0.222	0.214	0.233	0.020	8.7	116
磺胺甲氧哒嗪	0.254	0.246	0.251	0.206	0.224	0.216	0.233	0.020	8.6	116
磺胺对甲氧嘧啶	0.275	0.267	0.277	0.219	0.238	0.235	0.252	0.024	9.6	126
磺胺氯哒嗪	0.247	0.232	0.244	0.204	0.225	0.215	0.228	0.017	7.3	114
磺胺甲噁唑	0.224	0.219	0.222	0.181	0.205	0.186	0.206	0.019	9.1	103
磺胺二甲异唑	0.218	0.207	0.222	0.185	0.214	0.196	0.207	0.014	6.8	103
磺胺苯酰	0.236	0.223	0.238	0.206	0.229	0.212	0.224	0.013	5.8	112
磺胺多辛	0.243	0.227	0.243	0.205	0.224	0.209	0.225	0.016	7.2	113
磺胺地索辛	0.265	0.252	0.258	0.206	0.224	0.223	0.238	0.024	9.9	119
磺胺嘧啶	0.231	0.214	0.228	0.184	0.196	0.196	0.208	0.019	9.3	104
磺胺苯吡唑	0.248	0.241	0.244	0.194	0.220	0.207	0.226	0.022	9.7	113

结论：实验室内固相萃取法空白加标实验结果显示，当加标量为 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时（表 29），19 种目标物的平均测定值为 0.185~0.252 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，标准偏差 0.009~0.028 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 4.8%~11.6%，加标回收率 92.6%~126%。

固相萃取法实际样品加标实验中，选择地表水为样品，加标浓度为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，测定结果显示 19 种目标物的偏差是 0.0004 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.0020 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 7.0%~20.0%。选择海水为样品，加标浓度为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，19 种目标物的偏差是 0.0004 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.0015 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 4.2%~13.0%。选择生活污水为样品，加标浓度 0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，19 种目标物的偏差是 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.008 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 1.0%~8.2%。选择工业废水为样品，加标浓度为 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，19 种目标物的偏差是 0.003 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.039 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 1.5%~9.0%。选择医院废水为样品，加标浓度为 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。19 种目标物的偏差是 0.004 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.039 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 2.4%~14.9%。

5.9.2.2 直接进样法

分别对目标物加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行 6 次重复测定，分别计算平行样品的平均值、标准偏差及相对标准偏差，结果见表 30~32。

表 30 低浓度 (2.0 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	1.95	1.97	1.86	1.84	2.15	1.84	1.94	0.12	6.2	96.8
磺胺嘧啶	1.85	1.8	1.78	1.78	2.07	1.79	1.85	0.11	6.1	92.3
磺胺噻唑	1.67	1.63	1.74	1.72	1.66	1.89	1.72	0.09	5.4	85.9
磺胺吡啶	1.85	1.88	1.85	1.89	1.88	1.98	1.89	0.05	2.5	94.4
磺胺甲基嘧啶	1.82	1.86	1.85	1.87	2.00	2.27	1.95	0.17	8.8	97.3
甲氧苄氨嘧啶	1.69	1.64	1.61	1.67	2.03	2.06	1.78	0.20	11.5	89.2
磺胺间甲氧嘧啶	1.74	1.78	1.77	1.78	2.10	2.10	1.88	0.17	9.2	93.9
磺胺甲二唑	1.83	1.87	1.93	1.82	2.25	1.86	1.93	0.16	8.5	96.3
磺胺二甲嘧啶	1.83	1.9	1.95	1.87	1.89	1.89	1.89	0.04	2.1	94.4
磺胺甲氧哒嗪	1.81	1.83	1.82	1.82	1.91	1.94	1.86	0.06	3.0	92.8
磺胺氯哒嗪	1.79	1.71	1.73	1.66	1.96	1.65	1.75	0.11	6.6	87.5
磺胺甲噻唑	1.88	1.82	1.78	1.85	1.98	2.06	1.90	0.11	5.6	94.8
磺胺对甲氧嘧啶	1.88	1.93	1.88	1.93	2.03	2.08	1.96	0.08	4.2	97.8
磺胺多辛	1.81	1.8	1.78	1.79	1.89	2.15	1.87	0.14	7.6	93.5
磺胺二甲异唑	1.41	1.51	1.48	1.44	1.71	1.92	1.58	0.20	12.5	78.9
磺胺苯酰	1.84	1.82	1.81	1.86	1.75	1.93	1.84	0.06	3.2	91.8
磺胺苯吡唑	1.83	1.83	1.83	1.86	1.88	2.27	1.92	0.17	9.1	95.8
磺胺地索辛	1.88	1.85	1.87	1.88	2.13	2.09	1.95	0.13	6.4	97.5
磺胺喹噁啉	1.73	1.66	1.73	1.75	2.14	1.97	1.83	0.18	10.1	91.5

结论：实验室内直接进样法空白加标实验结果显示，当加标量为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 时（表 30），19 种目标物的平均测定值为 1.58~1.95 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.04~0.20 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.5%~12.5%，加标回收率 78.9%~97.5%。

表 31 中浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	92.1	92.2	91.7	98.3	89.7	94.6	93.1	3.0	3.2	93.1
磺胺嘧啶	92.5	92.7	92.7	99.2	99.2	99.9	96.0	3.7	3.9	96.0
磺胺噻唑	103	105	105	98.3	95.4	95.9	100	4.5	4.4	100
磺胺吡啶	103	105	105	104	99.3	103	103	2.1	2.0	103
磺胺甲基嘧啶	102	103	102	104	100	103	102	1.3	1.3	102
甲氧苄氨嘧啶	112	111	112	86.7	92.2	85.3	99.9	13.1	13.1	99.9
磺胺间甲氧嘧啶	98.6	99.1	98.8	103	100	102	100	1.8	1.8	100
磺胺甲二唑	91.7	92.8	91.7	109	101	106	98.7	7.7	7.8	98.7
磺胺二甲嘧啶	107	107	106	103	99.1	101	104	3.4	3.3	104
磺胺甲氧哒嗪	102	103	103	100.4	97.0	98.7	101	2.4	2.4	101

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺氯哒嗪	100	100	102	98.6	93.7	99.4	99.0	2.8	2.8	99.0
磺胺甲噁唑	98.6	97.9	98.6	92.7	88.0	96.2	95.3	4.2	4.4	95.3
磺胺对甲氧嘧啶	104	104	103	104	98.7	100	102	2.3	2.3	102
磺胺多辛	108	107	108	104	101	107	106	2.7	2.6	106
磺胺二甲异唑	110	111	110	115	110	120	112	4.0	3.5	112
磺胺苯酰	101	101	100	113	106	113	106	6.2	5.8	106
磺胺苯吡唑	105	104	104	103	100	104	103	1.7	1.6	103
磺胺地索辛	108	108	108	109	104	111	108	2.2	2.0	108
磺胺喹噁啉	106	104	104	108	107	115	107	3.9	3.7	107

结论：实验室内直接进样法空白加标实验结果显示，当加标量为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时（表 31），19 种目标物的平均测定值为 93.1~112 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，标准偏差 1.7~13.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 1.6%~13.1%，加标回收率 93.1%~112%。

表 32 高浓度（200 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）空白加标样品精密度结果

目标物	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	标准偏差/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%	加标回收率/%
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	178	179	179	167	167	169	173	6.0	3.5	86.6
磺胺嘧啶	182	181	180	182	181	184	182	1.3	0.7	90.8
磺胺噻唑	173	173	179	217	216	221	197	23.6	12.0	98.3
磺胺吡啶	182	181	184	196	196	198	190	8.0	4.2	94.8
磺胺甲基嘧啶	186	185	187	190	190	193	188	3.1	1.7	94.2
甲氧苄氨嘧啶	140	138	141	201	200	203	171	33.7	19.7	85.3
磺胺间甲氧嘧啶	182	183	183	187	187	190	185	3.1	1.7	92.7
磺胺甲二唑	188	191	192	163	163	166	177	14.6	8.2	88.6
磺胺二甲嘧啶	183	183	185	190	190	192	187	4.0	2.1	93.6
磺胺甲氧哒嗪	181	181	184	193	192	194	187	6.2	3.3	93.7
磺胺氯哒嗪	178	180	174	209	205	208	192	16.7	8.7	96.1
磺胺甲噁唑	170	172	172	194	191	193	182	11.8	6.5	91.0
磺胺对甲氧嘧啶	183	180	185	195	192	195	188	6.4	3.4	94.2
磺胺多辛	185	184	183	204	204	205	194	11.2	5.8	97.1
磺胺二甲异唑	209	206	209	227	224	228	217	10.1	4.7	109
磺胺苯酰	204	209	204	174	174	174	190	17.4	9.2	94.9
磺胺苯吡唑	188	184	181	179	178	179	182	3.9	2.2	90.8
磺胺地索辛	193	195	193	202	200	202	198	4.2	2.1	98.8
磺胺喹噁啉	199	199	192	205	202	207	201	5.2	2.6	100

结论：实验室内直接进样法空白加标实验结果显示，当加标量为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时（表 32），19 种目标物的平均测定值为 171 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~217 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，标准偏差 1.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~33.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 0.7%~19.7%，加标回收率 85.3%~109%。

直接进样法实际样品加标实验中，选择水产养殖业废水为样品，加标量 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时，19 种目标物的偏差是 0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~0.08 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，相对标准偏差 1.0%~4.5%。选择医院废水为

样品，加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时，19 种目标物的偏差是 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~8.7 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.1%~6.9%。选择工业废水为样品，加标浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 时，19 种目标物的偏差是 0.8 $\mu\text{g/L}$ ~4.6 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.4%~2.1%（详见表 30~32）。在开展多家实验室间比定时，依据 HJ168-2020^[3]，将高浓度加标量调整为 180 $\mu\text{g/L}$ 。

5.9.3 方法正确度

5.9.3.1 固相萃取法

使用空白加标和实际样品加标的方式开展方法正确度实验室内部验证。空白加标正确度情况详见表 33~38，当加标浓度分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 时，加标回收率分别为 74.8%~122%、98.4%~127%和 92.6%~126%。

实际样品选择了地表水、海水、生活污水、工业废水、医院废水和养殖海水等典型水体，其中地表水和海水加标量为 0.010 $\mu\text{g/L}$ ，生活污水加标量为 0.100 $\mu\text{g/L}$ ，工业废水、医院废水和养殖海水，加标量均为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 。各加标样品均平行测定 6 次，分别计算不同样品的加标回收率。

表 33 正确度测试数据（低浓度加标 地表水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	66.5
	加标样品	0.006	0.006	0.006	0.008	0.007	0.008	0.007		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	117
	加标样品	0.010	0.011	0.012	0.014	0.012	0.011	0.012		
磺胺噻唑	样品	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.010	130
	加标样品	0.012	0.012	0.013	0.015	0.013	0.013	0.013		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	94.6
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.012	0.009	0.000	0.010		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	97.3
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.013	0.010	0.010	0.010		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	113
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	110
	加标样品	0.011	0.010	0.010	0.014	0.011	0.011	0.011		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.013	0.011	0.011	0.011		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.2
	加标样品	0.006	0.007	0.007	0.010	0.008	0.009	0.008		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	115
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.013	0.012	0.011	0.012		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	50.4
	加标样品	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	99.6
	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010		
磺胺甲噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.012	0.012	0.012	0.015	0.013	0.013	0.013		
磺胺二甲异	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	97.9

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
唑	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.011	0.010	0.011	0.010		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	84.9
	加标样品	0.007	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	105
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.011		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	111
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	103
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	122
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.014	0.012	0.012	0.012		

结论：固相萃取法实际样品加标实验结果显示，地表水中有磺胺噻唑检出，检出浓度 0.004 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。加标浓度为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 66.5%~130%。

表 34 正确度测试数据（低浓度加标 海水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.2
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.010	0.008	0.009	0.009		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	125
	加标样品	0.013	0.013	0.012	0.013	0.012	0.012	0.013		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.012	0.014	0.014	0.013	0.012	0.013	0.013		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	104
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.010		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	129
	加标样品	0.012	0.013	0.014	0.013	0.011	0.014	0.013		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	102
	加标样品	0.011	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.6
	加标样品	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	126
	加标样品	0.013	0.013	0.013	0.012	0.012	0.014	0.013		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	110
	加标样品	0.011	0.010	0.011	0.013	0.011	0.010	0.011		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	96.6
	加标样品	0.009	0.011	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	87.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	77.6
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	103
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.010		

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	116
	加标样品	0.010	0.011	0.014	0.011	0.010	0.012	0.012		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	84.7
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	108
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.1
	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.010	0.007	0.010	0.009		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	99.3
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.011	0.008	0.011	0.010		

结论：固相萃取法实际样品加标实验显示，海水中无目标物检出。加标浓度为 $0.010 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 77.6%~129%。

表 35 正确度测试数据（中浓度加标 生活污水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.2
	加标样品	0.093	0.083	0.083	0.093	0.091	0.103	0.091		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.094	0.089	0.088	0.102	0.098	0.097	0.095		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	122
	加标样品	0.123	0.123	0.113	0.128	0.127	0.118	0.122		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	108
	加标样品	0.112	0.105	0.100	0.109	0.113	0.107	0.108		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	125
	加标样品	0.128	0.122	0.120	0.132	0.126	0.123	0.125		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.6
	加标样品	0.092	0.090	0.084	0.093	0.095	0.091	0.091		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	116
	加标样品	0.123	0.123	0.114	0.114	0.115	0.109	0.116		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	102
	加标样品	0.105	0.104	0.097	0.102	0.104	0.096	0.102		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	107
	加标样品	0.110	0.108	0.103	0.109	0.109	0.105	0.107		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	113
	加标样品	0.113	0.113	0.114	0.114	0.114	0.111	0.113		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.119	0.118	0.109	0.119	0.122	0.118	0.117		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	110
	加标样品	0.109	0.110	0.102	0.113	0.114	0.110	0.110		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	104
	加标样品	0.099	0.107	0.100	0.106	0.110	0.103	0.104		
磺胺二甲异	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	102

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
唑	加标样品	0.0100	0.104	0.097	0.102	0.108	0.103	0.102		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	104
	加标样品	0.103	0.102	0.097	0.107	0.109	0.104	0.104		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	105
	加标样品	0.102	0.106	0.097	0.107	0.112	0.107	0.105		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.119	0.119	0.111	0.118	0.119	0.115	0.117		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	105
	加标样品	0.106	0.105	0.098	0.106	0.110	0.103	0.105		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	102
	加标样品	0.102	0.099	0.093	0.109	0.111	0.098	0.102		

结论：固相萃取法实际样品加标实验显示，生活污水中无目标物检出。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 90.6%~126%。

表 36 正确度测试数据（高浓度加标 工业废水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	77.8
	加标样品	0.158	0.152	0.157	0.161	0.151	0.155	0.156		
磺胺嘧啶	样品	0.086	0.084	0.077	0.089	0.091	0.087	0.086	0.200	107
	加标样品	0.286	0.298	0.305	0.313	0.299	0.296	0.299		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	105
	加标样品	0.198	0.207	0.216	0.215	0.203	0.220	0.210		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	116
	加标样品	0.219	0.245	0.230	0.234	0.235	0.231	0.232		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.9
	加标样品	0.187	0.188	0.193	0.194	0.188	0.189	0.190		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	78.5
	加标样品	0.154	0.157	0.144	0.163	0.164	0.159	0.157		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	109
	加标样品	0.213	0.216	0.219	0.224	0.219	0.217	0.218		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	95.8
	加标样品	0.183	0.190	0.196	0.197	0.192	0.192	0.192		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	92.2
	加标样品	0.174	0.184	0.189	0.193	0.182	0.185	0.184		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	113
	加标样品	0.219	0.228	0.214	0.238	0.223	0.229	0.225		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	119
	加标样品	0.230	0.237	0.244	0.251	0.234	0.236	0.239		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	106
	加标样品	0.203	0.203	0.221	0.218	0.209	0.214	0.211		
磺胺甲噁唑	样品	0.114	0.122	0.120	0.132	0.119	0.112	0.120	0.200	82.7
	加标样品	0.273	0.279	0.291	0.297	0.286	0.284	0.285		
磺胺二甲异	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	104

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
唑	加标样品	0.201	0.204	0.209	0.217	0.207	0.207	0.207		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.0
	加标样品	0.182	0.183	0.191	0.191	0.182	0.187	0.186		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	99.3
	加标样品	0.192	0.195	0.204	0.206	0.196	0.199	0.199		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.9
	加标样品	0.161	0.173	0.175	0.176	0.184	0.175	0.174		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	81.2
	加标样品	0.134	0.170	0.169	0.171	0.159	0.171	0.162		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	113
	加标样品	0.219	0.224	0.229	0.233	0.224	0.226	0.226		

结论：固相萃取法实际样品加标实验显示，工业废水中有磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑检出，检出浓度分别为 $0.086\ \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $0.120\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。加标浓度为 $0.200\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 77.8%~119%。

表 37 正确度测试数据（高浓度加标 医院废水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	71.4
	加标样品	0.127	0.122	0.139	0.143	0.150	0.175	0.143		
磺胺嘧啶	样品	0.083	0.084	0.088	0.090	0.090	0.087	0.087	0.200	82.8
	加标样品	0.219	0.243	0.259	0.241	0.257	0.295	0.252		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.6
	加标样品	0.132	0.161	0.164	0.163	0.166	0.206	0.165		
磺胺吡啶	样品	0.250	0.248	0.263	0.264	0.270	0.259	0.259	0.200	101
	加标样品	0.425	0.422	0.467	0.473	0.474	0.508	0.461		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	74.5
	加标样品	0.129	0.131	0.155	0.149	0.146	0.184	0.149		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.106	0.105	0.105	0.101	0.102	0.104	0.104	0.200	106
	加标样品	0.358	0.307	0.326	0.256	0.357	0.287	0.315		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	109
	加标样品	0.183	0.199	0.223	0.222	0.216	0.266	0.218		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	85.4
	加标样品	0.136	0.169	0.171	0.171	0.168	0.209	0.171		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.2
	加标样品	0.150	0.147	0.176	0.149	0.142	0.186	0.158		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	71.0
	加标样品	0.120	0.133	0.148	0.137	0.140	0.174	0.142		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.3
	加标样品	0.153	0.179	0.192	0.189	0.187	0.232	0.189		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.8
	加标样品	0.097	0.160	0.164	0.164	0.164	0.207	0.160		
磺胺甲噁唑	样品	0.302	0.298	0.311	0.328	0.326	0.313	0.313	0.200	106

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	0.482	0.488	0.528	0.541	0.535	0.570	0.524		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.9
	加标样品	0.151	0.170	0.191	0.193	0.196	0.142	0.174		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	77.1
	加标样品	0.122	0.143	0.160	0.150	0.154	0.196	0.154		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.8
	加标样品	0.141	0.181	0.194	0.143	0.168	0.131	0.160		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	121
	加标样品	0.213	0.209	0.248	0.254	0.242	0.289	0.242		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	70.7
	加标样品	0.163	0.119	0.125	0.136	0.130	0.176	0.141		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	70.4
	加标样品	0.160	0.119	0.163	0.147	0.116	0.140	0.141		

结论：固相萃取法实际样品加标实验显示，医院废水中有磺胺嘧啶、磺胺吡啶、甲氧苄氨嘧啶和磺胺甲噁唑检出，检出浓度分别为 $0.087\ \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $0.259\ \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $0.104\ \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $0.313\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。加标浓度为 $0.200\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 $70.4\%\sim 109\%$ 。

表 38 正确度测试数据（高浓度加标 养殖海水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	87.4
	加标样品	0.168	0.182	0.158	0.189	0.186	0.166	0.175		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.7
	加标样品	0.171	0.190	0.168	0.198	0.186	0.173	0.181		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.1
	加标样品	0.170	0.192	0.164	0.196	0.190	0.169	0.180		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	113
	加标样品	0.205	0.230	0.204	0.243	0.249	0.228	0.227		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.5
	加标样品	0.160	0.175	0.156	0.182	0.181	0.161	0.169		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	72.5
	加标样品	0.143	0.145	0.139	0.148	0.148	0.147	0.145		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	105
	加标样品	0.192	0.210	0.209	0.221	0.237	0.194	0.210		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.2
	加标样品	0.172	0.190	0.171	0.196	0.188	0.165	0.180		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.7
	加标样品	0.148	0.167	0.161	0.190	0.177	0.150	0.165		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	109
	加标样品	0.203	0.228	0.205	0.235	0.224	0.207	0.217		
磺胺对甲氧	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	115

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
嘧啶	加标样品	0.216	0.239	0.213	0.250	0.241	0.216	0.229		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	100
	加标样品	0.188	0.210	0.187	0.221	0.210	0.191	0.201		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	108
	加标样品	0.204	0.227	0.199	0.233	0.230	0.206	0.217		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.2
	加标样品	0.157	0.170	0.150	0.178	0.174	0.157	0.164		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	88.7
	加标样品	0.168	0.187	0.162	0.192	0.189	0.167	0.177		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.5
	加标样品	0.161	0.182	0.157	0.187	0.184	0.167	0.173		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	100
	加标样品	0.243	0.174	0.244	0.212	0.179	0.150	0.200		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	81.5
	加标样品	0.150	0.175	0.151	0.185	0.170	0.148	0.163		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	122
	加标样品	0.231	0.252	0.226	0.261	0.263	0.231	0.244		

结论：固相萃取法实际样品加标实验显示，养殖海水中无目标物检出。加标浓度为 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 72.5%~122%。

5.9.3.2 直接进样法

使用空白加标和实际样品加标的方式开展方法正确度实验室内部验证。空白加标正确度情况详见表 39~41，当加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时，加标回收率分别为 78.9%~97.5%、93.1%~112%和 85.3%~109%。

使用实际样品加标的方式开展方法正确度实验室内部验证。实际样品水体类型包括生活污水、工业废水、医院废水和水产养殖业废水，其中水产养殖业废水加标量为 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，医院废水加标量为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，工业废水加标量为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。各加标样品均平行测定 6 次，分别计算不同样品的加标回收率。在开展多家实验室间比对时，依据 HJ168-2020^[3]，将高浓度加标量调整为 180 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 39 正确度测试数据（低浓度加标 水产养殖业废水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	94.2
	加标样品	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	127
	加标样品	2.5	2.6	2.5	2.5	2.5	2.6	2.5		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	90.9
	加标样品	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	85.4
	加标样品	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7		

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	107
	加标样品	2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	102
	加标样品	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.0		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	113
	加标样品	2.2	2.3	2.3	2.2	2.2	2.3	2.3		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	89.6
	加标样品	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	97.7
	加标样品	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	111
	加标样品	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	96.1
	加标样品	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	133
	加标样品	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6	2.7		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	87.8
	加标样品	1.8	1.8	1.7	1.7	1.9	1.7	1.8		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	112
	加标样品	2.2	2.3	2.3	2.3	2.2	2.2	2.2		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	89.4
	加标样品	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	95.9
	加标样品	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	97.0
	加标样品	1.9	2.0	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	109
	加标样品	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND				ND	2.0	100
	加标样品	2.1	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0		

结论：直接进样法实际样品加标实验显示，水产养殖业废水中无目标物检出。加标浓度为 $2.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 85.4%~133%。

表 40 正确度测试数据（中浓度加标 医院废水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND				ND	100	90.9
	加标样品	91.3	92.1	91.6	90.4	90.0	90.2	90.9		
磺胺嘧啶	样品	18.8	19.4	19.2				19.1	100	108
	加标样品	138	124	130	130	112	130	127		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND				ND	100	103
	加标样品	102	104	103	102	102	103	103		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	92.1

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
	加标样品	92.7	92.2	92.2	92.3	91.5	92.0	92.1		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	117
	加标样品	116	117	116	117	118	117	117		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	109
	加标样品	107	109	107	110	110	109	109		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	120
	加标样品	121	121	120	120	121	120	120		
磺胺甲二唑	样品	14.2	13.9	14.1				14.0	100	91.8
	加标样品	108	106	106	106	104	105	106		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	108
	加标样品	106	108	108	108	108	108	108		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	100	124
	加标样品	124	125	123	124	125	124	124		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	100	110
	加标样品	109	111	110	112	110	111	110		
磺胺甲噁唑	样品	54.5	54.6	55.0				54.7	100	106
	加标样品	160	161	159	161	163	162	161		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	100	93.9
	加标样品	93.1	93.6	93.9	94.0	94.8	94.1	93.9		
磺胺多辛	样品	18.2	18.1	18.1				18.1	100	120
	加标样品	139	138	138	139	139	138	139		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND				ND	100	100
	加标样品	100	99	100	100	99.1	99.2	99.7		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND				ND	100	95.2
	加标样品	94.9	95.4	94.5	95.4	95.7	95.4	95.2		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND				ND	100	102
	加标样品	102	102	102	102	102	102	102		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND				ND	100	100
	加标样品	100	100	100	100	101	99.4	100		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND				ND	100	107
	加标样品	106	107	108	106	107	108	107		

结论：直接进样法实际样品加标实验显示，医院废水中有磺胺甲二唑、磺胺甲噁唑和磺胺多辛检出，检出浓度分别为 $14.0\ \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $54.7\ \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $18.1\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。加标浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 $90.9\%\sim 124\%$ 。

表 41 正确度测试数据（高浓度加标 工业废水）

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND				ND	200	73.0
	加标样品	144	148	142	147	147	147	146		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	111
	加标样品	222	221	213	225	222	226	222		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND				ND	200	86.2
	加标样品	174	173	169	175	172	172	172		

平行样品编号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	81.4
	加标样品	163	162	164	161	162	165	163		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	101
	加标样品	200	202	201	200	197	207	201		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	95.9
	加标样品	191	193	193	189	190	196	192		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	104
	加标样品	206	207	208	208	208	213	208		
磺胺甲二唑	样品	18.4	18.5	18.5				18.4	200	81.5
	加标样品	179	181	183	180	180	186	181		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	94.8
	加标样品	187	190	190	189	188	193	190		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	200	108
	加标样品	215	215	217	216	215	221	216		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND				ND	200	96.4
	加标样品	191	193	194	193	192	194	193		
磺胺甲噁唑	样品	101.42	100.83	99.8				101	200	93.7
	加标样品	287	286	287	287	286	295	288		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND				ND	200	85.9
	加标样品	171	172	172	172	171	173	172		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND				ND	200	107
	加标样品	215	212	215	212	214	218	214		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND				ND	200	90.5
	加标样品	181	181	182	181	180	180	181		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND				ND	200	85.2
	加标样品	170	169	170	170	169	175	170		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND				ND	200	91.4
	加标样品	181	183	182	183	182	186	183		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND				ND	200	88.5
	加标样品	177	177	176	177	175	180	177		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND				ND	200	96.4
	加标样品	192	192	192	194	190	196	193		

结论：直接进样法实际样品加标实验显示，工业废水中磺胺甲二唑检出，检出浓度为 18.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。加标浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 73.0%~111%。

5.10 质量控制和质量保证

5.10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

5.10.2 校准

标准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析测定 1 个曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则，应建立新的标准曲线。

本方法研究在测定 19 种磺胺类化合物时，内标法定量。本方法分别对最小二乘法 and 平均响应因子法进行了验证。各目标物的最小二乘法标准曲线相关系数见表 42（固相萃取法使用）、平均相对响应因子见表 43（直接进样法使用）。

表 42 各化合物最小二乘法标准曲线参数及 R

序号	化合物	<i>a</i>	<i>b</i>	R
1	磺胺醋酰	1.0992	0.0145	0.9988
2	磺胺嘧啶	1.1282	0.0043	0.9993
3	磺胺噻唑	1.2799	0.0016	0.9991
4	磺胺吡啶	1.8845	0.0120	0.9989
5	磺胺甲基嘧啶	1.3398	0.0078	0.9992
6	甲氧苄氨嘧啶	4.9769	0.0167	0.9990
7	磺胺二甲嘧啶	0.8739	-0.0023	0.9990
8	磺胺间甲氧嘧啶	1.4164	0.0037	0.9989
9	磺胺甲二唑	0.8399	-0.0022	0.9990
10	磺胺甲氧哒嗪	4.3488	0.0704	0.9987
11	磺胺对甲氧嘧啶	1.0625	0.0009	0.9990
12	磺胺氯哒嗪	1.0479	0.0015	0.9990
13	磺胺甲噁唑	0.7443	0.0027	0.9990
14	磺胺二甲异唑	3.1446	0.0178	0.9993
15	磺胺苯酰	1.3992	-0.0004	0.9992
16	磺胺多辛	2.5189	-0.0020	0.9992
17	磺胺地索辛	0.9043	0.0093	0.9990
18	磺胺喹噁啉	2.5151	0.0082	0.9991
19	磺胺苯吡唑	1.1985	0.0001	0.9991

注： $Y=aX+b$ 。

表 43 各化合物平均相对响应因子及相对响应因子

序号	化合物	平均相对响应因子	相对响应因子 RSD (%)
1	磺胺醋酰	0.015	3.1
2	磺胺嘧啶	0.010	7.0
3	磺胺噻唑	0.012	3.7
4	磺胺吡啶	0.011	3.7
5	磺胺甲基嘧啶	0.010	4.6
6	甲氧苄氨嘧啶	0.016	9.7
7	磺胺间甲氧嘧啶	0.018	7.5
8	磺胺甲二唑	0.012	3.3
9	磺胺二甲嘧啶	0.013	2.1
10	磺胺甲氧哒嗪	0.057	2.9
11	磺胺氯哒嗪	0.013	3.7

序号	化合物	平均相对响应因子	相对响应因子 RSD (%)
12	磺胺甲噁唑	0.013	6.7
13	磺胺对甲氧嘧啶	0.032	3.2
14	磺胺多辛	0.054	3.3
15	磺胺二甲异恶唑	0.021	2.8
16	磺胺苯酰	0.017	3.2
17	磺胺苯吡唑	0.008	4.3
18	磺胺地索辛	0.048	4.6
19	磺胺喹噁啉	0.013	7.1

5.10.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析测定 1 个平行样，当测定结果大于方法测定下限，结果的相对偏差应在±30%以内。

5.10.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 50%~150%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[94]，组织多家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、正确度及实际样品加标回收率等。

在方法验证过程中，经过 3 次方法论证和实验室间数据比对，先后有十家实验室参与了方法验证工作，验证单位和单位联系人详见表 44。其他信息，包括各实验室的人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附件一《方法验证报告》。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[94]的规定，组织不少于六家有资质的实验室，按照样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

方法检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标均按照 HJ 168-2020 附录 A^[94]的规定进行验证，验证结果符合方法特性的要求。考虑到方法验证实验数据的一致性，以及邮寄成本，实验室用水、实验中所用到的溶剂和样品瓶等耗品耗材由各实验室自行准备；

海水、水产养殖业废水、工业废水等样品和有证标准溶液由国家环境分析测试中心提供。联系人负责接收样品和有证标准物质并提交测试数据报告。

表 44 实验比对实验室和单位联系人

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
实验室名称	湖南省生态环境监测中心	湖北省疾病预防控制中心	武汉市生态环境监测中心	北京市生态环境监测中心	中国环境科学研究院	中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司	北京市科学技术研究院资源环境研究所	华东理工大学资源与环境工程学院	山东分析测试中心	浙江省生态环境监测中心
联系人	秦迪岚	李永刚	刘燕燕	董瑞	郭昌盛	李文超	王超	崔长征	赵汝松	周菁清

为验证本标准方法的适用性和可行性，标准编制组先后组织了 3 次多家实验室间方法验证，每次参与的实验室数量均不少于 6 家。其中第一批次样品发放时间为 2018 年 5 月，包含地表水、生活污水和某制药企业工业废水，分析方法为固相萃取法。第二次样品发放时间为 2020 年 12 月，测试样品类型有海水、养殖海水和医院废水，分析方法为固相萃取法。第三次样品发放时间为 2022 年 3 月，样品类型包括水产养殖业废水、医院废水和工业废水 3 类，分析方法为直接进样法。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证前期准备

通过筛选确定有资质的验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，确保参加验证的操作人员已经熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.2.2 方法检出限、测定下限验证

按照样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。测定下限为检出限值的 4 倍。

6.2.3 精密度验证

依据 HJ168-2020 的质控要求，以实验室用水、地表水、海水、养殖海水、生活污水、工业废水和医院废水等水体作为代表性样品，进行样品和样品加标平行实验，详见《方法验证报告》。依据样品类型和检出物浓度水平，分低、中、高 3 个浓度水平制备加标样品，每类样品的每个浓度水平测试 6 个平行样品，分别计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等。实际样品采用加标样品测试结果进行统计分析，计算方法与空白加标样品的计算方法相同。

6.2.4 正确度验证

依据 HJ 168-2020 的质控要求，选择实验室用水、地表水、海水、养殖海水、生活污水、工业废水和医院废水作为固体萃取法实际样品正确度验证样品。其中，地表水、生活污水和工业废水采样时间为 2018 年 04 月，海水、养殖海水和医院废水采集时间为 2020 年 12 月。地表水为北京市某公园景观水，该公园为遗址公园，河流为原护城河遗址，水质较清澈透明，呈微弱黄绿色，有小鱼生存，河道周围有居民区、医院和高校；生活污水选取北京某再生水厂污水设施出水；药企工业废水来自于湖北省武汉市。为补充验证标准的适用范围，2020 年 12 月增加了海水、养殖海水和医院废水的验证实验，由于疫情原因，海水和养殖海水由山东省青岛市同事采集后，邮寄至标准编制组，再由编制组分别寄往各个验证单位；医院废水为北京市某 2 家医院废水合并制得，统一寄往各个验证单位。上述样品中，加标量依次为：地表水—0.010 $\mu\text{g/L}$ ，海水—0.010 $\mu\text{g/L}$ ；养殖海水—0.100 $\mu\text{g/L}$ ；生活污水—0.100 $\mu\text{g/L}$ ；医院废水—0.100 $\mu\text{g/L}$ ；工业废水—0.200 $\mu\text{g/L}$ 。

2022 年，根据专家意见，开展了直接进样法对磺胺类抗生素的适用性研究。同年 3 月，在完成实验室内直接进样法的可行性验证后，编制组开展了多家实验室方法验证，水产养殖业废水、医院废水和工业废水由湖北省生态环境监测中心采集并寄送给 7 家验证单位。其中水产养殖业废水为某鱼塘淡水养鱼水体，医院废水为武汉市某医院废水，工业废水为某药品加工工业废水。上述样品中，加标量依次为：水产养殖业废水—2.0 $\mu\text{g/L}$ ，医院废水—100 $\mu\text{g/L}$ ；工业废水—180 $\mu\text{g/L}$ 。由于疫情原因，样品由湖北省生态环境监测中心邮寄给各个验证单位，标准物质由国家环境分析测试中心寄给各验证单位。验证单位依据标准编制组提供的测试方法，开展样品测试和方法比对。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法的检出限和测定下限

6.3.1.1 直接进样法

7 家实验室按照样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2020^[3]中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（LOQ）。其中，直接进样法的统计结果显示：进样体积 5 μl 时，方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ~8 $\mu\text{g/L}$ 。

6.3.1.2 固相萃取法

6 家实验室按照样品分析的全部步骤进行固相萃取和仪器分析，按 HJ 168-2020^[3]中检出限的计算公式得出方法检出限及测定下限。其中，固相萃取法的统计结果显示：取样量为 0.5 L，进样体积 5 μl 时，方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.024 $\mu\text{g/L}$ 。

6.3.2 精密度

6.3.2.1 直接进样法

7 家实验室采用直接进样法对目标化合物加标量分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的空白样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.0~23.6%、0.4%~

16.3%和 0.3%~11.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5~23.5%、2.6%~13.9%和 4.4%~17.6%；重复性限为 0.3 µg/L~0.6 µg/L、8.8 µg/L~20.8 µg/L 和 12.8 µg/L~27.0 µg/L；再现性限为 0.4 µg/L~1.3 µg/L、12.9 µg/L~37.0 µg/L 和 25.3 µg/L~90.4 µg/L。

6.3.2.2 固相萃取法

6 家实验室采用固相萃取法对目标化合物加标浓度分别为 0.010 µg/L、0.100 µg/L 和 0.200 µg/L 的空白样品分别进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.9~21.5%、2.4%~14.5%和 3.0%~17.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.8~18.5%、5.1%~21.2%和 10.1%~19.3%；重复性限为 0.001 µg/L~0.003 µg/L、0.012 µg/L~0.023 µg/L 和 0.034 µg/L~0.061 µg/L；再现性限为 0.003 µg/L~0.005 µg/L、0.025 µg/L~0.062 µg/L 和 0.060 µg/L~0.111 µg/L。

6.3.3 正确度

6.3.3.1 直接进样法

7 家实验室采用直接进样法对目标化合物加标浓度分别为 2.0 µg/L、100 µg/L 和 180 µg/L 的实验室用水、水产养殖业废水、医院废水和工业废水分别进行了 6 次重复测定：加标回收率分别为 68.8%~146%、76.6%~146%和 71.7%~137%；加标回收率最终值为 92.4%±14.4%~106%±25.8%、96.1%±18.8%~112%±14.1%和 93.9%±26.3%~107%±16.3%。

6.3.3.2 固相萃取法

9 家实验室采用固相萃取法对地表水、海水、生活污水、养殖海水、医院废水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 0.010 µg/L、0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.100 µg/L、0.100 µg/L 和 0.200 µg/L：加标回收率分别为 61.7%~138%、66.7%~120%、68.3%~118%、71.3%~128%、66.5%~111%和 70.8%~122%；加标回收率最终值为 85.3%±14.2%~101%±8.2%、90.3%±16.3%~102%±13.5%、88.3%±12.3%~104%±7.5%、85.2%±8.0%~99.0%±17.0%、79.7%±4.2%~94.8%±15.0%和 83.2%±11.3%~99.9%±12.7%。

6.3.4 校准

直接进样法结果汇总，各家实验室采用最小二乘法绘制的磺胺抗生素和甲氧苄氨嘧啶的标准曲线的相关系数范围 0.9950~0.9999、中间点浓度偏差范围 0.1%~16.5%；各家实验室采用平均相对响应因子法定量时，19 种目标物的相对响应因子相对标准偏差为 2.4%~9.4%、中间点浓度偏差范围-0.7%~14%。

固相萃取法结果汇总，各家实验室采用最小二乘法绘制的磺胺抗生素和甲氧苄氨嘧啶的标准曲线的相关系数范围 0.9962~0.9999，中间点浓度偏差范围 0~17.2%。

以上实验结果说明，19 种目标物定量分析采用最小二乘法时，标准曲线相关系数应 > 0.995、相对响应因子的相对标准偏差应 ≤ 20%，校准样中间点浓度应 ± 20% 以内。

6.3.5 整体结论

当采用固相萃取法时，取样量为 0.5 L，进样量为 5 μl 时，19 种磺胺类化合物的方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.024 $\mu\text{g/L}$ 。对浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.9~21.5%、2.4%~14.5%和 3.0%~17.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.8~18.5%、5.1%~21.2%和 10.1%~19.3%；重复性限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.023 $\mu\text{g/L}$ 和 0.034 $\mu\text{g/L}$ ~0.061 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ ~0.062 $\mu\text{g/L}$ 和 0.060 $\mu\text{g/L}$ ~0.111 $\mu\text{g/L}$ 。多家实验室对地表水、海水、生活污水、养殖海水、医院废水和工业废水进行了实际样品加标回收实验，加标浓度分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。地表水的加标回收率分别为 85.3% \pm 14.2%~101% \pm 8.2%，海水为 90.3% \pm 16.3%~102% \pm 13.5%，生活污水为 88.3% \pm 12.3%~104% \pm 7.5%，养殖海水为 85.2% \pm 8.0%~99.0% \pm 17.0%，医院废水为 79.7% \pm 4.2%~94.8% \pm 15.0%，工业废水为 83.2% \pm 11.3%~99.9% \pm 12.7%。

当采用直接进样法时，进样量为 5 μl ，19 种磺胺类化合物的方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.2 $\mu\text{g/L}$ 。对浓度依次为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的样品的空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.0~23.6%、0.4%~16.3%和 0.3%~11.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5~23.5%、2.6%~13.9%和 4.4%~17.6%；重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.8 $\mu\text{g/L}$ ~20.8 $\mu\text{g/L}$ 和 12.8 $\mu\text{g/L}$ ~27.0 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~37.0 $\mu\text{g/L}$ 和 25.3 $\mu\text{g/L}$ ~90.4 $\mu\text{g/L}$ 。多家实验室采用直接进样的方式对水产养殖业废水、医院废水和工业废水进行了实际样品加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。其中水产养殖业废水的加标回收率为 92.4% \pm 14.4%~106% \pm 25.8%，医院废水为 96.1% \pm 18.8%~112% \pm 14.1%，工业废水为 93.9% \pm 26.3%~107% \pm 16.3%。

综上所述，方法各项指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

标准开题后主要进行了以下修改和完善：

- (1) 标准名称更改为：水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法；
- (2) 补充了我国磺胺类抗生素的产量、主要品种、理化性质、各行业测试情况以及环境中污染现状，并依次确定目标物种类；
- (3) 进一步完善了水中悬浮物对目标化合物测定的影响以及基质效应的影响；
- (4) 删掉了在线富集相关内容，补充确认了直接进样的适用性；
- (5) 补充完善了内标的使用依据和余氯干扰去除的判识依据；
- (6) 完成了各类环境样品的方法验证及数据统计。

8 标准征求意见稿技术审查情况

2023年7月17~18日,生态环境部生态环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,形成以下审查意见:

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全,内容完整;
- (2) 标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研;
- (3) 标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。

专家组通过本标准征求意见的技术审查。并提出以下修改完善建议:

- (1) 标准名称修改为《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》;

- (2) 核实海水直接进样的适用性,完善关于目标化合物的选择依据、内标的使用说明和余氯的干扰情况;

- (3) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[3]和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)^[2]对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

按照“征求意见稿技术审查会”的意见,编制组对标准文本和编制说的修改情况如下:

- (1) 标准名称修改为《水质 18种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法》,对标准文本和编制说明做了相应的修改;

- (2) 关于海水直接进样的进一步研究,编制组采用了文献调研结合仪器厂商咨询的方式进行探讨。海水(不包括养殖海水)含盐量较高,且磺胺类抗生素检出浓度较低,采用直接进样时样品浓度低于方法检出限,不建议采用直接进样法;对于养殖海水,考虑到样品中盐分和其他干扰物质,仪器厂商不建议采用直接进样法分析。编制说明中做了补充说明,标准文本中做了标注说明。

- (3) 关于目标化合物的选择依据,编制组对磺胺类抗生素的使用情况、检出情况和各个行业标准关注点进行了进一步的调研总结,并在编制说明中补充说明。

- (4) 内标的使用,编制组调研了参考文献,不同的分析方法采用的内标物不完全相同,如EPA采用碳同位素标记的阿特拉津。因此,编制组接受专家的建议,标准文本中内标指示物的选择为参考依据,不做强制规定。

- (5) 余氯的干扰和加入量,编制组调研发现现场采样时可以借用余氯滤纸判识样品中余氯的残留情况,依据试纸的现场测试结果加入抗坏血酸量为 $0\sim\geq 20$ mg/L不等。基于抗坏血酸对样品保存的重要性,编制组采纳抗坏血酸加入量为50 mg 每0.5 L。

- (6) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[3]和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)^[2]对标准文本和编制说明进一步补充和完善。

9 标准实施建议

无。

10 参考文献

- [1] 环境监测分析方法标准制订技术导则 (HJ 168-2010)
- [2] 国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求 (环科函 (2009) 10 号)
- [3] 环境监测分析方法标准制订技术导则 (HJ 168-2020)
- [4] 环境保护标准编制出版技术指南 (HJ 565-2010)
- [5] China Antibiotic Market Report, 2008-2009, China Industry Reports. http://chinabizintel.com/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=1003.
- [6] 德保. 磺胺类药物外销势头趋强[J]. 国际医药卫生导报, 1996(05):23-23.
- [7] 张桂英.磺胺类药物在养殖场应用注意事项[J].中国畜禽种业, 2020,16(08):82.
- [8] 常红, 胡建英, 王乐征, 邵兵.城市污水处理厂中磺胺类抗生素的调查研究[J].科学通报, 2008(02):159-164.
- [9] 王丹, 隋倩, 赵文涛, 吕树光, 邱兆富, 余刚.中国地表水环境中药物和个人护理品的研究进展[J].科学通报, 2014,59(09):743-751.
- [10] 刘锋, 陶然, 应光国, 杨基峰, 张丽娟.抗生素的环境归宿与生态效应研究进展[J].生态学报, 2010,30(16):4503-4511.
- [11] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染[A]. 中国化学会.中国化学会第30届学术年会摘要集-第二十六分会: 环境化学[C].中国化学会:中国化学会, 2016:1.
- [12] 朱婷婷, 宋战锋, 尹魁浩, 等. 深圳西丽水库抗生素残留现状及健康风险研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(5):49-49.
- [13] 李晶, 曲健, 祝琳琳, 等. 辽河流域沈阳段典型抗生素污染分布及健康风险评估[J]. 科学技术创新, 2022, 24:53-56.
- [14] 阮悦斐, 陈继淼, 郭昌胜, 陈珊珊, 王少特, 王玉秋.天津近郊地区淡水养殖水体的表层水及沉积物中典型抗生素的残留分析[J].农业环境科学学报, 2011,30(12):2586-2593.
- [15] Brown KD., Kulis J., Thomson B., Chapman TH., et al. Omlurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico[J]. Sci.Total Environ., 2006,366:772-783.
- [16] Dan-yu H, Yan-WuaY, Jun J, et al. Rapid Determination, Pollution Characteristics and Risk Evaluations of Antibiotics in Drinking Water Sources of Hainan, China[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cjac.2022.100-164>.
- [17] Jin L, Jiang L, Qi H, et al. Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China[J]. Environmental Science, 2016, 37(7):2515-2521.
- [18] 张鸣珊, 李腾崖, 曹小聪, 何书海, 梁焱.液液萃取—超高效液相色谱—三重四极杆质谱测定地表水中 19 种磺胺类药物残留[J].环境污染与防治, 2020,42(07):838-842.
- [19] 苏仲毅, 陈猛, 袁东星, 游明华.固相萃取-超高压液相色谱-串联质谱法分析海水中9种磺胺类抗生素[J].厦门大学学报 (自然科学版),2007(S1):72-76.
- [20] 王娅南, 合田, 彭洁, 等. 贵州草海喀斯特高原湿地水环境中典型抗生素的分布特征[J]. 环境化学, 2020, 39(4):975-986.
- [21] Zhao K , Li C , Wang Q ,et al.Distribution of Sulfonamide Antibiotics and Resistance Genes

- and Their Correlation with Water Quality in Urban Rivers(Changchun City), China in Autumn and Winter[J]. 2021.DOI:10.21203/rs.3.rs-843077/v1.
- [22] 赵富强, 高会, 李瑞婧, 等. 环渤海区域典型河流下游水体中抗生素赋存状况及风险评估[J]. 中国环境科学, 2022,42(1):109-118.
- [23] 任丙南, 耿静. 三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2021, 42(10):4717-4726.
- [24] 王若男, 曹阳, 高超, 等. 沱江干流抗生素污染的时空变化和生态风险评估[J]. 环境化学, 2021, 40(8):2505-2514.
- [25] 马健生, 王卓, 张泽宇, 等. 哈尔滨市地下水中 29 种抗生素分布特征研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6):944-953.
- [26] 徐艳, 张远, 郭昌胜, 等. 石家庄汪洋沟地区抗生素、抗性细菌和抗性基因污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6):1174-1182.
- [27] 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 等. 潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2020, 41(10):4514-4523.
- [28] 丁惠君, 钟家有, 吴亦潇, 等. 鄱阳湖流域南昌市城市湖泊水体抗生素污染特征及生态风险分析[J]. 湖泊科学, 2017, 29(4):848-858.
- [29] 王嘉玮, 魏红, 杨小雨, 等. 渭河西安段磺胺类抗生素的分布特征及生态风险评估[J]. 环境化学, 2017, 36(12):2574-2583.
- [30] Li-Tang Q, Xin-Rui P, Hong-Hu Z, et al. Ecological and human health risk of sulfonamides in surface water and groundwater of Huixian karst wetland in Guilin, China[J]. Science of The Total Environment, 2020, 708: 134552.
- [31] 李盟军, 申健, 姚建武, 等. 某规模化猪场废水中抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(4):884-893.
- [32] 余军楠, 方昊, 胡建林, 等. 江苏四个典型克氏原螯虾养殖区抗生素污染特征与生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(2):386-393.
- [33] 方昊, 余军楠, 王智峰, 等. 江苏典型中华绒螯蟹养殖区抗生素污染特征与生态风险评估[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(11):1436-1444.
- [34] 花莉, 李璐, 杨春燕. 制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征[J]. 环境科学, 2018, 39(9):4229-4235.
- [35] Yi L, Lin X, Michal R, et al. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45, 1827-1833.
- [36] Hana Q, Zhao S, Zhang X, et al. Distribution, combined pollution and risk assessment of antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding the Yellow Sea, North China[J]. Environment International, 2020, 138:105551.
- [37] European Commission, European Union Regulation Official Journal of the European Community, 1999,pp.L60:16-52.
- [38] Food and Drug Regulation, Canada Gazette Part II Table 3, Division 15, Part B.,

1991.125:1478-1480.

- [39] 中华人民共和国农业部公告第235号文件, 2002-12-24.
http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201006/t20100606_1535491.htm.
- [40] 张秀蓝, 张焱, 董亮, 史双昕, 杨文龙, 张利飞, 周丽, 黄业茹. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医院废水中21种抗生素药物残留[J]. 分析测试学报, 2012,31(04):453-458.
- [41] 徐维海, 张干, 邹世春, 李向东, 李平, 胡朝晖, 李军. 典型抗生素类药物在城市污水处理厂中的含量水平及其行为特征[J]. 环境科学, 2007(08):1779-1783.
- [42] 徐维海. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水环境中的分布、行为与归宿[D]. 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2007.
- [43] 那广水, 周传光, 王震, 王强, 李红霞, 陈彤, 张月梅, 姚子伟. HPLC-MS/MS法同时测定近岸底栖生物中15种磺胺类抗生素残留量[J]. 环境科学研究, 2009,22(04):434-437.
- [44] 徐琳, 罗义, 徐冰洁. 海河底泥中12种抗生素残留的液相色谱串联质谱同时检测[J]. 分析测试学报, 2010,29(01):17-21.
- [45] EPA-1694, 2007. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS.
- [46] Stability of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Steroids, and Hormones in Aqueous Samples, POTW Effluents, and Biosolids. EPA (4303) Office of Water, 2010.Sep.
- [47] 海洋监测技术规程 第1部分:海水(HY/T 147.1-2013)
- [48] 饲料中磺胺类药物的测定 高效液相色谱法(GB/T 19542-2007)
- [49] 动物性食品中13种磺胺类药物多残留的测定 高效液相色谱法(GB 29694-2013)
- [50] 畜禽肉中十六种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法(GB 20759-2006)
- [51] 牛奶和奶粉中16种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法(GB/T 22966-2008)
- [52] 蜂蜜中16种磺胺残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法(GB/T 18932.17-2003)
- [53] 化妆品中二十一种磺胺的测定 高效液相色谱法(GB/T 24800.6-2009)
- [54] 水质 磺胺类、喹诺酮类和大环内酯类抗生素的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法(DB37/T 3738-2019)
- [55] 生活饮用水及水源水中10种抗生素的检验方法 超高效液相色谱-质谱/质谱法(DB22/T 2838-2017)
- [56] 水质 5种磺胺类抗生素的测定 固相萃取/高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法(DB21/T 3286-2020)
- [57] 水质 多种药物残留量的测定 液相色谱串联质谱法(DB65/T 3951-2016)
- [58] 职爱民, 李青梅, 刘庆堂等. 磺胺间甲氧嘧啶残留阻断ELISA试剂盒的研制及其初步应用. 西北农林科技大学学报, 2009(10):37-42.
- [59] Lua V, Maria L, Thierry D. Complementarity of two approaches based on the use of high-resolution mass spectrometry for the determination of multi-class antibiotics in water. Photodegradation studies and non-target screenings[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22130-9>

- [60] Yixiao W, Jinhua L, Ling J. Simultaneous determination of sulfonamides antibiotics in environmental water and seafood samples using ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Molecules*, 2022, 27, 2160.
- [61] 郭文建, 张慧, 王桂勋. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定废水中 12 种抗生素的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(4):387-394.
- [62] 廖杰, 李青松. 测定 13 种抗生素的固相萃取-高效液相色谱串联质谱法优化与应用[J]. *环境化学*, 2022, 41(5):1538-1547.
- [63] 张蓓蓓, 孙慧婧, 吉鑫. 混合型离子交换反相吸附固相萃取柱串联萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 32 种抗生素的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(8):893-901.
- [64] 许燕娟, 沈斐, 魏焕平, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱快速测定地表水中磺胺类抗生素[J]. *环境监控与预警*, 2022, 14(3):49-54.
- [65] Sophia-Ait E, Abdellatif-Ait L, Laila I. A sensitive method for the determination of sulfonamides in seawater samples by solid phase extraction and UV-visible spectrophotometry[J]. *Acta Part A: Molecular*, 2017, 181, 276-285.
- [66] 郎杭. 地下水中典型药物定性识别及抗生素定量的方法研究与应用[D]. 中国地质大学(北京), 2020.
- [67] Abdellatif-Ait L, Sophia-Ait E, Aziz A, et al. Voltammetric determination of sulfonamides using paste electrodes based on various carbon nanomaterials[J]. *Microchim Acta*, 2016. DOI 10.1007/s00604-016-1850-3. <https://www.researchgate.net/publication/301717020>
- [68] 杨姝丽, 余焘, 吴明媛, 等. 液相色谱-高分辨质谱快速筛查海水中磺胺类药物[J]. *分析试验室*, 2021, 40(1):25-29. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2020.042602.
- [69] 王军淋, 许娇娇, 蔡增轩, 等. 固相萃取富集-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定源水和自来水中的 40 种多类别抗生素[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(17):2443-2449.
- [70] Ngumba E, Kosunen P, Gachanja A, et al. A multiresidue analytical method for trace level determination of antibiotics and antiretroviral drugs in wastewater and surface water using SPE-LC-MS/MS and matrix-matched standards[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8:6720-6729.
- [71] Feng-Yang H, Li-Min H, Jian-Wen Y, et al. Determination of 26 veterinary antibiotics residues in water matrices by lyophilization in combination with LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 949-950:79-86.
- [72] Wenhuan C, Lei J, Ning L, et al. Development of a method for trace level determination of antibiotics in drinking water sources by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7, 1777-1787.
- [73] 郭欣妍, 王娜, 郝利君, 等. 超高效液相色谱/串联质谱法同时测定水、土壤及粪便中 25 种抗生素[J]. *分析化学*, 2015, 43(1):13-20.
- [74] 周爱霞, 苏小四, 高松, 等. 高效液相色谱测定地下水、土壤及粪便中 4 种磺胺类抗生素[J]. *分析化学*, 2014, 42(3):397-402.

- [75] 王敏, 俞慎, 洪有为, 等. 5 种典型滨海养殖水体中多种类抗生素的残留特性[J]. 生态环境学报, 2011, 20(5):934-939.
- [76] 李彦文, 莫测辉, 赵娜, 等. 高效液相色谱法测定水和土壤中磺胺类抗生素[J]. 分析化学, 2008, 36(7):954-958.
- [77] 钊晨, 薛罡, 汪永辉, 等. 给水系统中磺胺甲噁唑含量的测定方法[J]. 环境化学, 2009, 28(5):766-767.
- [78] Zhen Z, Jing-Fu L, Bing S, et al. Time-resolved fluoroimmunoassay as an advantageous approach for highly efficient determination of sulfonamides in environmental waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44, 1030-1035.
- [79] 吴维. 天津市供水系统中抗生素检测与控制方法的研究[D]. 天津大学, 2012.
- [80] 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素[J]. 环境科学, 2012, 33(2):652-657.
- [81] Xiaosong C, Michael T, Xiaoyun L. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158:1444-1450.
- [82] Pailler J, Krein A, Pfister L, et al. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg[J]. *Science of The Total Environment*, 2009, 407: 4736-4743.
- [83] Che-Yi L, Shang-Da H. Application of liquid-liquid-liquid microextraction and high-performance liquid-chromatography for the determination of sulfonamides in water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 612:37-43
- [84] 孟哲, 石志红, 吕运开, 孙汉文. 超高效液相色谱-高分辨四极杆飞行时间质谱法快速筛查乳制品中磺胺类与氟喹诺酮类药物[J]. 分析化学, 2014,42(10):1493-1500.
- [85] 张金, 宗栋良, 常爱敏, 孟凡花, 王路, 邓吴斌, 管运涛. 水环境中典型抗生素 SPE-UPLC-MS/MS 检测方法的建立[J]. 环境化学, 2015,34(08):1446-1452.
- [86] 魏晓东, 刘叶新, 周志洪, 区辉, 张静雯, 赵建亮, 刘有胜, 陈军, 应光国. 广州典型排放源废水中抗生素的污染特征和去除效果[J]. 华南师范大学学报 (自然科学版), 2018,50(01):11-20.
- [87] Hirsch R., Ternes TA., Haberer K., et al. Derterniation of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 815:213-223.
- [88] Lindsey ME., Meyer M. Thurman EM. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in ground water and surface water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal Chem*. 2001,73:4640-4646.
- [89] Koplín D W. Pharmaceutical. Hormones and other organic wastewater contaminants in U.S streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science and Technology*. 2002, 36(6):1202-1211.

- [90] Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS(EPA 1694-2007)
- [91] 营娇龙, 秦晓鹏, 郎杭, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体中 37 种典型抗生素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3):394-403.
- [92] 孙慧婧, 李佩纹, 张蓓蓓, 等. 大体积直接进样-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水中 7 大类 42 种抗生素残留[J]. 色谱, 2022, 40(4):333-342.
- [93] 姜明宏, 王金鹏, 赵阳国. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定海水中 12 种抗生素[J]. 中国海洋大学学报, 2021, 51(10):107-114.
- [94] Kokulnathan T, Kumar E A, Wang T, et al. Strontium tungstate-modified disposable strip for electrochemical detection of sulfadiazine in environmental samples[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208:111516.
- [95] 陈小华等. 固相萃取技术与应用[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2019.
- [96] Joseph C. Arsenault. SPE 固相萃取 初学者指南[M]. 沃特世公司, 美国国会图书馆管理编号: 2012944477, 中国印制, p44-55.
- [97] 水产养殖环境(水体、底泥)中磺胺类药物的测定 液相色谱-串联质谱法(SC/T 9436-2020)

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 18 种磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的测定
高效液相色谱-三重四极杆质谱法

项目主编单位：国家环境分析测试中心

验证单位：湖南省生态环境监测中心、湖北省疾病预防控制中心、武汉市生态环境监控中心、北京市生态环境监测中心、中国环境科学研究院、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司、北京市科学技术研究院资源环境研究所、华东理工大学资源与环境工程学院、山东省分析测试中心、浙江省生态环境监测中心

项目负责人及职称：张秀蓝（副研究员）

通讯地址：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：（010）84665750

报告编写人及职称：张秀蓝（副研究员）

报告日期：2022 年 11 月 18 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织 10 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为中国环境科学研究院、2 为北京市环境保护监测中心、3 为湖北省疾控中心、4 为湖南省环境监测中心站、5 为武汉市环境监测中心、6 为中持伊迪亚环境研究所、7 为轻工业环境保护研究所、8 为华东理工大学、9 为山东省分析测试中心、10 为浙江省生态环境监测中心。

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况，见附表 1-1-1~附表 1-1-3。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

序号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析年限
1	中国环境科学研究院	郭昌胜	男	41	研究员	环境科学	14
		张恒	男	30	助理研究员	化学	3
		殷行行	女	32	助理研究员	环境科学	5
		张艳	女	31	助理研究员	环境科学	6
2	北京市生态环境监测中心	张琳	女	34	技术人员	环境科学与工程	7
		董瑞	女	32	工程师	环境科学与工程	7
3	湖北省疾病预防控制中心	李永刚	男	41	副主任技师	有机化学	15
		孔芳	女	35	主管技师	化学	9
4	湖南省生态环境监测中心站	秦迪岚	女	42	正高级工程师	分析化学	14
		陈燕	女	38	工程师	环境工程	12
5	武汉市生态环境监测中心	刘燕燕	女	54	高级工程师	预防医学	28
		吕志勇	男	35	高级工程师	有机化学	11
		熊锋	男	33	工程师	有机化学	7
6	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	惠亚梅	女	42	高级工程师	环境科学	7
		李文超	女	35	工程师	环境化学	10
7	北京市科学技术研究院资源环境研究所	王兴	男	38	助理研究员	环境工程	10
		史丽	女	39	副研究员	环境工程	13
		赵阳	男	36	高级工程师	农药学	11
		张泽	男	33	助理研究员	农业资源与环境	10
		侯卓	女	32	工程师	环境工程	10
8	华东理工大学	崔长征	男	44	教授	环境工程	10
		姚诗杰	男	28	博士后	环境科学与工程	5
		夏菁	女	30	博士后	环境科学与工程	2
9	山东省分析测试中心	赵汝松	男	46	研究员	环境科学	17
		徐桂菊	女	35	助理研究员	分析化学	6
9	山东省分析测试中心	王晓利	女	40	副研究员	环境科学	11
10	浙江省生态环境监测中心	刘铮铮	女	40	高级工程师	化学	15
		周菁清	女	32	工程师	环境科学	7

附表 1-1-2 参加验证单位仪器情况登记表

序号	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	进样器	CTC2777C	F16XYC872Y	良好	
	超高效液相色谱	ACQUITY UPLC	H17UPB238A	良好	
	质谱	Xevo T-QS micro	QEA0792	良好	
2	进样器	1290 Multisampler	DEBAQ02625	良好	
	超高液相色谱	G7116B	DEBA402984	良好	
	质谱	G6470A	SG1803G101	良好	
3	进样器	G1367C	DE64558605	良好	
	液相色谱	1200SL	DE63062305	良好	
	质谱仪	6460	US10297004	良好	
4	高效液相色谱	U3000	8028556	良好	
	质谱	API3200	AA22711007	良好	
5	液相色谱—三重四极杆质谱联用仪	HPLC1290-QQQ6460	SG12397201	良好	
6	进样器	SIL-20AHT	L20344901906AE	良好	
	超高效液相色谱	LC-20ADXR	L20434901872AE	良好	
	质谱	AB SCIEX API3200	AA24301109	良好	
7	高效液相色谱	安捷伦 1260	DEACB04453	良好	
	质谱	安捷伦 6420	SG12417009	良好	
8	三重四极杆串联质谱仪	LCMS-8050	O10835500687	良好	
	溶液输送单元	LC-30AD	L20555509907	良好	
	高效液相色谱自动进样器	SIL-30AC	L20565504726	良好	
	系统控制器	CBM-20A	L20235532969	良好	
	氮吹仪	MG-2200	61805907	良好	
	真空泵	SCI-NV40B	28155511039	良好	
9	三重四极杆串联质谱仪	AB SCIEX QTRAP 5500	AU215441408	良好	
	固相萃取装置	Supelco 24TM DL	—	良好	
10	超高效液相色谱-串联质谱仪	AB SciexL C-20AD/Qtrap 6500	DY252641905	良好	

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂登记表

序号	名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	甲醇	Fisher, 色谱纯	无	
	乙腈	Fisher, 色谱纯	无	
	甲酸	Sigma-Aldrich, 色谱纯	无	
	超纯水		Milli-Q	
2	甲醇	J.T.Baker 色谱纯 4L	无	
	乙腈	J.T.Baker 色谱纯 4L	无	
	甲酸	J.T.Baker 色谱纯 500ml	无	
	超纯水		Milli-Q	
3	甲醇	Fisher, 色谱纯	无	
	乙腈	Fisher, 色谱纯	无	
	甲酸	CNW, 色谱纯	无	

序号	名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
	超纯水	屈臣氏, 蒸馏水	无	
4	甲醇 (CH ₃ OH)	色谱级, 韩国德山药品工业, 4L	无	
	乙腈 (C ₂ H ₃ N)	色谱级, 韩国德山药品工业, 4L	无	
	甲酸 (HCOOH)	色谱纯, 天津市福晨化学试剂厂	无	
	盐酸 (HCl)	优级纯, 北京化工厂	无	
	醋酸铵 (CH ₃ COONH ₄)	分析纯, 天津市福晨化学试剂厂	无	
	高纯水		Milli-Q	
5	甲醇	CNW, 色谱纯	无	
	乙腈	CNW, 色谱纯	无	
	甲酸	Sigma-Aldrich, 色谱纯	无	
	超纯水		四川优普 ULUPRO-500L	
6	甲醇	Tedia, 色谱纯	无	
	乙腈	Tedia, 色谱纯	无	
	甲酸	ROE, 色谱纯	无	
	超纯水		ELGA	
7	甲醇	Fisher, 色谱纯	无	
	甲酸	Fisher, 色谱纯	无	
	超纯水		Milli-Q	
8	甲醇	上海麦克林生化科技有限公司, 色谱纯	无	
	甲酸	上海麦克林生化科技有限公司, 色谱纯	无	
	超纯水		Milli-Q	
9	甲醇	Fisher, 色谱纯		
	甲酸	Fisher, 色谱纯		
	超纯水		Milli-Q	
10	甲醇	Fisher, LC-MS级	/	
	甲酸	Fisher, LC-MS级	/	
	超纯水		MILLIPORE	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

1.2.1 固相萃取法

表 1-2-1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 (μg/L)							平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	t 值	计算检出限 (μg/L)	方法检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	3
磺胺嘧啶	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺噻唑	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺吡啶	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	4
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	4
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	5
磺胺甲二唑	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0014	0.002	0.008	5
磺胺二甲嘧啶	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺甲氧哒嗪	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺氯哒嗪	0.009	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	4
磺胺甲噁唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺对甲氧嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	5
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺二甲异唑	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺苯酰	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.0004	3.143	0.0014	0.002	0.008	5
磺胺苯吡唑	0.009	0.008	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	4
磺胺地索辛	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺喹噁啉	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	5

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 1 的方法检出限为 0.002~0.003 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.012 $\mu\text{g/L}$ 。其中 19 种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.009	0.010	0.009	0.006	0.010	0.008	0.008	0.009	0.0011	3.143	0.0036	0.004	0.016	2
磺胺嘧啶	0.009	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.010	0.010	0.0012	3.143	0.0037	0.004	0.016	3
磺胺噻唑	0.011	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.011	0.010	0.0013	3.143	0.0041	0.005	0.020	2
磺胺吡啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0014	0.002	0.008	5
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	5
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.006	0.007	0.010	0.007	0.007	0.007	0.0014	3.143	0.0043	0.005	0.020	1
磺胺甲二唑	0.009	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	4
磺胺二甲嘧啶	0.012	0.013	0.012	0.010	0.013	0.013	0.012	0.012	0.0012	3.143	0.0038	0.004	0.016	3
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.008	0.007	0.011	0.009	0.009	0.009	0.0013	3.143	0.0042	0.005	0.020	2
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.010	0.010	0.0014	3.143	0.0043	0.005	0.020	2
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0009	0.001	0.004	8
磺胺多辛	0.011	0.012	0.010	0.009	0.011	0.011	0.010	0.011	0.0009	3.143	0.0027	0.003	0.012	4
磺胺二甲异唑	0.011	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.009	0.010	0.0010	3.143	0.0031	0.004	0.016	2
磺胺苯酰	0.012	0.011	0.011	0.009	0.009	0.010	0.011	0.010	0.0009	3.143	0.0027	0.003	0.012	3
磺胺苯吡唑	0.008	0.010	0.008	0.006	0.010	0.009	0.009	0.008	0.0015	3.143	0.0048	0.005	0.020	2
磺胺地索辛	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	5
磺胺喹噁啉	0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.0008	3.143	0.0025	0.003	0.012	4

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 2 的方法检出限为 0.001~0.005 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.020 $\mu\text{g/L}$ 。其中 11(57.9%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.009	0.009	0.009	0.009	0.007	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0024	0.003	0.012	3
磺胺嘧啶	0.007	0.011	0.009	0.010	0.006	0.009	0.009	0.009	0.0017	3.143	0.0054	0.006	0.024	1
磺胺噻唑	0.009	0.011	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺吡啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺甲基嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.005	0.010	0.009	0.009	0.0015	3.143	0.0046	0.005	0.020	2
甲氧苄氨嘧啶	0.010	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	3
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺甲二唑	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	5
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	5
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0023	0.003	0.012	3
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.009	0.009	0.011	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺多辛	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺二甲异唑	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺苯酰	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.010	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺苯吡唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺地索辛	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺喹噁啉	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	3

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 3 的方法检出限为 0.001~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.024 $\mu\text{g/L}$ 。其中 17(89.5%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.006	0.007	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	3
磺胺嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	4
磺胺噻唑	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.009	0.007	0.0008	3.143	0.0024	0.003	0.012	2
磺胺吡啶	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	3
磺胺甲基嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	2
甲氧苄氨嘧啶	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.007	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	4
磺胺甲二唑	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	3
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0010	0.001	0.004	8
磺胺甲氧哒嗪	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.0005	3.143	0.0014	0.002	0.008	3
磺胺氯哒嗪	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	2
磺胺甲噁唑	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.0010	3.143	0.0031	0.004	0.016	3
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.0006	3.143	0.0017	0.002	0.008	3
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺二甲异唑	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0009	0.001	0.004	8
磺胺苯酰	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0004	3.143	0.0014	0.002	0.008	3
磺胺苯吡唑	0.009	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.0011	3.143	0.0035	0.004	0.016	2
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺喹噁啉	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	2

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。														

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 4 的方法检出限为 0.001~0.004 µg/L，定量限为 0.004~0.016 µg/L。其中 13(68.4%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.008	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.008	0.0006	3.143	0.0017	0.002	0.008	4
磺胺嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0014	0.002	0.008	5
磺胺噻唑	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺吡啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.006	0.008	0.006	0.007	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	3
磺胺甲基嘧啶	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	4
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺甲二唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0014	0.002	0.008	4
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.009	0.008	0.008	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺氯哒嗪	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	4
磺胺甲噁唑	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺多辛	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.009	0.008	0.008	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4
磺胺二甲异唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	4
磺胺苯酰	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺苯吡唑	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0010	0.001	0.004	8
磺胺地索辛	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4
磺胺喹噁啉	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	4

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 5 的方法检出限为 0.001~0.002 µg/L，定量限为 0.002~0.008 µg/L。其中 18(94.7%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2018-04-19

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.009	0.010	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.0007	3.143	0.0023	0.003	0.012	3
磺胺嘧啶	0.010	0.011	0.009	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺噻唑	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.0003	3.143	0.0008	0.001	0.004	10
磺胺吡啶	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	3
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.007	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.0009	3.143	0.0027	0.003	0.012	3
磺胺间甲氧嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.007	0.008	0.008	0.009	0.0009	3.143	0.0030	0.003	0.012	3
磺胺甲二唑	0.011	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	3
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007	0.009	0.008	0.0009	3.143	0.0030	0.003	0.012	3
磺胺甲氧哒嗪	0.012	0.011	0.011	0.009	0.009	0.010	0.011	0.010	0.0009	3.143	0.0027	0.003	0.012	3
磺胺氯哒嗪	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	5
磺胺甲噁唑	0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.0008	3.143	0.0025	0.003	0.012	4
磺胺对甲氧嘧啶	0.011	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.009	0.010	0.0010	3.143	0.0031	0.004	0.016	2

磺胺多辛	0.011	0.011	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺二甲异唑	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺苯酰	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0010	3.143	0.0030	0.003	0.012	3
磺胺苯吡唑	0.012	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.009	0.010	0.0012	3.143	0.0037	0.004	0.016	2
磺胺地索辛	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	3
磺胺喹噁啉	0.011	0.011	0.011	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0008	3.143	0.0024	0.003	0.012	3
注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。														

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 6 的方法检出限为 0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.016 $\mu\text{g/L}$ 。其中 16(84.2%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 18(94.7%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2020-12-14

平行样品编号	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.001	3.143	0.0026	0.003	0.012	3
磺胺嘧啶	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.001	3.143	0.0025	0.003	0.012	3
磺胺噻唑	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.001	3.143	0.0021	0.003	0.012	3
磺胺吡啶	0.011	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.001	3.143	0.0029	0.003	0.012	3
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.007	0.009	0.001	3.143	0.0026	0.003	0.012	3
甲氧苄氨嘧啶	0.014	0.012	0.011	0.011	0.011	0.012	0.010	0.012	0.001	3.143	0.0032	0.004	0.016	3
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.001	3.143	0.0017	0.002	0.008	4
磺胺甲二唑	0.012	0.010	0.009	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.001	3.143	0.0026	0.003	0.012	3
磺胺二甲嘧啶	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.010	0.011	0.001	3.143	0.0022	0.003	0.012	4
磺胺甲氧哒嗪	0.011	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.001	3.143	0.0023	0.003	0.012	3
磺胺氯哒嗪	0.011	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.001	3.143	0.0024	0.003	0.012	3
磺胺甲噁唑	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.001	3.143	0.0020	0.002	0.008	5

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺对甲氧嘧啶	0.012	0.011	0.011	0.013	0.012	0.014	0.010	0.012	0.001	3.143	0.0037	0.004	0.016	3
磺胺多辛	0.008	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.001	3.143	0.0020	0.002	0.008	3
磺胺二甲异唑	0.011	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.001	3.143	0.0025	0.003	0.012	3
磺胺苯酰	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.000	3.143	0.0011	0.002	0.008	3
磺胺苯吡唑	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.001	3.143	0.0019	0.002	0.008	4
磺胺地索辛	0.010	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.001	3.143	0.0023	0.003	0.012	3
磺胺喹噁啉	0.009	0.011	0.010	0.010	0.010	0.007	0.011	0.010	0.001	3.143	0.0038	0.004	0.016	2

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 7 的方法检出限为 0.002~0.004 µg/L，定量限为 0.008~0.016 µg/L。其中 18(94.7%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 华东理工大学
验证日期： 2020-12-14

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.009	0.009	0.009	0.009	0.007	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0024	0.003	0.012	3
磺胺嘧啶	0.007	0.011	0.009	0.010	0.006	0.009	0.009	0.009	0.0017	3.143	0.0054	0.006	0.024	1
磺胺噻唑	0.009	0.011	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺吡啶	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	5
磺胺甲基嘧啶	0.011	0.011	0.011	0.011	0.007	0.012	0.011	0.011	0.0015	3.143	0.0046	0.005	0.020	2
甲氧苄氨嘧啶	0.010	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	3
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺甲二唑	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	5
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	5

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0007	3.143	0.0023	0.003	0.012	3
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.009	0.009	0.011	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺多辛	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.0006	3.143	0.0019	0.002	0.008	5
磺胺二甲异唑	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺苯酰	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.010	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	5
磺胺苯吡唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0013	0.002	0.008	4
磺胺地索辛	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0006	3.143	0.0020	0.002	0.008	5
磺胺喹噁啉	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.010	0.010	0.009	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	3

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 8 的方法检出限为 0.002~0.006 µg/L，定量限为 0.008~0.024 µg/L。其中 17(89.5%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省分析测试中心
验证日期：2020-12-12

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.006	0.007	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	3
磺胺嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	4
磺胺噻唑	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.009	0.007	0.0008	3.143	0.0024	0.003	0.012	2
磺胺吡啶	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0005	3.143	0.0017	0.002	0.008	3
磺胺甲基嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	2
甲氧苄氨嘧啶	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.007	0.0005	3.143	0.0016	0.002	0.008	4

磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0006	3.143	0.0018	0.002	0.008	4
磺胺甲二唑	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.0005	3.143	0.0015	0.002	0.008	3
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0010	0.001	0.004	8
磺胺甲氧哒嗪	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.0005	3.143	0.0014	0.002	0.008	3
磺胺氯哒嗪	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0021	0.003	0.012	2
磺胺甲噁唑	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.0010	3.143	0.0031	0.003	0.012	4
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.0006	3.143	0.0017	0.003	0.012	2
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	3.143	0.0015	0.001	0.004	9
磺胺二甲异唑	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.143	0.0009	0.002	0.008	4
磺胺苯酰	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0004	3.143	0.0014	0.002	0.008	3
磺胺苯吡唑	0.009	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.0011	3.143	0.0035	0.004	0.016	2
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.0004	3.143	0.0012	0.002	0.008	5
磺胺喹噁啉	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0007	3.143	0.0022	0.003	0.012	2

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 9 的方法检出限为 0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.016 $\mu\text{g/L}$ 。其中 12(63.2%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

1.2.2 直接进样法

表 1-2-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国环境科学院
验证日期：2022-03-23

平行样品编号	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)							平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	t 值	计算检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	1.4	1.3	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	0.09	3.143	0.29	0.3	1.2	4
磺胺嘧啶	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.04	3.143	0.12	0.2	0.8	7
磺胺噻唑	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	1.5	1.6	0.07	3.143	0.21	0.2	0.8	8

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺吡啶	2.2	2.4	2.3	2.3	2.1	2.4	2.4	2.3	0.11	3.143	0.33	0.4	1.6	6
磺胺甲基嘧啶	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.7	1.4	1.5	0.07	3.143	0.23	0.3	1.2	5
甲氧苄氨嘧啶	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.7	1.8	1.7	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	4
磺胺间甲氧嘧啶	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.0	1.2	1.1	0.08	3.143	0.26	0.3	1.2	4
磺胺甲二唑	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺二甲嘧啶	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.2	2.1	0.08	3.143	0.26	0.3	1.2	7
磺胺甲氧哒嗪	2.4	2.4	2.1	2.2	2.4	2.2	2.3	2.3	0.13	3.143	0.42	0.5	2.0	5
磺胺氯哒嗪	2.3	2.2	1.9	2.3	2.4	2.4	2.2	2.3	0.16	3.143	0.50	0.5	2.0	5
磺胺甲噁唑	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	2.0	0.07	3.143	0.23	0.3	1.2	7
磺胺对甲氧嘧啶	1.2	1.3	1.1	1.3	1.4	1.2	1.3	1.3	0.08	3.143	0.26	0.3	1.2	4
磺胺多辛	1.6	1.6	1.4	1.6	1.6	1.3	1.2	1.5	0.17	3.143	0.52	0.6	2.4	2
磺胺二甲异唑	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺苯酰	2.4	2.4	2.4	2.3	2.5	2.2	2.2	2.3	0.11	3.143	0.35	0.4	1.6	6
磺胺苯吡唑	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.2	1.4	0.05	3.143	0.17	0.2	0.8	7
磺胺地索辛	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺喹噁啉	1.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	0.06	3.143	0.18	0.2	0.8	8

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 1 的方法检出限为 0.2~0.6 µg/L，定量限为 0.8~2.4 µg/L。其中 10(52.6%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省疾控预防控制中心
验证日期：2022-03-15

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	2.0	2.0	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9	1.9	0.06	3.143	0.18	0.2	0.8	9
磺胺嘧啶	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.7	1.8	0.06	3.143	0.18	0.2	0.8	9
磺胺噻唑	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	1.7	0.06	3.143	0.18	0.2	0.8	8
磺胺吡啶	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9	0.03	3.143	0.09	0.1	0.4	19
磺胺甲基嘧啶	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	0.02	3.143	0.07	0.1	0.4	18
甲氧苄氨嘧啶	1.7	1.6	1.6	1.7	1.6	1.7	1.6	1.6	0.04	3.143	0.13	0.2	0.8	8
磺胺间甲氧嘧啶	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	0.04	3.143	0.12	0.2	0.8	9
磺胺甲二唑	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9	1.9	0.04	3.143	0.14	0.2	0.8	9
磺胺二甲嘧啶	1.8	1.9	2.0	1.9	1.9	1.8	1.9	1.9	0.04	3.143	0.14	0.2	0.8	9
磺胺甲氧哒嗪	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.02	3.143	0.07	0.1	0.4	18
磺胺氯哒嗪	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	0.06	3.143	0.20	0.2	0.8	8
磺胺甲噁唑	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.7	1.8	0.05	3.143	0.15	0.2	0.8	9
磺胺对甲氧嘧啶	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.03	3.143	0.10	0.1	0.4	19
磺胺多辛	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.02	3.143	0.05	0.1	0.4	18
磺胺二甲异唑	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	0.04	3.143	0.11	0.2	0.8	7
磺胺苯酰	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	0.03	3.143	0.09	0.1	0.4	18
磺胺苯吡唑	1.8	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	0.03	3.143	0.08	0.1	0.4	18
磺胺地索辛	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	0.01	3.143	0.05	0.1	0.4	19
磺胺喹噁啉	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	0.05	3.143	0.14	0.2	0.8	9

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 3 的方法检出限为 0.1~0.2 µg/L，定量限为 0.4~0.8 µg/L。其中 0(0%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 11(57.9%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度不合适，应该降低方法检出限的加标浓度再行测定。第 3 实验室的检出限测定数据未参与统计。

直接进样法的实验室间比对在 7 家实验室间开展，其余 6 家的测定结果均满足 HJ168 的统计要求，因此检出限和定量限统计了 6 家实验室数据。

表 1-2-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 湖南省生态环境监测中心
 验证日期： 2022-03-25

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	2.3	2.3	2.5	2.4	2.3	2.3	2.8	2.4	0.20	3.143	0.61	0.7	2.8	3
磺胺嘧啶	1.7	1.9	2.2	2.0	2.5	2.0	2.2	2.1	0.26	3.143	0.81	0.9	3.6	2
磺胺噻唑	2.0	2.0	2.3	1.8	2.2	2.1	2.4	2.1	0.22	3.143	0.68	0.7	2.8	3
磺胺吡啶	1.6	2.2	2.0	1.7	1.9	1.5	2.1	1.8	0.28	3.143	0.88	0.9	3.6	2
磺胺甲基嘧啶	1.7	1.7	2.0	1.6	2.1	1.5	2.6	1.9	0.36	3.143	1.13	1.2	4.8	2
甲氧苄氨嘧啶	2.1	2.3	2.6	1.9	2.5	2.0	2.1	2.2	0.27	3.143	0.84	0.9	3.6	2
磺胺间甲氧嘧啶	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.2	2.0	0.18	3.143	0.56	0.6	2.4	3
磺胺甲二唑	1.7	1.6	2.6	1.7	2.1	2.3	1.9	2.0	0.38	3.143	1.20	1.2	4.8	2
磺胺二甲嘧啶	1.8	2.0	1.7	1.9	1.6	1.6	2.1	1.8	0.18	3.143	0.56	0.6	2.4	3
磺胺甲氧哒嗪	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.2	2.0	0.18	3.143	0.56	0.6	2.4	3
磺胺氯哒嗪	2.0	2.0	2.3	1.9	2.0	1.6	2.2	2.0	0.21	3.143	0.67	0.7	2.8	3
磺胺甲噁唑	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.2	2.0	0.18	3.143	0.56	0.6	2.4	3
磺胺对甲氧嘧啶	2.0	1.7	2.5	2.3	2.2	1.7	2.1	2.1	0.29	3.143	0.90	1.0	4.0	2
磺胺多辛	2.4	2.3	2.5	2.2	2.0	2.3	2.3	2.3	0.15	3.143	0.47	0.5	2.0	5
磺胺二甲异唑	1.8	1.6	2.0	1.8	1.9	1.5	2.1	1.8	0.19	3.143	0.60	0.6	2.4	3
磺胺苯酰	2.3	1.7	2.1	2.0	2.0	1.6	2.5	2.0	0.30	3.143	0.93	1.0	4.0	2
磺胺苯吡唑	2.3	1.5	2.1	2.2	2.1	1.7	2.6	2.1	0.36	3.143	1.12	1.2	4.8	2
磺胺地索辛	1.8	1.6	2.0	1.8	1.9	1.5	2.1	1.8	0.19	3.143	0.60	0.6	2.4	3
磺胺喹噁啉	1.7	2.4	2.4	2.8	1.4	2.6	3.0	2.3	0.56	3.143	1.75	1.8	7.2	1

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 4 的方法检出限为 0.6~1.8 µg/L，定量限为 2.4~7.2 µg/L。其中 10(52.6%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：武汉市生态环境监控中心
 验证日期：2022-03-15

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	2.0	2.1	1.8	2.0	2.2	1.8	2.2	2.0	0.14	3.143	0.44	0.5	2.0	4
磺胺嘧啶	1.9	2.1	2.0	2.0	2.1	1.8	2.2	2.0	0.13	3.143	0.40	0.5	2.0	4
磺胺噻唑	1.8	2.0	2.0	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	0.13	3.143	0.40	0.4	1.6	5
磺胺吡啶	2.2	1.9	2.1	2.0	1.9	2.0	1.8	2.0	0.15	3.143	0.48	0.5	2.0	4
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.0	2.0	1.8	2.0	2.3	2.2	2.0	0.16	3.143	0.50	0.5	2.0	4
甲氧苄氨嘧啶	1.9	1.8	1.8	1.8	2.0	2.1	2.2	1.9	0.14	3.143	0.45	0.5	2.0	4
磺胺间甲氧嘧啶	1.8	1.7	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	2.0	0.14	3.143	0.44	0.5	2.0	4
磺胺甲二唑	2.0	2.1	2.0	2.1	2.3	1.9	2.0	2.0	0.13	3.143	0.40	0.4	1.6	5
磺胺二甲嘧啶	2.0	2.0	2.2	2.1	1.9	1.9	2.1	2.0	0.13	3.143	0.40	0.4	1.6	5
磺胺甲氧哒嗪	2.2	2.0	1.9	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	0.09	3.143	0.28	0.3	1.2	7
磺胺氯哒嗪	1.9	2.0	2.0	1.8	2.0	1.7	2.0	1.9	0.13	3.143	0.41	0.5	2.0	4
磺胺甲噁唑	2.3	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	1.9	2.1	0.14	3.143	0.43	0.5	2.0	4
磺胺对甲氧嘧啶	1.8	1.9	2.0	1.8	2.0	2.1	2.0	1.9	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺多辛	2.0	1.9	2.0	1.9	1.9	2.2	2.1	2.0	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	5
磺胺二甲异唑	1.6	2.0	1.8	2.0	1.7	1.9	1.8	1.8	0.14	3.143	0.45	0.5	2.0	4
磺胺苯酰	2.1	1.9	2.0	2.0	1.8	1.9	2.2	2.0	0.13	3.143	0.40	0.5	2.0	4
磺胺苯吡唑	2.1	2.0	2.2	2.0	1.9	2.3	1.9	2.0	0.15	3.143	0.48	0.5	2.0	4
磺胺地索辛	2.2	1.8	2.0	2.0	2.1	2.1	2.2	2.1	0.13	3.143	0.41	0.5	2.0	4
磺胺喹噁啉	2.1	2.0	1.9	2.0	2.1	2.0	1.9	2.0	0.09	3.143	0.27	0.3	1.2	7

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 5 的方法检出限为 0.3~0.5 µg/L，定量限为 1.2~2.0 µg/L。其中 17(89.5%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 中持依迪亚（北京）

验证日期： 2022-03-21

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	1.6	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.3	1.5	0.15	3.143	0.46	0.5	2.0	3
磺胺嘧啶	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.1	2.3	0.10	3.143	0.30	0.4	1.6	6
磺胺噻唑	2.1	2.1	2.2	2.3	2.2	2.1	2.0	2.2	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺吡啶	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.2	2.1	2.2	0.09	3.143	0.28	0.3	1.2	7
磺胺甲基嘧啶	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.1	2.2	0.09	3.143	0.28	0.3	1.2	7
甲氧苄氨嘧啶	2.2	2.3	2.1	2.6	2.3	2.3	2.1	2.3	0.20	3.143	0.62	0.7	2.8	3
磺胺间甲氧嘧啶	2.3	2.3	2.2	2.5	2.3	2.3	2.1	2.3	0.11	3.143	0.35	0.4	1.6	6
磺胺甲二唑	2.4	2.4	2.3	2.5	2.5	2.5	2.2	2.4	0.12	3.143	0.37	0.4	1.6	6
磺胺二甲嘧啶	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2	2.2	2.0	2.2	0.12	3.143	0.38	0.4	1.6	6
磺胺甲氧哒嗪	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.0	2.2	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	6
磺胺氯哒嗪	2.2	2.1	2.2	2.4	2.2	2.3	2.0	2.2	0.13	3.143	0.41	0.5	2.0	4
磺胺甲噁唑	1.9	2.0	2.0	2.3	2.0	2.1	1.7	2.0	0.18	3.143	0.57	0.6	2.4	3
磺胺对甲氧嘧啶	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.1	1.3	0.10	3.143	0.31	0.4	1.6	3
磺胺多辛	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.4	1.6	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	4
磺胺二甲异唑	2.1	2.2	2.1	2.3	2.1	2.1	1.9	2.1	0.12	3.143	0.39	0.4	1.6	5
磺胺苯酰	2.4	2.4	2.4	2.5	2.3	2.4	2.1	2.4	0.12	3.143	0.39	0.4	1.6	6
磺胺苯吡唑	2.4	2.3	2.3	2.5	2.3	2.3	2.1	2.3	0.14	3.143	0.43	0.5	2.0	5
磺胺地索辛	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2	2.2	1.9	2.2	0.14	3.143	0.43	0.5	2.0	4
磺胺喹噁啉	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.2	2.0	2.2	0.11	3.143	0.35	0.4	1.6	6

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 6 的方法检出限为 0.3~0.7 µg/L，定量限为 1.2~2.8 µg/L。其中 10(52.6%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市科技技术研究院

验证日期：2022-03-22

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	2.2	2.1	2.4	2.2	2.3	2.3	1.9	2.2	0.17	3.143	0.55	0.6	2.4	4
磺胺嘧啶	2.7	2.1	2.2	2.3	1.9	2.2	2.3	2.2	0.24	3.143	0.76	0.8	3.2	3
磺胺噻唑	2.3	2.2	2.4	2.3	2.0	2.5	2.3	2.3	0.14	3.143	0.46	0.5	2.0	5
磺胺吡啶	2.4	2.4	2.3	2.5	2.4	2.4	2.2	2.4	0.10	3.143	0.31	0.4	1.6	6
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.5	2.4	2.4	2.2	2.5	2.2	2.3	0.16	3.143	0.49	0.5	2.0	5
甲氧苄氨嘧啶	2.1	2.0	2.2	2.3	2.4	2.5	2.4	2.3	0.20	3.143	0.62	0.7	2.8	3
磺胺间甲氧嘧啶	2.3	2.3	2.5	2.2	2.3	2.4	2.4	2.3	0.09	3.143	0.29	0.3	1.2	8
磺胺甲二唑	2.7	2.5	2.1	2.3	2.5	2.4	2.1	2.4	0.22	3.143	0.68	0.7	2.8	3
磺胺二甲嘧啶	2.2	2.3	2.2	2.1	2.0	2.0	2.3	2.1	0.10	3.143	0.33	0.4	1.6	5
磺胺甲氧哒嗪	2.5	2.5	2.7	2.7	2.7	2.6	2.7	2.6	0.08	3.143	0.25	0.3	1.2	9
磺胺氯哒嗪	2.3	2.2	2.3	2.2	2.1	2.1	2.1	2.2	0.09	3.143	0.29	0.3	1.2	7
磺胺甲噁唑	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.1	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	5
磺胺对甲氧嘧啶	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4	2.4	2.2	2.4	0.09	3.143	0.27	0.3	1.2	8
磺胺多辛	2.3	2.1	2.1	2.4	2.5	2.2	2.1	2.2	0.14	3.143	0.45	0.5	2.0	4
磺胺二甲异唑	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.8	2.4	0.18	3.143	0.56	0.6	2.4	4
磺胺苯酰	2.2	1.9	2.0	2.2	2.0	2.2	2.2	2.1	0.13	3.143	0.40	0.5	2.0	4
磺胺苯吡唑	2.0	2.2	2.4	2.5	2.2	2.0	2.1	2.2	0.19	3.143	0.58	0.6	2.4	4
磺胺地索辛	2.5	2.6	2.8	2.6	2.5	2.4	2.5	2.5	0.15	3.143	0.48	0.5	2.0	5
磺胺喹噁啉	2.4	2.5	2.8	2.5	2.4	2.3	2.4	2.5	0.15	3.143	0.46	0.5	2.0	5

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 7 的方法检出限为 0.3~0.8 µg/L，定量限为 1.2~3.2 µg/L。其中 14(73.7%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

表 1-2-2-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-28

平行样品编号	测定结果 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	计算检出限 (µg/L)	方法检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)	备注
	1	2	3	4	5	6	7							
磺胺醋酰	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	2.1	2.1	2.0	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	5
磺胺嘧啶	2.3	2.2	2.3	2.5	2.3	2.1	2.4	2.3	0.13	3.143	0.41	0.5	2.0	5
磺胺噻唑	2.4	2.4	2.8	2.4	2.3	2.2	2.3	2.4	0.18	3.143	0.55	0.6	2.4	4
磺胺吡啶	2.4	2.1	2.3	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	0.10	3.143	0.33	0.4	1.6	6
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.1	0.09	3.143	0.29	0.3	1.2	7
甲氧苄氨嘧啶	2.1	1.9	1.6	1.6	1.8	1.8	1.9	1.8	0.17	3.143	0.54	0.6	2.4	3
磺胺间甲氧嘧啶	1.9	2.0	1.8	2.1	1.9	1.7	2.0	1.9	0.12	3.143	0.37	0.4	1.6	5
磺胺甲二唑	2.1	2.1	2.2	2.3	2.1	2.1	2.2	2.2	0.08	3.143	0.25	0.3	1.2	7
磺胺二甲嘧啶	2.0	1.8	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	1.9	0.08	3.143	0.26	0.3	1.2	6
磺胺甲氧哒嗪	2.1	2.0	2.0	2.4	2.0	2.1	2.0	2.1	0.15	3.143	0.46	0.5	2.0	4
磺胺氯哒嗪	2.3	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	1.9	2.1	0.11	3.143	0.34	0.4	1.6	5
磺胺甲噁唑	1.9	1.8	2.0	1.9	1.9	1.7	1.9	1.9	0.08	3.143	0.24	0.3	1.2	6
磺胺对甲氧嘧啶	2.0	2.1	2.2	2.0	2.0	2.2	2.1	2.1	0.09	3.143	0.27	0.3	1.2	7
磺胺多辛	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.6	1.5	1.6	0.06	3.143	0.17	0.2	0.8	8
磺胺二甲异唑	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	1.7	0.05	3.143	0.16	0.2	0.8	8
磺胺苯酰	2.0	2.0	1.8	1.7	1.9	1.9	2.0	1.9	0.10	3.143	0.32	0.4	1.6	5
磺胺苯吡唑	2.1	2.0	1.8	2.0	2.1	1.9	2.2	2.0	0.13	3.143	0.41	0.5	2.0	4
磺胺地索辛	2.0	2.0	2.0	2.2	2.1	2.3	2.2	2.1	0.11	3.143	0.33	0.4	1.6	5
磺胺喹噁啉	2.2	2.1	2.4	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	0.13	3.143	0.42	0.5	2.0	4

注：备注为目标物样品加标浓度与检出浓度的倍数关系。

结论：直接进样实验结果显示，实验室 10 的方法检出限为 0.2~0.6 µg/L，定量限为 0.8~2.4 µg/L。其中 11(57.9%)种物质均满足目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限范围内，其中 19(100%)种物质均满足目标物样品浓度在 1~9 倍计算出的方法检出限范围内，说明用于测定 MDL 的样品浓度合适。

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 固相萃取法

表 1-3-1-1 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	极差 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	7.7	0.0020
磺胺嘧啶	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.0005	6.4	0.0013
磺胺噻唑	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.011	0.010	0.0006	6.7	0.0018
磺胺吡啶	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.0007	8.2	0.0019
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0005	6.1	0.0013
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	7.4	0.0019
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0004	4.8	0.0012
磺胺甲二唑	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0005	5.2	0.0015
磺胺二甲嘧啶	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0005	6.3	0.0016
磺胺甲氧哒嗪	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	6.3	0.0015
磺胺氯哒嗪	0.009	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.0007	8.0	0.0019
磺胺甲噁唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0004	4.4	0.0012
磺胺对甲氧嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	6.5	0.0017
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0004	3.9	0.0010
磺胺二甲异唑	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0005	6.2	0.0016
磺胺苯酰	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0005	5.0	0.0011
磺胺苯吡唑	0.009	0.008	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.0006	7.3	0.0018
磺胺地索辛	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0004	4.7	0.0011
磺胺喹噁啉	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0005	5.1	0.0013

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 1 的方法检出限为 0.002~0.003 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.012 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.008~0.010 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0004~0.0007 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 3.9%~8.2%。6 组平行样的极差为 0.0010~0.0020 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 11%~23%。

表 1-3-1-2 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.009	0.010	0.009	0.006	0.010	0.008	0.009	0.0012	14	0.0034
磺胺嘧啶	0.009	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.010	0.0013	12	0.0035
磺胺噻唑	0.011	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.010	0.0014	14	0.0041
磺胺吡啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0005	5.2	0.0015
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	6.3	0.0015
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	6.5	0.0017
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.006	0.007	0.010	0.007	0.007	0.0015	21	0.0045
磺胺甲二唑	0.009	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.009	0.0007	8.0	0.0019
磺胺二甲嘧啶	0.012	0.013	0.012	0.010	0.013	0.013	0.012	0.0013	11	0.0038
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.010	0.009	0.0007	7.5	0.0020
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.008	0.007	0.011	0.009	0.009	0.0015	17	0.0041
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.008	0.012	0.011	0.010	0.0015	15	0.0045
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	3.7	0.0008
磺胺多辛	0.011	0.012	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.0009	8.2	0.0025
磺胺二甲异唑	0.011	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.010	0.0011	11	0.0032
磺胺苯酐	0.012	0.011	0.011	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0010	9.2	0.0024
磺胺苯吡唑	0.008	0.010	0.008	0.006	0.010	0.009	0.008	0.0017	20	0.0045
磺胺地索辛	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.0006	5.7	0.0019
磺胺喹噁啉	0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.0009	8.2	0.0027

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 2 的方法检出限为 0.001~0.005 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.020 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.007~0.012 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0003~0.0017 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 3.7%~21%。6 组平行样的极差为 0.0008~0.0045 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.8%~57%。

表 1-3-1-3 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.009	0.009	0.009	0.009	0.007	0.010	0.009	0.0008	9.3	0.0024
磺胺嘧啶	0.007	0.011	0.009	0.010	0.006	0.009	0.009	0.0019	22	0.0046
磺胺噻唑	0.009	0.011	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.0007	6.8	0.0016
磺胺吡啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0005	5.3	0.0013
磺胺甲基嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.005	0.010	0.009	0.0016	19	0.0043
甲氧苄氨嘧啶	0.010	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.0007	7.0	0.0019
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0004	4.5	0.0011
磺胺甲二唑	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0005	5.5	0.0014
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0005	5.6	0.0014
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	6.9	0.0019
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0008	8.5	0.0019
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.009	0.009	0.011	0.010	0.0006	6.5	0.0016
磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	6.0	0.0016
磺胺多辛	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	6.9	0.0019
磺胺二甲异唑	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	7.2	0.0017
磺胺苯酰	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0006	6.1	0.0015
磺胺苯吡唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0005	5.3	0.0013
磺胺地索辛	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0007	6.9	0.0015
磺胺喹噁啉	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.010	0.009	0.0007	7.9	0.0017

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 3 的方法检出限为 0.001~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.024 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.009~0.010 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0004~0.0019 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.5%~22%。6 组平行样的极差为 0.0011~0.0046 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 12%~57%。

表 1-3-1-4 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0005	7.8	0.0012
磺胺嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	4.6	0.0011
磺胺噻唑	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0006	8.6	0.0014
磺胺吡啶	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0006	9.0	0.0013
磺胺甲基嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0007	10	0.0020
甲氧苄氨嘧啶	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.0006	7.7	0.0017
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0004	6.1	0.0013
磺胺甲二唑	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.0004	7.4	0.0009
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0003	4.1	0.0008
磺胺甲氧哒嗪	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.0005	7.7	0.0015
磺胺氯哒嗪	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0007	9.8	0.0019
磺胺甲噁唑	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.0011	9.9	0.0028
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.0006	9.4	0.0016
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0005	6.0	0.0013
磺胺二甲异唑	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	4.0	0.0008
磺胺苯酰	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.0005	7.2	0.0014
磺胺苯吡唑	0.009	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.0012	15	0.0032
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0004	4.5	0.0011
磺胺喹噁啉	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0008	11	0.0022

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 4 的方法检出限为 0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.006~0.011 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.0%~15%。6 组平行样的极差为 0.0008~0.0032 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.8%~38%。

表 1-3-1-5 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.008	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.0006	7.1	0.0017
磺胺嘧啶	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0005	5.3	0.0013
磺胺噻唑	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	5.2	0.0012
磺胺吡啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.0007	9.4	0.0016
磺胺甲基嘧啶	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0006	8.6	0.0016
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.0004	5.2	0.0011
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.0005	6.4	0.0013
磺胺甲二唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0005	5.1	0.0013
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.009	0.008	0.0006	7.3	0.0016
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	6.2	0.0012
磺胺氯哒嗪	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	4.2	0.0008
磺胺甲噁唑	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	6.0	0.0013
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0004	5.2	0.0012
磺胺多辛	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.009	0.008	0.0006	7.1	0.0017
磺胺二甲异唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0004	4.6	0.0012
磺胺苯酐	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0004	4.6	0.0011
磺胺苯吡唑	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0004	4.3	0.0009
磺胺地索辛	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0005	6.3	0.0013
磺胺喹噁啉	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.009	0.0005	6.0	0.0015

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 5 的方法检出限为 0.001~0.002 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.002~0.008 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.007~0.009 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0004~0.0007 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.2%~9.4%。6 组平行样的极差为 0.0008~0.0017 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.3%~23%。

表 1-3-1-6 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位： 中持依迪亚（北京）
验证日期： 2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.009	0.010	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0007	7.9	0.0017
磺胺嘧啶	0.010	0.011	0.009	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0006	6.1	0.0016
磺胺噻唑	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.0003	2.9	0.0007
磺胺吡啶	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0006	7.1	0.0018
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0007	7.4	0.0019
甲氧苄氨嘧啶	0.009	0.007	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008	0.0009	12	0.0028
磺胺间甲氧嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.007	0.008	0.009	0.0010	11	0.0028
磺胺甲二唑	0.011	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0006	5.9	0.0016
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.0010	13	0.0026
磺胺甲氧哒嗪	0.012	0.011	0.011	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0010	9.2	0.0024
磺胺氯哒嗪	0.011	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.0006	5.7	0.0019
磺胺甲噁唑	0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.0009	8.2	0.0027
磺胺对甲氧嘧啶	0.011	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.010	0.0011	11	0.0032
磺胺多辛	0.011	0.011	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0006	5.7	0.0018
磺胺二甲异唑	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0007	7.1	0.0020
磺胺苯酐	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0010	9.8	0.0029
磺胺苯吡唑	0.012	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	0.0012	12	0.0037
磺胺地索辛	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.0008	7.7	0.0023
磺胺喹噁啉	0.011	0.011	0.011	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0008	7.4	0.0018

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 6 的方法检出限为 0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.008~0.011 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.9%~13%。6 组平行样的极差为 0.0007~0.0037 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 7.5%~38%。

表 1-3-1-7 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2020-12-14

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.010	0.009	0.0007	8.0	0.0021
磺胺嘧啶	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0006	7.5	0.0018
磺胺噻唑	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0006	7.0	0.0018
磺胺吡啶	0.011	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0008	8.6	0.0019
磺胺甲基嘧啶	0.010	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0006	6.6	0.0018
甲氧苄氨嘧啶	0.014	0.012	0.011	0.011	0.011	0.012	0.012	0.0010	8.3	0.0026
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.008	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.0006	7.9	0.0017
磺胺甲二唑	0.012	0.010	0.009	0.011	0.010	0.011	0.010	0.0007	6.9	0.0023
磺胺二甲嘧啶	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.0007	5.8	0.0019
磺胺甲氧哒嗪	0.011	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.0007	6.6	0.0018
磺胺氯哒嗪	0.011	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0007	7.2	0.0020
磺胺甲噁唑	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0005	4.9	0.0014
磺胺对甲氧嘧啶	0.012	0.011	0.011	0.013	0.012	0.014	0.012	0.0010	8.1	0.0025
磺胺多辛	0.008	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0006	8.3	0.0017
磺胺二甲异唑	0.011	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.0008	8.4	0.0021
磺胺苯酐	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.0001	1.9	0.0003
磺胺苯吡唑	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0006	7.1	0.0016
磺胺地索辛	0.010	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0007	8.1	0.0020
磺胺喹噁啉	0.009	0.011	0.010	0.010	0.010	0.007	0.009	0.0012	13	0.0035

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 7 的方法检出限为 0.002~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.006~0.012 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0001~0.0012 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.9%~13%。6 组平行样的极差为 0.0003~0.0035 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 4.8%~38%。

表 1-3-1-8 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位： 华东理工大学
验证日期： 2020-12-14

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.009	0.009	0.009	0.009	0.007	0.010	0.009	0.001	9.3	0.0024
磺胺嘧啶	0.007	0.011	0.009	0.010	0.006	0.009	0.009	0.002	22	0.0046
磺胺噻唑	0.009	0.011	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.001	6.8	0.0016
磺胺吡啶	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.000	4.3	0.0013
磺胺甲基嘧啶	0.011	0.011	0.011	0.011	0.007	0.012	0.011	0.002	15	0.0043
甲氧苄氨嘧啶	0.010	0.011	0.010	0.010	0.009	0.011	0.010	0.001	7.0	0.0019
磺胺间甲氧嘧啶	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.000	4.5	0.0011
磺胺甲二唑	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.001	5.5	0.0014
磺胺二甲嘧啶	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	5.6	0.0014
磺胺甲氧哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	6.9	0.0019
磺胺氯哒嗪	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	8.5	0.0019
磺胺甲噁唑	0.010	0.011	0.010	0.009	0.009	0.011	0.010	0.001	6.5	0.0016
磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	6.0	0.0016
磺胺多辛	0.009	0.010	0.010	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	6.9	0.0019
磺胺二甲异唑	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	7.2	0.0017
磺胺苯酐	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.001	6.1	0.0015
磺胺苯吡唑	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.000	5.3	0.0013
磺胺地索辛	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.001	6.9	0.0015
磺胺喹噁啉	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.010	0.009	0.001	7.9	0.0017

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 8 的方法检出限为 0.002~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.008~0.024 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.009~0.011 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0004~0.0019 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.2%~22%。6 组平行样的极差为 0.0011~0.0046 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 11.7%~53%。

表 1-3-1-9 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：山东省分析测试中心
验证日期：2021-01-14

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.001	7.8	0.0012
磺胺嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.000	4.6	0.0011
磺胺噻唑	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.001	8.6	0.0014
磺胺吡啶	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.001	9.0	0.0013
磺胺甲基嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.001	10	0.0020
甲氧苄氨嘧啶	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.001	7.7	0.0017
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.000	6.1	0.0013
磺胺甲二唑	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.000	7.4	0.0009
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.000	4.1	0.0008
磺胺甲氧哒嗪	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.000	7.7	0.0015
磺胺氯哒嗪	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.001	9.8	0.0019
磺胺甲噁唑	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.001	9.9	0.0028
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.001	9.4	0.0016
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.001	6.0	0.0013
磺胺二甲异唑	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.000	4.0	0.0008
磺胺苯酐	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.000	7.2	0.0014
磺胺苯吡唑	0.009	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.001	15	0.0032
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.000	4.5	0.0011
磺胺喹噁啉	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.001	11	0.0022

结论：固相萃取法实验结果显示，实验室 9 的方法检出限为 0.001~0.004 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.004~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.005~0.011 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.0003~0.0012 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.0%~15%。6 组平行样的极差为 0.0008~0.0032 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.8%~38%。

表 1-3-1-10 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.116	0.119	0.120	0.115	0.103	0.107	0.113	0.007	6.0	0.017
磺胺嘧啶	0.080	0.078	0.081	0.075	0.074	0.077	0.078	0.003	3.5	0.007
磺胺噻唑	0.112	0.110	0.117	0.107	0.110	0.115	0.112	0.004	3.3	0.010
磺胺吡啶	0.103	0.101	0.106	0.084	0.101	0.102	0.100	0.008	7.9	0.022
磺胺甲基嘧啶	0.093	0.094	0.095	0.088	0.090	0.090	0.092	0.003	3.0	0.007
甲氧苄氨嘧啶	0.103	0.103	0.106	0.096	0.102	0.103	0.102	0.003	3.2	0.010
磺胺间甲氧嘧啶	0.089	0.091	0.087	0.084	0.085	0.088	0.087	0.003	3.0	0.007
磺胺甲二唑	0.100	0.098	0.102	0.094	0.098	0.106	0.100	0.004	4.1	0.012
磺胺二甲嘧啶	0.088	0.085	0.089	0.077	0.080	0.085	0.084	0.005	5.5	0.012
磺胺甲氧哒嗪	0.097	0.093	0.099	0.089	0.093	0.095	0.094	0.004	3.7	0.010
磺胺氯哒嗪	0.095	0.093	0.100	0.096	0.103	0.105	0.099	0.005	4.8	0.012
磺胺甲噻唑	0.097	0.097	0.101	0.090	0.093	0.101	0.097	0.004	4.5	0.011
磺胺对甲氧嘧啶	0.104	0.101	0.106	0.096	0.103	0.104	0.102	0.004	3.4	0.010
磺胺多辛	0.089	0.094	0.102	0.093	0.101	0.106	0.098	0.006	6.6	0.017
磺胺二甲异唑	0.090	0.098	0.101	0.094	0.098	0.099	0.097	0.004	4.1	0.011
磺胺苯酐	0.103	0.095	0.109	0.098	0.104	0.108	0.103	0.005	5.3	0.014
磺胺苯吡唑	0.085	0.085	0.087	0.080	0.078	0.081	0.083	0.004	4.2	0.009
磺胺地索辛	0.098	0.098	0.101	0.094	0.097	0.096	0.097	0.002	2.4	0.007
磺胺喹噁啉	0.102	0.100	0.108	0.097	0.101	0.108	0.103	0.004	4.3	0.011

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.078~0.113 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.002~0.008 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.4%~7.9%。6 组平行样的极差为 0.007~0.022 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 7.2%~23%。

表 1-3-1-11 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.103	0.102	0.101	0.112	0.112	0.107	0.106	0.005	4.7	0.011
磺胺嘧啶	0.093	0.097	0.095	0.104	0.108	0.104	0.100	0.006	6.0	0.015
磺胺噻唑	0.110	0.110	0.102	0.115	0.113	0.111	0.110	0.004	4.0	0.013
磺胺吡啶	0.112	0.115	0.114	0.127	0.124	0.122	0.119	0.006	5.2	0.015
磺胺甲基嘧啶	0.114	0.114	0.114	0.119	0.116	0.114	0.115	0.002	1.8	0.005
甲氧苄氨嘧啶	0.116	0.119	0.118	0.124	0.127	0.120	0.121	0.004	3.4	0.011
磺胺间甲氧嘧啶	0.123	0.127	0.124	0.136	0.133	0.128	0.129	0.005	4.0	0.013
磺胺甲二唑	0.103	0.109	0.109	0.115	0.113	0.111	0.110	0.004	3.8	0.012
磺胺二甲嘧啶	0.098	0.099	0.096	0.104	0.105	0.101	0.101	0.004	3.5	0.009
磺胺甲氧哒嗪	0.123	0.086	0.118	0.105	0.109	0.096	0.106	0.014	13	0.037
磺胺氯哒嗪	0.102	0.104	0.101	0.112	0.114	0.108	0.107	0.005	5.0	0.013
磺胺甲噁唑	0.108	0.108	0.106	0.114	0.118	0.112	0.111	0.005	4.1	0.012
磺胺对甲氧嘧啶	0.096	0.101	0.103	0.094	0.105	0.104	0.101	0.005	4.5	0.011
磺胺多辛	0.125	0.121	0.125	0.130	0.133	0.124	0.126	0.004	3.5	0.012
磺胺二甲异唑	0.105	0.102	0.099	0.107	0.112	0.113	0.106	0.006	5.2	0.014
磺胺苯酐	0.108	0.106	0.103	0.108	0.118	0.110	0.109	0.005	4.7	0.015
磺胺苯吡唑	0.103	0.101	0.102	0.111	0.113	0.108	0.106	0.005	4.7	0.012
磺胺地索辛	0.125	0.121	0.125	0.130	0.133	0.124	0.126	0.004	3.5	0.012
磺胺喹噁啉	0.127	0.113	0.107	0.118	0.118	0.115	0.116	0.007	5.7	0.020

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.100~0.129 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.002~0.014 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.8%~13%。6 组平行样的极差为 0.005~0.037 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 4.3%~35%。

表 1-3-1-12 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.115	0.103	0.110	0.102	0.112	0.105	0.108	0.005	4.9	0.013
磺胺嘧啶	0.104	0.096	0.108	0.102	0.087	0.082	0.097	0.010	11	0.026
磺胺噻唑	0.092	0.088	0.091	0.084	0.089	0.088	0.089	0.003	3.2	0.008
磺胺吡啶	0.107	0.105	0.113	0.102	0.110	0.112	0.108	0.004	3.9	0.011
磺胺甲基嘧啶	0.116	0.112	0.120	0.110	0.118	0.119	0.116	0.004	3.5	0.010
甲氧苄氨嘧啶	0.120	0.118	0.127	0.119	0.124	0.125	0.122	0.004	3.0	0.009
磺胺间甲氧嘧啶	0.122	0.124	0.135	0.125	0.129	0.130	0.128	0.005	3.7	0.013
磺胺甲二唑	0.110	0.108	0.116	0.103	0.111	0.113	0.110	0.004	4.0	0.013
磺胺二甲嘧啶	0.112	0.115	0.123	0.112	0.120	0.118	0.117	0.004	3.8	0.011
磺胺甲氧哒嗪	0.109	0.110	0.116	0.107	0.113	0.112	0.111	0.003	2.9	0.009
磺胺氯哒嗪	0.109	0.110	0.120	0.105	0.116	0.120	0.113	0.006	5.5	0.015
磺胺甲噁唑	0.100	0.095	0.093	0.107	0.102	0.095	0.099	0.005	5.4	0.014
磺胺对甲氧嘧啶	0.121	0.125	0.134	0.122	0.128	0.133	0.127	0.005	4.3	0.013
磺胺多辛	0.097	0.105	0.108	0.099	0.109	0.103	0.104	0.005	4.6	0.012
磺胺二甲异唑	0.109	0.110	0.116	0.107	0.113	0.112	0.111	0.003	2.9	0.009
磺胺苯酰	0.102	0.111	0.108	0.106	0.108	0.110	0.108	0.003	3.0	0.009
磺胺苯吡唑	0.107	0.105	0.113	0.101	0.110	0.112	0.108	0.005	4.2	0.012
磺胺地索辛	0.099	0.110	0.121	0.104	0.109	0.122	0.111	0.009	8.3	0.023
磺胺喹噁啉	0.100	0.108	0.103	0.110	0.103	0.111	0.106	0.004	4.2	0.011

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.089~0.128 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.003~0.010 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.9%~11%。6 组平行样的极差为 0.008~0.026 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 7.3%~27%。

表 1-3-1-13 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0005	7.8	0.0012
磺胺嘧啶	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.0004	4.6	0.0011
磺胺噻唑	0.007	0.007	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0006	8.6	0.0014
磺胺吡啶	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0006	9.0	0.0013
磺胺甲基嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007	0.007	0.0007	10	0.0020
甲氧苄氨嘧啶	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.0006	7.7	0.0017
磺胺间甲氧嘧啶	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.0004	6.1	0.0013
磺胺甲二唑	0.005	0.005	0.006	0.006	0.005	0.006	0.005	0.0004	7.4	0.0009
磺胺二甲嘧啶	0.008	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.0003	4.1	0.0008
磺胺甲氧哒嗪	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.0005	7.7	0.0015
磺胺氯哒嗪	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.007	0.0007	9.8	0.0019
磺胺甲噁唑	0.011	0.012	0.011	0.010	0.009	0.011	0.011	0.0011	9.9	0.0028
磺胺对甲氧嘧啶	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.0006	9.4	0.0016
磺胺多辛	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.0005	6.0	0.0013
磺胺二甲异唑	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0003	4.0	0.0008
磺胺苯酞	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.007	0.0005	7.2	0.0014
磺胺苯吡唑	0.009	0.010	0.007	0.008	0.007	0.007	0.008	0.0012	15	0.0032
磺胺地索辛	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.0004	4.5	0.0011
磺胺喹噁啉	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007	0.007	0.0008	11	0.0022

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.073~0.100 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.003~0.012 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 3.4%~14%。6 组平行样的极差为 0.009~0.031 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.0%~36%。

表 1-3-1-14 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.109	0.107	0.105	0.115	0.114	0.109	0.110	0.004	3.6	0.010
磺胺嘧啶	0.097	0.103	0.104	0.107	0.113	0.105	0.105	0.005	5.0	0.016
磺胺噻唑	0.100	0.105	0.100	0.110	0.106	0.107	0.105	0.004	3.8	0.010
磺胺吡啶	0.088	0.093	0.090	0.093	0.094	0.092	0.092	0.002	2.5	0.006
磺胺甲基嘧啶	0.095	0.099	0.096	0.103	0.104	0.101	0.100	0.004	3.7	0.009
甲氧苄氨嘧啶	0.097	0.103	0.099	0.104	0.102	0.103	0.101	0.003	2.7	0.007
磺胺间甲氧嘧啶	0.097	0.100	0.100	0.105	0.103	0.096	0.100	0.003	3.4	0.009
磺胺甲二唑	0.098	0.107	0.097	0.106	0.105	0.104	0.103	0.004	4.1	0.010
磺胺二甲嘧啶	0.096	0.100	0.097	0.102	0.101	0.100	0.099	0.002	2.4	0.006
磺胺甲氧哒嗪	0.095	0.100	0.099	0.104	0.102	0.100	0.100	0.003	3.0	0.009
磺胺氯哒嗪	0.098	0.102	0.098	0.106	0.103	0.104	0.102	0.003	3.2	0.008
磺胺甲噁唑	0.099	0.107	0.101	0.106	0.107	0.104	0.104	0.003	3.2	0.008
磺胺对甲氧嘧啶	0.095	0.095	0.101	0.099	0.097	0.105	0.099	0.004	3.9	0.010
磺胺多辛	0.093	0.102	0.093	0.104	0.096	0.105	0.099	0.005	5.6	0.012
磺胺二甲异唑	0.094	0.097	0.093	0.100	0.098	0.098	0.097	0.003	2.7	0.007
磺胺苯酐	0.100	0.104	0.092	0.094	0.106	0.108	0.101	0.007	6.5	0.016
磺胺苯吡唑	0.094	0.093	0.096	0.102	0.096	0.099	0.097	0.003	3.4	0.009
磺胺地索辛	0.092	0.096	0.092	0.103	0.096	0.101	0.097	0.005	4.7	0.011
磺胺喹噁啉	0.095	0.092	0.092	0.098	0.088	0.103	0.095	0.005	5.6	0.015

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 µg/L 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.092~0.110 µg/L，标准偏差 0.002~0.007 µg/L，相对标准偏差 2.4%~6.5%。6 组平行样的极差为 0.006~0.016 µg/L，对应的相对标准偏差为 6.1%~16%。

表 1-3-1-15 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	相对标准偏差 (%)	极差 (µg/L)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.091	0.108	0.107	0.109	0.098	0.086	0.100	0.010	9.8	0.023
磺胺嘧啶	0.107	0.116	0.109	0.115	0.132	0.126	0.118	0.010	8.3	0.025
磺胺噻唑	0.105	0.106	0.132	0.112	0.112	0.103	0.112	0.011	9.5	0.029
磺胺吡啶	0.103	0.100	0.113	0.102	0.109	0.122	0.108	0.008	7.7	0.022
磺胺甲基嘧啶	0.102	0.103	0.113	0.093	0.107	0.098	0.103	0.007	6.8	0.020
甲氧苄氨嘧啶	0.100	0.094	0.099	0.092	0.082	0.096	0.094	0.007	7.0	0.018
磺胺间甲氧嘧啶	0.097	0.101	0.108	0.093	0.105	0.098	0.100	0.006	5.5	0.015
磺胺甲二唑	0.100	0.113	0.117	0.107	0.104	0.134	0.113	0.012	11	0.034
磺胺二甲嘧啶	0.103	0.107	0.118	0.095	0.096	0.116	0.106	0.010	9.2	0.023
磺胺甲氧哒嗪	0.119	0.126	0.129	0.108	0.110	0.117	0.118	0.008	7.1	0.021
磺胺氯哒嗪	0.119	0.138	0.122	0.098	0.102	0.117	0.116	0.014	12	0.040
磺胺甲噁唑	0.102	0.108	0.101	0.117	0.124	0.080	0.105	0.015	14	0.044
磺胺对甲氧嘧啶	0.099	0.108	0.108	0.102	0.098	0.101	0.103	0.004	4.3	0.010
磺胺多辛	0.096	0.106	0.109	0.101	0.098	0.076	0.098	0.012	12	0.033
磺胺二甲异唑	0.093	0.104	0.106	0.087	0.092	0.105	0.098	0.008	8.3	0.019
磺胺苯酰	0.107	0.122	0.129	0.107	0.117	0.121	0.117	0.009	7.5	0.022
磺胺苯吡唑	0.110	0.119	0.125	0.114	0.107	0.125	0.117	0.008	6.5	0.018
磺胺地索辛	0.117	0.112	0.102	0.109	0.122	0.100	0.110	0.009	7.7	0.022
磺胺喹噁啉	0.097	0.108	0.110	0.093	0.107	0.107	0.104	0.007	6.7	0.017

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.094~0.118 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.004~0.015 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.3%~14%。6 组平行样的极差为 0.010~0.044 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 9.7%~43%。

表 1-3-1-16 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.196	0.222	0.207	0.186	0.222	0.223	0.209	0.016	7.5	0.037
磺胺嘧啶	0.185	0.180	0.182	0.163	0.168	0.166	0.174	0.009	5.4	0.022
磺胺噻唑	0.205	0.204	0.213	0.190	0.201	0.205	0.203	0.008	3.7	0.023
磺胺吡啶	0.158	0.177	0.159	0.167	0.153	0.157	0.162	0.009	5.4	0.024
磺胺甲基嘧啶	0.150	0.149	0.152	0.134	0.140	0.141	0.144	0.007	4.9	0.018
甲氧苄氨嘧啶	0.182	0.181	0.180	0.167	0.174	0.176	0.177	0.006	3.2	0.015
磺胺间甲氧嘧啶	0.152	0.147	0.148	0.128	0.138	0.140	0.142	0.009	6.1	0.024
磺胺甲二唑	0.172	0.178	0.176	0.160	0.166	0.168	0.170	0.007	3.9	0.018
磺胺二甲嘧啶	0.196	0.190	0.197	0.170	0.175	0.171	0.183	0.013	6.9	0.027
磺胺甲氧哒嗪	0.165	0.153	0.167	0.148	0.153	0.157	0.157	0.007	4.7	0.019
磺胺氯哒嗪	0.181	0.182	0.184	0.168	0.180	0.179	0.179	0.006	3.2	0.016
磺胺甲噁唑	0.171	0.162	0.177	0.144	0.159	0.163	0.163	0.011	6.9	0.033
磺胺对甲氧嘧啶	0.181	0.171	0.180	0.160	0.172	0.172	0.173	0.008	4.4	0.021
磺胺多辛	0.177	0.159	0.183	0.168	0.174	0.179	0.173	0.009	5.0	0.024
磺胺二甲异唑	0.172	0.160	0.179	0.158	0.167	0.169	0.168	0.008	4.6	0.021
磺胺苯酐	0.170	0.160	0.178	0.165	0.180	0.183	0.173	0.009	5.3	0.023
磺胺苯吡唑	0.194	0.189	0.191	0.170	0.176	0.168	0.181	0.011	6.3	0.026
磺胺地索辛	0.171	0.162	0.165	0.152	0.164	0.156	0.162	0.007	4.2	0.019
磺胺喹噁啉	0.187	0.181	0.193	0.170	0.179	0.181	0.182	0.008	4.3	0.023

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.142~0.209 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.006~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 3.2%~7.5%。6 组平行样的极差为 0.015~0.037 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 8.6%~21%。

表 1-3-1-17 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.182	0.195	0.168	0.161	0.179	0.184	0.178	0.012	6.8	0.034
磺胺嘧啶	0.173	0.193	0.161	0.157	0.176	0.183	0.174	0.013	7.7	0.036
磺胺噻唑	0.192	0.198	0.177	0.169	0.189	0.196	0.187	0.011	6.1	0.029
磺胺吡啶	0.192	0.207	0.172	0.172	0.187	0.200	0.188	0.014	7.6	0.035
磺胺甲基嘧啶	0.183	0.191	0.163	0.165	0.179	0.182	0.177	0.011	6.2	0.028
甲氧苄氨嘧啶	0.177	0.186	0.161	0.151	0.170	0.176	0.170	0.013	7.4	0.035
磺胺间甲氧嘧啶	0.195	0.209	0.181	0.174	0.205	0.209	0.196	0.015	7.7	0.035
磺胺甲二唑	0.208	0.189	0.168	0.191	0.211	0.182	0.192	0.016	8.4	0.043
磺胺二甲嘧啶	0.172	0.190	0.160	0.153	0.172	0.184	0.172	0.014	8.1	0.037
磺胺甲氧哒嗪	0.206	0.204	0.188	0.176	0.206	0.188	0.195	0.013	6.4	0.030
磺胺氯哒嗪	0.178	0.191	0.165	0.161	0.177	0.185	0.176	0.011	6.5	0.030
磺胺甲噁唑	0.181	0.199	0.173	0.163	0.180	0.188	0.181	0.012	6.8	0.036
磺胺对甲氧嘧啶	0.191	0.207	0.179	0.203	0.194	0.198	0.195	0.010	5.1	0.028
磺胺多辛	0.176	0.192	0.165	0.160	0.176	0.182	0.175	0.012	6.6	0.032
磺胺二甲异唑	0.181	0.192	0.169	0.154	0.179	0.191	0.178	0.014	8.1	0.038
磺胺苯酞	0.172	0.189	0.164	0.152	0.168	0.177	0.170	0.012	7.3	0.037
磺胺苯吡唑	0.169	0.189	0.165	0.151	0.171	0.181	0.171	0.013	7.7	0.038
磺胺地索辛	0.176	0.192	0.165	0.160	0.176	0.182	0.175	0.012	6.6	0.032
磺胺喹噁啉	0.184	0.197	0.172	0.163	0.188	0.186	0.182	0.012	6.7	0.034

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.170~0.196 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.010~0.016 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 5.1%~8.4%。6 组平行样的极差为 0.028~0.043 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 14%~23%。

表 1-3-1-18 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.199	0.171	0.181	0.142	0.198	0.159	0.175	0.022	13	0.057
磺胺嘧啶	0.170	0.174	0.161	0.127	0.169	0.149	0.158	0.018	11	0.047
磺胺噻唑	0.162	0.144	0.153	0.127	0.156	0.129	0.145	0.015	10	0.035
磺胺吡啶	0.133	0.144	0.138	0.154	0.147	0.156	0.145	0.009	6.1	0.023
磺胺甲基嘧啶	0.209	0.204	0.216	0.175	0.196	0.179	0.197	0.017	8.4	0.041
甲氧苄氨嘧啶	0.270	0.207	0.241	0.172	0.234	0.212	0.223	0.034	15	0.098
磺胺间甲氧嘧啶	0.192	0.197	0.203	0.165	0.188	0.162	0.185	0.017	9.2	0.041
磺胺甲二唑	0.215	0.243	0.254	0.216	0.251	0.214	0.232	0.019	8.3	0.040
磺胺二甲嘧啶	0.261	0.238	0.251	0.214	0.247	0.202	0.236	0.023	9.7	0.059
磺胺甲氧哒嗪	0.169	0.159	0.169	0.129	0.181	0.142	0.158	0.019	12	0.052
磺胺氯哒嗪	0.157	0.173	0.184	0.208	0.176	0.219	0.186	0.023	12	0.062
磺胺甲噁唑	0.223	0.246	0.256	0.179	0.253	0.191	0.225	0.033	15	0.077
磺胺对甲氧嘧啶	0.152	0.135	0.151	0.131	0.147	0.124	0.140	0.012	8.3	0.028
磺胺多辛	0.226	0.247	0.232	0.184	0.222	0.196	0.218	0.023	11	0.063
磺胺二甲异唑	0.257	0.251	0.252	0.214	0.262	0.185	0.237	0.031	13	0.077
磺胺苯酰	0.285	0.245	0.251	0.228	0.265	0.227	0.250	0.022	8.9	0.058
磺胺苯吡唑	0.164	0.162	0.153	0.146	0.165	0.134	0.154	0.012	8.0	0.031
磺胺地索辛	0.156	0.154	0.168	0.136	0.168	0.128	0.152	0.017	11	0.040
磺胺喹噁啉	0.238	0.220	0.249	0.198	0.238	0.200	0.224	0.021	9.6	0.051

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.140~0.250 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.009~0.034 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 6.1%~15%。6 组平行样的极差为 0.023~0.098 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 16%~44%。

表 1-3-1-19 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.142	0.177	0.153	0.135	0.148	0.176	0.155	0.018	11	0.042
磺胺嘧啶	0.189	0.186	0.196	0.175	0.187	0.191	0.187	0.007	3.7	0.021
磺胺噻唑	0.163	0.180	0.174	0.173	0.196	0.174	0.177	0.011	6.2	0.033
磺胺吡啶	0.123	0.150	0.166	0.143	0.160	0.204	0.158	0.027	17	0.081
磺胺甲基嘧啶	0.129	0.131	0.157	0.132	0.144	0.162	0.143	0.014	10	0.033
甲氧苄氨嘧啶	0.155	0.155	0.184	0.148	0.168	0.182	0.165	0.015	9.2	0.036
磺胺间甲氧嘧啶	0.128	0.148	0.158	0.134	0.137	0.163	0.145	0.014	9.7	0.035
磺胺甲二唑	0.119	0.136	0.144	0.127	0.142	0.139	0.135	0.010	7.2	0.025
磺胺二甲嘧啶	0.168	0.162	0.182	0.156	0.161	0.182	0.169	0.011	6.6	0.026
磺胺甲氧哒嗪	0.148	0.132	0.158	0.128	0.165	0.178	0.152	0.019	13	0.050
磺胺氯哒嗪	0.159	0.145	0.180	0.156	0.169	0.171	0.163	0.012	7.6	0.035
磺胺甲噁唑	0.189	0.203	0.229	0.184	0.257	0.215	0.213	0.027	13	0.073
磺胺对甲氧嘧啶	0.181	0.163	0.188	0.138	0.159	0.162	0.165	0.018	11	0.050
磺胺多辛	0.154	0.168	0.170	0.164	0.157	0.183	0.166	0.010	6.2	0.029
磺胺二甲异唑	0.187	0.186	0.193	0.186	0.178	0.179	0.185	0.006	3.0	0.015
磺胺苯酰	0.144	0.143	0.152	0.117	0.162	0.158	0.146	0.016	11	0.045
磺胺苯吡唑	0.172	0.164	0.174	0.158	0.149	0.171	0.165	0.010	5.9	0.025
磺胺地索辛	0.187	0.172	0.171	0.176	0.181	0.192	0.180	0.008	4.7	0.021
磺胺喹噁啉	0.175	0.156	0.175	0.134	0.159	0.138	0.156	0.018	11	0.041

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.135~0.213 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.006~0.027 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 3.0%~17%。6 组平行样的极差为 0.015~0.081 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 8.1%~50%。

表 1-3-1-20 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	0.192	0.205	0.223	0.176	0.209	0.176	0.197	0.019	9.6	0.047
磺胺嘧啶	0.169	0.162	0.165	0.171	0.182	0.156	0.168	0.009	5.3	0.026
磺胺噻唑	0.204	0.186	0.196	0.149	0.212	0.173	0.187	0.023	12	0.063
磺胺吡啶	0.251	0.217	0.268	0.195	0.244	0.213	0.231	0.027	12	0.073
磺胺甲基嘧啶	0.207	0.185	0.229	0.158	0.208	0.174	0.194	0.026	13	0.071
甲氧苄氨嘧啶	0.180	0.174	0.200	0.149	0.184	0.165	0.175	0.017	9.9	0.051
磺胺间甲氧嘧啶	0.218	0.192	0.233	0.162	0.214	0.182	0.200	0.026	13	0.071
磺胺甲二唑	0.237	0.215	0.258	0.190	0.215	0.203	0.220	0.024	11	0.068
磺胺二甲嘧啶	0.184	0.162	0.191	0.144	0.178	0.156	0.169	0.018	11	0.047
磺胺甲氧哒嗪	0.239	0.223	0.257	0.183	0.235	0.204	0.224	0.027	12	0.074
磺胺氯哒嗪	0.232	0.208	0.246	0.188	0.220	0.209	0.217	0.020	9.3	0.058
磺胺甲噁唑	0.190	0.160	0.191	0.189	0.164	0.231	0.188	0.025	14	0.071
磺胺对甲氧嘧啶	0.198	0.174	0.210	0.154	0.194	0.174	0.184	0.020	11	0.056
磺胺多辛	0.219	0.147	0.183	0.179	0.180	0.146	0.176	0.027	15	0.073
磺胺二甲异唑	0.239	0.223	0.257	0.183	0.235	0.204	0.224	0.027	12	0.074
磺胺苯酞	0.200	0.173	0.224	0.151	0.178	0.171	0.183	0.026	14	0.073
磺胺苯吡唑	0.251	0.217	0.268	0.195	0.244	0.213	0.231	0.027	12	0.073
磺胺地索辛	0.229	0.191	0.253	0.179	0.199	0.191	0.207	0.028	14	0.074
磺胺喹噁啉	0.233	0.215	0.249	0.182	0.234	0.198	0.219	0.025	12	0.067

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.168~0.231 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.009~0.028 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 5.3%~15%。6 组平行样的极差为 0.026~0.074 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 15%~40%。

表 1-3-1-21 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2018-04-19

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	0.220	0.216	0.230	0.193	0.218	0.206	0.214	0.013	6.0	0.037
磺胺嘧啶	0.223	0.207	0.226	0.191	0.212	0.206	0.211	0.013	6.0	0.035
磺胺噻唑	0.213	0.202	0.218	0.186	0.202	0.195	0.203	0.012	5.8	0.032
磺胺吡啶	0.183	0.177	0.187	0.159	0.181	0.169	0.176	0.010	5.9	0.028
磺胺甲基嘧啶	0.194	0.184	0.198	0.169	0.181	0.178	0.184	0.011	5.8	0.029
甲氧苄氨嘧啶	0.199	0.191	0.208	0.176	0.190	0.186	0.192	0.011	5.7	0.032
磺胺间甲氧嘧啶	0.201	0.190	0.204	0.175	0.190	0.187	0.191	0.010	5.5	0.029
磺胺甲二唑	0.208	0.194	0.214	0.184	0.191	0.192	0.197	0.011	5.8	0.030
磺胺二甲嘧啶	0.196	0.187	0.202	0.173	0.186	0.183	0.188	0.010	5.4	0.029
磺胺甲氧哒嗪	0.201	0.191	0.206	0.177	0.189	0.187	0.192	0.010	5.4	0.029
磺胺氯哒嗪	0.210	0.194	0.213	0.184	0.193	0.193	0.198	0.011	5.7	0.029
磺胺甲噁唑	0.218	0.203	0.215	0.187	0.200	0.199	0.204	0.011	5.6	0.031
磺胺对甲氧嘧啶	0.212	0.188	0.214	0.168	0.179	0.179	0.190	0.019	10	0.046
磺胺多辛	0.209	0.184	0.209	0.176	0.182	0.178	0.190	0.015	8.0	0.033
磺胺二甲异唑	0.193	0.184	0.196	0.170	0.181	0.179	0.184	0.010	5.2	0.026
磺胺苯酰	0.220	0.205	0.224	0.192	0.209	0.203	0.209	0.012	5.6	0.032
磺胺苯吡唑	0.188	0.185	0.191	0.161	0.176	0.178	0.180	0.011	6.0	0.030
磺胺地索辛	0.190	0.184	0.190	0.165	0.182	0.181	0.182	0.009	5.0	0.025
磺胺喹噁啉	0.191	0.163	0.179	0.165	0.167	0.171	0.173	0.011	6.1	0.028

结论：固相萃取法实验结果显示，选择加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 0.173~0.214 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.009~0.019 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 5.0%~10%。6 组平行样的极差为 0.025~0.046 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 14%~24%。

1.3.2 直接进样法

表 1-3-2-1 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2022-03-23

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	1.4	1.3	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	0.10	7.3	0.26
磺胺嘧啶	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	0.04	2.9	0.12
磺胺噻唑	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	1.7	0.04	2.6	0.10
磺胺吡啶	2.2	2.4	2.3	2.3	2.1	2.4	2.3	0.11	4.7	0.27
磺胺甲基嘧啶	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.7	1.5	0.07	4.3	0.19
甲氧苄氨嘧啶	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.7	1.7	0.11	6.4	0.30
磺胺间甲氧嘧啶	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.0	1.1	0.09	7.6	0.22
磺胺甲二唑	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.8	0.10	5.7	0.22
磺胺二甲嘧啶	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	0.06	2.8	0.16
磺胺甲氧哒嗪	2.4	2.4	2.1	2.2	2.4	2.2	2.3	0.15	6.5	0.38
磺胺氯哒嗪	2.3	2.2	1.9	2.3	2.4	2.4	2.3	0.17	7.6	0.48
磺胺甲噁唑	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	0.08	4.0	0.19
磺胺对甲氧嘧啶	1.2	1.3	1.1	1.3	1.4	1.2	1.3	0.09	7.1	0.22
磺胺多辛	1.6	1.6	1.4	1.6	1.6	1.3	1.5	0.13	8.6	0.31
磺胺二甲异唑	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.8	0.10	5.7	0.22
磺胺苯酰	2.4	2.4	2.4	2.3	2.5	2.2	2.4	0.10	4.4	0.29
磺胺苯吡唑	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	0.02	1.5	0.06
磺胺地索辛	1.7	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.8	0.10	5.7	0.22
磺胺喹噁啉	1.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4	1.5	0.06	4.2	0.18

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 1 的方法检出限为 0.2~0.6 μg/L，定量限为 0.8~2.4 μg/L，选择加标浓度为 2.0 μg/L 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.1~2.4 μg/L，标准偏差 0.02~0.17 μg/L，相对标准偏差 1.5%~8.6%。6 组平行样的极差为 0.06~0.48 μg/L，对应的相对标准偏差为 4.1%~22%。

表 1-3-2-2 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	极差 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	2.0	2.0	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9	0.06	3.4	0.16
磺胺嘧啶	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	0.05	2.7	0.15
磺胺噻唑	1.7	1.6	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	0.06	3.4	0.13
磺胺吡啶	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	0.03	1.7	0.08
磺胺甲基嘧啶	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	0.02	1.1	0.05
甲氧苄氨嘧啶	1.7	1.6	1.6	1.7	1.6	1.7	1.6	0.04	2.5	0.11
磺胺间甲氧嘧啶	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	0.04	2.0	0.10
磺胺甲二唑	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9	0.05	2.5	0.11
磺胺二甲嘧啶	1.8	1.9	2.0	1.9	1.9	1.8	1.9	0.05	2.5	0.13
磺胺甲氧哒嗪	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.02	1.1	0.06
磺胺氯哒嗪	1.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.04	2.5	0.13
磺胺甲噁唑	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	0.04	1.9	0.10
磺胺对甲氧嘧啶	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.03	1.4	0.05
磺胺多辛	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.02	1.0	0.05
磺胺二甲异唑	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	0.04	2.5	0.10
磺胺苯酐	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	0.02	1.1	0.05
磺胺苯吡唑	1.8	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	0.03	1.5	0.08
磺胺地索辛	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	0.01	0.6	0.03
磺胺喹噁啉	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	0.04	2.3	0.11

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 3 的方法检出限为 0.1~0.2 μg/L，定量限为 0.4~0.8 μg/L，选择加标浓度为 2.0 μg/L 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.5~1.9 μg/L，标准偏差 0.01~0.06 μg/L，相对标准偏差 0.6%~3.4%。6 组平行样的极差为 0.03~0.16 μg/L，对应的相对标准偏差为 1.6%~8.5%。

表 1-3-2-3 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2022-03-25

目标物	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	极差 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	2.3	2.3	2.5	2.4	2.3	2.3	2.4	0.10	4.0	0.27
磺胺嘧啶	1.7	1.9	2.2	2.0	2.5	2.0	2.0	0.28	14	0.83
磺胺噻唑	2.0	2.0	2.3	1.8	2.2	2.1	2.0	0.20	9.6	0.56
磺胺吡啶	1.6	2.2	2.0	1.7	1.9	1.5	1.8	0.28	16	0.71
磺胺甲基嘧啶	1.7	1.7	2.0	1.6	2.1	1.5	1.8	0.21	12	0.55
甲氧苄氨嘧啶	2.1	2.3	2.6	1.9	2.5	2.0	2.2	0.29	13	0.73
磺胺间甲氧嘧啶	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.0	0.18	9.0	0.48
磺胺甲二唑	1.7	1.6	2.6	1.7	2.1	2.3	2.0	0.41	20	1.01
磺胺二甲嘧啶	1.8	2.0	1.7	1.9	1.6	1.6	1.8	0.15	8.5	0.37
磺胺甲氧哒嗪	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.0	0.18	9.0	0.48
磺胺氯哒嗪	2.0	2.0	2.3	1.9	2.0	1.6	2.0	0.22	11	0.67
磺胺甲噁唑	2.0	1.8	1.9	2.0	2.3	1.8	2.0	0.18	9.0	0.48
磺胺对甲氧嘧啶	2.0	1.7	2.5	2.3	2.2	1.7	2.1	0.31	15	0.80
磺胺多辛	2.4	2.3	2.5	2.2	2.0	2.3	2.3	0.16	7.1	0.49
磺胺二甲异唑	1.8	1.6	2.0	1.8	1.9	1.5	1.8	0.18	9.8	0.48
磺胺苯酐	2.3	1.7	2.1	2.0	2.0	1.6	1.9	0.24	12	0.64
磺胺苯吡唑	2.3	1.5	2.1	2.2	2.1	1.7	2.0	0.30	15	0.75
磺胺地索辛	1.8	1.6	2.0	1.8	1.9	1.5	1.8	0.18	9.8	0.48
磺胺喹噁啉	1.7	2.4	2.4	2.8	1.4	2.6	2.2	0.52	24	1.36

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 4 的方法检出限为 0.6~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 2.4~7.2 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.8~2.4 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.10~0.52 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.0%~24%。6 组平行样的极差为 0.27~1.36 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 11%~65%。

表 1-3-2-4 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	2.0	2.1	1.8	2.0	2.2	1.8	2.0	0.13	6.4	0.31
磺胺嘧啶	1.9	2.1	2.0	2.0	2.1	1.8	2.0	0.12	6.1	0.33
磺胺噻唑	1.8	2.0	2.0	1.8	1.7	1.9	1.8	0.12	6.8	0.32
磺胺吡啶	2.2	1.9	2.1	2.0	1.9	2.0	2.0	0.14	6.7	0.36
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.0	2.0	1.8	2.0	2.3	2.0	0.16	7.7	0.46
甲氧苄氨嘧啶	1.9	1.8	1.8	1.8	2.0	2.1	1.9	0.12	6.3	0.29
磺胺间甲氧嘧啶	1.8	1.7	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	0.15	7.7	0.36
磺胺甲二唑	2.0	2.1	2.0	2.1	2.3	1.9	2.0	0.14	6.6	0.39
磺胺二甲嘧啶	2.0	2.0	2.2	2.1	1.9	1.9	2.0	0.14	6.8	0.35
磺胺甲氧哒嗪	2.2	2.0	1.9	2.0	1.9	1.9	2.0	0.10	4.9	0.27
磺胺氯哒嗪	1.9	2.0	2.0	1.8	2.0	1.7	1.9	0.14	7.5	0.37
磺胺甲噁唑	2.3	2.1	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1	0.11	5.4	0.31
磺胺对甲氧嘧啶	1.8	1.9	2.0	1.8	2.0	2.1	1.9	0.11	5.9	0.27
磺胺多辛	2.0	1.9	2.0	1.9	1.9	2.2	2.0	0.09	4.7	0.26
磺胺二甲异唑	1.6	2.0	1.8	2.0	1.7	1.9	1.8	0.16	8.5	0.39
磺胺苯酞	2.1	1.9	2.0	2.0	1.8	1.9	1.9	0.11	5.6	0.30
磺胺苯吡唑	2.1	2.0	2.2	2.0	1.9	2.3	2.1	0.14	6.8	0.39
磺胺地索辛	2.2	1.8	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0	0.12	6.1	0.34
磺胺喹噁啉	2.1	2.0	1.9	2.0	2.1	2.0	2.0	0.09	4.4	0.25

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 5 的方法检出限为 0.3~0.5 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 1.2~2.0 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.8~2.1 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.09~0.16 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 4.4%~8.5%。6 组平行样的极差为 0.25~0.46 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 12%~22%。

表 1-3-2-5 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2022-03-21

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	1.6	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.5	0.10	6.6	0.26
磺胺嘧啶	2.3	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3	2.3	0.05	2.2	0.13
磺胺噻唑	2.1	2.1	2.2	2.3	2.2	2.1	2.2	0.08	3.6	0.20
磺胺吡啶	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.2	2.2	0.08	3.6	0.20
磺胺甲基嘧啶	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.2	0.07	3.0	0.18
甲氧苄氨嘧啶	2.2	2.3	2.1	2.6	2.3	2.3	2.3	0.19	8.3	0.58
磺胺间甲氧嘧啶	2.3	2.3	2.2	2.5	2.3	2.3	2.3	0.08	3.6	0.24
磺胺甲二唑	2.4	2.4	2.3	2.5	2.5	2.5	2.4	0.07	2.7	0.16
磺胺二甲嘧啶	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2	2.2	2.2	0.08	3.7	0.22
磺胺甲氧哒嗪	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.3	2.2	0.06	2.9	0.18
磺胺氯哒嗪	2.2	2.1	2.2	2.4	2.2	2.3	2.2	0.11	5.2	0.33
磺胺甲噁唑	1.9	2.0	2.0	2.3	2.0	2.1	2.1	0.15	7.2	0.40
磺胺对甲氧嘧啶	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3	1.2	1.3	0.08	6.3	0.23
磺胺多辛	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	0.06	3.9	0.17
磺胺二甲异唑	2.1	2.2	2.1	2.3	2.1	2.1	2.2	0.09	4.3	0.26
磺胺苯酐	2.4	2.4	2.4	2.5	2.3	2.4	2.4	0.07	3.1	0.20
磺胺苯吡唑	2.4	2.3	2.3	2.5	2.3	2.3	2.3	0.10	4.3	0.27
磺胺地索辛	2.2	2.3	2.3	2.4	2.2	2.2	2.3	0.06	2.8	0.18
磺胺喹噁啉	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2	2.2	2.2	0.09	4.0	0.25

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 6 的方法检出限为 0.3~0.7 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 1.2~2.8 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.3~2.4 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.05~0.19 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.2%~8.3%。6 组平行样的极差为 0.13~0.58 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 5.6%~25%。

表 1-3-2-6 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	2.2	2.1	2.4	2.2	2.3	2.3	2.2	0.11	5.0	0.28
磺胺嘧啶	2.7	2.1	2.2	2.3	1.9	2.2	2.2	0.26	12	0.80
磺胺噻唑	2.3	2.2	2.4	2.3	2.0	2.5	2.3	0.16	7.0	0.42
磺胺吡啶	2.4	2.4	2.3	2.5	2.4	2.4	2.4	0.09	3.9	0.29
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.5	2.4	2.4	2.2	2.5	2.4	0.16	6.6	0.38
甲氧苄氨嘧啶	2.1	2.0	2.2	2.3	2.4	2.5	2.2	0.20	9.1	0.52
磺胺间甲氧嘧啶	2.3	2.3	2.5	2.2	2.3	2.4	2.3	0.09	4.0	0.27
磺胺甲二唑	2.7	2.5	2.1	2.3	2.5	2.4	2.4	0.20	8.5	0.60
磺胺二甲嘧啶	2.2	2.3	2.2	2.1	2.0	2.0	2.1	0.10	4.7	0.27
磺胺甲氧哒嗪	2.5	2.5	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	0.08	3.2	0.23
磺胺氯哒嗪	2.3	2.2	2.3	2.2	2.1	2.1	2.2	0.10	4.4	0.25
磺胺甲噁唑	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	0.11	5.3	0.29
磺胺对甲氧嘧啶	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4	0.06	2.4	0.17
磺胺多辛	2.3	2.1	2.1	2.4	2.5	2.2	2.3	0.15	6.5	0.41
磺胺二甲异唑	2.3	2.3	2.3	2.3	2.4	2.4	2.3	0.04	1.9	0.11
磺胺苯酐	2.2	1.9	2.0	2.2	2.0	2.2	2.1	0.14	6.6	0.32
磺胺苯吡唑	2.0	2.2	2.4	2.5	2.2	2.0	2.2	0.19	8.5	0.44
磺胺地索辛	2.5	2.6	2.8	2.6	2.5	2.4	2.6	0.16	6.4	0.47
磺胺喹噁啉	2.4	2.5	2.8	2.5	2.4	2.3	2.5	0.16	6.4	0.46

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 7 的方法检出限为 0.3~0.8 μg/L，定量限为 1.2~3.2 μg/L，选择加标浓度为 2.0 μg/L 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 2.1~2.6 μg/L，标准偏差 0.04~0.26 μg/L，相对标准偏差 1.9%~12%。6 组平行样的极差为 0.11~0.80 μg/L，对应的相对标准偏差为 5.0%~35%。

表 1-3-2-7 精密度测试数据（浓度 1）

验证单位：浙江省生态环境监测中心
验证日期：2022-03-28

目标物	测定结果 (μg/L)						平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)	极差 (μg/L)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	2.0	1.9	1.9	2.0	1.9	2.1	2.0	0.09	4.7	0.27
磺胺嘧啶	2.3	2.2	2.3	2.5	2.3	2.1	2.3	0.13	5.8	0.40
磺胺噻唑	2.4	2.4	2.8	2.4	2.3	2.2	2.4	0.19	7.8	0.53
磺胺吡啶	2.4	2.1	2.3	2.2	2.2	2.1	2.2	0.11	5.1	0.27
磺胺甲基嘧啶	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	0.06	2.7	0.15
甲氧苄氨嘧啶	2.1	1.9	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	0.18	10	0.50
磺胺间甲氧嘧啶	1.9	2.0	1.8	2.1	1.9	1.7	1.9	0.13	6.7	0.33
磺胺甲二唑	2.1	2.1	2.2	2.3	2.1	2.1	2.2	0.09	4.0	0.24
磺胺二甲嘧啶	2.0	1.8	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9	0.08	4.2	0.19
磺胺甲氧哒嗪	2.1	2.0	2.0	2.4	2.0	2.1	2.1	0.15	7.3	0.40
磺胺氯哒嗪	2.3	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.2	0.07	3.1	0.18
磺胺甲噁唑	1.9	1.8	2.0	1.9	1.9	1.7	1.9	0.07	4.0	0.22
磺胺对甲氧嘧啶	2.0	2.1	2.2	2.0	2.0	2.2	2.1	0.09	4.4	0.22
磺胺多辛	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	0.06	3.7	0.14
磺胺二甲异唑	1.7	1.7	1.6	1.7	1.8	1.8	1.7	0.05	3.2	0.14
磺胺苯酐	2.0	2.0	1.8	1.7	1.9	1.9	1.9	0.10	5.3	0.28
磺胺苯吡唑	2.1	2.0	1.8	2.0	2.1	1.9	2.0	0.12	5.9	0.34
磺胺地索辛	2.0	2.0	2.0	2.2	2.1	2.3	2.1	0.11	5.2	0.29
磺胺喹噁啉	2.2	2.1	2.4	2.1	2.1	2.1	2.1	0.15	6.8	0.38

结论：直接进样法实验结果显示，实验室 10 的方法检出限为 0.2~0.6 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.8~2.4 $\mu\text{g/L}$ ，选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 1.6~2.4 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.05~0.19 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.7%~10%。6 组平行样的极差为 0.14~0.53 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 7.0%~27%。

表 1-3-2-8 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2022-03-23

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	118.0	116.3	118.2	121.5	121.0	124.2	119.9	2.9	2.4	7.9
磺胺嘧啶	101.6	103.6	102.4	105.8	102.3	101.9	102.9	1.5	1.5	4.2
磺胺噻唑	99.1	100.8	103.2	101.7	101.2	99.7	101.0	1.5	1.5	4.1
磺胺吡啶	103.7	102.7	107.0	107.1	105.7	104.7	105.2	1.8	1.7	4.3
磺胺甲基嘧啶	95.3	99.4	97.4	101.2	99.8	100.7	99.0	2.2	2.2	5.9
甲氧苄氨嘧啶	83.3	78.5	86.0	69.7	85.0	83.1	80.9	6.1	7.5	16.4
磺胺间甲氧嘧啶	94.2	90.5	89.1	100.0	98.4	96.5	94.8	4.3	4.6	10.9
磺胺甲二唑	110.2	110.7	110.3	112.7	110.7	110.9	110.9	0.9	0.8	2.5
磺胺二甲嘧啶	98.5	99.1	95.6	97.7	95.1	97.7	97.3	1.6	1.6	4.0
磺胺甲氧哒嗪	120.6	120.2	123.3	114.8	117.9	115.2	118.7	3.3	2.8	8.5
磺胺氯哒嗪	103.7	103.4	103.6	100.4	98.5	89.6	99.9	5.5	5.5	14.1
磺胺甲噁唑	114.7	113.4	112.7	106.5	121.2	108.1	112.8	5.2	4.6	14.7
磺胺对甲氧嘧啶	114.1	113.2	109.7	108.6	103.4	108.1	109.5	3.8	3.5	10.7
磺胺多辛	99.7	99.4	98.0	100.8	99.0	98.4	99.2	1.0	1.0	2.8
磺胺二甲异唑	101.8	100.3	104.2	99.8	99.2	99.4	100.8	1.9	1.9	5.0
磺胺苯酐	92.7	93.8	90.8	88.2	89.5	87.2	90.4	2.6	2.8	6.6
磺胺苯吡唑	98.2	95.8	97.7	95.9	94.5	95.0	96.2	1.5	1.5	3.8
磺胺地索辛	103.8	105.9	107.5	102.8	102.3	101.5	104.0	2.3	2.2	6.0
磺胺喹噁啉	95.3	95.6	93.9	95.1	93.4	94.6	94.7	0.9	0.9	2.2

加标结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 80.9~120 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.9~6.1 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.8%~7.5%。6 组平行样的极差为 2.2~16.4 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 2.3%~21%。

表 1-3-2-9 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	92.1	92.2	91.7	91.9	90.9	89.5	91.4	1.0	1.1	2.7
磺胺嘧啶	92.5	92.7	92.7	93.3	93.1	93.9	93.0	0.5	0.6	1.4
磺胺噻唑	103.0	105.0	105.0	103.0	103.0	107.0	104.3	1.6	1.6	4.0
磺胺吡啶	103.0	105.0	105.0	104.0	104.0	107.0	104.7	1.4	1.3	4.0
磺胺甲基嘧啶	102.0	103.0	102.0	102.0	102.0	98.3	101.6	1.6	1.6	4.7
甲氧苄氨嘧啶	112.0	111.0	112.0	112.0	111.0	106.0	110.7	2.3	2.1	6.0
磺胺间甲氧嘧啶	98.6	99.1	98.8	98.6	98.1	95.9	98.2	1.2	1.2	3.2
磺胺甲二唑	91.7	92.8	91.7	93.4	92.0	90.8	92.1	0.9	1.0	2.6
磺胺二甲嘧啶	107.0	107.0	106.0	107.0	105.0	102.0	105.7	2.0	1.9	5.0
磺胺甲氧哒嗪	102.0	103.0	103.0	101.0	100.0	99.7	101.5	1.4	1.4	3.3
磺胺氯哒嗪	100.0	100.0	102.0	100.0	100.0	111.0	102.2	4.4	4.3	11.0
磺胺甲噁唑	98.6	97.9	98.6	99.2	97.0	108.0	99.9	4.0	4.1	11.0
磺胺对甲氧嘧啶	104.0	104.0	103.0	103.0	104.0	111.0	104.8	3.1	2.9	8.0
磺胺多辛	108.0	107.0	108.0	107.0	107.0	115.0	108.7	3.1	2.9	8.0
磺胺二甲异唑	110.0	111.0	110.0	109.0	110.0	126.0	112.7	6.6	5.8	17.0
磺胺苯酰	101.0	101.0	100.0	99.7	100.0	92.2	99.0	3.4	3.4	8.8
磺胺苯吡唑	105.0	104.0	104.0	105.0	104.0	103.0	104.2	0.8	0.7	2.0
磺胺地索辛	108.0	108.0	108.0	108.0	107.0	108.0	107.8	0.4	0.4	1.0
磺胺喹噁啉	106.0	104.0	104.0	104.0	105.0	101.0	104.0	1.7	1.6	5.0

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 91.4~113 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.4~6.6 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.4%~5.8%。6 组平行样的极差为 1.0~17.0 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 0.9%~14%。

加标表 1-3-2-10 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位： 湖南省生态环境监测中心
验证日期： 2022-03-25

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	94.7	86.2	95.0	98.8	86.9	84.9	91.1	5.8	6.3	13.9
磺胺嘧啶	110.1	97.0	117.6	129.6	90.4	98.0	107.1	14.8	14	39.2
磺胺噻唑	103.7	94.3	92.4	116.4	103.0	98.6	101.4	8.6	8.5	24.0
磺胺吡啶	121.0	98.4	104.4	127.7	110.6	101.1	110.5	11.6	10	29.3
磺胺甲基嘧啶	99.4	83.9	96.6	126.4	93.4	90.4	98.4	14.7	15	42.5
甲氧苄氨嘧啶	86.6	83.9	86.6	82.5	83.5	83.3	84.4	1.7	2.1	4.1
磺胺间甲氧嘧啶	91.1	101.1	104.6	106.8	110.8	103.3	103.0	6.7	6.5	19.7
磺胺甲二唑	100.4	105.9	99.5	111.6	117.9	105.5	106.8	7.0	6.5	18.4
磺胺二甲嘧啶	94.4	146.8	110.3	112.0	105.3	130.9	116.6	19.0	16	52.4
磺胺甲氧哒嗪	91.1	101.1	104.6	106.8	110.8	103.3	103.0	6.7	6.5	19.7
磺胺氯哒嗪	96.5	107.1	104.7	115.1	102.1	98.9	104.1	6.6	6.4	18.6
磺胺甲噁唑	97.8	107.7	100.4	110.6	102.5	104.3	103.9	4.7	4.5	12.8
磺胺对甲氧嘧啶	91.1	101.1	104.6	106.8	110.8	103.3	103.0	6.7	6.5	19.7
磺胺多辛	87.2	129.1	110.9	102.1	102.9	109.0	106.9	13.7	13	41.9
磺胺二甲异唑	92.5	104.3	105.4	104.0	88.7	105.0	100.0	7.4	7.4	16.7
磺胺苯酰	95.2	108.3	107.1	115.0	99.9	97.8	103.9	7.5	7.2	19.8
磺胺苯吡唑	109.2	115.7	118.8	119.8	104.6	124.3	115.4	7.3	6.3	19.7
磺胺地索辛	92.5	104.3	105.4	104.0	88.7	105.0	100.0	7.4	7.4	16.7
磺胺喹噁啉	85.3	105.7	93.4	89.5	89.4	92.3	92.6	7.0	7.6	20.4

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 84.4~117 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 1.7~19.0 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.1%~16%。6 组平行样的极差为 4.1~52.4 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 4.8%~43%。

表 1-3-2-11 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	91.9	92.0	98.3	89.7	94.6	96.9	93.9	3.3	3.5	8.6
磺胺嘧啶	98.5	95.5	99.2	99.2	99.9	99.6	98.7	1.6	1.6	4.4
磺胺噻唑	95.0	91.4	98.3	95.4	95.9	95.1	95.2	2.2	2.3	6.9
磺胺吡啶	105.5	99.3	103.7	99.3	103.1	101.2	102.0	2.5	2.5	6.2
磺胺甲基嘧啶	106.5	101.1	104.0	100.2	103.0	101.0	102.6	2.4	2.3	6.3
甲氧苄氨嘧啶	98.2	89.3	86.7	92.2	85.3	83.6	89.2	5.4	6.0	14.6
磺胺间甲氧嘧啶	105.0	98.1	103.0	100.1	102.0	98.5	101.1	2.7	2.7	7.0
磺胺甲二唑	108.5	100.2	108.8	100.8	106.3	102.5	104.5	3.9	3.7	8.6
磺胺二甲嘧啶	103.5	99.7	103.4	99.1	100.6	101.4	101.3	1.8	1.8	4.4
磺胺甲氧哒嗪	102.6	98.7	100.4	97.0	98.7	96.6	99.0	2.2	2.3	6.0
磺胺氯哒嗪	100.5	97.6	98.6	93.7	99.4	99.5	98.2	2.4	2.5	6.8
磺胺甲噁唑	97.5	92.9	92.7	88.0	96.2	93.2	93.4	3.3	3.5	9.5
磺胺对甲氧嘧啶	106.0	100.8	104.4	98.7	100.3	97.8	101.3	3.2	3.2	8.2
磺胺多辛	105.6	105.3	104.1	101.1	106.5	104.3	104.5	1.9	1.8	5.4
磺胺二甲异唑	115.4	113.3	114.5	109.7	119.7	115.5	114.7	3.3	2.9	10.1
磺胺苯酰	105.9	110.2	113.3	106.2	113.2	114.8	110.6	3.8	3.4	8.9
磺胺苯吡唑	107.7	105.1	103.1	100.2	104.3	105.7	104.3	2.6	2.4	7.5
磺胺地索辛	108.2	107.6	108.7	103.8	110.5	109.7	108.1	2.3	2.2	6.7
磺胺喹噁啉	108.9	113.3	107.7	106.6	114.5	110.1	110.2	3.2	2.9	8.0

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 89.2~115 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 1.6~5.4 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.6%~6.0%。6 组平行样的极差为 4.4~14.6 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 4.4%~16%。

表 1-3-2-12 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2022-03-21

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	96.3	96.0	94.2	94.3	93.9	94.9	94.9	1.0	1.0	2.3
磺胺嘧啶	96.8	97.8	98.6	97.0	96.5	97.1	97.3	0.8	0.8	2.1
磺胺噻唑	98.9	99.1	97.1	97.6	98.5	100.0	98.5	1.0	1.1	2.9
磺胺吡啶	97.4	96.4	95.2	95.7	96.5	97.0	96.3	0.8	0.8	2.2
磺胺甲基嘧啶	99.1	99.1	100.0	99.1	98.7	99.1	99.2	0.4	0.4	1.3
甲氧苄氨嘧啶	75.9	78.5	78.1	74.5	74.8	77.8	76.6	1.8	2.3	4.0
磺胺间甲氧嘧啶	99.7	100.0	100.5	100.0	98.7	99.3	99.7	0.6	0.6	1.8
磺胺甲二唑	102.9	104.1	105.6	105.3	105.1	104.1	104.5	1.0	0.9	2.6
磺胺二甲嘧啶	97.3	97.9	97.9	97.4	96.5	97.4	97.4	0.5	0.5	1.5
磺胺甲氧哒嗪	97.5	97.2	99.1	97.1	95.8	97.0	97.3	1.1	1.1	3.3
磺胺氯哒嗪	101.6	102.4	102.3	102.7	101.6	102.2	102.1	0.4	0.4	1.1
磺胺甲噁唑	100.3	100.0	101.0	100.5	100.2	100.2	100.3	0.3	0.3	0.9
磺胺对甲氧嘧啶	98.9	98.9	98.8	98.0	98.6	99.3	98.7	0.4	0.4	1.3
磺胺多辛	99.3	98.8	99.0	99.1	98.1	98.7	98.8	0.4	0.4	1.2
磺胺二甲异唑	99.7	98.0	96.5	97.4	98.2	98.3	98.0	1.1	1.1	3.2
磺胺苯酰	96.4	96.1	97.3	96.2	94.8	95.3	96.0	0.9	0.9	2.5
磺胺苯吡唑	98.8	99.1	99.5	97.9	97.8	97.7	98.5	0.8	0.8	1.9
磺胺地索辛	96.2	96.6	97.3	96.3	95.9	96.7	96.5	0.5	0.5	1.4
磺胺喹噁啉	98.3	98.6	99.0	97.4	96.8	98.0	98.0	0.8	0.8	2.1

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 76.6~105 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.3~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.3%~2.3%。6 组平行样的极差为 0.9~4.0 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 0.9%~5.2%。

表 1-3-2-13 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	102.7	104.4	95.1	107.0	106.7	111.4	104.5	5.5	5.2	16.3
磺胺嘧啶	96.8	98.2	89.1	96.8	97.1	101.1	96.5	4.0	4.1	12.0
磺胺噻唑	101.1	104.9	96.9	105.2	101.8	107.9	103.0	3.9	3.8	11.0
磺胺吡啶	96.8	92.6	88.1	96.9	97.9	98.1	95.1	4.0	4.2	10.1
磺胺甲基嘧啶	92.6	94.4	85.3	96.2	90.8	93.9	92.2	3.8	4.2	10.9
甲氧苄氨嘧啶	85.5	94.2	90.3	88.5	87.7	87.3	88.9	3.0	3.4	8.8
磺胺间甲氧嘧啶	100.8	101.3	98.2	98.9	97.7	97.3	99.0	1.7	1.7	4.0
磺胺甲二唑	90.2	90.5	91.2	95.8	90.9	88.8	91.2	2.4	2.6	7.0
磺胺二甲嘧啶	92.9	91.4	92.3	92.0	92.1	93.0	92.3	0.6	0.7	1.6
磺胺甲氧哒嗪	109.2	114.8	110.5	120.8	116.5	122.4	115.7	5.3	4.6	13.2
磺胺氯哒嗪	93.8	97.7	96.1	97.6	91.0	87.6	94.0	4.0	4.3	10.1
磺胺甲噁唑	99.0	103.2	90.8	95.6	98.8	100.9	98.0	4.3	4.4	12.4
磺胺对甲氧嘧啶	95.6	97.5	96.0	95.9	95.4	91.1	95.3	2.2	2.3	6.4
磺胺多辛	101.2	104.1	98.6	99.6	98.3	100.4	100.4	2.1	2.1	5.7
磺胺二甲异唑	96.0	98.7	96.8	99.1	96.0	97.5	97.4	1.3	1.4	3.1
磺胺苯酰	92.3	93.5	91.5	80.6	82.6	90.3	88.5	5.5	6.2	12.9
磺胺苯吡唑	96.9	100.1	95.9	95.4	96.2	96.2	96.8	1.7	1.8	4.7
磺胺地索辛	100.2	102.3	102.7	104.6	104.6	102.3	102.8	1.7	1.6	4.4
磺胺喹噁啉	96.9	98.9	99.3	101.1	101.2	98.9	99.4	1.6	1.6	4.3

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 88.5~116 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.6~5.5 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.7%~6.2%。6 组平行样的极差为 1.6~16.3 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 1.7%~16%。

表 1-3-2-14 精密度测试数据（浓度 2）

验证单位：浙江省生态环境监测中心
验证日期：2022-03-28

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	94.9	95.1	102.8	103.5	95.3	102.6	99.0	4.3	4.4	8.6
磺胺嘧啶	102.1	96.7	101.2	106.4	97.8	107.4	101.9	4.4	4.3	10.7
磺胺噻唑	103.3	98.5	101.1	103.7	101.2	104.2	102.0	2.1	2.1	5.6
磺胺吡啶	98.8	98.5	101.7	110.3	97.9	102.3	101.6	4.6	4.6	12.4
磺胺甲基嘧啶	98.8	87.5	98.5	106.8	102.8	106.2	100.1	7.1	7.1	19.3
甲氧苄氨嘧啶	105.7	99.8	100.3	110.1	107.8	110.9	105.8	4.8	4.5	11.1
磺胺间甲氧嘧啶	103.5	91.5	94.3	109.9	100.9	102.3	100.4	6.6	6.6	18.4
磺胺甲二唑	98.6	100.6	98.9	103.8	100.6	103.8	101.1	2.3	2.3	5.2
磺胺二甲嘧啶	100.8	99.2	99.8	110.4	102.9	103.3	102.7	4.1	4.0	11.2
磺胺甲氧哒嗪	106.1	97.6	90.6	110.2	99.4	103.3	101.2	6.9	6.8	19.7
磺胺氯哒嗪	100.4	97.6	99.6	104.6	97.2	99.1	99.7	2.7	2.7	7.4
磺胺甲噁唑	103.4	103.8	100.8	109.7	104.6	104.9	104.5	2.9	2.8	9.0
磺胺对甲氧嘧啶	101.2	95.3	93.0	105.2	99.9	104.8	99.9	5.0	5.0	12.2
磺胺多辛	101.4	98.4	103.2	96.7	97.0	91.3	98.0	4.2	4.2	11.9
磺胺二甲异唑	98.0	94.7	100.3	95.2	98.5	89.2	96.0	3.9	4.1	11.1
磺胺苯酞	103.2	101.6	102.0	98.2	99.0	99.3	100.6	2.0	2.0	4.9
磺胺苯吡唑	95.1	96.6	100.6	96.0	95.6	91.5	95.9	2.9	3.0	9.1
磺胺地索辛	98.8	98.3	97.3	98.2	96.9	96.4	97.7	0.9	1.0	2.4
磺胺喹噁啉	96.8	96.3	93.3	81.7	82.3	80.0	88.4	7.9	8.9	16.8

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 88.4~106 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.9~7.9 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.0%~8.9%。6 组平行样的极差为 2.4~19.7 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 2.5%~20%。

表 1-3-2-15 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2022-03-23

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	233	230	228	228	229	233	230	2.3	1.0	5.2
磺胺嘧啶	181	182	181	183	179	187	182	2.6	1.5	7.9
磺胺噻唑	182	178	177	176	170	184	178	5.0	2.8	14.3
磺胺吡啶	189	183	183	182	177	187	184	4.2	2.3	11.6
磺胺甲基嘧啶	181	172	175	174	174	179	176	3.5	2.0	8.7
甲氧苄氨嘧啶	171	187	185	169	169	161	174	10	5.8	25.8
磺胺间甲氧嘧啶	179	156	162	165	179	170	168	9.2	5.5	22.8
磺胺甲二唑	192	198	196	193	202	192	195	4.0	2.1	10.1
磺胺二甲嘧啶	172	168	171	168	171	173	171	2.1	1.2	4.8
磺胺甲氧哒嗪	202	219	213	209	219	208	212	6.6	3.1	16.9
磺胺氯哒嗪	180	187	186	181	186	183	184	2.7	1.5	6.7
磺胺甲噁唑	213	227	224	223	205	209	217	9.2	4.3	22.5
磺胺对甲氧嘧啶	186	205	198	199	196	196	197	6.2	3.1	18.9
磺胺多辛	170	169	169	167	171	171	170	1.4	0.8	3.7
磺胺二甲异唑	177	177	176	173	183	178	177	3.1	1.8	9.7
磺胺苯酰	181	166	188	159	165	157	169	12	7.3	30.7
磺胺苯吡唑	167	165	168	168	171	166	167	2.0	1.2	5.9
磺胺地索辛	179	188	180	188	190	182	184	4.7	2.5	11.0
磺胺喹噁啉	171	166	170	167	171	168	169	1.9	1.1	4.7

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 167~230 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 1.4~12.4 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.8%~7.3%。6 组平行样的极差为 3.7~30.7 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 2.2%~18%。

表 1-3-2-16 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	167	167	169	171	174	173	170	3.0	1.8	7.0
磺胺嘧啶	182	181	184	184	188	187	184	2.7	1.5	7.0
磺胺噻唑	217	216	221	219	225	225	221	3.9	1.8	9.0
磺胺吡啶	196	196	198	200	201	198	198	2.0	1.0	5.0
磺胺甲基嘧啶	190	190	193	192	196	193	192	2.3	1.2	6.0
甲氧苄氨嘧啶	201	200	203	201	202	199	201	1.4	0.7	4.0
磺胺间甲氧嘧啶	187	187	190	192	193	192	190	2.6	1.4	6.0
磺胺甲二唑	163	163	166	167	170	167	166	2.7	1.6	7.0
磺胺二甲嘧啶	190	190	192	194	193	191	192	1.6	0.9	4.0
磺胺甲氧哒嗪	193	192	194	195	196	194	194	1.4	0.7	4.0
磺胺氯哒嗪	209	205	208	209	214	212	210	3.1	1.5	9.0
磺胺甲噁唑	194	191	193	194	197	197	194	2.3	1.2	6.0
磺胺对甲氧嘧啶	195	192	195	196	196	196	195	1.5	0.8	4.0
磺胺多辛	204	204	205	205	204	202	204	1.1	0.5	3.0
磺胺二甲异唑	227	224	228	228	230	232	228	2.7	1.2	8.0
磺胺苯酰	174	174	174	174	178	176	175	1.7	1.0	4.0
磺胺苯吡唑	179	178	179	179	178	178	179	0.5	0.3	1.0
磺胺地索辛	202	200	202	202	202	200	201	1.0	0.5	2.0
磺胺喹噁啉	205	202	207	206	207	205	205	1.9	0.9	5.0

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 166~228 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.5~3.9 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.3%~1.8%。6 组平行样的极差为 1.0~9.0 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 0.6%~4.3%。

表 1-3-2-17 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位： 湖南省生态环境监测中心
验证日期： 2022-03-25

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	138	141	155	149	145	148	146	6.1	4.2	17.1
磺胺嘧啶	176	174	182	174	183	172	177	4.5	2.6	10.3
磺胺噻唑	165	164	183	171	180	173	173	7.8	4.5	18.8
磺胺吡啶	167	178	186	175	183	186	179	7.6	4.3	19.6
磺胺甲基嘧啶	141	145	178	152	139	158	152	14.5	9.5	38.5
甲氧苄氨嘧啶	151	153	124	156	151	136	145	12.3	8.5	31.5
磺胺间甲氧嘧啶	186	172	154	169	169	164	169	10.4	6.2	32.0
磺胺甲二唑	185	198	152	204	181	189	185	18.4	9.9	52.5
磺胺二甲嘧啶	218	206	165	224	195	211	203	21.2	10	59.2
磺胺甲氧哒嗪	186	172	154	169	169	164	169	10.4	6.2	32.0
磺胺氯哒嗪	194	180	149	197	181	176	180	16.9	9.4	47.5
磺胺甲噁唑	196	198	154	201	180	178	185	17.8	9.7	47.4
磺胺对甲氧嘧啶	186	172	154	169	169	164	169	10.4	6.2	32.0
磺胺多辛	209	191	162	201	201	179	191	17.3	9.1	46.9
磺胺二甲异唑	173	180	151	174	172	167	170	9.9	5.9	28.8
磺胺苯酰	193	196	171	177	168	180	181	11.7	6.5	28.5
磺胺苯吡唑	191	230	164	217	212	193	201	23.6	12	66.4
磺胺地索辛	173	180	151	174	172	167	170	9.9	5.9	28.8
磺胺喹噁啉	195	193	156	191	156	170	177	18.6	10	38.9

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 145~203 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 4.5~23.6 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 2.6%~12%。6 组平行样的极差为 10.3~66.4 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 5.8%~34%。

表 1-3-2-18 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2022-03-15

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酐	179	179	178	179	179	188	180	3.7	2.1	10.1
磺胺嘧啶	181	182	182	181	180	188	182	2.7	1.5	7.4
磺胺噻唑	176	177	173	173	179	180	176	2.9	1.6	6.7
磺胺吡啶	182	185	182	181	184	188	184	2.5	1.3	6.9
磺胺甲基嘧啶	187	189	186	185	187	190	187	1.9	1.0	5.2
甲氧苄氨嘧啶	141	141	140	138	141	146	141	2.6	1.8	7.6
磺胺间甲氧嘧啶	183	185	182	183	183	189	184	2.6	1.4	6.7
磺胺甲二唑	188	193	188	191	192	193	191	2.3	1.2	5.3
磺胺二甲嘧啶	183	182	183	183	185	186	184	1.5	0.8	3.8
磺胺甲氧哒嗪	182	182	181	181	184	187	183	2.2	1.2	6.0
磺胺氯哒嗪	176	183	178	180	174	183	179	3.7	2.1	9.4
磺胺甲噁唑	170	178	170	172	172	181	174	4.8	2.8	11.7
磺胺对甲氧嘧啶	183	182	183	180	185	186	183	1.9	1.0	5.4
磺胺多辛	183	188	185	184	183	193	186	4.0	2.1	10.4
磺胺二甲异唑	208	215	209	206	209	220	211	5.2	2.4	14.0
磺胺苯酞	200	208	204	209	204	221	208	7.1	3.4	20.7
磺胺苯吡唑	186	190	188	184	181	194	187	4.5	2.4	13.1
磺胺地索辛	192	197	193	195	193	203	196	4.0	2.1	11.1
磺胺喹噁啉	199	200	199	199	192	206	199	4.4	2.2	13.9

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 141~211 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 1.5~7.1 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.8%~3.4%。6 组平行样的极差为 3.8~20.7 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 2.1%~9.9%。

表 1-3-2-19 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位： 中持依迪亚（北京）
验证日期： 2022-03-21

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	160	158	159	159	158	159	159	0.7	0.4	1.9
磺胺嘧啶	175	174	173	173	174	176	174	1.3	0.7	3.4
磺胺噻唑	178	177	178	178	178	179	178	0.8	0.4	2.2
磺胺吡啶	173	172	173	173	173	173	173	0.5	0.3	1.2
磺胺甲基嘧啶	176	177	175	177	178	181	177	1.8	1.0	5.3
甲氧苄氨嘧啶	120	116	128	126	123	123	123	4.4	3.6	12.2
磺胺间甲氧嘧啶	178	178	177	178	178	181	178	1.6	0.9	4.7
磺胺甲二唑	186	188	188	190	190	193	189	2.2	1.2	6.6
磺胺二甲嘧啶	175	174	174	174	174	176	174	0.9	0.5	2.3
磺胺甲氧哒嗪	175	174	174	174	175	177	175	1.0	0.6	2.9
磺胺氯哒嗪	181	180	180	181	182	186	182	2.3	1.3	6.2
磺胺甲噁唑	178	178	176	179	179	182	179	2.0	1.1	6.0
磺胺对甲氧嘧啶	174	174	174	174	176	180	175	2.4	1.4	6.2
磺胺多辛	175	176	175	175	175	178	176	1.2	0.7	3.3
磺胺二甲异唑	177	176	177	179	177	178	177	0.9	0.5	2.5
磺胺苯酰	169	169	169	168	169	171	169	0.9	0.5	2.6
磺胺苯吡唑	172	172	173	173	172	174	173	1.0	0.6	2.6
磺胺地索辛	171	171	170	169	170	172	171	1.1	0.6	3.2
磺胺喹噁啉	176	175	174	175	176	179	176	1.7	1.0	4.9

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 123~189 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 0.5~4.4 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.3%~3.6%。6 组平行样的极差为 1.2~12.2 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 0.7%~10.0%。

表 1-3-2-20 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	211	219	230	230	222	225	223	7.4	3.3	19.6
磺胺嘧啶	183	218	225	200	216	213	209	15.2	7.2	41.8
磺胺噻唑	197	198	205	202	205	203	202	3.3	1.6	7.7
磺胺吡啶	171	176	178	181	177	182	177	4.0	2.2	11.2
磺胺甲基嘧啶	166	174	167	172	166	169	169	3.3	1.9	7.8
甲氧苄氨嘧啶	167	195	193	195	186	183	187	10.7	5.7	27.9
磺胺间甲氧嘧啶	175	155	156	162	157	162	161	7.6	4.7	20.1
磺胺甲二唑	158	137	143	150	149	148	148	7.2	4.9	21.5
磺胺二甲嘧啶	165	153	137	142	140	148	148	10.5	7.1	28.5
磺胺甲氧哒嗪	209	169	184	188	199	206	193	15.3	7.9	40.1
磺胺氯哒嗪	171	170	152	155	155	159	160	8.2	5.1	19.8
磺胺甲噁唑	182	220	209	205	206	207	205	12.3	6.0	37.5
磺胺对甲氧嘧啶	164	163	182	164	171	173	169	7.4	4.4	19.1
磺胺多辛	177	174	178	180	176	187	179	4.4	2.5	12.8
磺胺二甲异唑	176	175	178	180	175	178	177	2.1	1.2	5.4
磺胺苯酰	164	149	152	158	165	157	157	6.3	4.0	16.0
磺胺苯吡唑	166	161	170	168	161	168	166	3.7	2.3	9.0
磺胺地索辛	186	177	184	187	182	188	184	4.1	2.2	11.3
磺胺喹噁啉	179	171	178	180	176	182	178	3.9	2.2	11.0

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 148~223 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 2.1~15.3 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.2%~7.9%。6 组平行样的极差为 5.4~41.8 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 3.1%~21%。

表 1-3-2-21 精密度测试数据（浓度 3）

验证单位：浙江省生态环境监测中心
验证日期：2022-03-28

目标物	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)						平均值 ($\mu\text{g/L}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差 (%)	极差 ($\mu\text{g/L}$)
	1	2	3	4	5	6				
磺胺醋酰	161	174	163	167	175	164	167	6.0	3.6	14.1
磺胺嘧啶	165	178	181	172	183	183	177	7.2	4.1	18.4
磺胺噻唑	157	168	185	179	185	178	175	10.9	6.2	28.3
磺胺吡啶	180	170	185	181	187	189	182	6.7	3.7	18.2
磺胺甲基嘧啶	167	184	185	188	188	182	182	7.9	4.3	21.3
甲氧苄氨嘧啶	170	156	150	148	163	152	156	8.5	5.4	22.1
磺胺间甲氧嘧啶	168	181	175	173	186	182	177	6.6	3.7	17.7
磺胺甲二唑	166	187	190	181	197	196	186	11.3	6.1	30.4
磺胺二甲嘧啶	167	181	172	180	193	174	178	8.9	5.0	25.4
磺胺甲氧哒嗪	170	179	183	185	181	186	181	5.7	3.2	15.8
磺胺氯哒嗪	154	176	177	180	181	179	174	10.3	5.9	27.0
磺胺甲噁唑	177	186	184	188	191	184	185	4.6	2.5	13.6
磺胺对甲氧嘧啶	173	189	190	186	193	188	187	6.9	3.7	19.8
磺胺多辛	185	161	161	173	167	165	169	9.2	5.5	24.7
磺胺二甲异唑	176	171	169	175	174	181	174	4.2	2.4	12.2
磺胺苯酰	168	178	169	174	170	178	173	4.4	2.6	9.6
磺胺苯吡唑	169	167	169	168	169	176	169	3.1	1.8	8.2
磺胺地索辛	166	172	171	168	172	170	170	2.1	1.2	5.4
磺胺喹噁啉	144	151	149	148	148	152	149	2.9	2.0	8.5

结论：直接进样法实验结果显示，选择加标浓度为 180.0 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行测试。测定结果显示 19 种目标物的平均测定值为 149~187 $\mu\text{g/L}$ ，标准偏差 2.1~11.3 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 1.2%~6.2%。6 组平行样的极差为 5.4~30.4 $\mu\text{g/L}$ ，对应的相对标准偏差为 3.2%~17%。

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 固相萃取法

表 1-4-1-1 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：中国环境科学研究院

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酐	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.010	0.012	0.010	0.011		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	80.0
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	100
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.009	0.010		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	75.0
	加标样品	0.007	0.008	0.008	0.007	0.009	0.006	0.008		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	71.7
	加标样品	0.007	0.007	0.008	0.007	0.008	0.006	0.007		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.010	91.7
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.010	0.011		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	61.7
	加标样品	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	68.3
	加标样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	76.7
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.007	0.008		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009		
磺胺甲噻唑	样品	0.007	0.010	0.008	0.010	0.006	0.005	0.008	0.010	93.3
	加标样品	0.016	0.018	0.016	0.018	0.016	0.018	0.017		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.007	0.008		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	80.0
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.007	0.008		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.008	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	66.7
	加标样品	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.007	0.008		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 和 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 66.7%~107%。

表 1-4-1-2 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	117
	加标样品	0.010	0.011	0.012	0.014	0.012	0.011	0.012		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.011	0.009	0.009	0.009		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.012	0.009	0.010	0.010		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.013	0.010	0.010	0.010		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	70.0
	加标样品	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.008	0.007		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.010	93.3
	加标样品	0.011	0.010	0.010	0.014	0.011	0.011	0.011		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.006	0.007	0.007	0.010	0.008	0.009	0.008		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	115
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.013	0.012	0.011	0.012		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	108
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.013	0.011	0.011	0.011		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	112
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.012	0.012	0.012	0.015	0.013	0.013	0.013		
磺胺甲噁唑	样品	0.009	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010	96.7
	加标样品	0.017	0.017	0.018	0.019	0.018	0.019	0.018		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	100
	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	112
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.013	0.011	0.012	0.011		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.007	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	103
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.010		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	76.7
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	122
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.014	0.012	0.012	0.012		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 和 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量，测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.7%~128%。

表 1-4-1-3 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.008	0.010		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.012	0.011	0.011	0.011		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	103
	加标样品	0.008	0.010	0.010	0.012	0.011	0.011	0.010		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.012	0.012	0.013	0.014	0.013	0.013	0.013		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	118
	加标样品	0.011	0.011	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.010	0.012	0.009	0.011		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	123
	加标样品	0.012	0.012	0.012	0.014	0.012	0.012	0.012		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	112
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	120
	加标样品	0.012	0.012	0.011	0.013	0.012	0.012	0.012		
磺胺甲噁唑	样品	0.007	0.010	0.008	0.010	0.006	0.005	0.008	0.010	100
	加标样品	0.017	0.017	0.017	0.019	0.018	0.018	0.018		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	123
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.013	0.013	0.013	0.012		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.013	0.013	0.013	0.011	0.013	0.014	0.013		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	112
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	122
	加标样品	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.012	0.011	0.011	0.011		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	120
	加标样品	0.012	0.012	0.011	0.013	0.012	0.012	0.012		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	103
	加标样品	0.012	0.012	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中磺胺甲噁唑有检出，检出浓度为 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量，测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 88.3%~128%。

表 1-4-1-4 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	122
	加标样品	0.013	0.011	0.014	0.011	0.012	0.012	0.012		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.008	0.010	0.011	0.009	0.011	0.008	0.010		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.010	0.011	0.009	0.010	0.010	0.005	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	138
	加标样品	0.014	0.015	0.014	0.014	0.015	0.011	0.014		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	118
	加标样品	0.011	0.012	0.014	0.012	0.011	0.011	0.012		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.010	78.3
	加标样品	0.012	0.009	0.011	0.010	0.009	0.007	0.010		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	128
	加标样品	0.014	0.012	0.016	0.012	0.014	0.009	0.013		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.008	0.009	0.008	0.008	0.010	0.007	0.008		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	75.0
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.007	0.007	0.006	0.008		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	102
	加标样品	0.011	0.010	0.010	0.009	0.012	0.009	0.010		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.010	0.008	0.010	0.009	0.009	0.006	0.009		
磺胺甲噁唑	样品	0.007	0.010	0.008	0.010	0.006	0.005	0.008	0.010	85.0
	加标样品	0.015	0.016	0.013	0.017	0.018	0.018	0.016		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	102
	加标样品	0.011	0.008	0.012	0.012	0.012	0.006	0.010		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	100
	加标样品	0.011	0.009	0.011	0.009	0.011	0.009	0.010		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	108
	加标样品	0.012	0.010	0.010	0.011	0.012	0.010	0.011		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.007	0.009	0.009	0.006	0.009	0.010	0.008		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.011	0.010	0.008	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	115
	加标样品	0.011	0.011	0.012	0.010	0.014	0.011	0.012		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	100
	加标样品	0.010	0.009	0.011	0.011	0.011	0.008	0.010		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 和 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量，测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 75.0%~138%。

表 1-4-1-5 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	61.7
	加标样品	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.006		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	71.7
	加标样品	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.007		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	76.7
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.010	0.008	0.009	0.009		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009		
磺胺甲噁唑	样品	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.010	80.0
	加标样品	0.015	0.018	0.016	0.020	0.015	0.015	0.017		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.010	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	76.7
	加标样品	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	80.0
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中磺胺甲噁唑有检出，检出浓度为 0.009 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量，测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 61.7%~93.3%。

表 1-4-1-6 实际样品加标测试数据（样品 1）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.007	0.009		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	96.7
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.013	0.010		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.007	0.009		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.008		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	102
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.009	0.009	0.008	0.007	0.007	0.007	0.008		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.008		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.008	0.010		
磺胺甲噁唑	样品	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010	102
	加标样品	0.019	0.019	0.018	0.017	0.018	0.018	0.018		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.009	0.005	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择地表水为样品，其中磺胺甲噁唑有检出，检出浓度为 0.008 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量，测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 78.3%~102%。

表 1-4-1-7 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	71.7
	加标样品	0.007	0.007	0.006	0.008	0.008	0.007	0.007		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	66.7
	加标样品	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.008	0.007		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011	0.010		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.010	0.011	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.011	0.008	0.008	0.006	0.010	0.009		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	103
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.011	0.011	0.010	0.010		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.007	0.010	0.010	0.008	0.007	0.008	0.008		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.009	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	70.0
	加标样品	0.008	0.007	0.007	0.006	0.008	0.006	0.007		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	102
	加标样品	0.008	0.012	0.013	0.009	0.009	0.010	0.010		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.008	0.007	0.007	0.009	0.008	0.008	0.008		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.012	0.009	0.008	0.010		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.007	0.009	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011	0.010		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.009	0.008	0.009	0.008	0.008	0.010	0.009		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	113
	加标样品	0.011	0.011	0.010	0.011	0.013	0.012	0.011		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 66.7%~113%。

表 1-4-1-8 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	110
	加标样品	0.009	0.010	0.012	0.010	0.012	0.013	0.011		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	113
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.012	0.013	0.012	0.011		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	113
	加标样品	0.008	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013	0.011		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	110
	加标样品	0.008	0.012	0.011	0.012	0.013	0.010	0.011		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.009	0.012	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	108
	加标样品	0.010	0.009	0.011	0.011	0.012	0.012	0.011		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.009	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.007	0.012	0.013	0.013	0.013	0.012	0.012		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	112
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.011	0.012	0.013	0.011		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.009	0.012	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	108
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	110
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.012	0.011	0.012	0.011		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	110
	加标样品	0.009	0.011	0.011	0.012	0.011	0.012	0.011		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.012	0.010	0.013	0.012		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.008	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	102
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 98.3%~117%。

表 1-4-1-9 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.007	0.012	0.011	0.011	0.013	0.011		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	120
	加标样品	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.011	0.012		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.009	0.010	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	100
	加标样品	0.008	0.012	0.008	0.010	0.011	0.011	0.010		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	108
	加标样品	0.012	0.009	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	117
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.012	0.011	0.016	0.012		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	115
	加标样品	0.011	0.012	0.012	0.011	0.012	0.011	0.012		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	113
	加标样品	0.012	0.010	0.012	0.011	0.012	0.011	0.011		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.012	0.010	0.009	0.008	0.009	0.011	0.010		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.009	0.008	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	108
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.012	0.011	0.014	0.011		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	102
	加标样品	0.010	0.009	0.008	0.013	0.011	0.010	0.010		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.011	0.008	0.008	0.009	0.008	0.011	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	96.7
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	105
	加标样品	0.008	0.008	0.012	0.011	0.012	0.012	0.011		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.007	0.010	0.010	0.010	0.008	0.009	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	112
	加标样品	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.010	0.011		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.008	0.012	0.008	0.013	0.008	0.010	0.010		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 90.0%~120%。

表 1-4-1-10 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2020-12-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	96.7
	加标样品	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010	0.010		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	96.7
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.009	0.009	0.008	0.008	0.009	0.010	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.009	0.011	0.012	0.011		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.011	0.010		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.009	0.010	0.009	0.013	0.011	0.012	0.011		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.008	0.009	0.008	0.008	0.009	0.010	0.009		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	107
	加标样品	0.010	0.011	0.010	0.010	0.011	0.012	0.011		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	102
	加标样品	0.010	0.010	0.009	0.008	0.011	0.013	0.010		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	98.3
	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.010	0.009		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.010	0.007	0.009	0.009	0.009	0.012	0.009		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.010	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	110
	加标样品	0.010	0.010	0.012	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	102
	加标样品	0.010	0.008	0.012	0.009	0.012	0.010	0.010		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.007	0.010	0.010	0.011	0.008	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	93.3
	加标样品	0.010	0.010	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	100
	加标样品	0.011	0.011	0.009	0.007	0.011	0.011	0.010		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.010	0.009		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 86.7%~110%。

表 1-4-1-11 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位： 华东理工大学
验证日期： 2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	70.0
	加标样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	71.7
	加标样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	105
	加标样品	0.010	0.010	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	76.7
	加标样品	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	108
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	112
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	86.7
	加标样品	0.007	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	112
	加标样品	0.010	0.011	0.011	0.012	0.011	0.012	0.011		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	100
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	96.7
	加标样品	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	88.3
	加标样品	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	103
	加标样品	0.010	0.010	0.010	0.010	0.011	0.011	0.010		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	112
	加标样品	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.009	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	71.7
	加标样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008	0.007		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.7%~112%。

表 1-4-1-12 实际样品加标测试数据（样品 2）

验证单位：山东省分析测试中心
验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	91.7
	加标样品	0.008	0.011	0.008	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	80.0
	加标样品	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.007	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.007	0.010	0.008	0.008	0.008	0.010	0.009		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	83.3
	加标样品	0.007	0.009	0.008	0.008	0.008	0.010	0.008		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011	0.010		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	95.0
	加标样品	0.008	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	81.7
	加标样品	0.007	0.009	0.007	0.008	0.008	0.010	0.008		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	78.3
	加标样品	0.007	0.008	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.007	0.009	0.008	0.009	0.008	0.010	0.009		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.010	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.010	0.009		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	73.3
	加标样品	0.007	0.006	0.007	0.007	0.008	0.009	0.007		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	90.0
	加标样品	0.007	0.011	0.008	0.009	0.009	0.010	0.009		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.010	85.0
	加标样品	0.007	0.008	0.008	0.010	0.009	0.009	0.009		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择海水为样品，海水中无目标物检出。使用加标浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 73.3%~95.0%。

表 1-4-1-13 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	104
	加标样品	0.109	0.110	0.087	0.109	0.109	0.097	0.104		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	93.2
	加标样品	0.097	0.093	0.104	0.086	0.098	0.105	0.097		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	103
	加标样品	0.107	0.093	0.099	0.104	0.107	0.106	0.103		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	97.2
	加标样品	0.097	0.093	0.104	0.086	0.098	0.105	0.097		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	111
	加标样品	0.109	0.106	0.118	0.111	0.112	0.109	0.111		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.100	70.3
	加标样品	0.075	0.074	0.077	0.073	0.083	0.082	0.077		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	103
	加标样品	0.111	0.105	0.100	0.099	0.100	0.101	0.103		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	78.0
	加标样品	0.080	0.080	0.076	0.077	0.078	0.077	0.078		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	96.8
	加标样品	0.097	0.101	0.099	0.097	0.099	0.088	0.097		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	72.2
	加标样品	0.074	0.074	0.070	0.072	0.072	0.071	0.072		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	79.5
	加标样品	0.089	0.071	0.072	0.081	0.078	0.086	0.080		
磺胺甲噁唑	样品	0.048	0.052	0.049	0.043	0.048	0.049	0.048	0.100	81.0
	加标样品	0.132	0.135	0.128	0.116	0.131	0.133	0.129		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	77.0
	加标样品	0.083	0.078	0.074	0.077	0.080	0.070	0.077		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.7
	加标样品	0.087	0.074	0.077	0.080	0.081	0.085	0.081		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	74.5
	加标样品	0.080	0.074	0.071	0.076	0.070	0.076	0.075		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	86.8
	加标样品	0.096	0.093	0.080	0.085	0.083	0.084	0.087		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	108
	加标样品	0.111	0.119	0.111	0.110	0.096	0.100	0.108		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	68.3
	加标样品	0.072	0.071	0.065	0.065	0.070	0.067	0.068		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.0
	加标样品	0.088	0.084	0.073	0.085	0.075	0.075	0.080		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.007 μg/L 和 0.048 μg/L。加标浓度为 0.100 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 68.3%~111%。

表 1-4-1-14 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.8
	加标样品	0.092	0.089	0.085	0.081	0.103	0.101	0.092		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	98.8
	加标样品	0.109	0.101	0.091	0.100	0.106	0.101	0.101		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.5
	加标样品	0.081	0.078	0.068	0.080	0.088	0.088	0.081		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	97.2
	加标样品	0.104	0.101	0.092	0.095	0.099	0.092	0.097		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.3
	加标样品	0.102	0.098	0.082	0.084	0.091	0.085	0.090		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.008	0.007	0.100	93.8
	加标样品	0.107	0.102	0.092	0.095	0.109	0.100	0.101		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	113
	加标样品	0.113	0.113	0.114	0.114	0.114	0.111	0.113		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	93.2
	加标样品	0.094	0.094	0.087	0.091	0.097	0.096	0.093		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	112
	加标样品	0.115	0.114	0.104	0.111	0.118	0.110	0.112		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.0
	加标样品	0.093	0.083	0.083	0.093	0.091	0.103	0.091		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	96.5
	加标样品	0.098	0.098	0.090	0.095	0.104	0.094	0.097		
磺胺甲噁唑	样品	0.051	0.051	0.053	0.057	0.051	0.050	0.052	0.100	97.2
	加标样品	0.150	0.145	0.139	0.155	0.159	0.148	0.149		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	110
	加标样品	0.109	0.110	0.102	0.113	0.114	0.110	0.110		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	101
	加标样品	0.099	0.101	0.097	0.099	0.112	0.096	0.101		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.7
	加标样品	0.089	0.088	0.082	0.096	0.100	0.095	0.092		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	98.7
	加标样品	0.100	0.100	0.094	0.094	0.106	0.098	0.099		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	83.0
	加标样品	0.075	0.074	0.097	0.078	0.091	0.083	0.083		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	101
	加标样品	0.099	0.101	0.097	0.099	0.112	0.096	0.101		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	104
	加标样品	0.101	0.100	0.098	0.102	0.115	0.105	0.104		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ 和 0.052 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 80.5%~113%。

表 1-4-1-15 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.3
	加标样品	0.095	0.092	0.085	0.089	0.100	0.087	0.091		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.2
	加标样品	0.099	0.093	0.091	0.071	0.092	0.095	0.090		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	78.7
	加标样品	0.086	0.083	0.071	0.075	0.083	0.074	0.079		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.3
	加标样品	0.099	0.099	0.086	0.091	0.101	0.090	0.094		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	89.8
	加标样品	0.090	0.089	0.082	0.094	0.090	0.094	0.090		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.100	101
	加标样品	0.112	0.112	0.096	0.105	0.116	0.105	0.108		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	106
	加标样品	0.105	0.106	0.102	0.110	0.107	0.103	0.106		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	97.7
	加标样品	0.103	0.100	0.093	0.096	0.100	0.094	0.098		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	111
	加标样品	0.112	0.118	0.102	0.109	0.117	0.108	0.111		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.097	0.101	0.088	0.094	0.099	0.090	0.095		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	105
	加标样品	0.109	0.112	0.095	0.102	0.114	0.100	0.105		
磺胺甲噁唑	样品	0.048	0.052	0.049	0.043	0.048	0.049	0.048	0.100	89.2
	加标样品	0.138	0.143	0.123	0.131	0.140	0.149	0.137		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	113
	加标样品	0.116	0.120	0.102	0.111	0.121	0.107	0.113		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	103
	加标样品	0.097	0.116	0.106	0.091	0.095	0.115	0.103		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.097	0.101	0.088	0.094	0.099	0.090	0.095		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	102
	加标样品	0.104	0.108	0.093	0.102	0.110	0.096	0.102		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.3
	加标样品	0.099	0.099	0.086	0.091	0.101	0.090	0.094		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	112
	加标样品	0.115	0.115	0.109	0.112	0.110	0.109	0.112		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	118
	加标样品	0.123	0.125	0.106	0.120	0.125	0.106	0.118		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ 和 0.048 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 78.7%~118%。

表 1-4-1-16 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	85.0
	加标样品	0.085	0.072	0.085	0.081	0.104	0.083	0.085		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.2
	加标样品	0.089	0.095	0.083	0.090	0.097	0.093	0.091		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	89.2
	加标样品	0.093	0.075	0.089	0.089	0.103	0.086	0.089		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.5
	加标样品	0.083	0.069	0.074	0.092	0.075	0.090	0.081		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	85.2
	加标样品	0.074	0.089	0.075	0.094	0.091	0.088	0.085		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.100	81.7
	加标样品	0.091	0.099	0.091	0.089	0.083	0.079	0.089		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	91.7
	加标样品	0.088	0.082	0.098	0.104	0.079	0.099	0.092		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	74.0
	加标样品	0.072	0.077	0.070	0.074	0.076	0.075	0.074		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	78.8
	加标样品	0.078	0.073	0.077	0.072	0.099	0.074	0.079		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	77.2
	加标样品	0.079	0.074	0.073	0.071	0.075	0.091	0.077		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	85.5
	加标样品	0.091	0.084	0.081	0.079	0.081	0.097	0.086		
磺胺甲噁唑	样品	0.048	0.052	0.049	0.043	0.048	0.049	0.048	0.100	88.8
	加标样品	0.129	0.127	0.128	0.130	0.154	0.154	0.137		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.083	0.076	0.086	0.086	0.083	0.079	0.082		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.2
	加标样品	0.087	0.087	0.096	0.101	0.079	0.091	0.090		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.7
	加标样品	0.102	0.092	0.088	0.092	0.105	0.089	0.095		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	82.5
	加标样品	0.079	0.078	0.077	0.089	0.082	0.090	0.083		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	75.7
	加标样品	0.071	0.079	0.083	0.070	0.083	0.068	0.076		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	98.2
	加标样品	0.101	0.091	0.101	0.099	0.097	0.100	0.098		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.0
	加标样品	0.091	0.087	0.097	0.079	0.110	0.076	0.090		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ 和 0.048 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 74.0%~98.2%。

表 1-4-1-17 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	88.8
	加标样品	0.090	0.088	0.082	0.087	0.094	0.092	0.089		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	89.5
	加标样品	0.093	0.098	0.087	0.093	0.098	0.096	0.094		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	96.5
	加标样品	0.099	0.094	0.092	0.102	0.097	0.095	0.097		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.7
	加标样品	0.086	0.080	0.075	0.080	0.084	0.079	0.081		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	82.0
	加标样品	0.082	0.081	0.075	0.083	0.085	0.086	0.082		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.007	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007	0.007	0.100	82.2
	加标样品	0.091	0.081	0.086	0.096	0.088	0.093	0.089		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	102
	加标样品	0.100	0.104	0.097	0.106	0.108	0.096	0.102		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	95.3
	加标样品	0.096	0.098	0.087	0.098	0.100	0.093	0.095		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.3
	加标样品	0.093	0.097	0.085	0.094	0.102	0.095	0.094		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	101
	加标样品	0.101	0.105	0.095	0.103	0.106	0.098	0.101		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	100
	加标样品	0.101	0.104	0.092	0.101	0.105	0.097	0.100		
磺胺甲噁唑	样品	0.052	0.052	0.053	0.054	0.052	0.052	0.053	0.100	95.3
	加标样品	0.147	0.160	0.141	0.142	0.152	0.145	0.148		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	97.2
	加标样品	0.094	0.106	0.090	0.099	0.103	0.091	0.097		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	89.5
	加标样品	0.090	0.092	0.082	0.091	0.095	0.087	0.090		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	90.3
	加标样品	0.089	0.095	0.085	0.092	0.095	0.086	0.090		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	98.8
	加标样品	0.101	0.103	0.089	0.099	0.104	0.097	0.099		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	80.7
	加标样品	0.084	0.083	0.074	0.082	0.085	0.076	0.081		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	93.3
	加标样品	0.099	0.097	0.090	0.091	0.095	0.088	0.093		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	94.7
	加标样品	0.096	0.099	0.087	0.093	0.102	0.091	0.095		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.007 $\mu\text{g/L}$ 和 0.053 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 82.0%~102%。

表 1-4-1-18 实际样品加标测试数据（样品 3）

验证单位：中持依迪亚（北京）
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.113	0.117	0.115	0.121	0.121	0.114	0.117		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	108
	加标样品	0.117	0.121	0.086	0.127	0.115	0.113	0.113		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	104
	加标样品	0.114	0.107	0.094	0.103	0.119	0.087	0.104		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	111
	加标样品	0.114	0.110	0.104	0.109	0.117	0.110	0.111		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	115
	加标样品	0.121	0.116	0.100	0.107	0.126	0.117	0.115		
甲氧苄氨嘧啶	样品	0.009	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.008	0.100	101
	加标样品	0.118	0.110	0.118	0.106	0.099	0.107	0.110		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	110
	加标样品	0.113	0.109	0.106	0.104	0.124	0.105	0.110		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	115
	加标样品	0.114	0.112	0.114	0.115	0.121	0.115	0.115		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	110
	加标样品	0.115	0.105	0.101	0.106	0.123	0.110	0.110		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	112
	加标样品	0.109	0.112	0.113	0.112	0.120	0.108	0.112		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	105
	加标样品	0.106	0.103	0.097	0.118	0.117	0.091	0.105		
磺胺甲噁唑	样品	0.048	0.040	0.057	0.055	0.048	0.049	0.050	0.100	104
	加标样品	0.147	0.139	0.130	0.173	0.179	0.151	0.153		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.126	0.110	0.107	0.121	0.119	0.121	0.117		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	114
	加标样品	0.101	0.082	0.079	0.177	0.175	0.071	0.114		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	96.0
	加标样品	0.085	0.097	0.089	0.096	0.104	0.105	0.096		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.130	0.127	0.106	0.110	0.123	0.106	0.117		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	117
	加标样品	0.121	0.106	0.106	0.121	0.127	0.118	0.117		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	109
	加标样品	0.117	0.099	0.095	0.124	0.118	0.103	0.109		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.100	115
	加标样品	0.125	0.110	0.105	0.119	0.122	0.110	0.115		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择生活污水为样品，其中甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.008 $\mu\text{g/L}$ 和 0.050 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 96.0%~117%。

表 1-4-1-19 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.2
	加标样品	0.076	0.070	0.081	0.071	0.100	0.077	0.079		
磺胺嘧啶	样品	0.028	0.030	/	/	/	/	0.029	0.100	93.8
	加标样品	0.126	0.112	0.113	0.129	0.124	0.133	0.123		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.3
	加标样品	0.077	0.077	0.081	0.074	0.094	0.073	0.079		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	73.7
	加标样品	0.071	0.066	0.078	0.071	0.085	0.071	0.074		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	71.3
	加标样品	0.068	0.072	0.072	0.066	0.081	0.069	0.071		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.7
	加标样品	0.076	0.086	0.089	0.074	0.093	0.084	0.084		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.0
	加标样品	0.082	0.070	0.081	0.063	0.083	0.077	0.076		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.0
	加标样品	0.075	0.083	0.093	0.068	0.100	0.079	0.083		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	93.8
	加标样品	0.086	0.080	0.108	0.105	0.098	0.086	0.094		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	80.2
	加标样品	0.092	0.075	0.079	0.073	0.095	0.067	0.080		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.7
	加标样品	0.084	0.085	0.089	0.077	0.089	0.084	0.085		
磺胺甲噁唑	样品	0.034	0.028	/	/	/	/	0.031	0.100	90.7
	加标样品	0.104	0.122	0.131	0.112	0.125	0.136	0.122		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.0
	加标样品	0.075	0.079	0.078	0.059	0.093	0.084	0.078		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	87.3
	加标样品	0.081	0.085	0.095	0.083	0.095	0.085	0.087		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.7
	加标样品	0.081	0.083	0.079	0.069	0.092	0.074	0.080		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	91.7
	加标样品	0.085	0.084	0.100	0.084	0.106	0.091	0.092		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.081	0.080	0.090	0.073	0.091	0.078	0.082		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.2
	加标样品	0.076	0.077	0.073	0.079	0.085	0.085	0.079		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	74.8
	加标样品	0.073	0.071	0.075	0.072	0.079	0.079	0.075		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.029 $\mu\text{g/L}$ 和 0.031 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.3%~93.8%。

表 1-4-1-20 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位：武汉市生态环境监控中心
验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.5
	加标样品	0.083	0.088	0.084	0.080	0.080	0.092	0.085		
磺胺嘧啶	样品	0.021	0.026	/	/	/	/	0.024	0.100	91.7
	加标样品	0.109	0.117	0.122	0.115	0.107	0.121	0.115		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.8
	加标样品	0.083	0.087	0.088	0.083	0.086	0.094	0.087		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.0
	加标样品	0.089	0.090	0.091	0.087	0.089	0.094	0.090		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.0
	加标样品	0.085	0.089	0.092	0.086	0.089	0.093	0.089		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.0
	加标样品	0.089	0.095	0.094	0.092	0.091	0.103	0.094		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.0
	加标样品	0.082	0.090	0.094	0.085	0.088	0.095	0.089		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.3
	加标样品	0.078	0.087	0.092	0.079	0.080	0.096	0.085		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.8
	加标样品	0.076	0.085	0.083	0.083	0.084	0.086	0.083		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.8
	加标样品	0.086	0.094	0.092	0.081	0.086	0.100	0.090		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.8
	加标样品	0.076	0.088	0.087	0.079	0.078	0.089	0.083		
磺胺甲噁唑	样品	0.030	0.029	/	/	/	/	0.030	0.100	83.1
	加标样品	0.111	0.113	0.116	0.111	0.108	0.118	0.113		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.0
	加标样品	0.083	0.092	0.090	0.092	0.083	0.100	0.090		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.5
	加标样品	0.090	0.086	0.091	0.089	0.086	0.095	0.090		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	105
	加标样品	0.104	0.103	0.106	0.101	0.103	0.110	0.105		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.3
	加标样品	0.074	0.084	0.082	0.081	0.076	0.091	0.081		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.0
	加标样品	0.075	0.081	0.076	0.079	0.074	0.089	0.079		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	87.2
	加标样品	0.083	0.087	0.090	0.085	0.085	0.093	0.087		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.7
	加标样品	0.079	0.082	0.091	0.081	0.076	0.087	0.083		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.024 $\mu\text{g/L}$ 和 0.030 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 79.0%~105%。

表 1-4-1-21 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.5
	加标样品	0.094	0.075	0.071	0.087	0.083	0.079	0.082		
磺胺嘧啶	样品	0.024	0.028	/	/	/	/	0.026	0.100	91.5
	加标样品	0.121	0.112	0.110	0.127	0.114	0.118	0.117		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.091	0.079	0.077	0.088	0.078	0.080	0.082		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.5
	加标样品	0.072	0.090	0.083	0.102	0.089	0.083	0.087		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	88.3
	加标样品	0.080	0.087	0.093	0.095	0.087	0.088	0.088		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.7
	加标样品	0.097	0.090	0.088	0.099	0.091	0.091	0.093		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.2
	加标样品	0.103	0.087	0.089	0.099	0.089	0.086	0.092		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.7
	加标样品	0.085	0.077	0.081	0.087	0.089	0.083	0.084		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.8
	加标样品	0.072	0.070	0.079	0.091	0.078	0.077	0.078		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.7
	加标样品	0.078	0.073	0.080	0.088	0.076	0.083	0.080		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.7
	加标样品	0.087	0.085	0.082	0.082	0.078	0.082	0.083		
磺胺甲噁唑	样品	0.029	0.028	/	/	/	/	0.029	0.100	96.2
	加标样品	0.127	0.126	0.115	0.129	0.125	0.127	0.125		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.5
	加标样品	0.080	0.085	0.081	0.099	0.076	0.092	0.086		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	107
	加标样品	0.099	0.109	0.110	0.110	0.101	0.111	0.107		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.7
	加标样品	0.086	0.085	0.086	0.088	0.080	0.083	0.085		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	97.7
	加标样品	0.110	0.091	0.088	0.103	0.099	0.095	0.098		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.7
	加标样品	0.084	0.091	0.089	0.103	0.084	0.087	0.090		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	93.2
	加标样品	0.099	0.096	0.092	0.097	0.090	0.085	0.093		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.5
	加标样品	0.104	0.098	0.091	0.107	0.102	0.095	0.100		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.026 $\mu\text{g/L}$ 和 0.029 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 77.8%~107%。

表 1-4-1-22 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2020-12-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.2
	加标样品	0.085	0.090	0.081	0.078	0.094	0.077	0.084		
磺胺嘧啶	样品	0.021	0.018	/	/	/	/	0.020	0.100	110
	加标样品	0.128	0.130	0.114	0.119	0.156	0.130	0.130		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	108
	加标样品	0.112	0.111	0.100	0.098	0.121	0.104	0.108		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.2
	加标样品	0.083	0.085	0.072	0.074	0.098	0.075	0.081		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	93.5
	加标样品	0.091	0.097	0.088	0.078	0.120	0.087	0.094		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.8
	加标样品	0.106	0.084	0.082	0.079	0.106	0.100	0.093		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.2
	加标样品	0.084	0.088	0.076	0.077	0.089	0.073	0.081		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	113
	加标样品	0.118	0.120	0.106	0.102	0.125	0.108	0.113		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	118
	加标样品	0.118	0.125	0.117	0.111	0.125	0.109	0.118		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	112
	加标样品	0.109	0.119	0.110	0.108	0.121	0.107	0.112		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	75.5
	加标样品	0.079	0.078	0.071	0.073	0.079	0.073	0.076		
磺胺甲噁唑	样品	0.032	0.031	/	/	/	/	0.032	0.100	95.3
	加标样品	0.131	0.128	0.120	0.122	0.140	0.120	0.127		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	104
	加标样品	0.106	0.105	0.104	0.094	0.118	0.097	0.104		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	75.5
	加标样品	0.084	0.075	0.072	0.070	0.082	0.070	0.076		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	105
	加标样品	0.121	0.093	0.089	0.090	0.127	0.108	0.105		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	91.2
	加标样品	0.111	0.081	0.075	0.079	0.108	0.093	0.091		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	101
	加标样品	0.101	0.100	0.107	0.098	0.095	0.103	0.101		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.8
	加标样品	0.080	0.080	0.074	0.070	0.085	0.078	0.078		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.096	0.099	0.090	0.089	0.100	0.095	0.095		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.020 $\mu\text{g/L}$ 和 0.032 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 75.5%~118%。

表 1-4-1-23 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位： 华东理工大学
验证日期： 2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	93.0
	加标样品	0.086	0.096	0.099	0.092	0.090	0.095	0.093		
磺胺嘧啶	样品	0.038	0.038	/	/	/	/	0.038	0.100	76.0
	加标样品	0.112	0.115	0.118	0.118	0.106	0.115	0.114		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.2
	加标样品	0.088	0.099	0.107	0.100	0.095	0.106	0.099		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.5
	加标样品	0.084	0.090	0.095	0.089	0.085	0.094	0.090		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	109
	加标样品	0.099	0.111	0.116	0.109	0.106	0.112	0.109		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	93.0
	加标样品	0.087	0.093	0.102	0.091	0.088	0.097	0.093		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.5
	加标样品	0.090	0.100	0.104	0.101	0.095	0.107	0.100		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	108
	加标样品	0.097	0.108	0.115	0.110	0.102	0.117	0.108		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	107
	加标样品	0.104	0.106	0.115	0.101	0.101	0.115	0.107		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	104
	加标样品	0.101	0.104	0.106	0.103	0.097	0.112	0.104		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	88.3
	加标样品	0.085	0.087	0.094	0.090	0.084	0.090	0.088		
磺胺甲噁唑	样品	0.032	0.032	/	/	/	/	0.032	0.100	79.8
	加标样品	0.111	0.114	0.116	0.108	0.107	0.115	0.112		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.078	0.086	0.084	0.081	0.080	0.084	0.082		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.3
	加标样品	0.093	0.097	0.103	0.099	0.096	0.108	0.099		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.3
	加标样品	0.089	0.102	0.108	0.100	0.094	0.103	0.099		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	101
	加标样品	0.094	0.099	0.107	0.101	0.095	0.112	0.101		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	107
	加标样品	0.101	0.108	0.112	0.107	0.102	0.111	0.107		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.0
	加标样品	0.073	0.081	0.078	0.079	0.076	0.081	0.078		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.3
	加标样品	0.071	0.082	0.086	0.082	0.078	0.077	0.079		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.038 $\mu\text{g/L}$ 和 0.032 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.0%~108%。

表 1-4-1-24 实际样品加标测试数据（样品 4）

验证单位：山东省分析测试中心
验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.7
	加标样品	0.093	0.088	0.085	0.099	0.083	0.090	0.090		
磺胺嘧啶	样品	0.028	0.030	/	/	/	/	0.029	0.100	97.2
	加标样品	0.129	0.122	0.120	0.137	0.121	0.128	0.126		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	91.5
	加标样品	0.098	0.085	0.086	0.101	0.084	0.095	0.092		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	96.8
	加标样品	0.100	0.094	0.091	0.105	0.093	0.098	0.097		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.0
	加标样品	0.094	0.087	0.085	0.097	0.086	0.091	0.090		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	102
	加标样品	0.101	0.099	0.101	0.112	0.090	0.108	0.102		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	88.5
	加标样品	0.091	0.084	0.083	0.097	0.084	0.092	0.089		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	121
	加标样品	0.124	0.120	0.118	0.124	0.115	0.124	0.121		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.2
	加标样品	0.082	0.073	0.072	0.092	0.073	0.083	0.079		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.2
	加标样品	0.093	0.088	0.085	0.099	0.083	0.087	0.089		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	98.2
	加标样品	0.101	0.093	0.091	0.109	0.095	0.100	0.098		
磺胺甲噁唑	样品	0.027	0.030	/	/	/	/	0.028	0.100	75.8
	加标样品	0.106	0.103	0.098	0.114	0.098	0.105	0.104		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.7
	加标样品	0.088	0.085	0.080	0.095	0.084	0.088	0.087		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	101
	加标样品	0.106	0.094	0.093	0.111	0.096	0.103	0.101		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	102
	加标样品	0.105	0.098	0.100	0.113	0.095	0.101	0.102		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	98.0
	加标样品	0.102	0.093	0.092	0.111	0.094	0.096	0.098		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.2
	加标样品	0.098	0.092	0.088	0.101	0.092	0.094	0.094		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	95.7
	加标样品	0.097	0.093	0.094	0.103	0.090	0.097	0.096		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.5
	加标样品	0.087	0.078	0.076	0.091	0.080	0.083	0.083		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择养殖海水为样品，养殖海水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.029 $\mu\text{g/L}$ 和 0.028 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 75.8%~121%。

表 1-4-1-25 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.3
	加标样品	0.087	0.091	0.065	0.081	0.066	0.086	0.079		
磺胺嘧啶	样品	0.488	0.452	/	/	/	/	0.470	0.100	100
	加标样品	0.534	0.566	0.614	0.624	0.483	0.599	0.570		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.2
	加标样品	0.087	0.105	0.096	0.095	0.078	0.092	0.092		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	105
	加标样品	0.110	0.113	0.105	0.107	0.087	0.106	0.105		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.2
	加标样品	0.098	0.087	0.087	0.095	0.072	0.096	0.089		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	95.5
	加标样品	0.098	0.096	0.095	0.092	0.085	0.107	0.096		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	71.2
	加标样品	0.078	0.065	0.074	0.066	0.062	0.082	0.071		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.2
	加标样品	0.092	0.072	0.082	0.100	0.077	0.094	0.086		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	95.5
	加标样品	0.098	0.096	0.095	0.092	0.085	0.107	0.096		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	101
	加标样品	0.096	0.099	0.111	0.104	0.087	0.108	0.101		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.0
	加标样品	0.081	0.087	0.087	0.092	0.072	0.097	0.086		
磺胺甲噁唑	样品	0.469	0.418	/	/	/	/	0.444	0.100	92.7
	加标样品	0.513	0.542	0.515	0.542	0.486	0.619	0.536		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.3
	加标样品	0.074	0.092	0.084	0.079	0.069	0.078	0.079		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.7
	加标样品	0.109	0.094	0.095	0.085	0.081	0.092	0.093		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.7
	加标样品	0.072	0.071	0.071	0.082	0.083	0.081	0.077		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	74.7
	加标样品	0.082	0.073	0.073	0.073	0.074	0.073	0.075		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.5
	加标样品	0.087	0.077	0.085	0.086	0.066	0.076	0.080		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	97.0
	加标样品	0.109	0.091	0.098	0.099	0.100	0.085	0.097		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	104
	加标样品	0.099	0.105	0.092	0.111	0.092	0.125	0.104		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.470 $\mu\text{g/L}$ 和 0.444 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.2%~105%。

表 1-4-1-26 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位：武汉市生态环境监控中心

验证日期：2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酸	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.7
	加标样品	0.074	0.079	0.077	0.077	0.077	0.076	0.077		
磺胺嘧啶	样品	0.315	0.372	/	/	/	/	0.344	0.100	73.3
	加标样品	0.365	0.442	0.446	0.426	0.388	0.434	0.417		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.5
	加标样品	0.079	0.092	0.088	0.090	0.073	0.097	0.087		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.5
	加标样品	0.079	0.082	0.083	0.081	0.072	0.098	0.083		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	80.0
	加标样品	0.077	0.083	0.083	0.080	0.068	0.089	0.080		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	73.7
	加标样品	0.071	0.077	0.068	0.082	0.072	0.072	0.074		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.7
	加标样品	0.082	0.085	0.086	0.086	0.073	0.090	0.084		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	80.0
	加标样品	0.077	0.076	0.084	0.089	0.072	0.082	0.080		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.0
	加标样品	0.073	0.090	0.077	0.085	0.075	0.086	0.081		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.0
	加标样品	0.079	0.083	0.078	0.082	0.076	0.088	0.081		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.7
	加标样品	0.073	0.079	0.079	0.082	0.066	0.087	0.078		
磺胺甲噁唑	样品	0.268	0.303	/	/	/	/	0.286	0.100	74.8
	加标样品	0.319	0.376	0.388	0.368	0.333	0.378	0.360		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.5
	加标样品	0.080	0.086	0.086	0.092	0.073	0.090	0.085		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	72.2
	加标样品	0.072	0.071	0.074	0.067	0.076	0.073	0.072		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.7
	加标样品	0.076	0.080	0.082	0.082	0.080	0.090	0.082		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	74.3
	加标样品	0.068	0.076	0.075	0.073	0.075	0.079	0.074		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.0
	加标样品	0.084	0.088	0.089	0.090	0.075	0.084	0.085		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	75.0
	加标样品	0.070	0.076	0.075	0.076	0.077	0.076	0.075		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	73.8
	加标样品	0.074	0.074	0.071	0.074	0.074	0.076	0.074		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.344 $\mu\text{g/L}$ 和 0.286 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 73.3%~86.5%。

表 1-4-1-27 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.7
	加标样品	0.077	0.112	0.083	0.098	0.098	0.100	0.095		
磺胺嘧啶	样品	0.222	0.249	/	/	/	/	0.236	0.100	79.2
	加标样品	0.257	0.290	0.301	0.321	0.378	0.341	0.315		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.5
	加标样品	0.084	0.078	0.085	0.101	0.095	0.100	0.091		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.2
	加标样品	0.083	0.090	0.084	0.090	0.081	0.083	0.085		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.5
	加标样品	0.077	0.078	0.076	0.083	0.066	0.091	0.079		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	111
	加标样品	0.097	0.094	0.116	0.112	0.121	0.125	0.111		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.5
	加标样品	0.092	0.087	0.098	0.096	0.083	0.111	0.095		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.2
	加标样品	0.086	0.102	0.093	0.089	0.073	0.098	0.090		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.091	0.105	0.100	0.096	0.080	0.097	0.095		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.7
	加标样品	0.077	0.072	0.087	0.081	0.076	0.103	0.083		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.2
	加标样品	0.076	0.075	0.085	0.092	0.073	0.098	0.083		
磺胺甲噁唑	样品	0.480	0.595	/	/	/	/	0.538	0.100	66.5
	加标样品	0.517	0.634	0.622	0.593	0.634	0.624	0.604		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	74.8
	加标样品	0.086	0.073	0.074	0.073	0.057	0.086	0.075		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.2
	加标样品	0.081	0.101	0.095	0.094	0.076	0.088	0.089		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	102
	加标样品	0.104	0.102	0.098	0.099	0.099	0.109	0.102		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	90.0
	加标样品	0.086	0.088	0.088	0.106	0.084	0.088	0.090		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	96.5
	加标样品	0.114	0.108	0.093	0.087	0.087	0.090	0.097		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	109
	加标样品	0.102	0.103	0.115	0.114	0.101	0.116	0.109		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	97.2
	加标样品	0.093	0.080	0.095	0.083	0.110	0.122	0.097		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.236 $\mu\text{g/L}$ 和 0.538 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 66.5%~111%。

表 1-4-1-28 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2020-12-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	87.3
	加标样品	0.077	0.091	0.088	0.085	0.091	0.092	0.087		
磺胺嘧啶	样品	0.195	0.209	/	/	/	/	0.202	0.100	90.7
	加标样品	0.278	0.296	0.290	0.306	0.250	0.336	0.293		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.8
	加标样品	0.076	0.088	0.083	0.085	0.088	0.089	0.085		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	106
	加标样品	0.096	0.112	0.107	0.107	0.106	0.106	0.106		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.2
	加标样品	0.073	0.081	0.073	0.079	0.078	0.079	0.077		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	98.2
	加标样品	0.086	0.100	0.094	0.118	0.093	0.098	0.098		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.7
	加标样品	0.072	0.078	0.075	0.095	0.072	0.080	0.079		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.5
	加标样品	0.074	0.078	0.076	0.082	0.077	0.078	0.078		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.8
	加标样品	0.076	0.083	0.076	0.084	0.083	0.071	0.079		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.5
	加标样品	0.074	0.085	0.079	0.099	0.083	0.081	0.084		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.3
	加标样品	0.067	0.077	0.073	0.094	0.074	0.073	0.076		
磺胺甲噁唑	样品	0.169	0.184	/	/	/	/	0.177	0.100	80.8
	加标样品	0.231	0.272	0.259	0.274	0.214	0.294	0.257		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	77.8
	加标样品	0.069	0.075	0.070	0.092	0.082	0.079	0.078		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	92.0
	加标样品	0.081	0.094	0.087	0.110	0.090	0.090	0.092		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	101
	加标样品	0.114	0.116	0.100	0.081	0.096	0.100	0.101		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.3
	加标样品	0.102	0.105	0.089	0.092	0.087	0.091	0.094		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.3
	加标样品	0.091	0.087	0.089	0.095	0.086	0.088	0.089		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.072	0.082	0.080	0.103	0.078	0.078	0.082		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.3
	加标样品	0.079	0.090	0.084	0.113	0.085	0.085	0.089		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.293 $\mu\text{g/L}$ 和 0.177 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 77.2%~106%。

表 1-4-1-29 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位： 华东理工大学
验证日期： 2020-12-12

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.2
	加标样品	0.082	0.083	0.086	0.089	0.074	0.091	0.084		
磺胺嘧啶	样品	0.304	0.340	/	/	/	/	0.322	0.100	76.2
	加标样品	0.349	0.428	0.404	0.411	0.342	0.455	0.398		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.8
	加标样品	0.082	0.088	0.087	0.092	0.075	0.097	0.087		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.0
	加标样品	0.086	0.094	0.088	0.091	0.079	0.096	0.089		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.8
	加标样品	0.077	0.082	0.081	0.083	0.070	0.086	0.080		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	110
	加标样品	0.105	0.115	0.108	0.112	0.101	0.117	0.110		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	110
	加标样品	0.104	0.111	0.108	0.116	0.105	0.114	0.110		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.8
	加标样品	0.083	0.087	0.087	0.103	0.090	0.089	0.090		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.8
	加标样品	0.083	0.089	0.087	0.090	0.075	0.091	0.086		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	99.0
	加标样品	0.096	0.102	0.098	0.101	0.087	0.110	0.099		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	97.5
	加标样品	0.092	0.099	0.098	0.104	0.088	0.104	0.098		
磺胺甲噁唑	样品	0.265	0.292	/	/	/	/	0.279	0.100	82.5
	加标样品	0.293	0.395	0.373	0.408	0.316	0.381	0.361		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.0
	加标样品	0.080	0.088	0.082	0.091	0.075	0.094	0.085		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.2
	加标样品	0.078	0.085	0.082	0.086	0.073	0.089	0.082		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.8
	加标样品	0.083	0.086	0.085	0.087	0.076	0.086	0.084		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.8
	加标样品	0.080	0.088	0.085	0.091	0.074	0.091	0.085		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	97.3
	加标样品	0.096	0.099	0.096	0.102	0.087	0.104	0.097		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	89.7
	加标样品	0.088	0.088	0.092	0.094	0.081	0.095	0.090		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	94.8
	加标样品	0.090	0.090	0.095	0.103	0.086	0.105	0.095		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.322 $\mu\text{g/L}$ 和 0.279 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.2%~110%。

表 1-4-1-30 实际样品加标测试数据（样品 5）

验证单位：山东省分析测试中心
验证日期：2021-01-14

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.3
	加标样品	0.081	0.081	0.080	0.082	0.065	0.087	0.079		
磺胺嘧啶	样品	0.289	0.337	/	/	/	/	0.313	0.100	71.3
	加标样品	0.337	0.408	0.394	0.400	0.319	0.448	0.384		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	87.3
	加标样品	0.086	0.089	0.092	0.093	0.068	0.096	0.087		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	85.0
	加标样品	0.082	0.089	0.085	0.089	0.068	0.097	0.085		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	78.3
	加标样品	0.072	0.079	0.079	0.078	0.080	0.082	0.078		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.0
	加标样品	0.077	0.078	0.092	0.084	0.066	0.089	0.081		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	79.5
	加标样品	0.075	0.068	0.078	0.094	0.082	0.080	0.080		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	87.0
	加标样品	0.083	0.097	0.090	0.085	0.071	0.096	0.087		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	83.5
	加标样品	0.079	0.091	0.088	0.083	0.070	0.090	0.084		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.5
	加标样品	0.087	0.085	0.094	0.091	0.072	0.090	0.087		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	72.7
	加标样品	0.070	0.072	0.073	0.071	0.073	0.077	0.073		
磺胺甲噁唑	样品	0.380	0.408	/	/	/	/	0.394	0.100	91.8
	加标样品	0.497	0.484	0.497	0.408	0.535	0.494	0.486		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.8
	加标样品	0.071	0.077	0.085	0.081	0.064	0.083	0.077		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	82.8
	加标样品	0.074	0.078	0.081	0.083	0.092	0.089	0.083		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	81.8
	加标样品	0.077	0.076	0.081	0.080	0.092	0.085	0.082		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.0
	加标样品	0.072	0.074	0.079	0.081	0.070	0.080	0.076		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	76.0
	加标样品	0.074	0.073	0.070	0.074	0.089	0.076	0.076		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	84.8
	加标样品	0.078	0.081	0.082	0.080	0.098	0.090	0.085		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	0.100	86.0
	加标样品	0.076	0.086	0.088	0.084	0.093	0.089	0.086		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，医院废水中检出目标物为磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 0.313 $\mu\text{g/L}$ 和 0.394 $\mu\text{g/L}$ 。使用加标浓度为 0.100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.3%~91.8%。

表 1-4-1-31 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：中国环境科学研究院

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	112
	加标样品	0.236	0.233	0.214	0.241	0.224	0.196	0.224		
磺胺嘧啶	样品	0.076	0.081	0.084	0.067	0.074	0.074	0.076	0.200	87.8
	加标样品	0.254	0.249	0.225	0.259	0.285	0.237	0.252		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	99.8
	加标样品	0.177	0.215	0.222	0.192	0.186	0.206	0.200		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	88.2
	加标样品	0.165	0.170	0.175	0.181	0.174	0.193	0.176		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	99.3
	加标样品	0.206	0.168	0.194	0.207	0.213	0.204	0.199		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	78.3
	加标样品	0.154	0.153	0.153	0.177	0.151	0.152	0.157		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.2
	加标样品	0.169	0.148	0.140	0.179	0.176	0.150	0.160		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	98.7
	加标样品	0.188	0.201	0.194	0.201	0.208	0.192	0.197		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	83.4
	加标样品	0.187	0.152	0.144	0.171	0.192	0.155	0.167		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.7
	加标样品	0.156	0.165	0.167	0.172	0.171	0.161	0.165		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.0
	加标样品	0.185	0.188	0.181	0.196	0.171	0.195	0.186		
磺胺甲噁唑	样品	0.119	0.134	0.112	0.112	0.123	0.126	0.121	0.200	86.8
	加标样品	0.273	0.293	0.311	0.292	0.289	0.310	0.295		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	76.7
	加标样品	0.156	0.163	0.149	0.150	0.159	0.143	0.153		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.3
	加标样品	0.171	0.195	0.174	0.184	0.192	0.168	0.181		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.1
	加标样品	0.177	0.172	0.194	0.193	0.180	0.165	0.180		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	96.8
	加标样品	0.200	0.186	0.186	0.201	0.213	0.175	0.194		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.9
	加标样品	0.180	0.149	0.149	0.166	0.173	0.142	0.160		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	95.6
	加标样品	0.183	0.189	0.183	0.201	0.203	0.188	0.191		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	87.5
	加标样品	0.182	0.163	0.168	0.174	0.192	0.171	0.175		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.076 μg/L 和 0.121 μg/L。加标浓度为 0.200 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.7%~112%。

表 1-4-1-32 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：北京市生态环境监测中心
验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.0
	加标样品	0.179	0.187	0.170	0.195	0.173	0.176	0.180		
磺胺嘧啶	样品	0.081	0.084	0.082	0.086	0.086	0.082	0.084	0.200	108
	加标样品	0.314	0.279	0.296	0.308	0.281	0.318	0.299		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	102
	加标样品	0.199	0.227	0.189	0.206	0.200	0.204	0.204		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	92.0
	加标样品	0.183	0.182	0.193	0.192	0.183	0.171	0.184		
磺胺甲基噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.9
	加标样品	0.195	0.207	0.200	0.186	0.175	0.176	0.190		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	102
	加标样品	0.225	0.211	0.205	0.201	0.187	0.195	0.204		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	111
	加标样品	0.223	0.221	0.234	0.228	0.218	0.210	0.222		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.9
	加标样品	0.178	0.175	0.170	0.180	0.180	0.160	0.174		
磺胺二甲噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.0
	加标样品	0.165	0.170	0.158	0.197	0.164	0.154	0.168		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	97.2
	加标样品	0.194	0.184	0.193	0.202	0.200	0.193	0.194		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	98.5
	加标样品	0.191	0.195	0.205	0.179	0.193	0.219	0.197		
磺胺甲噁唑	样品	0.125	0.110	0.105	0.119	0.122	0.110	0.115	0.200	84.8
	加标样品	0.261	0.262	0.292	0.283	0.283	0.328	0.285		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.4
	加标样品	0.181	0.188	0.183	0.194	0.189	0.186	0.187		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.7
	加标样品	0.187	0.180	0.197	0.186	0.214	0.160	0.187		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.6
	加标样品	0.156	0.152	0.166	0.161	0.162	0.158	0.159		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	97.8
	加标样品	0.206	0.187	0.179	0.210	0.203	0.189	0.196		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.3
	加标样品	0.196	0.183	0.185	0.187	0.195	0.185	0.189		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	112
	加标样品	0.235	0.213	0.214	0.234	0.226	0.224	0.224		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	115
	加标样品	0.192	0.204	0.196	0.196	0.199	0.387	0.229		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.084 μg/L 和 0.115 μg/L。加标浓度为 0.200 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 79.6%~115%。

表 1-4-1-33 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	87.4
	加标样品	0.168	0.182	0.158	0.189	0.186	0.166	0.175		
磺胺嘧啶	样品	0.076	0.081	0.084	0.067	0.074	0.074	0.076	0.200	103
	加标样品	0.271	0.290	0.268	0.300	0.286	0.273	0.281		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.1
	加标样品	0.170	0.192	0.164	0.196	0.190	0.169	0.180		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	113
	加标样品	0.205	0.230	0.204	0.243	0.249	0.228	0.227		
磺胺甲基噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.6
	加标样品	0.160	0.175	0.156	0.182	0.181	0.161	0.169		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	72.5
	加标样品	0.143	0.145	0.139	0.148	0.148	0.147	0.145		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.2
	加标样品	0.172	0.190	0.171	0.196	0.188	0.165	0.180		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.8
	加标样品	0.148	0.167	0.161	0.190	0.177	0.150	0.166		
磺胺二甲噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	105
	加标样品	0.192	0.210	0.209	0.221	0.237	0.194	0.211		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	109
	加标样品	0.203	0.228	0.205	0.235	0.224	0.207	0.217		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	101
	加标样品	0.188	0.210	0.187	0.221	0.210	0.191	0.201		
磺胺甲噁唑	样品	0.119	0.134	0.112	0.112	0.123	0.126	0.121	0.200	97.8
	加标样品	0.304	0.327	0.299	0.333	0.330	0.306	0.317		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	115
	加标样品	0.216	0.239	0.213	0.250	0.241	0.216	0.229		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.5
	加标样品	0.161	0.182	0.157	0.187	0.184	0.167	0.173		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.2
	加标样品	0.157	0.170	0.150	0.178	0.174	0.157	0.164		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	88.8
	加标样品	0.168	0.187	0.162	0.192	0.189	0.167	0.178		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	122
	加标样品	0.231	0.252	0.226	0.261	0.263	0.231	0.244		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	106
	加标样品	0.193	0.224	0.194	0.232	0.229	0.200	0.212		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	81.6
	加标样品	0.150	0.175	0.151	0.185	0.170	0.148	0.163		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.076 μg/L 和 0.121 μg/L。加标浓度为 0.200 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 72.5%~122%。

表 1-4-1-34 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	70.8
	加标样品	0.138	0.122	0.159	0.161	0.137	0.132	0.142		
磺胺嘧啶	样品	0.076	0.081	0.084	0.067	0.074	0.074	0.076	0.200	84.0
	加标样品	0.245	0.241	0.241	0.248	0.252	0.237	0.244		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	75.6
	加标样品	0.142	0.150	0.148	0.162	0.148	0.157	0.151		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	85.2
	加标样品	0.157	0.197	0.157	0.171	0.164	0.176	0.170		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	74.2
	加标样品	0.169	0.122	0.152	0.143	0.147	0.157	0.148		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.4
	加标样品	0.171	0.145	0.193	0.185	0.162	0.157	0.169		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.0
	加标样品	0.177	0.144	0.135	0.178	0.192	0.158	0.164		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.8
	加标样品	0.157	0.155	0.167	0.168	0.169	0.154	0.162		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.5
	加标样品	0.192	0.191	0.193	0.190	0.187	0.181	0.189		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	77.1
	加标样品	0.152	0.124	0.169	0.137	0.173	0.170	0.154		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	81.6
	加标样品	0.154	0.162	0.170	0.157	0.156	0.180	0.163		
磺胺甲噁唑	样品	0.119	0.134	0.112	0.112	0.123	0.126	0.121	0.200	95.8
	加标样品	0.285	0.317	0.307	0.321	0.352	0.294	0.313		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.7
	加标样品	0.154	0.147	0.151	0.167	0.165	0.184	0.161		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.1
	加标样品	0.147	0.170	0.175	0.187	0.167	0.163	0.168		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	112
	加标样品	0.211	0.221	0.215	0.232	0.209	0.255	0.224		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.3
	加标样品	0.159	0.145	0.154	0.165	0.141	0.187	0.159		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.6
	加标样品	0.156	0.174	0.181	0.148	0.148	0.148	0.159		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.8
	加标样品	0.172	0.203	0.193	0.202	0.183	0.173	0.188		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.1
	加标样品	0.164	0.155	0.183	0.206	0.165	0.160	0.172		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.076 $\mu\text{g/L}$ 和 0.121 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 70.8%~112%。

表 1-4-1-35 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：武汉市生态环境监控中心

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	71.5
	加标样品	0.136	0.142	0.140	0.156	0.147	0.137	0.143		
磺胺嘧啶	样品	0.084	0.083	0.074	0.082	0.085	0.076	0.081	0.200	79.4
	加标样品	0.237	0.235	0.231	0.255	0.240	0.239	0.240		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	75.8
	加标样品	0.147	0.153	0.150	0.162	0.149	0.149	0.152		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	83.3
	加标样品	0.165	0.165	0.159	0.170	0.174	0.167	0.167		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	74.3
	加标样品	0.144	0.148	0.152	0.157	0.147	0.144	0.149		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	78.7
	加标样品	0.152	0.156	0.150	0.165	0.163	0.158	0.157		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.5
	加标样品	0.164	0.170	0.132	0.170	0.167	0.163	0.161		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	75.4
	加标样品	0.147	0.155	0.148	0.162	0.149	0.144	0.151		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	74.6
	加标样品	0.147	0.149	0.148	0.157	0.149	0.145	0.149		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.8
	加标样品	0.163	0.167	0.164	0.174	0.165	0.160	0.166		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	75.0
	加标样品	0.156	0.142	0.136	0.161	0.159	0.146	0.150		
磺胺甲噁唑	样品	0.123	0.110	0.102	0.104	0.108	0.103	0.108	0.200	87.1
	加标样品	0.284	0.284	0.275	0.289	0.285	0.278	0.283		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.3
	加标样品	0.150	0.160	0.159	0.169	0.164	0.161	0.161		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	82.0
	加标样品	0.163	0.170	0.155	0.169	0.162	0.165	0.164		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	77.0
	加标样品	0.153	0.157	0.151	0.160	0.154	0.149	0.154		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	80.2
	加标样品	0.164	0.151	0.157	0.169	0.162	0.159	0.160		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.7
	加标样品	0.162	0.158	0.155	0.160	0.162	0.159	0.159		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.7
	加标样品	0.158	0.160	0.164	0.163	0.157	0.154	0.159		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	85.4
	加标样品	0.165	0.174	0.166	0.187	0.175	0.158	0.171		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.081 $\mu\text{g/L}$ 和 0.108 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.5%~87.1%。

表 1-4-1-36 实际样品加标测试数据（样品 6）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2018-04-19

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	90.0
	加标样品	0.179	0.187	0.170	0.195	0.173	0.176	0.180		
磺胺嘧啶	样品	0.081	0.084	0.082	0.086	0.086	0.082	0.084	0.200	108
	加标样品	0.314	0.279	0.296	0.308	0.281	0.318	0.299		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	102
	加标样品	0.199	0.227	0.189	0.206	0.200	0.204	0.204		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	92.0
	加标样品	0.183	0.182	0.193	0.192	0.183	0.171	0.184		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.9
	加标样品	0.195	0.207	0.200	0.186	0.175	0.176	0.190		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	102
	加标样品	0.225	0.211	0.205	0.201	0.187	0.195	0.204		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	111
	加标样品	0.223	0.221	0.234	0.228	0.218	0.210	0.222		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	86.9
	加标样品	0.178	0.175	0.170	0.180	0.180	0.160	0.174		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	84.0
	加标样品	0.165	0.170	0.158	0.197	0.164	0.154	0.168		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	97.2
	加标样品	0.194	0.184	0.193	0.202	0.200	0.193	0.194		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	98.5
	加标样品	0.191	0.195	0.205	0.179	0.193	0.219	0.197		
磺胺甲噁唑	样品	0.125	0.110	0.105	0.119	0.122	0.110	0.115	0.200	84.8
	加标样品	0.261	0.262	0.292	0.283	0.283	0.328	0.285		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.4
	加标样品	0.181	0.188	0.183	0.194	0.189	0.186	0.187		
磺胺多辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	93.7
	加标样品	0.187	0.180	0.197	0.186	0.214	0.160	0.187		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	79.6
	加标样品	0.156	0.152	0.166	0.161	0.162	0.158	0.159		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	97.8
	加标样品	0.206	0.187	0.179	0.210	0.203	0.189	0.196		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	94.3
	加标样品	0.196	0.183	0.185	0.187	0.195	0.185	0.189		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	112
	加标样品	0.235	0.213	0.214	0.234	0.226	0.224	0.224		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.200	98.4
	加标样品	0.192	0.204	0.196	0.196	0.199	0.194	0.197		

结论：固相萃取法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，其中磺胺嘧啶和磺胺甲噁唑有检出，检出浓度分别为 0.084 $\mu\text{g/L}$ 和 0.115 $\mu\text{g/L}$ 。加标浓度为 0.200 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 79.6%~112%。

1.4.2 直接进样法

表 1-4-2-1 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：中国环境科学研究院

验证日期：2022-03-23

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	123
	加标样品	2.5	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4	2.5		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.6
	加标样品	2.0	1.9	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	99.6
	加标样品	2.0	1.9	1.9	2.1	2.0	2.0	2.0		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	101
	加标样品	2.0	2.1	2.0	2.0	2.0	2.1	2.0		
磺胺甲基噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	95.1
	加标样品	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	78.6
	加标样品	1.5	1.6	1.5	1.5	1.7	1.6	1.6		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	109
	加标样品	2.2	2.2	2.2	2.2	2.0	2.3	2.2		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	110
	加标样品	2.3	2.0	2.2	2.2	2.1	2.4	2.2		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	102
	加标样品	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	134
	加标样品	2.8	2.7	2.6	2.9	2.5	2.6	2.7		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.2	2.3	2.4	2.1	2.0	1.9	2.1		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	110
	加标样品	2.2	2.2	2.4	2.1	2.3	1.9	2.2		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	120
	加标样品	2.3	2.4	2.3	2.3	2.5	2.6	2.4		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	99.5
	加标样品	1.9	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	134
	加标样品	2.5	2.6	2.7	2.8	2.6	2.9	2.7		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	112
	加标样品	2.1	2.2	2.1	2.2	2.4	2.5	2.2		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.7
	加标样品	1.9	1.9	2.1	1.9	2.0	2.0	2.0		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	87.9
	加标样品	1.8	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	103
	加标样品	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 78.6%~134%。

表 1-4-2-2 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心
验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.8
	加标样品	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	85.9
	加标样品	1.7	1.6	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	83.3
	加标样品	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.0
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.8
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	1.9		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	86.8
	加标样品	1.8	1.7	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	87.9
	加标样品	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.7
	加标样品	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	1.8	1.9		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.0
	加标样品	1.8	1.8	1.8	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	89.3
	加标样品	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	86.4
	加标样品	1.7	1.7	1.7	1.8	1.7	1.7	1.7		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.5
	加标样品	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.5
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	88.3
	加标样品	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	88.8
	加标样品	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	91.8
	加标样品	1.9	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.7
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.4
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	87.4
	加标样品	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 83.3%~94.5%。

表 1-4-2-3 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-25

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	104
	加标样品	2.1	1.6	2.5	2.2	1.8	2.3	2.1		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.1	1.8	2.2	2.2	2.2	2.3	2.1		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	110
	加标样品	2.4	1.7	2.4	2.4	2.1	2.2	2.2		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.1
	加标样品	1.9	1.5	1.8	2.5	1.8	1.9	1.9		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.8
	加标样品	2.3	1.6	1.6	1.9	1.7	2.0	1.9		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	134
	加标样品	2.5	2.4	2.7	2.9	2.9	2.7	2.7		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	103
	加标样品	2.4	2.2	2.3	1.5	1.9	2.0	2.1		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	91.2
	加标样品	1.7	2.2	2.7	1.6	1.2	1.5	1.8		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	80.3
	加标样品	2.0	1.8	1.5	1.1	1.4	1.8	1.6		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	103
	加标样品	2.4	2.2	2.3	1.5	1.9	2.0	2.1		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.9
	加标样品	1.9	2.0	1.9	1.4	1.8	2.0	1.9		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	111
	加标样品	2.5	2.5	2.5	1.8	2.0	2.1	2.2		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	103
	加标样品	2.4	2.2	2.3	1.5	1.9	2.0	2.1		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	106
	加标样品	2.4	2.3	2.3	2.0	1.8	2.0	2.1		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.4
	加标样品	2.2	1.9	2.3	1.6	1.7	2.0	1.9		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	90.0
	加标样品	1.9	2.0	2.5	1.4	1.6	1.3	1.8		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	113
	加标样品	2.3	2.3	2.5	2.1	2.2	2.2	2.3		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.4
	加标样品	2.2	1.9	2.3	1.6	1.7	2.0	1.9		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	126
	加标样品	2.3	2.5	3.4	1.9	2.0	2.9	2.5		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 80.3%~134%。

表 1-4-2-4 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：武汉市生态环境监控中心

验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	106
	加标样品	2.1	1.6	2.2	2.1	2.8	2.1	2.1		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.3
	加标样品	2.3	1.6	2.0	2.2	2.2	1.2	1.9		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.4
	加标样品	2.0	1.6	2.1	2.3	1.1	2.4	1.9		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	101
	加标样品	2.0	1.8	1.8	2.2	2.4	2.0	2.0		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	110
	加标样品	2.1	1.9	2.0	2.3	3.2	1.7	2.2		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	85.8
	加标样品	2.0	1.9	2.0	2.0	1.6	0.7	1.7		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	95.5
	加标样品	2.1	1.6	1.9	1.1	2.3	2.4	1.9		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.4
	加标样品	1.9	2.2	2.1	1.5	1.8	1.7	1.8		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.6
	加标样品	1.9	1.8	1.9	2.3	2.3	1.5	1.9		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	98.6
	加标样品	2.1	2.1	2.0	1.9	1.8	2.0	2.0		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.6
	加标样品	2.1	2.3	2.0	1.1	1.7	2.0	1.9		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.3
	加标样品	1.9	1.9	2.0	1.7	2.2	1.9	1.9		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.7
	加标样品	1.9	2.0	2.1	1.6	1.8	2.0	1.9		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	95.3
	加标样品	2.0	2.1	2.1	1.3	1.9	2.0	1.9		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	111
	加标样品	2.2	2.6	2.4	1.7	2.0	2.5	2.2		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	99.6
	加标样品	2.2	2.3	2.3	1.4	1.4	2.4	2.0		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.4	2.6	1.7	2.7	1.3	2.1	2.1		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	114
	加标样品	2.2	2.2	2.2	2.7	1.9	2.4	2.3		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.1	2.0	2.2	2.2	1.8	2.4	2.1		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 85.8%~114%。

表 1-4-2-5 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2022-03-21

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	101
	加标样品	2.1	2.1	2.1	1.9	1.9	2.0	2.0		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	121
	加标样品	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	84.2
	加标样品	1.7	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7	1.7		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	79.8
	加标样品	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	103
	加标样品	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	75.2
	加标样品	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.4
	加标样品	1.9	1.9	1.8	1.9	2.0	1.8	1.9		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	110
	加标样品	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.3
	加标样品	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.8
	加标样品	1.8	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	146
	加标样品	2.9	2.9	2.9	3.0	2.9	2.9	2.9		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	133
	加标样品	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6	2.7		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	98.2
	加标样品	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	2.0		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	109
	加标样品	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.1	2.2		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	68.8
	加标样品	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	95.9
	加标样品	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.0
	加标样品	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	91.1
	加标样品	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	92.9
	加标样品	1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 68.8%~146%。

表 1-4-2-6 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	108
	加标样品	2.3	2.0	1.9	2.3	2.3	2.1	2.2		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	111
	加标样品	2.2	2.1	3.0	1.9	2.1	2.1	2.2		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	97.6
	加标样品	1.9	1.9	1.9	2.2	1.8	2.1	2.0		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	87.0
	加标样品	1.8	1.7	1.6	1.7	1.7	1.9	1.7		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	84.6
	加标样品	1.6	1.8	1.7	1.6	1.7	1.8	1.7		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	98.5
	加标样品	2.0	2.1	1.9	1.8	2.1	1.9	2.0		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	104
	加标样品	1.9	2.1	2.1	2.0	2.2	2.1	2.1		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	98.9
	加标样品	1.9	1.8	2.1	2.0	2.1	1.8	2.0		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	94.1
	加标样品	1.8	1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	1.9		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	120
	加标样品	2.0	2.3	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.1	2.2	2.3	2.2	2.1	1.9	2.1		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	88.2
	加标样品	1.6	1.7	2.0	1.7	1.8	1.7	1.8		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	86.4
	加标样品	1.9	2.1	2.1	2.1	2.0	0.0	1.7		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	112
	加标样品	2.4	2.0	2.4	2.4	2.2	2.1	2.2		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	106
	加标样品	2.2	2.0	2.1	2.1	2.2	2.1	2.1		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	76.4
	加标样品	1.5	1.6	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	116
	加标样品	2.4	2.2	2.2	2.0	2.9	2.3	2.3		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	116
	加标样品	2.2	2.5	2.2	2.3	2.3	2.4	2.3		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	112
	加标样品	2.1	2.4	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.4%~120%。

表 1-4-2-7 实际样品加标测试数据（样品 7）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-28

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	95.4
	加标样品	1.9	2.2	1.7	2.0	1.8	1.8	1.9		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	120
	加标样品	2.5	2.3	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	118
	加标样品	2.3	2.3	2.4	2.3	2.4	2.4	2.4		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	105
	加标样品	2.0	2.0	2.2	2.3	2.0	2.1	2.1		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	104
	加标样品	2.0	2.2	1.8	2.3	2.1	2.1	2.1		
甲氧苄氨嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	111
	加标样品	1.8	2.2	2.3	2.3	2.3	2.4	2.2		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	84.5
	加标样品	1.9	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.2
	加标样品	1.9	1.7	1.7	2.0	2.0	1.9	1.9		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	85.8
	加标样品	2.0	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	88.3
	加标样品	2.2	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.8		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	93.4
	加标样品	2.1	1.9	1.7	1.8	1.8	2.0	1.9		
磺胺甲噁唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.5
	加标样品	2.2	1.8	1.9	2.0	1.9	1.9	1.9		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	90.6
	加标样品	2.2	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	88.9
	加标样品	1.7	2.1	1.7	1.7	1.8	1.7	1.8		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.8
	加标样品	1.9	1.7	2.1	1.9	2.1	2.0	1.9		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	96.0
	加标样品	1.9	2.0	2.0	1.8	1.9	1.9	1.9		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	101
	加标样品	2.1	1.8	2.1	1.9	2.0	2.3	2.0		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	107
	加标样品	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	2.1	2.1		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	2.0	106
	加标样品	2.0	2.3	2.0	2.1	2.3	2.1	2.1		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择水产养殖业废水为样品，无目标物检出。选择加标浓度为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 84.5%~120%。

表 1-4-2-8 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：中国环境科学研究院
验证日期：2022-03-23

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	117
	加标样品	121	120	117	116	115	114	117		
磺胺嘧啶	样品	6.4	6.4	/	/	/	/	6.4	100	99.3
	加标样品	107	108	105	105	106	102	106		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	87.9
	加标样品	90.2	89.9	89.0	87.6	87.3	83.7	87.9		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	93.3
	加标样品	93.7	94.4	94.6	92.3	93.0	91.6	93.3		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	88.8
	加标样品	91.1	92.0	90.3	85.8	90.2	83.6	88.8		
甲氧苄氨嘧啶	样品	8.4	7.9	/	/	/	/	8.2	100	118
	加标样品	132	128	125	126	125	121	126		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	81.4
	加标样品	82.2	87.2	85.8	77.9	79.4	75.8	81.4		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.7
	加标样品	107.5	102.0	97.7	94.1	97.3	93.8	98.7		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	89.5
	加标样品	90.2	90.6	89.5	90.2	87.5	89.1	89.5		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	119
	加标样品	117	115	120	121	119	119	119		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	85.9
	加标样品	92.3	90.1	91.2	91.7	73.6	76.4	85.9		
磺胺甲噁唑	样品	25.6	26.4	/	/	/	/	26.0	100	124
	加标样品	143	152	150	156	151	147	150		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	101	106	103	103	103	101	103		
磺胺多辛	样品	7.7	7.2	/	/	/	/	7.5	100	98.9
	加标样品	108	109	104	108	106	102	106		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	89.5
	加标样品	92.1	89.5	88.4	89.6	90.4	86.9	89.5		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	81.8
	加标样品	89.4	85.4	77.4	81.5	79.8	77.3	81.8		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	85.0
	加标样品	87.2	84.6	83.0	85.0	85.5	84.8	85.0		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	106
	加标样品	105	100	103	110	111	106	106		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	87.9
	加标样品	90.9	89.4	86.4	86.5	87.6	86.8	87.9		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 6.4、8.2、26.0 和 7.5 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 81.4%~124%。

表 1-4-2-9 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心

验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.5
	加标样品	94.8	98.1	103.0	99.7	98.9	96.7	98.5		
磺胺嘧啶	样品	7.1	7.3	/	/	/	/	7.2	100	103
	加标样品	107	111	113	112	110	107	110		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	119
	加标样品	115	119	122	119	120	117	119		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	110
	加标样品	110	110	111	109	110	109	110		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	107
	加标样品	105	107	109	107	107	105	107		
甲氧苄氨嘧啶	样品	7.2	7.1	/	/	/	/	7.1	100	114
	加标样品	121	122	122	120	120	119	121		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	103	106	108	105	106	105	106		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.3
	加标样品	92.9	96.6	97.4	94.3	96.0	94.6	95.3		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	109
	加标样品	109	111	110	107	108	107	109		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	106
	加标样品	105	107	108	106	106	106	106		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	113
	加标样品	109	112	116	115	113	113	113		
磺胺甲噁唑	样品	28.0	27.7	/	/	/	/	27.9	100	107
	加标样品	130	132	137	138	136	135	135		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	109
	加标样品	109	108	110	110	109	110	109		
磺胺多辛	样品	7.3	7.3	/	/	/	/	7.3	100	112
	加标样品	118	119	120	119	120	120	119		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	120
	加标样品	119	119	121	120	120	119	120		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	101
	加标样品	99.7	99.6	103	101	101	100	101		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	102
	加标样品	101	101	102	102	103	102	102		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	111
	加标样品	111	110	111	111	111	112	111		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	109
	加标样品	108	108	111	110	110	109	109		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 7.2、7.1、27.9 和 7.3 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 95.3%~120%。

表 1-4-2-10 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：湖南省生态环境监测中心
验证日期：2022-03-25

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	83.2
	加标样品	90.7	86.5	80.7	69.6	94.4	77.1	83.2		
磺胺嘧啶	样品	7.9	7.4	/	/	/	/	7.6	100	93.7
	加标样品	107	111	107	91.2	100	90.5	101		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	90.1
	加标样品	99.4	89.3	93.4	73.2	100.0	85.3	90.1		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	93.1
	加标样品	87.0	103	96.3	78.7	111.4	82.5	93.1		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.0
	加标样品	99.0	100	97.4	77.9	111.5	83.8	95.0		
甲氧苄氨嘧啶	样品	9.4	9.7	/	/	/	/	9.6	100	118
	加标样品	129	125	118	125	125	143	128		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	102	111	93	104	106	102	103		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	96.4
	加标样品	103	108	89.9	84.8	90.0	102	96.4		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.4
	加标样品	102	88.3	91.0	89.6	101	101	95.4		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	102	111	92.6	104	106	102	103		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	99.5
	加标样品	102	99.1	88.7	104	104	99.8	99.5		
磺胺甲噁唑	样品	34.3	30.8	/	/	/	/	32.6	100	95.4
	加标样品	124	138	108	135	129	134	128		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	102	111	92.6	104	106	102	103		
磺胺多辛	样品	4.2	4.7	/	/	/	/	4.4	100	98.6
	加标样品	106	101	93.2	110	107	102	103		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	120
	加标样品	133	126	119	108	114	122	120		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	94.3
	加标样品	89.8	109	88.9	96.4	87.6	94.2	94.3		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	96.9
	加标样品	101	106	87.2	101	90.5	95.8	96.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	120
	加标样品	133	126	119	108	114	122	120		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	111
	加标样品	116	115	104	95.2	115	119	111		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 7.6、9.6、32.6 和 4.4 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 83.2%~120%。

表 1-4-2-11 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：武汉市生态环境监控中心

验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	104
	加标样品	104	97.8	108	108	101	104	104		
磺胺嘧啶	样品	9.0	9.3	/	/	/	/	9.1	100	103
	加标样品	113	110	117	117	100	114	112		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	99.4
	加标样品	102	97.1	103	103	89.8	103	99		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	106
	加标样品	104	104	111	109	100	106	106		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	107
	加标样品	107	106	107	111	102	108	107		
甲氧苄氨嘧啶	样品	5.9	5.8	/	/	/	/	5.9	100	100
	加标样品	103	114	111	107	105	98.3	106		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	102
	加标样品	105	98.3	105	104	94.0	107	102		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	106	97.3	102	104	95.6	110	103		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	104
	加标样品	106	105	106	107	96.4	105	104		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	105	101	107	104	95.7	105	103		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	105	102	106	101	107	108	105		
磺胺甲噁唑	样品	27.2	27.3	/	/	/	/	27.3	100	104
	加标样品	132	127	131	129	132	137	131		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	102
	加标样品	103	99.0	102	104	95.6	106	102		
磺胺多辛	样品	7.4	7.3	/	/	/	/	7.4	100	110
	加标样品	117	113	121	112	123	120	118		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	120
	加标样品	122	117	117	114	127	123	120		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	113
	加标样品	115	109	113	107	116	114	113		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	112
	加标样品	113	112	117	105	112	115	112		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	112
	加标样品	106	110	117	110	115	116	112		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	112
	加标样品	111	103	114	111	110	120	112		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 9.1、5.9、27.3 和 7.4 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 99.4%~120%。

表 1-4-2-12 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2022-03-21

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	97.3
	加标样品	97.7	98.5	98.0	96.7	96.4	96.6	97.3		
磺胺嘧啶	样品	9.0	9.3	/	/	/	/	9.1	100	145
	加标样品	151	157	153	153	155	154	154		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	94.9
	加标样品	94.6	95.8	95.6	94.6	94.3	94.8	94.9		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	86.1
	加标样品	86.6	86.1	86.1	86.2	85.5	85.9	86.1		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	112
	加标样品	111	112	112	113	113	113	112		
甲氧苄氨嘧啶	样品	5.9	5.8	/	/	/	/	5.9	100	82.9
	加标样品	90.3	88.9	88.9	88.9	87.2	88.2	88.7		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	101
	加标样品	100	101	101	101	102	101	101		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	117
	加标样品	117	117	117	117	118	117	117		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	104
	加标样品	103	105	104	104	105	104	104		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	105	105	104	105	106	105	105		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	110
	加标样品	109	111	110	112	110	111	110		
磺胺甲噁唑	样品	27.2	27.3	/	/	/	/	27.3	100	134
	加标样品	160	161	159	161	163	162	161		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	103	105	103	106	106	105	105		
磺胺多辛	样品	7.4	7.3	/	/	/	/	7.4	100	92.7
	加标样品	100	100	99.6	100	101	99.4	100		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	76.6
	加标样品	77.1	76.1	76.9	76.9	76.1	76.2	76.6		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.2
	加标样品	94.9	95.4	94.5	95.4	95.7	95.4	95.2		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.9
	加标样品	99.1	98.9	98.8	98.4	98.8	99.2	98.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	113
	加标样品	113	112	112	113	113	112	113		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	100
	加标样品	99.2	99.7	101	99.5	100	101	100		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 9.1、5.9、27.3 和 7.4 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 76.6%~145%。

表 1-4-2-13 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	101
	加标样品	98.6	99.1	106	96.0	105	100	101		
磺胺嘧啶	样品	7.4	10.7	/	/	/	/	9.1	100	96.7
	加标样品	111	110	105	102	102	105	106		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	105	101	106	104	101	101	103		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	85.2
	加标样品	86.5	84.1	86.5	83.5	84.7	85.9	85.2		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	87.3
	加标样品	87.9	87.2	90.2	85.3	88.1	85.5	87.4		
甲氧苄氨嘧啶	样品	7.4	7.2	/	/	/	/	7.3	100	97.8
	加标样品	103	107	103	106	106	105	105		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	104
	加标样品	106	104	105	104	107	102	104		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	102	105	106	106	109	103	105		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.9
	加标样品	98.6	94.2	98.2	96.1	92.5	95.9	95.9		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	97.0
	加标样品	93.3	94.9	95.1	100.5	95.7	102.7	97.0		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	137
	加标样品	134	137	140	137	140	136	137		
磺胺甲噁唑	样品	23.2	23.8	/	/	/	/	23.5	100	112
	加标样品	139	137	131	138	131	137	135		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	103
	加标样品	102	103	103	101	103	105	103		
磺胺多辛	样品	6.3	6.4	/	/	/	/	6.3	100	105
	加标样品	106	108	113	110	118	109	111		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	105
	加标样品	105	103	105	106	107	106	105		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.1
	加标样品	110	102	94.1	94.1	93.2	95.9	98.1		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	99.9
	加标样品	103	98.5	102	97.5	96.7	102	99.9		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	122
	加标样品	125	116	123	122	124	121	122		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	118
	加标样品	121	112	119	118	120	117	118		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 9.1、7.3、23.5 和 6.3 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 85.2%~137%。

表 1-4-2-14 实际样品加标测试数据（样品 8）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-28

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺酞酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.3
	加标样品	97.7	100	92.6	99.9	97.6	102	98.3		
磺胺嘧啶	样品	7.7	7.5	/	/	/	/	7.6	100	100
	加标样品	108	107	104	112	107	109	108		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	98.9
	加标样品	96.9	104	92.2	103.0	97.9	99.5	98.9		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	99.8
	加标样品	101	102	95.2	102	96.9	102	99.8		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	93.9
	加标样品	93.8	94.1	90.8	98.7	94.0	92.1	93.9		
甲氧苄氨嘧啶	样品	9.1	9.0	/	/	/	/	9.0	100	107
	加标样品	118	118	112	112	116	116	116		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	92.3
	加标样品	92.7	91.9	91.0	94.4	91.1	92.5	92.3		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	95.7
	加标样品	96.6	99.1	92.5	99.3	92.6	94.0	95.7		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	90.3
	加标样品	90.2	92.1	86.5	94.7	87.6	90.7	90.3		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	93.5
	加标样品	96.1	96.3	88.1	93.4	92.8	94.3	93.5		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	84.7
	加标样品	86.1	87.2	82.6	86.1	82.8	83.1	84.7		
磺胺甲噁唑	样品	30.5	29.3	/	/	/	/	29.9	100	93.2
	加标样品	125	119	124	121	120	129	123		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	85.4
	加标样品	86.4	88.0	82.4	89.0	83.3	83.2	85.4		
磺胺多辛	样品	7.9	8.7	/	/	/	/	8.3	100	103
	加标样品	111	114	113	111	112	108	111		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	114
	加标样品	112	117	114	115	113	111	114		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	93.1
	加标样品	92.4	95.2	92.8	95.5	94.0	88.8	93.1		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	92.6
	加标样品	91.4	93.2	95.2	97.2	91.5	87.0	92.6		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	102
	加标样品	102	105	101	102	103	101	102		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	100	87.3
	加标样品	86.2	90.4	85.9	90.1	86.8	84.7	87.3		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择医院废水为样品，检出物质包括磺胺嘧啶、甲氧苄胺嘧啶、磺胺甲噁唑和磺胺多辛，检出浓度分别为 7.6、9.0、29.9 和 8.3 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 84.7%~114%。

表 1-4-2-15 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位： 中国环境科学研究院
验证日期： 2022-03-23

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	114
	加标样品	196	193	189	217	222	214	205		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	87.9
	加标样品	161	158	156	156	157	161	158		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	86.2
	加标样品	157	150	159	149	155	160	155		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.1
	加标样品	165	165	183	167	173	184	173		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	87.6
	加标样品	161	158	160	152	155	160	158		
甲氧苄氨嘧啶	样品	9.0	9.3	/	/	/	/	9.2	180	114
	加标样品	197	203	207	219	199	261	214		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.0
	加标样品	135	152	207	168	171	173	167		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.8
	加标样品	164	165	0	222	207	201	160		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	94.2
	加标样品	154	161	186	175	170	172	170		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	115
	加标样品	200	207	224	212	203	197	207		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.2
	加标样品	154	153	175	180	172	172	168		
磺胺甲噁唑	样品	43.8	41.6	/	/	/	/	42.7	180	101
	加标样品	233	230	231	235	210	204	224		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	107
	加标样品	171	179	210	213	192	187	192		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	87.6
	加标样品	148	150	156	162	155	175	158		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.0
	加标样品	148	159	199	184	172	176	173		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	110
	加标样品	177	180	213	218	205	195	198		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	90.0
	加标样品	143	146	170	174	170	169	162		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	97.5
	加标样品	191	185	185	163	164	166	176		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	91.3
	加标样品	156	163	175	166	165	163	164		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 9.2 和 42.7 μg/L。选择加标浓度为 180 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 86.2%~115%。

表 1-4-2-16 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：湖北省疾病预防控制中心

验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.2
	加标样品	174	168	167	169	164	165	168		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	191	187	185	185	182	185	186		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	125
	加标样品	231	230	224	224	220	224	226		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	204	206	204	204	203	204	204		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	110
	加标样品	202	197	197	196	195	196	197		
甲氧苄氨嘧啶	样品	8.8	8.4	/	/	/	/	8.6	180	116
	加标样品	221	218	218	220	215	217	218		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	108
	加标样品	199	197	194	194	193	194	195		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	95.9
	加标样品	175	174	172	173	170	172	173		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	110
	加标样品	200	198	198	199	197	201	199		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	111
	加标样品	203	202	201	195	199	201	200		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	118
	加标样品	216	216	215	212	210	210	213		
磺胺甲噁唑	样品	48.8	48.0	/	/	/	/	48.4	180	105
	加标样品	241	239	240	237	236	235	238		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	111
	加标样品	198	201	200	201	199	199	200		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	117
	加标样品	208	212	212	210	209	210	210		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	129
	加标样品	231	235	232	232	231	231	232		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	99.4
	加标样品	182	178	180	177	179	178	179		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	185	186	186	185	185	186	186		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	116
	加标样品	206	209	210	208	208	208	208		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	117
	加标样品	209	213	211	209	209	208	210		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 8.6 和 48.4 μg/L。选择加标浓度为 180 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 93.2%~129%。

表 1-4-2-17 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：湖南省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-25

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	71.7
	加标样品	143	132	126	136	132	107	129		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	82.0
	加标样品	166	143	145	164	162	107	148		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	83.9
	加标样品	173	156	142	156	156	123	151		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	87.5
	加标样品	173	157	152	152	165	146	157		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.8
	加标样品	183	166	157	163	158	133	160		
甲氧苄氨嘧啶	样品	13.7	12.5	/	/	/	/	13.1	180	94.6
	加标样品	171	178	173	188	191	201	183		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.6
	加标样品	182	170	159	167	162	171	168		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	86.7
	加标样品	163	158	152	150	145	169	156		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	95.7
	加标样品	177	166	176	195	157	163	172		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.6
	加标样品	182	170	159	167	162	171	168		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	97.4
	加标样品	164	170	171	180	169	198	175		
磺胺甲噁唑	样品	47.1	56.5	/	/	/	/	51.8	180	86.2
	加标样品	195	215	206	224	184	219	207		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.6
	加标样品	182	170	159	167	162	171	168		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	99.0
	加标样品	161	162	176	187	175	209	178		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	108
	加标样品	179	204	176	212	192	206	195		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.6
	加标样品	151	155	185	163	144	159	159		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	94.4
	加标样品	174	172	160	169	167	178	170		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	108
	加标样品	179	204	176	212	192	206	195		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	195	224	189	204	203	203	203		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 9.2 和 42.7 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 180 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 71.7%~113%。

表 1-4-2-18 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：武汉市生态环境监控中心

验证日期：2022-03-15

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	179	186	191	191	177	187	185		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	181	182	183	191	175	191	184		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	99.4
	加标样品	180	177	179	183	168	187	179		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	182	191	187	189	176	191	186		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	107
	加标样品	193	191	192	194	183	202	192		
甲氧苄氨嘧啶	样品	9.6	8.9	/	/	/	/	9.3	180	90.4
	加标样品	165	169	188	174	177	159	172		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	191	186	183	189	171	192	185		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	104
	加标样品	191	187	183	191	168	201	187		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	187	188	177	191	173	190	184		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	187	182	180	186	173	195	184		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	186	185	163	190	202	190	186		
磺胺甲噁唑	样品	45.3	45.4	/	/	/	/	45.4	180	102
	加标样品	228	227	197	226	251	240	228		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	188	184	179	187	174	194	184		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	108
	加标样品	189	192	181	196	217	193	195		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	118
	加标样品	211	209	190	213	236	216	212		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	111
	加标样品	194	200	177	204	220	203	200		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	110
	加标样品	194	194	177	198	222	204	198		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	112
	加标样品	197	199	183	201	224	203	201		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	202	200	178	204	225	209	203		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 9.3 和 45.4 μg/L。选择加标浓度为 180 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 90.4%~118%。

表 1-4-2-19 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：中持依迪亚（北京）

验证日期：2022-03-21

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	86.7
	加标样品	154	158	152	158	158	157	156		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	118
	加标样品	213	212	204	215	213	216	212		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.6
	加标样品	161	160	156	161	159	159	159		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	84.5
	加标样品	152	152	153	151	151	154	152		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	108
	加标样品	193	194	193	192	190	199	194		
甲氧苄氨嘧啶	样品	7.7	7.8	/	/	/	/	7.7	180	80.3
	加标样品	150	152	153	151	151	156	152		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	184	184	185	185	184	186	185		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	201	202	202	203	203	208	203		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	180	184	183	183	182	187	183		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	181	182	183	183	181	187	183		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	107
	加标样品	191	193	194	193	192	194	193		
磺胺甲噁唑	样品	50.7	50.4	/	/	/	/	50.6	180	132
	加标样品	287	286	287	287	286	295	288		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	184	186	186	182	183	189	185		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	98.3
	加标样品	177	177	176	177	175	180	177		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	77.2
	加标样品	139	139	140	139	139	139	139		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	94.6
	加标样品	170	169	170	170	169	175	170		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	98.4
	加标样品	175	177	177	177	176	180	177		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.6
	加标样品	174	172	174	172	174	177	174		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	100
	加标样品	179	180	179	181	178	183	180		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 7.7 和 50.6 μg/L。选择加标浓度为 180 μg/L 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 77.2%~132%。

表 1-4-2-20 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：北京市科学技术研究院
验证日期：2022-03-22

平行号		测定结果/μg·L ⁻¹						平均值 /μg·L ⁻¹	加标量 /μg·L ⁻¹	加标回收 率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	95.5
	加标样品	169	168	176	173	171	175	172		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	180	173	191	188	194	188	186		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	179	181	186	189	185	186	185		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	83.8
	加标样品	146	153	153	154	147	152	151		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	84.8
	加标样品	149	152	152	156	151	156	153		
甲氧苄氨嘧啶	样品	8.3	7.8	/	/	/	/	8.1	180	94.8
	加标样品	177	186	181	188	168	173	179		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	101
	加标样品	182	184	183	191	173	177	181		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	183	193	183	192	172	178	183		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	117
	加标样品	212	210	220	216	200	206	211		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	102
	加标样品	175	184	198	182	178	185	184		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	137
	加标样品	241	247	246	253	242	250	246		
磺胺甲噁唑	样品	41.9	41.4	/	/	/	/	41.7	180	128
	加标样品	273	271	263	286	268	269	272		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.5
	加标样品	174	169	182	180	164	173	174		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	104
	加标样品	190	196	183	195	176	179	187		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	101
	加标样品	183	182	180	189	175	181	182		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.2
	加标样品	158	162	161	165	150	157	159		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.4
	加标样品	171	172	172	183	170	174	174		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	117
	加标样品	215	212	209	216	198	213	210		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	208	205	202	209	192	206	204		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 8.1 和 41.7 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 180 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 83.8%~137%。

表 1-4-2-21 实际样品加标测试数据（样品 9）

验证单位：浙江省生态环境监测中心

验证日期：2022-03-28

平行号		测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标回收率/%
		1	2	3	4	5	6			
磺胺醋酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.5
	加标样品	166	173	169	163	166	173	168		
磺胺嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	101
	加标样品	187	191	177	168	184	188	183		
磺胺噻唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	101
	加标样品	187	188	175	165	189	187	182		
磺胺吡啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	101
	加标样品	179	178	183	175	180	190	181		
磺胺甲基嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	96.0
	加标样品	174	173	173	155	178	183	173		
甲氧苄氨嘧啶	样品	13.3	12.2	/	/	/	/	12.8	180	83.9
	加标样品	173	153	179	172	149	155	164		
磺胺间甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	95.5
	加标样品	176	175	171	157	169	184	172		
磺胺甲二唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	103
	加标样品	181	190	178	171	190	198	185		
磺胺二甲嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	94.5
	加标样品	173	166	171	154	177	180	170		
磺胺甲氧哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	94.9
	加标样品	176	172	168	158	176	176	171		
磺胺氯哒嗪	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	88.2
	加标样品	160	159	154	145	165	170	159		
磺胺甲噁唑	样品	52.4	51.1	/	/	/	/	51.7	180	86.7
	加标样品	210	210	209	194	212	212	208		
磺胺对甲氧嘧啶	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	90.0
	加标样品	163	168	155	150	165	172	162		
磺胺多辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	100
	加标样品	181	182	187	184	174	177	181		
磺胺二甲异唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	113
	加标样品	198	207	200	204	201	207	203		
磺胺苯酰	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.2
	加标样品	168	170	166	169	167	166	168		
磺胺苯吡唑	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	97.9
	加标样品	176	177	176	176	175	176	176		
磺胺地索辛	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	105
	加标样品	190	187	190	190	187	191	189		
磺胺喹噁啉	样品	ND	ND	/	/	/	/	ND	180	93.0
	加标样品	165	171	163	163	171	171	167		

结论：直接进样法实际样品加标试验过程中，选择工业废水为样品，检出物质包括甲氧苄胺嘧啶和磺胺甲噁唑，检出浓度分别为 12.8 和 51.7 $\mu\text{g/L}$ 。选择加标浓度为 180 $\mu\text{g/L}$ 为加标量。测定结果显示 19 种目标物的加标回收率范围是 83.9%~113%。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

2.1.1 固相萃取法

表 2-1-1-1 固相萃取法方法检出限、测定下限汇总结果

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称		磺胺醋酐	磺胺嘧啶	磺胺噻唑	磺胺吡啶	磺胺甲基嘧啶	甲氧苄氨嘧啶	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺甲二唑	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲氧哒嗪	磺胺氯哒嗪	磺胺甲噁唑	磺胺对甲氧嘧啶	磺胺多辛	磺胺二甲异唑	磺胺苯酰	磺胺苯吡唑	磺胺地索辛	磺胺喹噁啉	
实验室 编号	1	MDL	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
		LOQ	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
	2	MDL	0.004	0.004	0.005	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.004	0.002	0.005	0.005	0.001	0.003	0.004	0.003	0.005	0.002	0.003
		LOQ	0.016	0.016	0.020	0.008	0.008	0.008	0.020	0.008	0.016	0.008	0.020	0.020	0.004	0.012	0.016	0.012	0.020	0.008	0.012
	3	MDL	0.003	0.006	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
		LOQ	0.012	0.024	0.008	0.008	0.020	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012
	4	MDL	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.001	0.002	0.004	0.002	0.003
		LOQ	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.004	0.008	0.012	0.016	0.008	0.008	0.004	0.008	0.016	0.008	0.012
	5	MDL	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002
		LOQ	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.004	0.008	0.008
	6	MDL	0.003	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003
		LOQ	0.012	0.008	0.004	0.008	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.008	0.012	0.016	0.008	0.008	0.012	0.016	0.012	0.012
	7	MDL	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.004
		LOQ	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.016	0.008	0.012	0.012	0.012	0.012	0.008	0.016	0.008	0.012	0.008	0.008	0.012	0.016
	8	MDL	0.003	0.006	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003
		LOQ	0.012	0.024	0.008	0.008	0.020	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012
	9	MDL	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.004	0.002	0.003

化合物名称	磺胺醋酐	磺胺嘧啶	磺胺噻唑	磺胺吡啶	磺胺甲基嘧啶	甲氧苄氨嘧啶	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺甲二唑	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲氧哒嗪	磺胺氯哒嗪	磺胺甲噁唑	磺胺对甲氧嘧啶	磺胺多辛	磺胺二甲异唑	磺胺苯酰	磺胺苯吡唑	磺胺地索辛	磺胺喹噁啉
LOQ	0.008	0.008	0.012	0.008	0.012	0.008	0.008	0.008	0.004	0.008	0.012	0.012	0.012	0.004	0.008	0.008	0.016	0.008	0.012
MDL	0.004	0.006	0.005	0.003	0.005	0.004	0.005	0.003	0.004	0.003	0.005	0.005	0.004	0.003	0.004	0.003	0.005	0.003	0.004
LOQ	0.016	0.024	0.020	0.012	0.020	0.016	0.020	0.012	0.016	0.012	0.020	0.020	0.016	0.012	0.016	0.012	0.020	0.012	0.016

结论：九家实验室按照“水质 磺胺类药物的测定 高效液相色谱三重四极杆串联质谱法”中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（LOQ）。其中，固相萃取法的统计结果显示：取样量为 0.5 L，进样体积 5 μ l 时，方法检出限为 0.003 μ g/L~0.006 μ g/L，测定下限为 0.012 μ g/L~0.024 μ g/L。

2.1.2 直接进样法

表 2-1-2-1 直接进样法方法检出限、测定下限汇总结果

单位： μ g/L

化合物名称	磺胺醋酐	磺胺嘧啶	磺胺噻唑	磺胺吡啶	磺胺甲基嘧啶	甲氧苄氨嘧啶	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺甲二唑	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲氧哒嗪	磺胺氯哒嗪	磺胺甲噁唑	磺胺对甲氧嘧啶	磺胺多辛	磺胺二甲异唑	磺胺苯酰	磺胺苯吡唑	磺胺地索辛	磺胺喹噁啉	
实验室编号	1	MDL	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.6	0.4	0.4	0.2	0.4	0.2	
		LOQ	1.2	0.8	0.8	1.6	1.2	1.6	1.2	1.6	2.0	2.0	1.2	1.2	2.4	1.6	1.6	0.8	1.6	0.8
	4	MDL	0.7	0.9	0.7	0.9	1.2	0.9	0.6	1.2	0.6	0.7	0.6	1.0	0.5	0.6	1.0	1.2	0.6	1.8
		LOQ	2.8	3.6	2.8	3.6	4.8	3.6	2.4	4.8	2.4	2.8	2.4	4.0	2.0	2.4	4.0	4.8	2.4	7.2
	5	MDL	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
		LOQ	2.0	2.0	1.6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.6	1.6	1.2	2.0	2.0	1.6	1.6	2.0	2.0	2.0	1.2
	6	MDL	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4
		LOQ	2.0	1.6	1.6	1.2	1.2	2.8	1.6	1.6	1.6	2.0	2.4	1.6	1.6	1.6	1.6	2.0	2.0	1.6
	7	MDL	0.6	0.8	0.5	0.4	0.5	0.7	0.3	0.7	0.4	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5
		LOQ	2.4	3.2	2.0	1.6	2.0	2.8	1.2	2.8	1.6	1.2	1.2	1.6	2.0	2.4	2.0	2.4	2.0	2.0

化合物名称		磺胺醋酐	磺胺嘧啶	磺胺噻唑	磺胺吡啶	磺胺甲基嘧啶	甲氧苄氨嘧啶	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺甲二唑	磺胺二甲嘧啶	磺胺甲氧哒嗪	磺胺氯哒嗪	磺胺甲噁唑	磺胺对甲氧嘧啶	磺胺多辛	磺胺二甲异唑	磺胺苯酞	磺胺苯吡唑	磺胺地索辛	磺胺喹噁啉
10	MDL	0.4	0.5	0.6	0.4	0.3	0.6	0.4	0.3	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5
	LOQ	1.6	2.0	2.4	1.6	1.2	2.4	1.6	1.2	1.2	2.0	1.6	1.2	1.2	0.8	0.8	1.6	2.0	1.6	2.0
MDL		0.7	0.9	0.7	0.9	1.2	0.9	0.6	1.2	0.6	0.6	0.7	0.6	1.0	0.6	0.6	1.0	1.2	0.6	1.8
LOQ		2.8	3.6	2.8	3.6	4.8	3.6	2.4	4.8	2.4	2.4	2.8	2.4	4.0	2.4	2.4	4.0	4.8	2.4	7.2

结论：六家实验室按照“水质 磺胺类药物的测定 高效液相色谱三重四极杆串联质谱法”中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（LOQ）。其中，直接进样法的统计结果显示：进样体积 5 μ l 时，方法检出限为 0.6 μ g/L~1.8 μ g/L，测定下限为 2.4 μ g/L~7.2 μ g/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 固相萃取法

附表 2-2-1-1 磺胺醋酰精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.0007	7.7	0.113	0.007	6.0	0.209	0.016	7.5
2	0.009	0.0012	14.2	0.106	0.005	4.7	0.178	0.012	6.8
3	0.009	0.0008	9.3	0.108	0.005	4.9	0.175	0.022	12.8
4	0.007	0.0005	7.8	0.088	0.010	10.9	0.155	0.018	11.3
5	0.008	0.0006	7.1	0.110	0.004	3.6	0.197	0.019	9.6
6	0.009	0.0007	7.9	0.100	0.010	9.8	0.214	0.013	6.0
$\bar{X}_i(\mu\text{g/L})$	0.008			0.104			0.188		
$S'(\mu\text{g/L})$	0.001			0.009			0.023		
$RSD'(\%)$	9.6			8.6			12		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.020			0.047		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.031			0.077		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内相对标准偏差分别为 7.1%~14%、3.6%~11%、6.0%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 9.6%、8.6%和 12%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.020 $\mu\text{g/L}$ 和 0.047 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.031 $\mu\text{g/L}$ 和 0.077 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-2 磺胺嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.008	0.001	6.4	0.078	0.003	3.5	0.174	0.009	5.4
2	0.010	0.001	12.4	0.100	0.006	6.0	0.174	0.013	7.7
3	0.009	0.002	21.5	0.097	0.010	10.6	0.158	0.018	11.2
4	0.009	0.000	4.6	0.099	0.003	3.4	0.187	0.007	3.7
5	0.009	0.000	5.3	0.105	0.005	5.0	0.168	0.009	5.3
6	0.010	0.001	6.1	0.118	0.010	8.3	0.211	0.013	6.0
$\bar{X}_i(\mu\text{g/L})$	0.009			0.099			0.179		
$S'(\mu\text{g/L})$	0.001			0.013			0.018		
$RSD'(\%)$	8.9			13			10		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.019			0.034		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.040			0.060		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 4.6%~22%、

4.7%~11%、3.7%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 8.9%、13%和 10%；重复性限 (r) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ 和 0.034 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.040 $\mu\text{g/L}$ 和 0.060 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-3 磺胺噻唑精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.010	0.001	6.7	0.112	0.004	3.3	0.203	0.008	3.7
2	0.010	0.001	13.6	0.110	0.004	4.0	0.187	0.011	6.1
3	0.010	0.001	6.8	0.089	0.003	3.2	0.145	0.015	10.0
4	0.007	0.001	8.6	0.094	0.010	11.0	0.177	0.011	6.2
5	0.009	0.000	5.2	0.105	0.004	3.8	0.187	0.023	12.3
6	0.010	0.000	2.9	0.112	0.011	9.5	0.203	0.012	5.8
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.103			0.184		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.010			0.021		
RSD' (%)	13			9.6			12		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.019			0.039		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.033			0.070		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~14%、3.2%~11%、3.7%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、9.6%和 12%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ 和 0.039 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 、0.033 $\mu\text{g/L}$ 和 0.070 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-4 磺胺吡啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.001	8.2	0.100	0.008	7.9	0.162	0.009	5.4
2	0.009	0.000	5.2	0.119	0.006	5.2	0.188	0.014	7.6
3	0.009	0.000	5.3	0.108	0.004	3.9	0.145	0.009	6.1
4	0.007	0.001	9.0	0.085	0.004	5.1	0.158	0.027	17.2
5	0.007	0.001	9.4	0.092	0.002	2.5	0.231	0.027	11.8
6	0.009	0.001	7.1	0.108	0.008	7.7	0.176	0.010	5.9
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.008			0.102			0.177		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.012			0.031		
RSD' (%)	14			12			17		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.017			0.051		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.038			0.097		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内相对标准偏差分别为 5.2%~9.4%、

2.5%~7.9%、5.4%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、12%和 17%；重复性限（r）分别为 0.002 μg/L、0.017 μg/L 和 0.051 μg/L；再现性限（R）分别为 0.004 μg/L、0.038 μg/L 和 0.097 μg/L。

附表 2-2-1-5 磺胺甲基嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	0.009	0.001	6.1	0.092	0.003	3.0	0.144	0.007	4.9
2	0.009	0.001	6.3	0.115	0.002	1.8	0.177	0.011	6.2
3	0.009	0.002	18.7	0.116	0.004	3.5	0.197	0.017	8.4
4	0.007	0.001	10.5	0.085	0.012	14.0	0.143	0.014	10.0
5	0.007	0.001	8.6	0.100	0.004	3.7	0.194	0.026	13.4
6	0.009	0.001	7.4	0.103	0.007	6.8	0.184	0.011	5.8
$\bar{\bar{x}}_i$ (μg/L)	0.008			0.102			0.173		
S' (μg/L)	0.001			0.013			0.024		
RSD' (%)	12			12			14		
重复性限(μg/L)	0.002			0.017			0.043		
再现性限(μg/L)	0.004			0.038			0.078		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 6.1%~19%、1.8%~14%、4.9%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、12%和 14%；重复性限（r）分别为 0.002 μg/L、0.017 μg/L 和 0.043 μg/L；再现性限（R）分别为 0.004 μg/L、0.038 μg/L 和 0.078 μg/L。

附表 2-2-1-6 甲氧苄胺嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	0.009	0.001	7.4	0.102	0.003	3.2	0.177	0.006	3.2
2	0.009	0.001	6.5	0.121	0.004	3.4	0.170	0.013	7.4
3	0.010	0.001	7.0	0.122	0.004	3.0	0.223	0.034	15.1
4	0.007	0.001	7.7	0.081	0.006	7.4	0.165	0.015	9.2
5	0.008	0.000	5.2	0.101	0.003	2.7	0.175	0.017	9.9
6	0.008	0.001	11.5	0.094	0.007	7.0	0.192	0.011	5.7
$\bar{\bar{x}}_i$ (μg/L)	0.009			0.104			0.184		
S' (μg/L)	0.001			0.016			0.021		
RSD' (%)	11			15			12		
重复性限(μg/L)	0.002			0.013			0.051		
再现性限(μg/L)	0.003			0.046			0.075		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 5.2%~

12%、2.7%~7.4%、3.2%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、15%和 12%；重复性限（ r ）分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.013 $\mu\text{g/L}$ 和 0.051 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.046 $\mu\text{g/L}$ 和 0.075 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-7 磺胺间甲氧嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	4.8	0.087	0.003	3.0	0.142	0.009	6.1
2	0.007	0.002	20.6	0.129	0.005	4.0	0.196	0.015	7.7
3	0.009	0.000	4.5	0.128	0.005	3.7	0.185	0.017	9.2
4	0.007	0.000	6.1	0.074	0.003	4.3	0.145	0.014	9.7
5	0.008	0.001	6.4	0.100	0.003	3.4	0.200	0.026	13.1
6	0.009	0.001	11.1	0.100	0.006	5.5	0.191	0.010	5.5
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.008			0.103			0.176		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.022			0.026		
RSD' (%)	11			21			15		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.012			0.045		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.062			0.084		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~21%、3.0%~5.5%、5.5%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、21%和 15%；重复性限（ r ）分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.012 $\mu\text{g/L}$ 和 0.045 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.062 $\mu\text{g/L}$ 和 0.084 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-8 磺胺甲二唑精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	5.2	0.100	0.004	4.1	0.170	0.007	3.9
2	0.009	0.001	8.0	0.110	0.004	3.8	0.192	0.016	8.4
3	0.009	0.001	5.5	0.110	0.004	4.0	0.232	0.019	8.3
4	0.005	0.000	7.4	0.089	0.004	4.3	0.135	0.010	7.2
5	0.009	0.000	5.1	0.103	0.004	4.1	0.220	0.024	11.1
6	0.010	0.001	5.9	0.113	0.012	10.8	0.197	0.011	5.8
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.104			0.191		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.009			0.035		
RSD' (%)	18			8.7			18		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.018			0.044		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.005			0.030			0.106		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲二唑的实验室内相对标准偏差分别为 5.1%~8.0%、

3.8%~11%、3.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、8.7%和 18%；重复性限 (r) 分别为 0.001 $\mu\text{g/L}$ 、0.018 $\mu\text{g/L}$ 和 0.044 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.030 $\mu\text{g/L}$ 和 0.106 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-9 磺胺二甲嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.001	6.3	0.084	0.005	5.5	0.183	0.013	6.9
2	0.012	0.001	11.0	0.101	0.004	3.5	0.172	0.014	8.1
3	0.009	0.001	5.6	0.117	0.004	3.8	0.236	0.023	9.7
4	0.008	0.000	4.1	0.080	0.006	7.9	0.169	0.011	6.6
5	0.008	0.001	7.3	0.099	0.002	2.4	0.169	0.018	10.7
6	0.008	0.001	12.6	0.106	0.010	9.2	0.188	0.010	5.4
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.098			0.186		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.014			0.026		
RSD' (%)	18			14			14		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.016			0.043		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.005			0.041			0.082		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 4.1%~13%、2.4%~9.2%、5.4%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、14%和 14%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.016 $\mu\text{g/L}$ 和 0.043 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.041 $\mu\text{g/L}$ 和 0.082 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-10 磺胺甲氧嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.001	6.3	0.094	0.004	3.7	0.157	0.007	4.7
2	0.009	0.001	7.5	0.106	0.014	12.9	0.195	0.013	6.4
3	0.009	0.001	6.9	0.111	0.003	2.9	0.158	0.019	12.2
4	0.006	0.000	7.7	0.073	0.004	6.0	0.152	0.019	12.8
5	0.009	0.001	6.2	0.100	0.003	3.0	0.224	0.027	11.9
6	0.010	0.001	9.2	0.118	0.008	7.1	0.192	0.010	5.4
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.100			0.179		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.016			0.028		
RSD' (%)	15			16			16		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.020			0.048		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.048			0.091		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 6.2%~

9.2%、2.9%~13%、4.7%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、16%和 16%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.020 $\mu\text{g/L}$ 和 0.048 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 、0.048 $\mu\text{g/L}$ 和 0.091 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-11 磺胺氯哒嗪精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.001	8.0	0.099	0.005	4.8	0.179	0.006	3.2
2	0.009	0.001	16.6	0.107	0.005	5.0	0.176	0.011	6.5
3	0.009	0.001	8.5	0.113	0.006	5.5	0.186	0.023	12.5
4	0.007	0.001	9.8	0.081	0.005	6.2	0.163	0.012	7.6
5	0.009	0.000	4.2	0.102	0.003	3.2	0.217	0.020	9.3
6	0.011	0.001	5.7	0.116	0.014	12.5	0.198	0.011	5.7
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.103			0.187		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.012			0.019		
RSD' (%)	12			12			10		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.021			0.043		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.040			0.066		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺氯哒嗪的实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~17%、3.2%~12%、3.2%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、12%和 10%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.021 $\mu\text{g/L}$ 和 0.043 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 、0.040 $\mu\text{g/L}$ 和 0.066 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-12 磺胺甲噁唑精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	4.4	0.097	0.004	4.5	0.163	0.011	6.9
2	0.010	0.001	14.5	0.111	0.005	4.1	0.181	0.012	6.8
3	0.010	0.001	6.5	0.099	0.005	5.4	0.225	0.033	14.7
4	0.011	0.001	9.9	0.100	0.009	8.9	0.213	0.027	12.8
5	0.009	0.001	6.0	0.104	0.003	3.2	0.188	0.025	13.5
6	0.011	0.001	8.2	0.105	0.015	14.5	0.204	0.011	5.6
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.010			0.103			0.195		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.005			0.023		
RSD' (%)	7.9			5.1			12		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.023			0.061		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.025			0.085		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室内相对标准偏差分别为 4.4%~14%、

3.2%~14%、5.6%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、5.1%和 12%；重复性限（r）分别为 0.003 μg/L、0.023 μg/L 和 0.061 μg/L；再现性限（R）分别为 0.003 μg/L、0.025 μg/L 和 0.085 μg/L。

附表 2-2-1-13 磺胺对甲氧嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	0.009	0.001	6.5	0.102	0.004	3.4	0.173	0.008	4.4
2	0.008	0.000	3.7	0.101	0.005	4.5	0.195	0.010	5.1
3	0.009	0.001	6.0	0.127	0.005	4.3	0.140	0.012	8.3
4	0.006	0.001	9.4	0.082	0.006	7.6	0.165	0.018	10.7
5	0.009	0.000	5.2	0.099	0.004	3.9	0.184	0.020	11.1
6	0.010	0.001	10.9	0.103	0.004	4.3	0.190	0.019	10.0
$\bar{\bar{x}}_i$ (μg/L)	0.009			0.102			0.175		
S' (μg/L)	0.001			0.015			0.020		
RSD' (%)	14			14			12		
重复性限(μg/L)	0.002			0.013			0.042		
再现性限(μg/L)	0.004			0.043			0.069		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 3.7%~11%、3.4%~7.6%、4.4%~11%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、14%和 12%；重复性限（r）分别为 0.002 μg/L、0.013 μg/L 和 0.042 μg/L；再现性限（R）分别为 0.004 μg/L、0.043 μg/L 和 0.069 μg/L。

附表 2-2-1-14 磺胺多辛精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	0.009	0.000	3.9	0.098	0.006	6.6	0.173	0.009	5.0
2	0.011	0.001	8.2	0.126	0.004	3.5	0.175	0.012	6.6
3	0.009	0.001	6.9	0.104	0.005	4.6	0.218	0.023	10.8
4	0.009	0.001	6.0	0.089	0.006	6.2	0.166	0.010	6.2
5	0.008	0.001	7.1	0.099	0.005	5.6	0.176	0.027	15.4
6	0.010	0.001	5.7	0.098	0.012	12.0	0.190	0.015	8.0
$\bar{\bar{x}}_i$ (μg/L)	0.009			0.102			0.183		
S' (μg/L)	0.001			0.013			0.019		
RSD' (%)	11			12			10		
重复性限(μg/L)	0.002			0.019			0.049		
再现性限(μg/L)	0.003			0.040			0.069		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~8.2%、

3.5%~12%、5.0%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、12%和 10%；重复性限（ r ）分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ 和 0.049 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.040 $\mu\text{g/L}$ 和 0.069 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-15 磺胺二甲异唑精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.001	6.2	0.097	0.004	4.1	0.168	0.008	4.6
2	0.010	0.001	10.9	0.106	0.006	5.2	0.178	0.014	8.1
3	0.009	0.001	7.2	0.111	0.003	2.9	0.237	0.031	12.9
4	0.008	0.000	4.0	0.093	0.010	10.6	0.185	0.006	3.0
5	0.009	0.000	4.6	0.097	0.003	2.7	0.224	0.027	11.9
6	0.010	0.001	7.1	0.098	0.008	8.3	0.184	0.010	5.2
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.100			0.196		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.007			0.028		
RSD' (%)	8.4			6.9			14		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.017			0.051		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.025			0.091		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~11%、2.7%~11%、3.0%~13%；实验室间相对标准偏差分别为 8.4%、6.9%和 14%；重复性限（ r ）分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.017 $\mu\text{g/L}$ 和 0.051 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限（ R ）分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ 和 0.091 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-16 磺胺苯酰精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度（含量）1			浓度（含量）2			浓度（含量）3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	5.0	0.103	0.005	5.3	0.173	0.009	5.3
2	0.010	0.001	9.2	0.116	0.005	4.7	0.170	0.012	7.3
3	0.010	0.001	6.1	0.106	0.003	3.0	0.250	0.022	8.9
4	0.007	0.000	7.2	0.075	0.007	8.7	0.146	0.016	11.0
5	0.009	0.000	4.6	0.095	0.007	6.5	0.183	0.026	14.0
6	0.010	0.001	9.8	0.104	0.009	7.5	0.209	0.012	5.6
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.100			0.188		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.014			0.036		
RSD' (%)	16			14			19		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.018			0.048		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.042			0.111		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室内相对标准偏差分别为 4.6%~9.8%、

3.0%~8.7%、5.3%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 16%、14%和 19%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.018 $\mu\text{g/L}$ 和 0.048 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 、0.042 $\mu\text{g/L}$ 和 0.111 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-17 磺胺苯吡唑精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.008	0.001	7.3	0.083	0.004	4.2	0.181	0.011	6.3
2	0.008	0.002	19.6	0.106	0.005	4.7	0.171	0.013	7.7
3	0.009	0.000	5.3	0.108	0.005	4.2	0.154	0.012	8.0
4	0.008	0.001	14.8	0.090	0.005	5.7	0.165	0.010	5.9
5	0.008	0.000	4.3	0.097	0.003	3.4	0.231	0.027	11.8
6	0.010	0.001	12.2	0.117	0.008	6.5	0.180	0.011	6.0
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.100			0.180		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.013			0.027		
RSD' (%)	7.8			13			15		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.014			0.043		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.038			0.085		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室内相对标准偏差分别为 4.3%~20%、3.4%~6.5%、5.9%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 7.8%、13%和 15%；重复性限 (r) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.014 $\mu\text{g/L}$ 和 0.043 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.038 $\mu\text{g/L}$ 和 0.085 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-18 磺胺地索辛精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	4.7	0.097	0.002	2.4	0.162	0.007	4.2
2	0.011	0.001	5.7	0.126	0.004	3.5	0.175	0.012	6.6
3	0.010	0.001	6.9	0.111	0.009	8.3	0.152	0.017	10.9
4	0.009	0.000	4.5	0.090	0.005	5.8	0.180	0.008	4.7
5	0.008	0.001	6.3	0.097	0.005	4.7	0.207	0.028	13.6
6	0.010	0.001	7.7	0.110	0.009	7.7	0.182	0.009	5.0
$\bar{\bar{x}}_i$ ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.105			0.176		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.013			0.019		
RSD' (%)	10			13			11		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.017			0.043		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.003			0.040			0.066		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~7.7%、

2.4%~8.3%、4.2%~13.6%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、13%和 11%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.017 $\mu\text{g/L}$ 和 0.043 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.040 $\mu\text{g/L}$ 和 0.066 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-19 磺胺喹噁啉精密度测试数据汇总表

实验室编号	浓度 (含量) 1			浓度 (含量) 2			浓度 (含量) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	0.009	0.000	5.1	0.103	0.004	4.3	0.182	0.008	4.3
2	0.011	0.001	8.2	0.116	0.007	5.7	0.182	0.012	6.7
3	0.009	0.001	7.9	0.106	0.004	4.2	0.224	0.021	9.6
4	0.007	0.001	11.0	0.075	0.003	4.3	0.156	0.018	11.2
5	0.009	0.001	6.0	0.095	0.005	5.6	0.219	0.025	11.5
6	0.010	0.001	7.4	0.104	0.007	6.7	0.173	0.011	6.1
\bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.009			0.100			0.189		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.001			0.014			0.027		
RSD' (%)	14			14			14		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.002			0.015			0.047		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.004			0.041			0.086		

结论：固相萃取法实验过程中，分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.200 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺喹噁啉的实验室内相对标准偏差分别为 5.1%~11%、4.2%~6.7%、4.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、14%和 14%；重复性限 (r) 分别为 0.002 $\mu\text{g/L}$ 、0.015 $\mu\text{g/L}$ 和 0.047 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.004 $\mu\text{g/L}$ 、0.041 $\mu\text{g/L}$ 和 0.086 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-1-20 磺胺类药物正确度测试数据汇总表

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
1	磺胺醋酰	0.010	0.008	7.1%~14%	9.6	0.002	0.003
		0.100	0.104	3.6%~11%	8.6	0.020	0.031
		0.200	0.188	6.0%~13%	12	0.047	0.077
2	磺胺嘧啶	0.010	0.009	4.6%~22%	8.9	0.003	0.003
		0.100	0.099	4.7%~11%	13	0.019	0.040
		0.200	0.179	3.7%~11%	10	0.034	0.060
3	磺胺噻唑	0.010	0.009	2.9%~14%	13	0.002	0.004
		0.100	0.103	3.2%~11%	10	0.019	0.033
		0.200	0.184	3.7%~12%	12	0.039	0.070
4	磺胺吡啶	0.010	0.008	5.2%~9.4%	14	0.002	0.004
		0.100	0.102	2.5%~7.9%	12	0.017	0.038
		0.200	0.177	5.4%~17%	17	0.051	0.097
5	磺胺甲基嘧啶	0.010	0.008	6.1%~19%	12	0.002	0.004
		0.100	0.102	1.8%~14%	12	0.017	0.038

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
		0.200	0.173	4.9%~13%	14	0.043	0.078
6	甲氧苄氨嘧啶	0.010	0.009	5.2%~12%	11	0.002	0.003
		0.100	0.104	2.7%~7.4%	15	0.013	0.046
		0.200	0.184	3.2%~15%	12	0.051	0.075
7	磺胺间甲氧嘧啶	0.010	0.008	4.5%~21%	11	0.002	0.003
		0.100	0.103	3.0%~5.5%	21	0.012	0.062
		0.200	0.176	5.5%~13%	15	0.045	0.084
8	磺胺甲二唑	0.010	0.009	5.1%~8.0%	19	0.001	0.005
		0.100	0.104	3.8%~11%	8.7	0.018	0.030
		0.200	0.191	3.9%~11%	18	0.044	0.106
9	磺胺二甲嘧啶	0.010	0.009	4.1%~13%	18	0.002	0.005
		0.100	0.098	2.4%~9.2%	14	0.016	0.041
		0.200	0.186	5.4%~11%	14	0.043	0.082
10	磺胺甲氧哒嗪	0.010	0.009	6.2%~9.2%	15	0.002	0.004
		0.100	0.100	2.9%~13%	16	0.020	0.048
		0.200	0.179	4.7%~13%	16	0.048	0.091
11	磺胺氯哒嗪	0.010	0.009	4.2%~17%	12	0.002	0.004
		0.100	0.103	3.2%~12%	12	0.021	0.040
		0.200	0.187	3.2%~12%	10	0.043	0.066
12	磺胺甲噁唑	0.010	0.010	4.4%~14%	7.9	0.003	0.003
		0.100	0.103	3.2%~14%	5.1	0.023	0.025
		0.200	0.195	5.6%~15%	12	0.061	0.085
13	磺胺对甲氧嘧啶	0.010	0.009	3.7%~11%	14	0.002	0.004
		0.100	0.102	3.4%~7.6%	14	0.013	0.043
		0.200	0.175	4.4%~11%	12	0.042	0.069
14	磺胺多辛	0.010	0.009	3.9%~8.2%	11	0.002	0.003
		0.100	0.102	3.5%~12%	12	0.019	0.040
		0.200	0.183	5.0%~15%	10	0.049	0.069
15	磺胺二甲异唑	0.010	0.009	4.0%~11%	8.4	0.002	0.003
		0.100	0.100	2.7%~11%	6.9	0.017	0.025
		0.200	0.196	3.0%~13%	14	0.051	0.091
16	磺胺苯酰	0.010	0.009	4.6%~9.8%	16	0.002	0.004
		0.100	0.100	3.0%~8.7%	14	0.018	0.042
		0.200	0.188	5.3%~14%	19	0.048	0.111
17	磺胺苯吡唑	0.010	0.009	4.3%~20%	7.8	0.003	0.003
		0.100	0.100	3.4%~6.5%	13	0.014	0.038
		0.200	0.180	5.9%~12%	15	0.043	0.085
18	磺胺地索辛	0.010	0.009	4.5%~7.7%	10	0.002	0.003
		0.100	0.105	2.4%~8.3%	13	0.017	0.040
		0.200	0.176	4.2%~14%	11	0.043	0.066
19	磺胺喹噁啉	0.010	0.009	5.1%~11%	14	0.002	0.004
		0.100	0.100	4.2%~6.7%	14	0.015	0.041
		0.200	0.189	4.3%~12%	14	0.047	0.086

结论：七家实验室对含有 19 种磺胺类药物浓度为依次为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行了固相萃取的方式进行测定。每种加标浓度样品 6 次重复测定。
 实验室内相对标准偏差分别为 2.9~22%、2.4%~14%和 3.0%~17%；
 实验室间相对标准偏差分别为 7.8~18%、5.1%~21%和 10%~19%；
 重复性限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.023 $\mu\text{g/L}$ 和 0.034 $\mu\text{g/L}$ ~0.061 $\mu\text{g/L}$ ；
 再现性限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ ~0.062 $\mu\text{g/L}$ 和 0.060 $\mu\text{g/L}$ ~0.111 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.2 直接进样法

附表 2-2-2-1 磺胺醋酰精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1			浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2			浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)
1	1.3	0.10	7.3	120	2.9	2.4	230	2.3	1.0
3	1.9	0.06	3.4	91.4	1.0	1.1	170	3.0	1.8
4	2.4	0.10	4.0	91.1	5.8	6.3	146	6.1	4.2
5	2.0	0.13	6.4	93.9	3.3	3.5	180	3.7	2.1
6	1.5	0.10	6.6	94.9	1.0	1.0	159	0.7	0.4
7	2.2	0.11	5.0	105	5.5	5.2	223	7.4	3.3
10	2.0	0.09	4.7	99.0	4.3	4.4	167	6.0	3.6
\bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.91			99.2			182		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.37			10.2			32.0		
RSD' (%)	19			10			18		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.3			10.8			13.2		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	1.1			30.3			90.4		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~7.3%、1.0%~6.3%、0.4%~4.2%；实验室间相对标准偏差分别为 19%、10%和 18%；重复性限 (r) 分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、10.8 $\mu\text{g/L}$ 和 13.2 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 1.1 $\mu\text{g/L}$ 、30.3 $\mu\text{g/L}$ 和 90.4 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-2-2 磺胺嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1			浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2			浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)
1	1.5	0.04	2.9	103	1.5	1.5	182	2.6	1.5
3	1.8	0.05	2.7	93.0	0.5	0.6	184	2.7	1.5
4	2.0	0.28	13.6	107	14.8	13.8	177	4.5	2.6
5	2.0	0.12	6.1	98.7	1.6	1.6	182	2.7	1.5
6	2.3	0.05	2.2	97.3	0.8	0.8	174	1.3	0.7
7	2.2	0.26	11.9	96.5	4.0	4.1	209	15.2	7.2
10	2.3	0.13	5.8	102	4.4	4.3	177	7.2	4.1

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			99.6			184		
S' (µg/L)	0.31			4.7			12		
RSD' (%)	15			4.7			6.4		
重复性限(µg/L)	0.5			17.0			19.1		
再现性限(µg/L)	1.0			20.5			37.4		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~14%、0.6%~14%、0.7%~7.2%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、4.7%和 6.4%；重复性限 (r) 分别为 0.003 µg/L、0.014 µg/L 和 0.040 µg/L；再现性限 (R) 分别为 1.0 µg/L、20.5 µg/L 和 37.4 µg/L。

附表 2-2-2-3 磺胺噻唑精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.7	0.04	2.6	101	1.5	1.5	178	5.0	2.8
3	1.7	0.06	3.4	104	1.6	1.6	221	3.9	1.8
4	2.0	0.20	9.6	101	8.6	8.5	173	7.8	4.5
5	1.8	0.12	6.8	95.2	2.2	2.3	176	2.9	1.6
6	2.2	0.08	3.6	98.5	1.0	1.1	178	0.8	0.4
7	2.3	0.16	7.0	103	3.9	3.8	202	3.3	1.6
10	2.4	0.19	7.8	102	2.1	2.1	175	10.9	6.2
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			101			186		
S' (µg/L)	0.3			3.0			18.0		
RSD' (%)	15			3.0			9.7		
重复性限(µg/L)	0.4			10.8			16.3		
再现性限(µg/L)	0.9			13.2			52.7		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~9.6%、1.1%~8.5%、0.4%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、3.0%和 9.7%；重复性限 (r) 分别为 0.4 µg/L、14.4 µg/L 和 12.8 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.7 µg/L、20.0 µg/L 和 25.3 µg/L。

附表 2-2-2-4 磺胺吡啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.3	0.11	4.7	105	1.8	1.7	184	4.2	2.3
3	1.9	0.03	1.7	105	1.4	1.3	198	2.0	1.0
4	1.8	0.28	15.5	111	11.6	10.5	179	7.6	4.3

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
5	2.0	0.14	6.7	102	2.5	2.5	184	2.5	1.3
6	2.2	0.08	3.6	96.3	0.8	0.8	173	0.5	0.3
7	2.4	0.09	3.9	95.1	4.0	4.2	177	4.0	2.2
10	2.2	0.11	5.1	102	4.6	4.6	182	6.7	3.7
\bar{X}_i (µg/L)	2.1			102			182		
S' (µg/L)	0.2			5.3			8.0		
RSD' (%)	10			5.2			4.4		
重复性限(µg/L)	0.4			14.4			12.8		
再现性限(µg/L)	0.7			20.0			25.3		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~16%、0.8%~10%、0.3%~4.3%；实验室间相对标准偏差分别为 10%、5.2%和 4.4%；重复性限 (r) 分别为 0.4 µg/L、14.4 µg/L 和 12.8 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.7 µg/L、20.0 µg/L 和 25.3 µg/L。

附表 2-2-2-5 磺胺甲基嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.5	0.07	4.3	99.0	2.2	2.2	176	3.5	2.0
3	1.8	0.02	1.1	102	1.6	1.6	192	2.3	1.2
4	1.8	0.21	11.8	98.4	14.7	15.0	152	14.5	9.5
5	2.0	0.16	7.7	103	2.4	2.3	187	1.9	1.0
6	2.2	0.07	3.0	99.2	0.4	0.4	177	1.8	1.0
7	2.4	0.16	6.6	92.2	3.8	4.2	169	3.3	1.9
10	2.2	0.06	2.7	100	7.1	7.1	182	7.9	4.3
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			99.0			177		
S' (µg/L)	0.3			3.4			13.2		
RSD' (%)	14			3.4			7.5		
重复性限(µg/L)	0.3			18.2			18.5		
再现性限(µg/L)	0.9			19.3			40.8		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~12%、0.4%~15%、1.0%~9.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、3.4%和 7.5%；重复性限 (r) 分别为 0.3 µg/L、18.2 µg/L 和 18.5 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.9 µg/L、19.2 µg/L 和 40.8 µg/L。

附表 2-2-2-6 甲氧苄胺嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1	浓度 (100 µg/L) 2	浓度 (180 µg/L) 3
------	------------------	-----------------	-----------------

	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	1.7	0.11	6.4	80.9	6.1	7.5	174	10.1	5.8
3	1.6	0.04	2.5	111	2.3	2.1	201	1.4	0.7
4	2.2	0.29	12.8	84.4	1.7	2.1	145	12.3	8.5
5	1.9	0.12	6.3	89.2	5.4	6.0	141	2.6	1.8
6	2.3	0.19	8.3	76.6	1.8	2.3	123	4.4	3.6
7	2.2	0.20	9.1	88.9	3.0	3.4	187	10.7	5.7
10	1.8	0.18	10.1	106	4.8	4.5	156	8.5	5.4
$\bar{X}_i(\mu\text{g/L})$	2.0			90.9			161		
$S'(\mu\text{g/L})$	0.3			12.7			27.6		
$RSD'(\%)$	14			14			17		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.5			11.1			22.9		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.9			37.0			80.2		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~13%、2.1%~7.5%、0.7%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为 14%、14%和 17%；重复性限 (r) 分别为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、11.1 $\mu\text{g/L}$ 和 22.9 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.9 $\mu\text{g/L}$ 、37.0 $\mu\text{g/L}$ 和 80.2 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-2-7 磺胺间甲氧嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1			浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2			浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD_i (%)
1	1.1	0.09	7.6	94.8	4.3	4.6	168	9.2	5.5
3	1.8	0.04	2.0	98.2	1.2	1.2	190	2.6	1.4
4	2.0	0.18	9.0	103	6.7	6.5	169	10.4	6.2
5	2.0	0.15	7.7	101	2.7	2.7	184	2.6	1.4
6	2.3	0.08	3.6	99.7	0.6	0.6	178	1.6	0.9
7	2.3	0.09	4.0	99.0	1.7	1.7	161	7.6	4.7
10	1.9	0.13	6.7	100	6.6	6.6	177	6.6	3.7
$\bar{X}_i(\mu\text{g/L})$	1.9			99.5			175		
$S'(\mu\text{g/L})$	0.4			2.6			10.0		
$RSD'(\%)$	21			2.6			5.7		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.3			11.6			18.7		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	1.2			12.9			32.9		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~9.0%、0.6%~6.6%、0.9%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 21%、2.6%和 5.7%；重复性限 (r) 分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、11.6 $\mu\text{g/L}$ 和 18.7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ 和 32.9 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-2-8 磺胺甲二唑精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.8	0.10	5.7	111	0.9	0.8	195	4.0	2.1
3	1.9	0.05	2.5	92.1	0.9	1.0	166	2.7	1.6
4	2.0	0.41	20.5	107	7.0	6.5	185	18.4	9.9
5	2.0	0.14	6.6	105	3.9	3.7	191	2.3	1.2
6	2.4	0.07	2.7	105	1.0	0.9	189	2.2	1.2
7	2.4	0.20	8.5	91.2	2.4	2.6	148	7.2	4.9
10	2.2	0.09	4.0	101	2.3	2.3	186	11.3	6.1
\bar{X}_i (µg/L)	2.1			102			180		
S' (µg/L)	0.2			7.4			17.1		
RSD' (%)	11			7.3			9.5		
重复性限(µg/L)	0.5			9.3			24.8		
再现性限(µg/L)	0.8			22.5			53.0		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲二唑的实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~20%、0.8%~6.5%、1.2%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、7.3%和 9.5%；重复性限 (r) 分别为 0.5 µg/L、9.3 µg/L 和 24.8 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.8 µg/L、22.5 µg/L 和 53.0 µg/L。

附表 2-2-2-9 磺胺二甲嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.1	0.06	2.8	97.3	1.6	1.6	171	2.1	1.2
3	1.9	0.05	2.5	106	2.0	1.9	192	1.6	0.9
4	1.8	0.15	8.5	117	19.0	16.3	203	21.2	10.4
5	2.0	0.14	6.8	101	1.8	1.8	184	1.5	0.8
6	2.2	0.08	3.7	97.4	0.5	0.5	174	0.9	0.5
7	2.1	0.10	4.7	92.3	0.6	0.7	148	10.5	7.1
10	1.9	0.08	4.2	103	4.1	4.0	178	8.9	5.0
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			102			178		
S' (µg/L)	0.2			7.8			17.5		
RSD' (%)	8.0			7.7			9.8		
重复性限(µg/L)	0.3			20.8			27.0		
再现性限(µg/L)	0.5			29.1			55.1		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~8.5%、0.5%~16.3%、0.5%~10.4%；实验室间相对标准偏差分别为 8.0%、7.7%和 9.8%；重复性限 (r) 分别为 0.3 µg/L、20.8 µg/L 和 27.0 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.5 µg/L、29.1 µg/L 和 55.1 µg/L。

附表 2-2-2-10 磺胺甲氧哒嗪精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.3	0.15	6.5	119	3.3	2.8	212	6.6	3.1
3	1.8	0.02	1.1	101	1.4	1.4	194	1.4	0.7
4	2.0	0.18	9.0	103	6.7	6.5	169	10.4	6.2
5	2.0	0.10	4.9	99.0	2.2	2.3	183	2.2	1.2
6	2.2	0.06	2.9	97.3	1.1	1.1	175	1.0	0.6
7	2.6	0.08	3.2	116	5.3	4.6	193	15.3	7.9
10	2.1	0.15	7.3	101	6.9	6.8	181	5.7	3.2
$\bar{\bar{X}}_i$ (µg/L)	2.1			105			186		
S' (µg/L)	0.3			8.4			14.3		
RSD' (%)	12			8.0			7.7		
重复性限(µg/L)	0.3			12.5			21.8		
再现性限(µg/L)	0.8			26.3			44.8		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧哒嗪的实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~9.0%、1.1%~6.8%、0.7%~7.9%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、8.0%和 7.7%；重复性限 (r) 分别为 0.3 µg/L、12.5 µg/L 和 21.8 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.8 µg/L、26.3 µg/L 和 44.8 µg/L。

附表 2-2-2-11 磺胺氯哒嗪精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.3	0.17	7.6	99.9	5.5	5.5	184	2.7	1.5
3	1.7	0.04	2.5	102	4.4	4.3	210	3.1	1.5
4	2.0	0.22	11.2	104	6.6	6.4	180	16.9	9.4
5	1.9	0.14	7.5	98.2	2.4	2.5	179	3.7	2.1
6	2.2	0.11	5.2	102	0.4	0.4	182	2.3	1.3
7	2.2	0.10	4.4	94.0	4.0	4.3	160	8.2	5.1
10	2.2	0.07	3.1	99.7	2.7	2.7	174	10.3	5.9
$\bar{\bar{X}}_i$ (µg/L)	2.1			100			181		
S' (µg/L)	0.2			3.3			14.7		
RSD' (%)	9.9			3.3			8.1		
重复性限(µg/L)	0.4			11.7			23.6		
再现性限(µg/L)	0.7			14.2			46.6		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺氯哒嗪的实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~11.2%、0.4%~6.4%、1.3%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为 9.9%、3.3%和 8.1%；重

复性限 (r) 分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、11.7 $\mu\text{g/L}$ 和 23.6 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.7 $\mu\text{g/L}$ 、14.2 $\mu\text{g/L}$ 和 46.6 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-2-12 磺胺甲噁唑精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1			浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2			浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)
1	2.0	0.08	4.0	113	5.2	4.6	217	9.2	4.3
3	1.8	0.04	1.9	99.9	4.0	4.1	194	2.3	1.2
4	2.0	0.18	9.0	104	4.7	4.5	185	17.8	9.7
5	2.1	0.11	5.4	93.4	3.3	3.5	174	4.8	2.8
6	2.1	0.15	7.2	100	0.3	0.3	179	2.0	1.1
7	2.1	0.11	5.3	98.0	4.3	4.4	205	12.3	6.0
10	1.9	0.07	4.0	105	2.9	2.8	185	4.6	2.5
\bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	2.0			102			191		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.1			6.1			15.2		
RSD' (%)	5.5			6.0			8.0		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.3			10.8			26.1		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	0.4			19.8			49.0		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~9.0%、0.3%~5.2%、1.1%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5%、6.0%和 8.0%；重复性限 (r) 分别为 0.3 $\mu\text{g/L}$ 、10.8 $\mu\text{g/L}$ 和 26.1 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 (R) 分别为 0.4 $\mu\text{g/L}$ 、19.8 $\mu\text{g/L}$ 和 49.0 $\mu\text{g/L}$ 。

附表 2-2-2-13 磺胺对甲氧嘧啶精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1			浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2			浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3		
	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	S_i ($\mu\text{g/L}$)	RSD _i (%)
1	1.3	0.09	7.1	110	3.8	3.5	197	6.2	3.1
3	1.9	0.03	1.4	105	3.1	2.9	195	1.5	0.8
4	2.1	0.31	15.2	103	6.7	6.5	169	10.4	6.2
5	1.9	0.11	5.9	101	3.2	3.2	183	1.9	1.0
6	1.3	0.08	6.3	98.7	0.4	0.4	175	2.4	1.4
7	2.4	0.06	2.4	95.3	2.2	2.3	169	7.4	4.4
10	2.1	0.09	4.4	99.9	5.0	5.0	187	6.9	3.7
\bar{X}_i ($\mu\text{g/L}$)	1.9			102			182		
S' ($\mu\text{g/L}$)	0.4			4.6			11.4		
RSD' (%)	24			4.5			6.3		
重复性限($\mu\text{g/L}$)	0.4			11.0			17.1		
再现性限($\mu\text{g/L}$)	1.3			16.4			35.6		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~15.2%、2.3%~6.5%、0.8%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 24%、4.5%和 6.3%；重复性限（r）分别为 0.4 μg/L、11.0 μg/L 和 17.1 μg/L；再现性限（R）分别为 1.3 μg/L、16.4 μg/L 和 35.6 μg/L。

附表 2-2-2-14 磺胺多辛精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（2.00 μg/L）1			浓度（100 μg/L）2			浓度（180 μg/L）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	1.5	0.13	8.6	99.2	1.0	1.0	170	1.4	0.8
3	1.8	0.02	1.0	109	3.1	2.9	204	1.1	0.5
4	2.3	0.16	7.1	107	13.7	12.8	191	17.3	9.1
5	2.0	0.09	4.7	104	1.9	1.8	186	4.0	2.1
6	1.6	0.06	3.9	98.8	0.4	0.4	176	1.2	0.7
7	2.3	0.15	6.5	100	2.1	2.1	179	4.4	2.5
10	1.6	0.06	3.7	98.0	4.2	4.2	169	9.2	5.5
\bar{X}_i (μg/L)	1.9			102			182		
S' (μg/L)	0.3			4.3			12.7		
RSD' (%)	18			4.2			7.0		
重复性限(μg/L)	0.3			15.9			21.8		
再现性限(μg/L)	0.9			18.9			40.8		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~8.6%、0.4%~12.8%、0.5%~9.1%；实验室间相对标准偏差分别为 18%、4.2%和 7.0%；重复性限（r）分别为 0.3 μg/L、15.9 μg/L 和 21.8 μg/L；再现性限（R）分别为 0.9 μg/L、18.9 μg/L 和 40.8 μg/L。

附表 2-2-2-15 磺胺二甲异唑精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度（2.00 μg/L）1			浓度（100 μg/L）2			浓度（180 μg/L）3		
	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (μg/L)	S_i (μg/L)	RSD _i (%)
1	1.8	0.10	5.7	101	1.9	1.9	177	3.1	1.8
3	1.5	0.04	2.5	113	6.6	5.8	228	2.7	1.2
4	1.8	0.18	9.8	100	7.4	7.4	170	9.9	5.9
5	1.8	0.16	8.5	115	3.3	2.9	211	5.2	2.4
6	2.2	0.09	4.3	98.0	1.1	1.1	177	0.9	0.5
7	2.3	0.04	1.9	97.4	1.3	1.4	177	2.1	1.2
10	1.7	0.05	3.2	96.0	3.9	4.1	174	4.2	2.4
\bar{X}_i (μg/L)	1.9			103			188		
S' (μg/L)	0.3			7.6			22.5		
RSD' (%)	15			7.4			12		
重复性限(μg/L)	0.3			12.1			13.6		

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
再现性限(µg/L)	0.9			24.1			64.1		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~9.8%、1.1%~7.4%、0.5%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为 15%、7.4%和 12%；重复性限 (r) 分别为 0.3 µg/L、12.1 µg/L 和 13.6 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.9 µg/L、24.1 µg/L 和 64.1 µg/L。

附表 2-2-2-16 磺胺苯酰精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	2.4	0.10	4.4	94.7	2.6	2.8	169	12.4	7.3
3	1.8	0.02	1.1	104	3.4	3.4	175	1.7	1.0
4	1.9	0.24	12.5	92.6	7.5	7.2	181	11.7	6.5
5	1.9	0.11	5.6	110	3.8	3.4	208	7.1	3.4
6	2.4	0.07	3.1	98.0	0.9	0.9	169	0.9	0.5
7	2.1	0.14	6.6	99.4	5.5	6.2	157	6.3	4.0
10	1.9	0.10	5.3	88.4	2.0	2.0	173	4.4	2.6
\bar{X}_i (µg/L)	2.1			98.2			176		
S' (µg/L)	0.2			7.3			15.7		
RSD' (%)	11			7.4			8.9		
重复性限(µg/L)	0.4			11.7			21.2		
再现性限(µg/L)	0.7			23.1			48.1		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~12%、0.9%~7.2%、0.5%~7.3%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、7.4%和 8.9%；重复性限 (r) 分别为 0.4 µg/L、11.7 µg/L 和 21.2 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.7 µg/L、23.1 µg/L 和 48.1 µg/L。

附表 2-2-2-17 磺胺苯吡唑精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.4	0.02	1.5	96.2	1.5	1.5	167	2.0	1.2
3	1.8	0.03	1.5	104	0.8	0.7	179	0.5	0.3
4	2.0	0.30	15.1	115	7.3	6.3	201	23.6	11.7
5	2.1	0.14	6.8	104	2.6	2.4	187	4.5	2.4
6	2.3	0.10	4.3	98.5	0.8	0.8	173	1.0	0.6
7	2.2	0.19	8.5	96.8	1.7	1.8	166	3.7	2.3
10	2.0	0.12	5.9	95.9	2.9	3.0	169	3.1	1.8

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			102			177		
S' (µg/L)	0.3			7.1			12.8		
RSD' (%)	16			7.0			7.2		
重复性限(µg/L)	0.4			9.1			26.0		
再现性限(µg/L)	1.0			21.5			43.2		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~15%、0.7%~6.3%、0.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为 16%、7.0%和 7.2%；重复性限 (r) 分别为 0.4 µg/L、9.1 µg/L 和 26.0 µg/L；再现性限 (R) 分别为 1.0 µg/L、21.5 µg/L 和 43.2 µg/L。

附表 2-2-2-18 磺胺地索辛精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.8	0.10	5.7	104	2.3	2.2	184	4.7	2.5
3	1.9	0.01	0.6	108	0.4	0.4	201	1.0	0.5
4	1.8	0.18	9.8	100	7.4	7.4	170	9.9	5.9
5	2.0	0.12	6.1	108	2.3	2.2	196	4.0	2.1
6	2.3	0.06	2.8	96.5	0.5	0.5	171	1.1	0.6
7	2.6	0.16	6.4	103	1.7	1.6	184	4.1	2.2
10	2.1	0.11	5.2	97.7	0.9	1.0	170	2.1	1.2
\bar{X}_i (µg/L)	2.1			102			182		
S' (µg/L)	0.3			4.6			12.9		
RSD' (%)	13			4.5			7.1		
重复性限(µg/L)	0.3			8.8			13.4		
再现性限(µg/L)	0.8			15.3			38.1		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内相对标准偏差分别为 0.6%~9.8%、0.4%~7.4%、0.5%~5.9%；实验室间相对标准偏差分别为 13%、4.5%和 7.1%；重复性限 (r) 分别为 0.3 µg/L、8.8 µg/L 和 13.4 µg/L；再现性限 (R) 分别为 0.8 µg/L、15.3 µg/L 和 38.1 µg/L。

附表 2-2-2-19 磺胺喹噁啉精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
1	1.5	0.06	4.2	94.7	0.9	0.9	169	1.9	1.1
3	1.7	0.04	2.3	104	1.7	1.6	205	1.9	0.9
4	2.2	0.52	23.6	92.6	7.0	7.6	177	18.6	10.5

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1			浓度 (100 µg/L) 2			浓度 (180 µg/L) 3		
	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (µg/L)	S_i (µg/L)	RSD _i (%)
5	2.0	0.09	4.4	110	3.2	2.9	199	4.4	2.2
6	2.2	0.09	4.0	98.0	0.8	0.8	176	1.7	1.0
7	2.5	0.16	6.4	99.4	1.6	1.6	178	3.9	2.2
10	2.1	0.15	6.8	88.4	7.9	8.9	149	2.9	2.0
\bar{X}_i (µg/L)	2.0			98.2			179		
S' (µg/L)	0.3			7.3			18.9		
RSD' (%)	16			7.4			11		
重复性限(µg/L)	0.6			12.0			21.2		
再现性限(µg/L)	1.1			23.2			56.5		

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室室内相对标准偏差分别为 2.3%~24%、0.8%~8.9%、0.9%~10%；实验室间相对标准偏差分别为 16%、7.4%和 11%；重复性限 (r) 分别为 0.6 µg/L、12.0 µg/L 和 21.2 µg/L；再现性限 (R) 分别为 1.1 µg/L、23.2 µg/L 和 56.5 µg/L。

附表 2-2-2-20 磺胺类药物正确度测试数据汇总表

序号	化合物名称	加标水平 (µg/L)	平均值 (µg/L)	实验室室内相对 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	磺胺醋酰	2.0	1.9	3.4%~7.3%	19	0.3	1.1
		100	99.2	1.0%~6.3%	10	10.8	30.3
		180	182	0.4%~4.2%	18	13.2	90.4
2	磺胺嘧啶	2.0	2.0	2.2%~14%	15	0.5	1.0
		100	99.6	0.6%~14%	4.7	17.0	20.5
		180	184	0.7%~7.2%	6.4	19.1	37.4
3	磺胺噻唑	2.0	2.0	2.6%~9.6%	15	0.4	0.9
		100	101	1.1%~8.5%	3.0	10.8	13.2
		180	186	0.4%~6.2%	10	16.3	52.7
4	磺胺吡啶	2.0	2.1	1.7%~16%	10	0.4	0.7
		100	102	0.8%~10%	5.2	14.4	20.0
		180	182	0.3%~4.3%	4.4	12.8	25.3
5	磺胺甲基嘧啶	2.0	2.0	1.1%~12%	14	0.3	0.9
		100	99	0.4%~15%	3.4	18.2	19.3
		180	177	1.0%~9.5%	7.5	18.5	40.8
6	甲氧苄氨嘧啶	2.0	2.0	2.5%~13%	14	0.5	0.9
		100	90.9	2.1%~7.5%	14	11.1	37.0
		180	161	0.7%~8.5%	17	22.9	80.2
7	磺胺间甲氧嘧啶	2.0	1.9	2.0%~9.0%	21	0.3	1.2
		100	99.5	0.6%~6.6%	2.6	11.6	12.9
		180	175	0.9%~6.2%	5.7	18.7	32.9
8	磺胺甲二唑	2.0	2.1	2.5%~20%	11	0.5	0.8
		100	102	0.8%~6.5%	7.3	9.3	22.5

序号	化合物名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 ($\mu\text{g/L}$)
		180	180	1.2%~9.9%	10	24.8	53.0
9	磺胺二甲嘧啶	2.0	2.0	2.5%~8.5%	8.0	0.3	0.5
		100	102	0.5%~16%	7.7	20.8	29.1
		180	178	0.5%~10%	10	27.0	55.1
10	磺胺甲氧吡嗪	2.0	2.1	1.1%~9.0%	12	0.3	0.8
		100	105	1.1%~6.8%	8.0	12.5	26.3
		180	186	0.7%~7.9%	7.7	21.8	44.8
11	磺胺氯吡嗪	2.0	2.1	2.5%~11%	10	0.4	0.7
		100	100	0.4%~6.4%	3.3	11.7	14.2
		180	181	1.3%~9.4%	8.1	23.6	46.6
12	磺胺甲噁唑	2.0	2.0	1.9%~9.0%	5.5	0.3	0.4
		100	102	0.3%~5.2%	6.0	10.8	19.8
		180	191	1.1%~9.7%	8.0	26.1	49.0
13	磺胺对甲氧嘧啶	2.0	1.9	1.4%~15%	24	0.4	1.3
		100	102	2.3%~6.5%	4.5	11.0	16.4
		180	182	0.8%~6.2%	6.3	17.1	35.6
14	磺胺多辛	2.0	1.9	1.0%~8.6%	18	0.3	0.9
		100	102	0.4%~13%	4.2	15.9	18.9
		180	182	0.5%~9.1%	7.0	21.8	40.8
15	磺胺二甲异唑	2.0	1.9	1.9%~9.8%	15	0.3	0.9
		100	103	1.1%~7.4%	7.4	12.1	24.1
		180	188	0.5%~5.9%	12	13.6	64.1
16	磺胺苯酰	2.0	2.1	1.1%~12%	11.3	0.4	0.7
		100	98.2	0.9%~7.2%	7.4	11.7	23.1
		180	176	0.5%~7.3%	8.9	21.2	48.1
17	磺胺苯吡唑	2.0	2.0	1.5%~15%	16	0.4	1.0
		100	102	0.7%~6.3%	7.0	9.1	21.5
		180	177	0.3%~12%	7.2	26.0	43.2
18	磺胺地索辛	2.0	2.1	0.6%~9.8%	13	0.3	0.8
		100	102	0.4%~7.4%	4.5	8.8	15.3
		180	182	0.5%~5.9%	7.1	13.4	38.1
19	磺胺喹噁啉	2.0	2.0	2.3%~24%	16	0.6	1.1
		100	98.2	0.8%~8.9%	7.4	12.0	23.2
		180	179	0.9%~10%	11	21.2	56.5

结论：七家实验室对含有 19 种磺胺类药物浓度为依次为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行了直接进样的方式进行测定。每种加标浓度样品 6 次重复测定。
实验室内相对标准偏差分别为 1.0~24%、0.4%~16%和 0.3%~12%；
实验室间相对标准偏差分别为 5.5~24%、2.6%~14%和 4.4%~18%；
重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.8 $\mu\text{g/L}$ ~20.8 $\mu\text{g/L}$ 和 12.8 $\mu\text{g/L}$ ~27.0 $\mu\text{g/L}$ ；
再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~37.0 $\mu\text{g/L}$ 和 25.3 $\mu\text{g/L}$ ~90.4 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 固相萃取法

附表 2-3-1-1 磺胺醋酰正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.009	5.7	0.113	13.3	0.209	4.7
2	0.009	13.9	0.106	6.2	0.178	10.9
3	0.009	13.1	0.108	7.8	0.175	12.5
4	0.007	30.3	0.088	11.7	0.155	22.4
5	0.008	15.3	0.110	9.8	0.197	1.6
6	0.009	11.9	0.100	0.2	0.214	6.9
RE (%)	15.1		8.2		9.8	
S _{RE} (%)	8.2		4.7		7.3	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 5.7%~30.3%、0.2%~13.3%、1.6%~22.4%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 15.1%±8.2%、8.2%±4.7%和 9.8%±7.3%。

附表 2-3-1-2 磺胺嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.008	20.6	0.078	22.5	0.174	13.0
2	0.010	2.5	0.100	0.2	0.174	13.1
3	0.009	13.1	0.097	3.5	0.158	20.8
4	0.009	10.3	0.099	1.0	0.187	6.3
5	0.009	9.7	0.105	4.8	0.168	16.3
6	0.010	2.7	0.118	17.5	0.211	5.4
RE (%)	9.8		8.3		12.5	
S _{RE} (%)	6.8		9.4		5.9	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 2.5%~20.6%、0.2%~22.5%、5.4%~20.8%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 9.8%±6.8%、8.3%±9.4%和 12.5%±5.9%。

附表 2-3-1-3 磺胺噻唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.010	3.6	0.112	11.8	0.203	1.5
2	0.010	3.6	0.110	10.2	0.187	6.6

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
3	0.010	0.1	0.089	11.3	0.145	27.4
4	0.007	29.2	0.094	6.2	0.177	11.7
5	0.009	13.4	0.105	4.7	0.187	6.7
6	0.010	4.4	0.112	11.7	0.203	1.3
RE (%)	9.0		9.3		9.2	
S _{RE} (%)	10.8		3.1		9.7	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 0%~29.2%、0.2%~22.5%、5.4%~20.8%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 9.0%±10.8%、9.3%±3.1%和 9.2%±9.7%。

附表 2-3-1-4 磺胺吡啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.009	14.0	0.100	0.5	0.162	19.1
2	0.009	5.5	0.119	19.0	0.188	5.8
3	0.009	12.9	0.108	8.2	0.145	27.3
4	0.007	33.9	0.085	14.7	0.158	21.2
5	0.007	30.4	0.092	8.3	0.231	15.7
6	0.009	8.8	0.108	8.2	0.176	12.0
RE (%)	17.6		9.8		16.8	
S _{RE} (%)	11.7		6.4		7.5	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 5.5%~33.9%、0.5%~19.2%、5.8%~27.3%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 17.6%±11.7%、9.8%±6.4%和 16.8%±7.5%。

附表 2-3-1-5 磺胺甲基嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.009	10.7	0.092	8.3	0.144	27.8
2	0.009	10.3	0.115	15.2	0.177	11.4
3	0.009	14.3	0.116	15.8	0.197	1.8
4	0.007	32.3	0.085	15.5	0.143	28.8
5	0.007	26.0	0.100	0.3	0.194	3.3
6	0.009	7.6	0.103	2.7	0.184	8.0
RE (%)	16.9		9.6		13.5	
S _{RE} (%)	9.9		6.9		12.0	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 7.6%~32.3%、0.3%~15.8%、1.8%~28.8%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 16.9%±9.9%、9.6%±6.9%和 13.5%±12.0%。

附表 2-3-1-6 甲氧苄胺嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.009	10.2	0.102	2.2	0.177	11.7
2	0.009	8.5	0.121	20.7	0.170	14.9
3	0.010	0.9	0.122	22.2	0.223	11.3
4	0.007	27.4	0.081	18.7	0.165	17.3
5	0.008	15.7	0.101	1.3	0.175	12.3
6	0.008	17.7	0.094	6.2	0.192	4.2
RE (%)	13.4		11.9		12.0	
S _{RE} (%)	9.1		9.7		4.4	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 0.9%~27.4%、1.3%~22.2%、4.2%~17.3%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 13.4%±9.1%、11.9%±9.7%和 12.0%±4.4%。

附表 2-3-1-7 磺胺间甲氧嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 μg/L) 1		浓度 (0.100 μg/L) 2		浓度 (0.200 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	0.009	7.9	0.087	12.7	0.142	28.9
2	0.007	26.8	0.129	28.5	0.196	2.3
3	0.009	6.6	0.128	27.5	0.185	7.8
4	0.007	27.2	0.074	26.3	0.145	27.7
5	0.008	16.8	0.100	0.2	0.200	0.1
6	0.009	12.2	0.100	0.3	0.191	4.4
RE (%)	16.3		15.9		11.8	
S _{RE} (%)	9.1		13.4		13.0	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.200 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 6.6%~26.8%、0.2%~28.5%、0.1%~28.9%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 16.3%±9.1%、15.9%±13.4%和 11.8%±13.0%。

附表 2-3-1-8 磺胺甲二唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	5.5	0.100	0.3	0.170	15.0
2	0.009	13.6	0.110	10.0	0.192	4.3
3	0.009	7.2	0.110	10.2	0.232	16.1
4	0.005	45.1	0.089	11.5	0.135	32.8
5	0.009	10.7	0.103	2.8	0.220	9.8
6	0.010	0.5	0.113	12.5	0.197	1.4
\overline{RE} (%)	13.8		7.9		13.2	
S _{RE} (%)	16.0		5.0		11.2	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲二唑的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 0.5%~45.1%、0.3%~12.5%、1.4%~32.8%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 13.8%±16.0%、7.9%±5.0%和 13.2%±11.2%。

附表 2-3-1-9 磺胺二甲嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	14.3	0.084	16.0	0.183	8.4
2	0.012	20.8	0.101	0.5	0.172	14.1
3	0.009	6.4	0.117	16.7	0.236	17.8
4	0.008	21.0	0.080	19.8	0.169	15.8
5	0.008	21.7	0.099	0.7	0.169	15.4
6	0.008	18.5	0.106	5.8	0.188	6.1
RE (%)	17.1		9.9		12.9	
S _{RE} (%)	5.9		8.6		4.6	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 6.4%~21.7%、0.5%~19.8%、6.1%~17.8%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 17.1%±5.9%、9.9%±8.6%和 12.9%±4.6%。

附表 2-3-1-10 磺胺甲氧哒嗪正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	10.3	0.094	5.7	0.157	21.4
2	0.009	8.2	0.106	6.2	0.195	2.7
3	0.009	5.4	0.111	11.2	0.158	20.9
4	0.006	35.4	0.073	27.0	0.152	24.3
5	0.009	14.8	0.100	0.0	0.224	11.8
6	0.010	4.2	0.118	18.2	0.192	4.1

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
RE (%)	13.0		11.4		14.2	
S _{RE} (%)	11.6		9.8		9.4	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧哒嗪的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 4.2%~35.4%、0%~27.0%、2.7%~24.3%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 13.0%±11.6%、11.4%±9.8%和 14.2%±9.4%。

附表 2-3-1-11 磺胺氯哒嗪正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	13.6	0.099	1.3	0.179	10.5
2	0.009	11.5	0.107	6.8	0.176	11.9
3	0.009	5.3	0.113	13.3	0.186	6.9
4	0.007	25.5	0.081	18.7	0.163	18.3
5	0.009	11.4	0.102	1.8	0.217	8.6
6	0.011	7.1	0.116	16.0	0.198	1.1
RE (%)	12.4		9.7		9.6	
S _{RE} (%)	7.1		7.4		5.7	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺氯哒嗪的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 5.3%~25.5%、1.3%~18.7%、1.1%~18.3%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 12.4%±7.1%、9.7%±7.4%和 9.6%±5.7%。

附表 2-3-1-12 磺胺甲噁唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	8.0	0.097	3.5	0.163	18.7
2	0.010	2.6	0.111	11.0	0.181	9.7
3	0.010	0.0	0.099	1.3	0.225	12.3
4	0.011	7.3	0.100	0.0	0.213	6.4
5	0.009	11.5	0.104	4.0	0.188	6.3
6	0.011	7.1	0.105	5.3	0.204	1.8
RE (%)	6.1		4.2		9.2	
S _{RE} (%)	4.1		3.8		5.8	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室内测量值与理论值的相对误差分别

为 0%~11.5%、0%~11.0%、1.8%~18.7%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 6.1%±4.1%、4.2%±3.8%和 9.2%±5.8%。

附表 2-3-1-13 磺胺对甲氧嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	0.009	8.5	0.102	2.3	0.173	13.7
2	0.008	20.1	0.101	0.5	0.195	2.3
3	0.009	5.7	0.127	27.2	0.140	30.0
4	0.006	36.2	0.082	18.3	0.165	17.4
5	0.009	14.0	0.099	1.3	0.184	8.0
6	0.010	2.7	0.103	2.7	0.190	5.0
\overline{RE} (%)	14.5		8.7		12.7	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	12.3		11.2		10.1	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 2.7%~36.2%、0.5%~27.2%、2.3%~30.0%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 14.5%±12.3%、8.7%±11.2%和 12.7%±10.1%。

附表 2-3-1-14 磺胺多辛正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	0.009	10.2	0.098	2.5	0.173	13.3
2	0.011	6.8	0.126	26.3	0.175	12.4
3	0.009	5.4	0.104	3.5	0.218	8.9
4	0.009	13.8	0.089	10.7	0.166	17.0
5	0.008	19.4	0.099	1.2	0.176	12.2
6	0.010	4.2	0.098	2.3	0.190	5.2
\overline{RE} (%)	10.0		7.8		11.5	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	5.8		9.7		4.0	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 4.2%~19.4%、1.2%~26.3%、5.2%~17.0%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 10.0%±5.8%、7.8%±9.7%和 11.5%±4.0%。

附表 2-3-1-15 磺胺二甲异唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	0.009	11.6	0.097	3.3	0.168	16.3

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
2	0.010	2.7	0.106	6.3	0.178	11.2
3	0.009	5.8	0.111	11.2	0.237	18.4
4	0.008	21.2	0.093	6.8	0.185	7.6
5	0.009	13.3	0.097	3.3	0.224	11.8
6	0.010	0.8	0.098	2.2	0.184	8.1
\overline{RE} (%)	9.2		5.5		12.2	
S_{RE} (%)	7.6		3.3		4.3	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 0.8%~21.2%、2.2%~11.2%、7.6%~18.4%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 9.2%±7.6%、5.5%±3.3%和 12.2%±4.3%。

附表 2-3-1-16 磺胺苯酰正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	0.009	5.9	0.103	2.7	0.173	13.7
2	0.010	4.2	0.116	16.3	0.170	14.8
3	0.010	4.2	0.106	5.8	0.250	25.1
4	0.007	34.3	0.075	24.7	0.146	27.0
5	0.009	13.6	0.095	5.3	0.183	8.6
6	0.010	4.2	0.104	3.7	0.209	4.4
\overline{RE} (%)	11.0		9.8		15.6	
S_{RE} (%)	12.0		8.8		8.9	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 4.2%~34.3%、2.7%~24.7%、4.4%~27.0%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 11.0%±12.0%、9.8%±8.8%和 15.6%±8.9%。

附表 2-3-1-17 磺胺苯吡唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	0.008	15.5	0.083	17.3	0.181	9.3
2	0.008	15.3	0.106	6.3	0.171	14.5
3	0.009	12.9	0.108	8.0	0.154	23.0
4	0.008	18.2	0.090	9.8	0.165	17.7
5	0.008	17.5	0.097	3.3	0.231	15.7
6	0.010	0.1	0.117	16.7	0.180	10.1
\overline{RE} (%)	13.3		10.3		15.0	

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
S _{RE} (%)	6.7		5.7		5.1	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 0.1%~18.2%、3.3%~17.3%、9.3%~23.0%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 13.3%±6.7%、10.3%±5.7%和 15.5%±5.1%。

附表 2-3-1-18 磺胺地索辛正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	11.5	0.097	2.7	0.162	19.2
2	0.011	7.1	0.126	26.3	0.175	12.4
3	0.010	4.1	0.111	10.8	0.152	24.2
4	0.009	8.6	0.090	10.3	0.180	10.1
5	0.008	19.4	0.097	3.3	0.207	3.5
6	0.010	1.0	0.110	10.3	0.182	9.0
RE (%)	8.6		10.6		13.1	
S _{RE} (%)	6.4		8.5		7.5	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内测量值与理论值的相对误差分别为 1.0%~19.4%、2.7%~26.3%、3.5%~24.2%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 8.6%±6.4%、10.6%±8.5%和 13.1%±7.5%。

附表 2-3-1-19 磺胺喹噁啉正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (0.010 µg/L) 1		浓度 (0.100 µg/L) 2		浓度 (0.200 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	0.009	6.2	0.103	2.7	0.182	9.1
2	0.011	7.1	0.116	16.3	0.182	9.2
3	0.009	6.9	0.106	5.8	0.224	11.9
4	0.007	29.0	0.075	24.7	0.156	21.9
5	0.009	13.8	0.095	5.3	0.219	9.2
6	0.010	4.5	0.104	3.7	0.173	13.7
RE (%)	11.2		9.8		12.5	
S _{RE} (%)	9.3		8.8		5.0	

结论：固相萃取法实验过程中，分别对 0.010 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺喹噁啉的实验室内测量值与理论值的相对误差分别

为 4.5%~29.0%、2.7%~24.7%、9.1%~21.9%；实验室间测量值与理论值的相对误差分别为 $11.2\% \pm 9.3\%$ 、 $9.8\% \pm 8.8\%$ 和 $12.5\% \pm 5.0\%$ 。

2.3.2 直接进样法

附表 2-3-2-1 磺胺醋酰正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1		浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2		浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3	
	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)
1	1.3	33.9	120	19.9	230	27.7
3	1.9	5.5	91.4	8.6	170	5.5
4	2.4	18.6	91.1	8.9	146	19.0
5	2.0	0.3	93.9	6.1	180	0.1
6	1.5	22.6	94.9	5.1	159	11.8
7	2.2	12.4	105	4.5	223	23.6
10	2.0	0.9	99.0	1.0	167	7.0
$\text{RE} (\%)$	13.4		7.7		13.5	
$S_{\text{RE}} (\%)$	12.4		6.0		10.2	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内相对误差分别为 0.3%~33.9%、1.0%~19.9%、0.1%~27.7%；实验室间相对误差最终值分别为 $13.4\% \pm 24.8\%$ 、 $7.7\% \pm 12.0\%$ 和 $13.5\% \pm 20.4\%$ 。

附表 2-3-2-2 磺胺嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 $\mu\text{g/L}$) 1		浓度 (100 $\mu\text{g/L}$) 2		浓度 (180 $\mu\text{g/L}$) 3	
	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)	x_i ($\mu\text{g/L}$)	RE_i (%)
1	1.5	27.4	103	2.9	182	1.2
3	1.8	10.8	93.0	7.0	184	2.4
4	2.0	1.9	107	7.1	177	1.8
5	2.0	1.2	98.7	1.3	182	1.2
6	2.3	15.3	97.3	2.7	174	3.2
7	2.2	10.3	96.5	3.5	209	16.2
10	2.3	14.2	102	1.9	177	1.7
$\text{RE} (\%)$	11.6		3.8		4.0	
$S_{\text{RE}} (\%)$	8.9		2.3		5.4	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内相对误差分别为 1.2%~27.4%、1.3%~7.1%、1.2%~16.2%；实验室间相对误差最终值分别为 $11.6\% \pm 17.8\%$ 、 $3.8\% \pm 4.6\%$ 和 $4.0\% \pm 10.8\%$ 。

附表 2-3-2-3 磺胺噻唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	1.7	16.5	101	1.0	178	1.3
3	1.7	16.8	104	4.3	221	22.5
4	2.0	2.4	101	1.4	173	4.0
5	1.8	8.0	95.2	4.8	176	2.0
6	2.2	9.5	98.5	1.5	178	1.2
7	2.3	13.9	103	3.0	202	12.0
10	2.4	20.0	102	2.0	175	2.6
\overline{RE} (%)	12.5		2.6		6.5	
S_{RE} (%)	6.1		1.5		8.0	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内相对误差分别为 2.4%~20.0%、1.0%~4.8%、1.2%~22.5%；实验室间相对误差最终值分别为 12.5%±12.2%、2.6%±3.0% 和 6.5%±16.0%。

附表 2-3-2-4 磺胺吡啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	2.3	14.2	119	18.7	184	2.0
3	1.9	7.5	101	1.5	198	10.1
4	1.8	9.9	103	2.9	179	0.5
5	2.0	1.0	99.0	1.0	184	2.0
6	2.2	9.8	97.3	2.7	173	4.0
7	2.4	18.5	116	15.7	177	1.5
10	2.2	11.4	101	1.2	182	1.1
\overline{RE} (%)	10.3		6.2		3.0	
S_{RE} (%)	5.5		7.6		3.3	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内相对误差分别为 1.0%~18.5%、1.0%~18.7%、0.5%~10.1%；实验室间相对误差最终值分别为 10.3%±11.0%、6.2%±15.2% 和 3.0%±6.6%。

附表 2-3-2-5 磺胺甲基嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)	x_i (µg/L)	RE_i (%)
1	1.5	22.5	99.0	1.0	176	2.4
3	1.8	7.8	102	1.6	192	6.9
4	1.8	10.6	98.4	1.7	152	15.6
5	2.0	1.2	103	2.6	187	3.9

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
6	2.2	12.3	99.2	0.8	177	1.5
7	2.4	17.7	92.2	7.8	169	6.0
10	2.2	8.0	100	0.1	182	1.2
RE (%)	11.4		2.2		5.3	
S _{RE} (%)	7.0		2.6		5.0	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室内相对误差分别为 1.2%~22.5%、0.1%~7.8%、1.2%~15.6%；实验室间相对误差最终值分别为 11.4%±14.0%、2.2%±5.2%和 5.3%±10.0%。

附表 2-3-2-6 甲氧苄胺嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.7	13.5	80.9	19.1	174	3.4
3	1.6	17.8	111	10.7	201	11.7
4	2.2	11.9	84.4	15.6	145	19.4
5	1.9	5.0	89.2	10.8	141	21.6
6	2.3	14.5	76.6	23.4	123	31.9
7	2.2	12.4	88.9	11.1	187	3.7
10	1.8	10.1	106	5.8	156	13.1
RE (%)	12.2		13.8		15.0	
S _{RE} (%)	4.0		6.0		10.2	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室内相对误差分别为 5.0%~17.8%、5.8%~23.4%、3.4%~31.9%；实验室间相对误差最终值分别为 12.2%±8.0%、13.8%±12.0%和 15.0%±20.4%。

附表 2-3-2-7 磺胺间甲氧嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.1	44.1	94.8	5.2	168	6.4
3	1.8	11.4	98.2	1.8	190	5.6
4	2.0	2.1	103	2.9	169	6.2
5	2.0	2.3	101	1.1	184	2.3
6	2.3	15.2	100	0.3	178	1.0
7	2.3	16.8	99.0	1.0	161	10.5
10	1.9	5.5	100	0.4	177	1.5
RE (%)	13.9		1.8		4.8	

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
S _{RE} (%)	14.6		1.7		3.4	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内相对误差分别为 2.1%~44.1%、0.4%~5.2%、1.0%~10.5%；实验室间相对误差最终值分别为 13.9%±29.2%、1.8%±3.4%和 4.8%±6.8%。

附表 2-3-2-8 磺胺甲二唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.8	8.5	111	10.9	195	8.6
3	1.9	6.6	92.1	7.9	166	7.8
4	2.0	0.8	107	6.8	185	2.6
5	2.0	2.2	105	4.5	191	6.0
6	2.4	20.8	105	4.5	189	5.1
7	2.4	20.1	91.2	8.8	148	18.0
10	2.2	7.6	101	1.1	186	3.4
RE (%)	9.5		6.4		7.3	
S _{RE} (%)	8.0		3.3		5.2	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲二唑的实验室内相对误差分别为 0.8%~20.8%、1.1%~10.9%、2.6%~18.0%；实验室间相对误差最终值分别为 9.5%±16.0%、6.4%±6.6%和 7.3%±10.4%。

附表 2-3-2-9 磺胺二甲嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	2.1	2.5	97.3	2.7	171	5.3
3	1.9	6.3	106	5.7	192	6.5
4	1.8	10.8	117	16.6	203	12.8
5	2.0	1.2	101	1.3	184	2.0
6	2.2	12.2	97.4	2.6	174	3.1
7	2.1	6.3	92.3	7.7	148	18.0
10	1.9	5.8	103	2.7	178	1.3
RE (%)	6.5		5.6		7.0	
S _{RE} (%)	4.0		5.3		6.2	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内相对误差分别为 1.2%~12.2%、1.3%~16.6%、1.3%~18.0%；实验室间相对误差最终值分别为 6.5%±8.0%、5.6%±10.6%和 7.0%±12.2%。

附表 2-3-2-10 磺胺甲氧吡嗪正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 μg/L) 1		浓度 (100 μg/L) 2		浓度 (180 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	2.3	14.0	119	18.7	212	17.6
3	1.8	9.2	101	1.5	194	7.8
4	2.0	2.1	103	2.9	169	6.2
5	2.0	0.9	99.0	1.0	183	1.5
6	2.2	12.3	97.3	2.7	175	2.9
7	2.6	30.7	116	15.7	193	6.9
10	2.1	4.0	101	1.2	181	0.4
\overline{RE} (%)	10.5		6.2		6.2	
S_{RE} (%)	10.3		7.6		5.8	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧吡嗪的实验室内相对误差分别为 0.9%~30.7%、1.0%~18.7%、0.4%~17.6%；实验室间相对误差最终值分别为 10.5%±20.6%、6.2%±15.2%和 6.2%±11.6%。

附表 2-3-2-11 磺胺氯吡嗪正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 μg/L) 1		浓度 (100 μg/L) 2		浓度 (180 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	2.3	13.0	99.9	0.1	184	2.2
3	1.7	14.2	102	2.2	210	16.4
4	2.0	1.2	104	4.1	180	0.2
5	1.9	5.6	98.2	1.8	179	0.7
6	2.2	10.9	102	2.1	182	0.9
7	2.2	10.0	94.0	6.0	160	10.9
10	2.2	8.3	99.7	0.3	174	3.1
\overline{RE} (%)	9.0		2.4		4.9	
S_{RE} (%)	4.5		2.1		6.3	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺氯吡嗪的实验室内相对误差分别为 1.2%~14.2%、0.1%~6.0%、0.2%~16.4%；实验室间相对误差最终值分别为 9.0%±9.0%、2.4%±4.2%和 4.9%±12.6%。

附表 2-3-2-12 磺胺甲噁唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	2.0	1.1	113	12.8	217	20.5
3	1.8	8.7	99.9	0.1	194	8.0
4	2.0	2.1	104	3.9	185	2.6
5	2.1	4.8	93.4	6.6	174	3.4
6	2.1	2.5	100	0.3	179	0.8
7	2.1	5.1	98.0	2.0	205	13.8
10	1.9	6.8	105	4.5	185	2.9
\overline{RE} (%)	4.4		4.3		7.4	
S_{RE} (%)	2.7		4.4		7.2	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室内相对误差分别为 1.1%~8.7%、0.1%~12.8%、0.8%~20.5%；实验室间相对误差最终值分别为 4.4%±5.4%、4.4%±8.8% 和 7.4%±14.4%。

附表 2-3-2-13 磺胺对甲氧嘧啶正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.3	37.2	110	9.5	197	9.2
3	1.9	4.8	105	4.8	195	8.3
4	2.1	3.6	103	2.9	169	6.2
5	1.9	3.3	101	1.3	183	1.7
6	1.3	36.0	98.7	1.3	175	2.5
7	2.4	21.5	95.3	4.7	169	5.9
10	2.1	4.9	99.9	0.1	187	3.7
\overline{RE} (%)	15.9		3.5		5.4	
S_{RE} (%)	15.5		3.2		2.9	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内相对误差分别为 3.3%~37.2%、0.1%~9.5%、1.7%~9.2%；实验室间相对误差最终值分别为 15.9%±31.0%、3.5%±6.2% 和 5.4%±5.8%。

附表 2-3-2-14 磺胺多辛正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.5	24.2	99.2	0.8	170	5.8
3	1.8	10.7	109	8.7	204	13.3
4	2.3	13.9	107	6.9	191	6.0
5	2.0	1.0	104	4.5	186	3.3

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
6	1.6	19.8	98.8	1.2	176	2.5
7	2.3	13.1	100	0.4	179	0.8
10	1.6	22.2	98.0	2.0	169	6.3
\overline{RE} (%)	15.0		3.5		5.4	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	7.9		3.3		4.1	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内相对误差分别为 1.0%~24.2%、0.4%~8.7%、0.8%~13.3%；实验室间相对误差最终值分别为 15.0%±15.8%、3.5%±6.6% 和 5.4%±8.2%。

附表 2-3-2-15 磺胺二甲异唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.8	8.5	101	0.8	177	1.6
3	1.5	26.8	113	12.7	228	26.8
4	1.8	10.6	100	0.0	170	5.7
5	1.8	8.6	115	14.7	211	17.4
6	2.2	7.9	98.0	2.0	177	1.5
7	2.3	16.3	97.4	2.6	177	1.6
10	1.7	15.3	96.0	4.0	174	3.2
\overline{RE} (%)	13.4		5.3		8.2	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	6.8		5.9		9.9	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内相对误差分别为 7.9%~26.8%、0%~14.7%、1.5%~17.4%；实验室间相对误差最终值分别为 13.4%±13.6%、5.3%±11.8% 和 8.2%±19.8%。

附表 2-3-2-16 磺胺苯酰正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	2.4	18.2	94.7	5.3	169	6.1
3	1.8	8.6	104	4.0	175	2.8
4	1.9	3.7	92.6	7.4	181	0.4
5	1.9	3.3	110	10.2	208	15.4
6	2.4	20.1	98.0	2.0	169	6.0
7	2.1	3.3	99.4	0.6	157	12.5
10	1.9	5.4	88.4	11.6	173	4.0
\overline{RE} (%)	8.9		5.9		6.7	

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
S _{RE} (%)	7.2		4.1		5.4	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室间相对误差分别为 3.3%~20.1%、0.6%~11.6%、0.4%~15.4%；实验室间相对误差最终值分别为 8.9%±14.4%、5.9%±8.2% 和 6.7%±10.8%。

附表 2-3-2-17 磺胺苯吡唑正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.4	31.1	96.2	3.8	167	7.0
3	1.8	8.2	104	4.2	179	0.8
4	2.0	0.6	115	15.4	201	11.8
5	2.1	3.5	104	4.3	187	4.0
6	2.3	17.0	98.5	1.5	173	4.1
7	2.2	11.7	96.8	3.2	166	7.9
10	2.0	0.7	95.9	4.1	169	6.2
RE (%)	10.4		5.2		6.0	
S _{RE} (%)	10.9		4.6		3.5	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 µg/L、100 µg/L、180 µg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室间相对误差分别为 0.6%~31.1%、1.5%~15.4%、0.8%~11.8%；实验室间相对误差最终值分别为 10.4%±21.8%、5.2%±9.2%和 6.0%±7.0%。

附表 2-3-2-18 磺胺地索辛正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 µg/L) 1		浓度 (100 µg/L) 2		浓度 (180 µg/L) 3	
	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)	x_i (µg/L)	RE _i (%)
1	1.8	8.5	104	4.0	184	2.4
3	1.9	6.7	108	7.8	201	11.9
4	1.8	10.6	100	0.0	170	5.7
5	2.0	1.6	108	8.1	196	8.6
6	2.3	13.0	96.5	3.5	171	5.2
7	2.6	27.9	103	2.8	184	2.2
10	2.1	5.0	97.7	2.3	170	5.6
RE (%)	10.5		4.1		5.9	
S _{RE} (%)	8.5		2.9		3.4	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内相对误差分别为 1.6%~27.9%、0%~8.1%、2.2%~11.9%；实验室间相对误差最终值分别为 10.5%±17.0%、4.1%±5.8% 和 5.9%±6.8%。

附表 2-3-2-19 磺胺喹噁啉正确度测试数据汇总表

实验室号	浓度 (2.00 μg/L) 1		浓度 (100 μg/L) 2		浓度 (180 μg/L) 3	
	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)	x_i (μg/L)	RE _i (%)
1	1.5	24.0	94.7	5.3	169	6.2
3	1.7	13.3	104.0	4.0	205	14.1
4	2.2	10.2	92.6	7.4	177	1.9
5	2.0	0.3	110.2	10.2	199	10.7
6	2.2	11.7	98.0	2.0	176	2.3
7	2.5	23.7	99.4	0.6	178	1.2
10	2.1	7.4	88.4	11.6	149	17.4
RE (%)	13.0		5.9		7.7	
S _{RE} (%)	8.5		4.1		6.5	

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺喹噁啉的实验室内相对误差分别为 0.3%~24.0%、0.6%~11.6%、1.2%~17.4%；实验室间相对误差最终值分别为 13.0%±17.0%、5.9%±4.1%和 7.7%±13.0%。

2.4 实际样品加标数据汇总

2.4.1 固相萃取法

附表 2-4-1-1 磺胺醋酰实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	107	\	104	\	\	112
2	117	\	91.8	\	\	90.0
3	85.0	\	91.3	\	\	87.4
4	122	71.7	85.0	79.2	79.3	70.8
5	78.3	107	88.8	84.5	76.7	71.5
6	88.3	107	117	81.5	94.7	90.0
7	\	96.7	\	84.2	87.3	\
8	\	70.0	\	93.0	84.2	\
9	\	90.0	\	89.7	79.3	\
\bar{P} (%)	99.4	90.3	96.2	85.3	83.6	86.9
$S_{\bar{P}}$ (%)	18.0	16.3	11.8	5.1	6.7	15.1

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 μg/L、0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L 和 0.200 μg/L，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内加标回收率分别为 78.3%~122%、70.0%~107%、85.7%~117%、79.2%~93.0%、76.7%~94.7%和 70.8%~112%；实验室间加标回收率最终值分别为 99.4%±18.0%、90.3%±16.3%、96.2%±11.8%、85.3%±5.1%、83.6%±6.7%和 86.9%±15.1%。

附表 2-4-1-2 磺胺嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	80.0	\	93.2	\	\	87.8
2	91.7	\	98.8	\	\	108
3	98.3	\	90.2	\	\	103
4	95.0	66.7	91.2	93.8	100	84.0
5	91.7	110	89.5	90.2	73.3	79.4
6	95.0	120	108	92.0	79.2	108
7	\	96.7	\	120	90.7	\
8	\	71.7	\	76.0	76.2	\
9	\	83.3	\	97.2	71.3	\
$\bar{P}(\%)$	91.9	91.4	95.1	94.8	81.8	94.9
$S_P(\%)$	6.4	21.3	7.0	14.1	11.2	12.7

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 μg/L、0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L 和 0.200 μg/L，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内加标回收率分别为 80.0%~98.3%、66.7%~120%、89.5%~108%、76.0%~120%、71.3%~100%和 79.4%~108%；实验室间加标回收率最终值分别为 91.9%±6.4%、91.4%±21.3%、95.1%±7.0%、94.8%±14.1%、91.8%±11.2%和 94.9%±12.7%。

附表 2-4-1-3 磺胺噻唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	100	\	103	\	\	99.8
2	95.0	\	80.5	\	\	102
3	88.3	\	78.7	\	\	90.1
4	91.7	91.7	89.2	79.3	92.2	75.6
5	91.7	113	96.5	86.8	86.5	75.8
6	96.7	107	104	82.2	90.5	102
7	\	88.3	\	108	84.8	\
8	\	85.0	\	99.2	86.8	\
9	\	91.7	\	91.5	87.3	\
$\bar{P}(\%)$	93.9	96.1	91.9	91.1	88.0	90.9
$S_P(\%)$	4.2	11.2	10.9	10.7	2.7	12.6

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 μg/L、0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L 和 0.200 μg/L，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内加标回收率分别为 88.3%~100%、85.0%~107%、78.7%~104%、79.3%~108%、84.8%~92.2%和 75.6%~102%；实验室间加标回收率最终值分别为 93.9%±4.2%、96.1%±11.2%、91.9%±10.9%、91.1%±10.7%、88.0%±2.7%和 90.9%±12.6%。

附表 2-4-1-4 磺胺吡啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	75.0	\	97.2	\	\	88.2
2	98.3	\	97.2	\	\	92.0
3	107	\	94.3	\	\	113
4	138	98.3	80.5	73.7	105	85.2
5	61.7	117	80.7	90.0	82.5	83.3
6	85.0	100	111	86.5	85.2	92.0
7	\	107	\	81.2	106	\
8	\	105	\	89.5	89.0	\
9	\	80.0	\	96.8	85.0	\
$\bar{P}(\%)$	94.2	101	93.4	86.3	92.0	92.3
$S_P(\%)$	27.0	12.2	11.5	8.0	10.4	10.8

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 μg/L、0.010 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L、0.100 μg/L 和 0.200 μg/L，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内加标回收率分别为 61.7%~138%、80.0%~117%、80.5%~111%、73.7%~96.8%、82.5%~106%和 83.3%~113%；实验室间加标回收率最终值分别为 94.2%±27.0%、101%±12.2%、93.4%±11.5%、86.3%±8.0%、92.0%±10.4%和 92.3%±10.8%。

附表 2-4-1-5 磺胺甲基嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	71.7	\	111	\	\	99.3
2	70.0	\	90.3	\	\	94.9
3	103	\	89.8	\	\	84.6
4	118	95.0	85.2	71.3	89.2	74.2
5	71.7	113	82.0	89.0	80.0	74.3
6	81.7	108	115	88.3	78.5	94.9
7	\	98.3	\	93.5	77.2	\
8	\	76.7	\	109	79.8	\
9	\	83.3	\	90.0	78.3	\
$\bar{P}(\%)$	86.1	95.8	95.4	90.2	80.5	87.0

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
$S_{\bar{P}}(\%)$	20.2	14.1	13.7	12.0	4.4	11.0

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室间加标回收率分别为 70.0%~118%、76.7%~113%、82.0%~115%、71.3%~109%、77.2%~89.2%和 74.2%~99.3%；实验室间加标回收率最终值分别为 86.1% \pm 20.2%、95.8% \pm 14.1%、95.4% \pm 13.7%、90.2% \pm 12.0%、80.5% \pm 4.4%和 87.0% \pm 11.0%。

附表 2-4-1-6 甲氧苄胺嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	91.7	\	70.3	\	\	78.3
2	93.3	\	93.8	\	\	102
3	128	\	101	\	\	72.5
4	78.3	85.0	81.7	83.7	95.5	84.4
5	76.7	98.3	82.2	94.0	73.7	78.7
6	102	117	101	92.7	111	\
7	\	107	\	92.8	98.2	\
8	\	108	\	93.0	110	\
9	\	85.0	\	102	81.0	\
$\bar{P}(\%)$	95.0	100	88.3	93.0	94.8	83.2
$S_{\bar{P}}(\%)$	18.9	13.0	12.3	5.8	15.0	11.3

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室间加标回收率分别为 76.7%~128%、85.0%~117%、70.3%~101%、83.7%~102%、73.7%~111%和 72.5%~102%；实验室间加标回收率最终值分别为 95.0% \pm 18.9%、100% \pm 13.0%、88.3% \pm 12.3%、93.0% \pm 5.8%、94.8% \pm 15.0%和 83.2% \pm 11.3%。

附表 2-4-1-7 磺胺间甲氧嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	61.7	\	103	\	\	80.2
2	78.3	\	113	\	\	111
3	118	\	106	\	\	90.2
4	128	103	91.7	76.0	71.2	82.0
5	88.3	110	102	89.0	83.7	80.5
6	78.3	115	110	92.2	94.5	111
7	\	86.7	\	81.2	78.7	\

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
8	\	112	\	99.5	110	\
9	\	83.3	\	88.5	79.5	\
$\bar{P}(\%)$	92.2	102	104	87.7	86.2	92.5
$S_{\bar{P}}(\%)$	25.8	13.5	7.5	8.3	13.8	14.9

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内加标回收率分别为 61.7%~128%、83.3%~115%、91.7%~113%、76.0%~92.2%、71.2%~110%和 80.2%~111%；实验室间加标回收率最终值分别为 92.2% \pm 25.8%、102% \pm 13.5%、104% \pm 7.5%、87.7% \pm 8.3%、86.2% \pm 13.8%和 92.5% \pm 14.9%。

附表 2-4-1-8 磺胺甲二唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	81.7	\	78.0	\	\	98.7
2	115	\	93.2	\	\	86.9
3	107	\	97.7	\	\	82.8
4	83.3	83.3	74.0	83.0	86.2	80.8
5	90.0	107	95.3	85.3	80.0	75.4
6	98.3	113	115	83.7	90.2	86.9
7	\	107	\	113	77.5	\
8	\	86.7	\	108	89.8	\
9	\	81.7	\	121	87.0	\
$\bar{P}(\%)$	95.8	96.4	92.2	99.0	85.1	85.3
$S_{\bar{P}}(\%)$	13.3	14.0	14.8	17.0	5.2	7.8

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内加标回收率分别为 81.7%~115%、81.7%~113%、74.0%~115%、83.0%~121%、77.5%~90.2%和 75.4%~98.7%；实验室间加标回收率最终值分别为 95.8% \pm 13.3%、96.4% \pm 14.0%、92.2% \pm 14.8%、99.0% \pm 17.0%、85.1% \pm 5.2%和 85.3% \pm 7.8%。

附表 2-4-1-9 磺胺二甲嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	68.3	\	96.8	\	\	83.4
2	108	\	112	\	\	84.0
3	123	\	111	\	\	105
4	75.0	81.7	78.8	93.8	95.5	94.5

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
5	81.7	108	94.3	82.8	81.0	74.6
6	93.3	98.3	110	77.8	94.8	84.0
7	\	102	\	118	78.8	\
8	\	91.7	\	107	85.8	\
9	\	83.3	\	79.2	83.5	\
$\bar{P}(\%)$	91.7	94.2	101	93.0	86.6	87.6
$S_p(\%)$	21.0	10.5	13.1	16.3	7.1	10.7

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内加标回收率分别为 68.3%~123%、81.7%~108%、78.8%~112%、77.8%~118%、78.8%~95.5%和 74.6%~105%；实验室间加标回收率最终值分别为 91.7% \pm 21.0%、94.2% \pm 10.5%、101% \pm 13.1%、93.0% \pm 16.3%、86.6% \pm 7.1%和 87.6% \pm 10.7%。

附表 2-4-1-10 磺胺甲氧哒嗪实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	76.7	\	72.2	\	\	82.7
2	112	\	91.0	\	\	97.2
3	112	\	94.8	\	\	109
4	102	70.0	77.2	80.2	101	77.1
5	90.0	117	101	89.8	81.0	82.8
6	83.3	98.3	112	79.7	82.7	97.2
7	\	98.3	\	112	83.5	\
8	\	112	\	104	99.0	\
9	\	95.0	\	89.2	86.5	\
$\bar{P}(\%)$	95.8	98.3	91.5	92.5	88.9	90.9
$S_p(\%)$	14.8	16.3	15.0	13.1	8.7	11.9

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧哒嗪的实验室内加标回收率分别为 76.7%~112%、70.0%~112%、72.2%~112%、79.7%~112%、81.0%~101%和 77.1%~109%；实验室间加标回收率最终值分别为 95.8% \pm 14.8%、98.3% \pm 16.3%、91.5% \pm 15.0%、92.5% \pm 13.1%、88.9% \pm 8.7%和 90.9% \pm 11.9%。

附表 2-4-1-11 磺胺氯哒嗪实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	85.0	\	79.5	\	\	93.0

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
2	128	\	96.5	\	\	98.5
3	120	\	105	\	\	101
4	86.7	102	85.5	84.7	86.0	81.6
5	93.3	117	100	82.8	77.7	75.0
6	95.0	108	105	82.7	83.2	\
7	\	86.7	\	75.5	76.3	\
8	\	90.0	\	88.3	97.5	\
9	\	95.0	\	98.2	72.7	\
$\bar{P}(\%)$	101	99.7	95.4	85.4	82.2	89.7
$S_{\bar{P}}(\%)$	18.2	11.4	10.7	7.5	8.9	11.1

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺氯吡啶的实验室间加标回收率分别为 85.0%~128%、86.7%~117%、79.5%~105%、75.5%~98.2%、72.7%~86.0%和 75.0%~101%；实验室间加标回收率最终值分别为 101% \pm 18.2%、99.7% \pm 11.4%、95.4% \pm 10.7%、85.4% \pm 7.5%、82.2% \pm 8.9%和 89.7% \pm 11.1%。

附表 2-4-1-12 磺胺甲噁唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	93.3	\	81.0	\	\	86.8
2	96.7	\	97.2	\	\	84.8
3	100	\	89.2	\	\	97.8
4	85.0	78.3	88.8	90.7	92.7	95.8
5	80.0	112	95.3	92.8	74.8	87.1
6	102	102	104	125	66.5	84.8
7	\	93.3	\	95.3	80.8	\
8	\	100	\	79.8	82.5	\
9	\	81.7	\	104	91.8	\
$\bar{P}(\%)$	92.8	94.4	92.5	97.9	81.5	89.5
$S_{\bar{P}}(\%)$	8.6	12.7	7.9	15.3	10.0	5.7

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室间加标回收率分别为 80.0%~100%、78.3%~112%、81.0%~104%、79.8%~125%、66.5%~92.7%和 84.8%~97.8%；实验室间加标回收率最终值分别为 92.8% \pm 8.6%、94.4% \pm 12.7%、92.5% \pm 7.9%、97.9% \pm 15.3%、81.5% \pm 10.0%和 89.5% \pm 5.7%。

附表 2-4-1-13 磺胺对甲氧嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	81.7	\	77.0	\	\	76.7
2	100	\	110	\	\	93.4
3	123	\	113	\	\	115
4	102	95.0	82.2	78.0	79.3	80.7
5	86.7	117	97.2	90.0	84.5	80.3
6	85.0	91.7	117	85.5	74.8	93.4
7	\	91.7	\	104	77.8	\
8	\	90.0	\	82.2	85.0	\
9	\	78.3	\	86.7	76.8	\
$\bar{P}(\%)$	96.4	93.9	99.4	87.7	79.7	89.8
$S_{\bar{P}}(\%)$	15.5	12.5	16.8	9.0	4.2	14.1

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内加标回收率分别为 81.7%~123%、78.3%~117%、77.0%~117%、78.0%~104%、74.8%~85.0%和 76.7%~93.4%；实验室间加标回收率最终值分别为 96.4% \pm 15.5%、93.9% \pm 12.5%、99.4% \pm 16.8%、87.7% \pm 9.0%、79.9% \pm 4.2%和 89.8% \pm 14.1%。

附表 2-4-1-14 磺胺多辛实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	85.0	\	80.7	\	\	90.3
2	112	\	101	\	\	93.7
3	128	\	103	\	\	86.5
4	100	90.0	90.2	87.3	92.7	84.1
5	85.0	108	89.5	89.5	72.2	82.0
6	91.7	96.7	114	107	89.2	93.7
7	\	110	\	75.5	92.0	\
8	\	96.7	\	99.3	82.2	\
9	\	85.0	\	101	82.8	\
$\bar{P}(\%)$	100	97.8	96.4	93.1	85.2	88.4
$S_{\bar{P}}(\%)$	17.1	9.9	12.0	11.3	7.8	4.9

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内加标回收率分别为 85.0%~128%、85.0%~110%、80.7%~114%、75.5%~107%、72.2%~92.7%和 82.0%~93.7%；实验室间加标回收率最终值分别为 100% \pm 17.1%、97.8% \pm 9.9%、96.4% \pm 12.0%、93.1% \pm 11.3%、85.2% \pm 7.8%和 88.4% \pm 4.9%。

附表 2-4-1-15 磺胺二甲异唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	80.0	\	74.5	\	\	90.1
2	85.0	\	91.7	\	\	79.6
3	112	\	94.8	\	\	82.2
4	108	81.7	94.7	79.7	76.7	112
5	78.3	110	90.3	105	81.7	77.0
6	91.7	105	96.0	84.7	102	79.6
7	\	102	\	105	101	\
8	\	88.3	\	99.3	83.8	\
9	\	85.0	\	102	81.8	\
$\bar{P}(\%)$	92.5	95.3	90.3	95.8	87.8	86.7
$S_{\bar{P}}(\%)$	14.4	11.8	8.0	10.9	10.8	13.1

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内加标回收率分别为 78.3%~112%、81.7%~110%、74.5%~96.0%、79.7%~105%、76.7%~102%和 77.0%~112%；实验室间加标回收率最终值分别为 92.5% \pm 14.4%、95.3% \pm 11.8%、90.3% \pm 8.0%、95.8% \pm 10.9%、87.8% \pm 10.8%和 86.7% \pm 13.1%。

附表 2-4-1-16 磺胺苯酰实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	93.3	\	86.8	\	\	96.8
2	103	\	98.7	\	\	97.8
3	122	\	102	\	\	88.8
4	83.3	98.3	82.5	91.7	74.7	79.3
5	93.3	110	98.8	81.3	74.3	80.2
6	90.0	93.3	117	97.7	90.0	97.8
7	\	91.7	\	91.2	94.3	\
8	\	103	\	101	84.8	\
9	\	85.0	\	98.0	76.0	\
$\bar{P}(\%)$	97.5	96.9	97.7	93.5	82.4	90.1
$S_{\bar{P}}(\%)$	13.5	8.9	12.2	7.2	8.6	8.7

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室内加标回收率分别为 83.3%~122%、85.0%~110%、82.5%~117%、81.3%~101%、74.3%~94.0%和 79.3%~97.8%；实验室间加标回收

率最终值分别为 97.5%±13.5%、96.9%±8.9%、97.7%±12.2%、93.5%±7.2%、82.4%±8.6%和 90.1%±8.7%。

附表 2-4-1-17 磺胺苯吡唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	66.7	\	108	\	\	79.9
2	76.7	\	83.0	\	\	94.3
3	107	\	94.3	\	\	122
4	93.3	93.3	75.7	82.2	79.5	79.6
5	76.7	117	80.7	79.0	85.0	79.7
6	91.7	90.0	117	89.7	96.5	94.3
7	\	93.3	\	101	89.3	\
8	\	112	\	107	97.3	\
9	\	73.3	\	94.2	76.0	\
$\bar{P}(\%)$	85.3	96.4	93.0	92.1	87.3	91.6
$S_p(\%)$	14.5	15.7	16.3	10.7	8.8	16.5

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室内加标回收率分别为 66.7%~107%、73.3%~117%、75.7%~117%、79.0%~107%、76.0%~97.3%和 79.6%~122%；实验室间加标回收率最终值分别为 85.3%±14.5%、96.4%±15.7%、93.0%±16.3%、92.1%±10.7%、87.3%±8.8%和 91.6%±16.5%。

附表 2-4-1-18 磺胺地索辛实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	78.3	\	68.3	\	\	95.6
2	107	\	101	\	\	112
3	120	\	112	\	\	106
4	115	86.7	98.2	79.2	97.0	93.8
5	80.0	107	93.3	87.2	75.0	79.7
6	95.0	112	109	93.2	109	112
7	\	100	\	77.8	82.2	\
8	\	85.0	\	78.0	89.7	\
9	\	90.0	\	95.7	84.8	\
$\bar{P}(\%)$	99.2	96.7	96.9	85.2	89.5	99.9
$S_p(\%)$	17.7	11.1	15.6	8.0	11.9	12.7

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内加标回收率分别为 78.3%~120%、85.0%~112%、

68.3%~112%、77.8%~95.7%、75.0%~109%和 79.7%~112%；实验室间加标回收率最终值分别为 99.2%±17.7%、96.7%±11.1%、96.9%±15.6%、85.2%±8.0%、89.5%±11.9%和 99.9%±12.7%。

附表 2-4-1-19 磺胺喹噁啉实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	85.0	\	80.0	\	\	87.5
2	122	\	104	\	\	115
3	103	\	118	\	\	81.6
4	100	113	90.0	74.8	104	86.1
5	86.7	102	94.7	82.7	73.8	85.4
6	90.0	98.3	115	99.5	97.2	98.4
7	\	88.3	\	94.8	89.3	\
8	\	71.7	\	79.3	94.8	\
9	\	85.0	\	82.5	86.0	\
$\bar{P}(\%)$	97.8	93.1	100	85.6	90.9	92.2
$S_P(\%)$	13.8	14.5	14.7	9.5	10.4	12.3

结论：固相萃取法对六组样品进行了加标测试，加标量分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ ，每组加标样品进行 6 次平行测定和统计。磺胺喹噁啉的实验室内加标回收率分别为 85.0%~122%、71.7%~113%、80.0%~118%、74.8%~99.5%、73.8%~104%和 81.6%~115%；实验室间加标回收率最终值分别为 97.8%±13.8%、93.1%±14.5%、100%±14.7%、85.6%±9.5%、90.9%±10.4%和 92.2%±12.3%。

附表 2-3-20 固相萃取法磺胺类正确度数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围(%)	加标回收率最终值(%)
1	磺胺醋酰	景观水	0.010	78.3~122	99.4±36.0
		海水	0.010	70.0~107	90.3±32.6
		生活污水	0.100	85.0~117	96.2±23.6
		养殖海水	0.100	79.2~93.0	85.3±10.2
		医院废水	0.100	76.7~94.7	83.6±13.4
		工业废水	0.200	70.8~112	86.9±30.2
2	磺胺嘧啶	景观水	0.010	80.0~98.3	91.9±12.8
		海水	0.010	66.7~120	91.4±42.6
		生活污水	0.100	89.5~108	95.1±14.0
		养殖海水	0.100	76.0~120	94.8±28.2
		医院废水	0.100	71.3~100	81.8±22.4
		工业废水	0.200	79.4~108	94.9±25.4
3	磺胺噻唑	景观水	0.010	88.3~100	93.9±8.4
		海水	0.010	85.0~113	96.1±22.4
		生活污水	0.100	78.7~104	91.9±21.8
		养殖海水	0.100	79.3~108	91.1±21.4

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围(%)	加标回收率最终值(%)
		医院废水	0.100	84.8~92.2	88.0±5.4
		工业废水	0.200	75.6~102	90.9±25.2
4	磺胺吡啶	景观水	0.010	61.7~138	94.2±54.0
		海水	0.010	80.0~117	101±24.4
		生活污水	0.100	80.5~111	93.4±23.0
		养殖海水	0.100	73.7~96.8	86.3±16.0
		医院废水	0.100	82.5~106	92.0±20.8
		工业废水	0.200	83.3~113	92.3±21.6
		5	磺胺甲基嘧啶	景观水	0.010
海水	0.010			76.7~113	95.8±28.2
生活污水	0.100			82.0~115	95.4±27.4
养殖海水	0.100			71.3~109	90.2±24.0
5	磺胺甲基嘧啶	医院废水	0.100	77.2~89.2	80.5±8.8
		工业废水	0.200	74.2~99.3	87.0±22.0
6	甲氧苄氨嘧啶	景观水	0.010	76.7~128	95.0±37.8
		海水	0.010	85.0~117	100±26.0
		生活污水	0.100	70.3~101	88.3±24.6
		养殖海水	0.100	83.7~102	93.0±11.6
		医院废水	0.100	73.7~111	94.8±30.0
		工业废水	0.200	72.5~102	83.2±22.6
7	磺胺二甲嘧啶	景观水	0.010	61.7~128	92.2±51.6
		海水	0.010	83.3~115	102±27.0
		生活污水	0.100	91.7~113	104±15.0
		养殖海水	0.100	76.0~99.5	87.7±16.6
		医院废水	0.100	71.2~110	86.2±27.6
		工业废水	0.200	80.2~111	92.5±29.8
8	磺胺间甲氧嘧啶	景观水	0.010	81.7~115	95.8±26.6
		海水	0.010	81.7~113	96.4±28.0
		生活污水	0.100	74.0~115	92.2±29.6
		养殖海水	0.100	83.0~121	99.0±34.0
		医院废水	0.100	77.5~90.2	85.1±10.4
		工业废水	0.200	75.4~98.7	85.3±15.6
9	磺胺甲二唑	景观水	0.010	68.3~123	91.7±42.0
		海水	0.010	81.7~108	94.2±21.0
		生活污水	0.100	78.8~112	101±26.2
		养殖海水	0.100	77.8~118	93.0±32.6
		医院废水	0.100	78.8~95.5	86.6±14.2
		工业废水	0.200	74.6~105	87.6±21.4
10	磺胺甲氧哒嗪	景观水	0.010	76.7~112	95.8±29.6
		海水	0.010	70.0~117	98.3±32.6
		生活污水	0.100	72.2~112	91.5±30.0
		养殖海水	0.100	79.7~112	92.5±26.2
		医院废水	0.100	81.0~101	88.9±17.4
		工业废水	0.200	77.1~109	90.9±23.8
11	磺胺对甲氧嘧	景观水	0.010	85.0~128	101±36.4

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围(%)	加标回收率最终值(%)
	啶	海水	0.010	86.7~117	99.7±22.8
		生活污水	0.100	79.5~105	95.4±21.4
		养殖海水	0.100	75.5~98.2	85.4±15.0
		医院废水	0.100	72.7~97.5	82.2±17.8
		工业废水	0.200	75.0~101	89.7±22.2
12	磺胺氯吡嗪	景观水	0.010	80.0~102	92.8±17.2
		海水	0.010	78.3~112	94.4±25.4
		生活污水	0.100	81.0~104	92.5±15.8
		养殖海水	0.100	79.8~125	97.9±30.6
		医院废水	0.100	66.5~92.7	81.5±20.0
		工业废水	0.200	84.8~97.8	89.5±11.4
13	磺胺甲噁唑	景观水	0.010	81.7~123	96.4±31.0
		海水	0.010	78.3~117	93.9±25.0
		生活污水	0.100	77.0~117	99.4±33.6
		养殖海水	0.100	78.0~104	87.7±18.0
		医院废水	0.100	74.8~85.0	79.7±8.4
		工业废水	0.200	76.7~115	89.8±28.2
14	磺胺二甲异唑	景观水	0.010	85.0~128	100±34.2
		海水	0.010	85.0~110	97.8±19.8
		生活污水	0.100	80.7~114	96.4±24.0
14	磺胺二甲异唑	养殖海水	0.100	75.5~107	93.1±22.6
		医院废水	0.100	72.2~92.7	85.2±15.6
		工业废水	0.200	82.0~93.7	88.4±9.8
15	磺胺苯酰	景观水	0.010	78.3~112	92.5±28.8
		海水	0.010	81.7~110	95.3±23.6
		生活污水	0.100	74.5~96.0	90.3±16.0
		养殖海水	0.100	79.7~105	95.8±21.8
		医院废水	0.100	76.7~102	87.8±21.6
		工业废水	0.200	77.0~112	86.7±26.2
16	磺胺多辛	景观水	0.010	83.3~122	97.5±27.0
		海水	0.010	85.0~110	96.9±17.8
		生活污水	0.100	82.5~117	97.7±24.4
		养殖海水	0.100	81.3~101	93.5±14.4
		医院废水	0.100	74.3~94.3	82.4±17.2
		工业废水	0.200	79.3~97.8	90.1±17.4
17	磺胺地索辛	景观水	0.010	66.7~107	85.3±29.0
		海水	0.010	73.3~117	96.4±31.4
		生活污水	0.100	75.7~117	93.0±32.6
		养殖海水	0.100	79.0~107	92.1±21.4
		医院废水	0.100	76.0~97.3	87.3±17.6
		工业废水	0.200	79.6~122	91.6±33.0
18	磺胺喹噁啉	景观水	0.010	78.3~120	99.2±35.4
		海水	0.010	85.0~112	96.7±22.2
		生活污水	0.100	68.3~112	96.9±31.2
		养殖海水	0.100	77.8~95.7	85.2±16.0

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围(%)	加标回收率最终值(%)
		医院废水	0.100	75.0~109	89.5±23.8
		工业废水	0.200	79.7~112	99.9±25.4
19	磺胺苯吡唑	景观水	0.010	85.0~122	97.8±27.6
		海水	0.010	71.7~113	93.1±29.0
		生活污水	0.100	80.0~118	100±29.4
		养殖海水	0.100	74.8~99.5	85.6±19.0
		医院废水	0.100	73.8~104	90.9±20.8
		工业废水	0.200	81.6~115	92.2±24.6

结论：九家实验室对地表水、海水、生活污水、养殖海水、医院废水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.010 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、0.100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一样品进行了测定。加标回收率分别为 61.7%~138%、66.7%~120%和 68.3%~118%、71.3%~128%、66.5%~111%和 70.8%~122%；加标回收率最终值为 85.3%±14.2%~101%±8.2%、90.3%±16.3%~102%±13.5%、88.3%±12.3%~104%±7.5%、85.2%±8.0%~99.0%±17.0%、79.7%±4.2%~94.8%±15.0%和 83.2%±11.3%~99.9%±12.7%。

2.4.2 直接进样法

附表 2-4-2-1 磺胺醋酰实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	123	117	114
3	92.8	98.5	93.2
4	104	83.2	71.7
5	106	104	103
6	101	97.3	86.7
7	108	101	95.5
10	95.4	98.3	93.5
$\bar{P}(\%)$	104	99.8	93.9
$S_{\bar{P}}(\%)$	9.9	10.0	13.1

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、180 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺醋酰的实验室内回收率分别为 92.8%~123%、83.2%~117%、71.7%~114%；实验室间回收率最终值分别为 104%±19.8%、99.8%±20.0%和 93.9%±26.2%。

附表 2-4-2-2 磺胺嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	97.6	99.3	87.9
3	85.9	103	103

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
4	107	93.7	82.0
5	97.3	103	102
6	121	145	118
7	111	96.7	103
10	120	100	101
$\bar{P}(\%)$	106	106	100
$S_P(\%)$	12.9	17.5	11.7

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺嘧啶的实验室内回收率分别为 85.9%~121%、93.7%~145%、82.0%~118%；实验室间回收率最终值分别为 106% \pm 25.8%、106% \pm 35.0% 和 100% \pm 23.4%。

附表 2-4-2-3 磺胺噻唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	100	87.9	86.2
3	83.3	119	125
4	110	90.1	83.9
5	96.4	99.4	99.4
6	84.2	94.9	88.6
7	97.6	103	103
10	118	98.9	101
$\bar{P}(\%)$	98.4	99.0	98.1
$S_P(\%)$	12.5	10.2	14.2

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺噻唑的实验室内回收率分别为 83.3%~118%、87.9%~119%、83.9%~125%；实验室间回收率最终值分别为 98.4% \pm 25.0%、99.0% \pm 20.4%和 98.1% \pm 28.4%。

附表 2-4-2-4 磺胺吡啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	101	93.3	96.1
3	93.0	110	113
4	94.1	93.1	87.5
5	101	106	103
6	79.8	86.1	84.5
7	87.0	85.2	83.8
10	105	100	101
$\bar{P}(\%)$	94.3	96.1	95.6

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
$S_{\bar{P}}(\%)$	8.8	9.4	11.0

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺吡啶的实验室内回收率分别为 79.8%~105%、85.2%~110%、83.8%~113%；实验室间回收率最终值分别为 94.3% \pm 17.6%、96.1% \pm 18.8%和 95.6% \pm 22.0%。

附表 2-4-2-5 磺胺甲基嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	95.1	88.8	87.6
3	92.8	107	110
4	93.8	95.0	88.8
5	110	107	107
6	103	112	108
7	84.6	87.3	84.8
10	104	93.9	96.0
$\bar{P}(\%)$	97.7	98.7	97.3
$S_{\bar{P}}(\%)$	8.6	9.9	10.6

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲基嘧啶的实验室内回收率分别为 84.6%~110%、88.8%~112%、84.8%~110%；实验室间回收率最终值分别为 97.7% \pm 17.2%、98.7% \pm 19.8%和 97.3% \pm 21.2%。

附表 2-4-2-6 甲氧苄胺嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	78.6	118	114
3	86.8	114	116
4	134	118	94.6
5	85.8	100	90.4
6	75.2	82.9	80.3
7	98.5	97.8	94.8
10	111	107	83.9
$\bar{P}(\%)$	95.6	105	96.3
$S_{\bar{P}}(\%)$	20.7	12.7	14.0

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。甲氧苄胺嘧啶的实验室内回收率分别为 75.2%~134%、

82.9%~118%、83.9%~116%；实验室间回收率最终值分别为 95.6%±41.4%、105%±25.4%和 96.3%±28.0%。

附表 2-4-2-7 磺胺间甲氧嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	109	81.4	93.0
3	87.9	105	108
4	103	103	93.6
5	95.5	102	103
6	94.4	101	103
7	104	104	101
10	84.5	92.3	95.5
$\bar{P}(\%)$	96.8	98.5	100
$S_P(\%)$	8.8	8.7	5.7

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺间甲氧嘧啶的实验室内回收率分别为 84.5%~109%、81.4%~105%、93.0%~108%；实验室间回收率最终值分别为 96.8%±17.6%、98.5%±17.4%和 100%±11.4%。

附表 2-4-2-8 磺胺甲二唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	110	98.7	88.8
3	93.7	95.3	95.9
4	91.2	96.4	86.7
5	92.4	103	104
6	110	117	113
7	98.9	105	102
10	93.2	95.7	103
$\bar{P}(\%)$	98.4	102	98.9
$S_P(\%)$	8.1	7.8	9.1

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲二唑的实验室内回收率分别为 91.2%~110%、95.3%~117%、86.7%~113%；实验室间回收率最终值分别为 98.4%±16.2%、102%±15.6%和 98.9%±18.2%。

附表 2-4-2-9 磺胺二甲嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	102	89.5	94.2

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
3	93.0	109	110
4	80.3	95.4	95.7
5	96.6	104	102
6	94.3	104	102
7	94.1	95.9	117
10	85.8	90.3	94.5
$\bar{P}(\%)$	92.4	98.3	102
$S_P(\%)$	7.2	7.4	8.7

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲嘧啶的实验室内回收率分别为 80.3%~102%、89.5%~109%、94.2%~117%；实验室间回收率最终值分别为 92.4% \pm 14.4%、98.3% \pm 14.8%和 102% \pm 17.4%。

附表 2-4-2-10 磺胺甲氧哒嗪实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	134	119	115
3	89.3	106	111
4	103	103	93.6
5	98.6	103	102
6	93.8	105	102
7	120	97.0	102
10	88.3	93.5	94.9
$\bar{P}(\%)$	104	104	103
$S_P(\%)$	17.1	8.0	7.9

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲氧哒嗪的实验室内回收率分别为 88.3%~134%、93.5%~119%、93.6%~115%；实验室间回收率最终值分别为 104% \pm 34.2%、104% \pm 16.0%和 103% \pm 15.8%。

附表 2-4-2-11 磺胺氯哒嗪实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	107	85.9	96.0
3	86.4	113	118
4	92.9	100	97.4
5	93.6	105	103
6	146	110	107
7	107	137	137
10	93.4	84.7	88.2

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
$\bar{P}(\%)$	104	105	106
$S_{\bar{P}}(\%)$	20.2	18.1	16.7

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺氯哒嗪的实验室内回收率分别为 86.4%~146%、84.7%~137%、88.2%~137%；实验室间回收率最终值分别为 104% \pm 40.4%、105% \pm 36.2% 和 106% \pm 33.4%。

附表 2-4-2-12 磺胺甲噁唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	110	124	101
3	92.5	107	105
4	111	95.4	86.2
5	96.3	104	102
6	133	134	132
7	88.2	112	128
10	96.5	93.2	86.7
$\bar{P}(\%)$	104	110	106
$S_{\bar{P}}(\%)$	15.4	14.7	18.1

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺甲噁唑的实验室内回收率分别为 88.2%~111%、95.4%~134%、86.2%~132%；实验室间回收率最终值分别为 104% \pm 30.8%、110% \pm 29.4% 和 106% \pm 36.2%。

附表 2-4-2-13 磺胺对甲氧嘧啶实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	120	103	107
3	94.5	109	111
4	103	103	93.6
5	94.7	102	102
6	98.2	105	103
7	86.4	103	96.5
10	90.6	85.4	90.0
$\bar{P}(\%)$	98.1	101	100
$S_{\bar{P}}(\%)$	10.9	7.5	7.4

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺对甲氧嘧啶的实验室内回收率分别为 86.4%~120%、85.4%~109%、90.0%~111%；实验室间回收率最终值分别为 98.1%±21.8%、101%±15.0%和 100%±14.8%。

附表 2-4-2-14 磺胺多辛实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	100	98.9	87.6
3	88.3	112	117
4	106	98.6	99.0
5	95.3	110	108
6	109	92.7	98.3
7	112	105	104
10	88.9	103	100
$\bar{P}(\%)$	100	103	102
$S_{\bar{P}}(\%)$	9.5	6.8	9.0

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺多辛的实验室内回收率分别为 88.3%~109%、92.7%~112%、87.6%~117%；实验室间回收率最终值分别为 100%±19.0%、103%±13.6%和 102%±18.0%。

附表 2-4-2-15 磺胺二甲异唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	134	89.5	96.0
3	88.8	120	129
4	97.4	120	108
5	111	120	118
6	68.8	76.6	77.2
7	106	105	101
10	96.8	114	113
$\bar{P}(\%)$	100	106	106
$S_{\bar{P}}(\%)$	20.2	17.3	16.7

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 μg/L、100 μg/L、180 μg/L 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺二甲异唑的实验室内回收率分别为 68.8%~134%、76.6%~120%、77.2%~129%；实验室间回收率最终值分别为 100%±40.4%、106%±34.6%和 106%±33.4%。

附表 2-4-2-16 磺胺苯酰实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	112	81.8	110
3	91.8	101	99.4
4	90.0	94.3	88.6
5	100	113	111
6	95.9	95.2	94.6
7	76.4	98.1	88.2
10	96.0	93.1	93.2
$\bar{P}(\%)$	94.5	96.5	97.9
$S_P(\%)$	10.8	9.2	9.4

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯酰的实验室内回收率分别为 76.4%~112%、81.8%~113%、88.2%~111%；实验室间回收率最终值分别为 94.5% \pm 21.6%、96.5% \pm 18.4%和 97.9% \pm 18.8%。

附表 2-4-2-17 磺胺苯吡唑实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	97.7	85.0	90.0
3	93.7	102	103
4	113	96.9	94.4
5	107	112	110
6	94.0	98.9	98.4
7	116	100	96.4
10	101	92.6	97.9
$\bar{P}(\%)$	103	98.2	98.6
$S_P(\%)$	8.8	8.4	6.4

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺苯吡唑的实验室内回收率分别为 93.7%~116%、85.0%~112%、90.0%~110%；实验室间回收率最终值分别为 103% \pm 17.6%、98.2% \pm 16.4%和 98.6% \pm 12.8%。

附表 2-4-2-18 磺胺地索辛实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	87.9	106	97.5
3	93.4	111	116
4	97.4	120	108
5	114	112	112
6	91.1	113	96.6
7	116	122	117

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
10	107	102	105
$\bar{P}(\%)$	101	112	107
$S_{\bar{P}}(\%)$	11.3	7.0	8.1

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺地索辛的实验室内回收率分别为 87.9%~116%、102%~122%、96.62%~117%；实验室间回收率最终值分别为 101% \pm 22.6%、112% \pm 14.0%和 107% \pm 16.2%。

附表 2-4-2-19 磺胺喹噁啉实际样品加标回收率测试汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$	$P_i(\%)$
1	103	87.9	91.3
3	87.4	109	117
4	126	111	113
5	107	112	113
6	92.9	100	100
7	112	118	113
10	106	87.3	93.0
$\bar{P}(\%)$	105	104	106
$S_{\bar{P}}(\%)$	12.6	12.1	10.6

结论：直接进样法实验过程中，分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、180 $\mu\text{g/L}$ 的加标样品进行了 6 次平行测定和统计。磺胺喹噁啉的实验室内回收率分别为 87.4%~126%、87.3%~118%、91.3%~117%；实验室间回收率最终值分别为 105% \pm 23.2%、104% \pm 24.2%和 106% \pm 21.2%。

附表 2-4-2-20 磺胺药物实际样品直接进样法加标回收率测试汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
1	磺胺醋酰	水产养殖业废水	2.0	92.8~123	104 \pm 19.8
		医院废水	100	83.2~117	99.8 \pm 20.0
		工业废水	180	71.7~114	93.9 \pm 26.3
2	磺胺嘧啶	水产养殖业废水	2.0	85.9~121	106 \pm 25.8
		医院废水	100	93.7~145	106 \pm 34.9
		工业废水	180	82.0~118	99.7 \pm 23.4
3	磺胺噻唑	水产养殖业废水	2.0	83.3~118	98.4 \pm 25.0
		医院废水	100	87.9~119	99.0 \pm 20.3
		工业废水	180	83.9~125	98.1 \pm 28.3
4	磺胺吡啶	水产养殖业废水	2.0	79.8~105	94.3 \pm 17.5
		医院废水	100	85.2~110	96.1 \pm 18.8

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		工业废水	180	83.8~113	95.6±22.1
5	磺胺甲基嘧啶	水产养殖业废水	2.0	84.6~110	97.7±17.3
		医院废水	100	87.3~112	98.7±19.7
		工业废水	180	84.8~110	97.3±21.2
6	甲氧苄氨嘧啶	水产养殖业废水	2.0	75.2~134	95.6±41.4
		医院废水	100	82.9~118	105±25.5
		工业废水	180	80.3~116	96.3±27.9
7	磺胺二甲嘧啶	水产养殖业废水	2.0	84.5~109	96.8±17.6
		医院废水	100	81.4~105	98.5±17.4
		工业废水	180	93.0~108	99.6±11.4
8	磺胺间甲氧嘧啶	水产养殖业废水	2.0	91.2~110	98.4±16.3
		医院废水	100	95.3~117	102±15.7
		工业废水	180	86.7~113	98.9±18.2
9	磺胺甲二唑	水产养殖业废水	2.0	80.3~102	92.4±14.4
		医院废水	100	89.5~109	98.3±14.9
		工业废水	180	94.2~117	102±17.4
10	磺胺甲氧哒嗪	水产养殖业废水	2.0	88.3~134	104±34.1
		医院废水	100	93.5~119	104±16.0
		工业废水	180	93.6~115	103±15.7
11	磺胺对甲氧嘧啶	水产养殖业废水	2.0	86.4~146	104±40.3
		医院废水	100	84.7~137	105±36.1
		工业废水	180	88.2~137	106±33.4
12	磺胺氯哒嗪	水产养殖业废水	2.0	88.2~133	104±30.8
		医院废水	100	93.2~134	110±29.5
		工业废水	180	86.2~132	106±36.1
13	磺胺甲噁唑	水产养殖业废水	2.0	86.4~120	98.1±21.8
		医院废水	100	85.4~109	101±15.0
		工业废水	180	90.0~111	100±14.8
14	磺胺二甲异唑	水产养殖业废水	2.0	88.3~112	99.8±19.0
		医院废水	100	92.7~112	103±13.7
		工业废水	180	87.6~117	102±18.1
15	磺胺苯酰	水产养殖业废水	2.0	68.8~134	100±40.3
		医院废水	100	76.6~120	106±34.5
		工业废水	180	77.2~129	106±33.4
16	磺胺多辛	水产养殖业废水	2.0	76.4~112	94.5±21.6
		医院废水	100	81.8~113	96.5±18.4
		工业废水	180	88.2~111	97.9±18.9
17	磺胺地索辛	水产养殖业废水	2.0	93.7~116	103±17.6
		医院废水	100	85.0~112	98.2±16.7
		工业废水	180	90.0~110	98.6±12.8
18	磺胺喹噁啉	水产养殖业废水	2.0	87.9~116	101±22.5
		医院废水	100	102~122	112±14.1
		工业废水	180	96.6~117	107±16.3
19	磺胺苯吡唑	水产养殖业废水	2.0	87.4~126	105±25.1
		医院废水	100	87.3~118	104±24.1

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
		工业废水	180	91.3~117	106 \pm 21.2

结论：七家实验室采用直接进样的方式对水产养殖业废水、医院废水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 180 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的统一样品进行了测定。加标回收率分别为 68.8%~146%、76.6%~146%和 71.7%~137%；加标回收率最终值为 92.4% \pm 14.4%~106% \pm 25.8%、96.1% \pm 18.8%~112% \pm 14.1%和 93.9% \pm 26.3%~107% \pm 16.3%。

2.5 校准控制指标数据汇总

2.5.1 固相萃取法

附表 2-5-1-1 磺胺醋酰实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9987	4.8
2	0.9997	3.6
3	0.9999	0.7
4	0.9994	1.0
5	0.9997	1.0
6	0.9998	2.0
7	0.9986	5.3
8	0.9989	2.2
9	0.9999	1.6

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺醋酰的校准曲线相关关系 0.9986~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.7%~5.3%。

附表 2-5-1-2 磺胺嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9989	0.6
2	0.9999	2.0
3	0.9996	1.5
4	0.9992	0.3
5	0.9998	0.3
6	0.9994	5.0
7	0.9999	1.8
8	0.9993	1.1
9	0.9999	0.1

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺嘧啶的校准曲线相关关系 0.9989~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.3%~5.0%。

附表 2-5-1-3 磺胺噻唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9987	6.7
2	0.9999	0.4
3	0.9998	0.6
4	0.9991	0.8
5	0.9998	0.8
6	0.9989	4.0
7	0.9998	3.0
8	0.9993	1.3
9	0.9999	0.7

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺噻唑的校准曲线相关关系 0.9987~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.4%~6.7%。

附表 2-5-1-4 磺胺吡啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9985	8.0
2	0.9982	8.0
3	0.9995	1.7
4	0.9995	2.1
5	0.9972	2.1
6	0.9995	2.5
7	0.9991	4.0
8	0.9986	5.3
9	0.9999	1.7

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺吡啶的校准曲线相关关系 0.9972~0.9999，中间点浓度偏差范围 1.7%~8.0%。

附表 2-5-1-5 磺胺甲基嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	0.1
2	0.9988	14.5
3	0.9994	2.0
4	0.9989	2.1
5	0.9974	2.1
6	0.9998	0.4
7	0.9992	2.6
8	0.9992	1.9
9	0.9999	1.5

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺吡啶的校准曲线相关关系 0.9974~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.1%~14.5%。

附表 2-5-1-6 甲氧苄胺嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9971	7.7
2	0.9962	12.6
3	0.9992	3.0
4	0.9993	1.0
5	0.9990	1.0
6	0.9998	2.6
7	0.9998	1.1
8	0.9975	9.1
9	0.9998	1.6

结论：固相萃取法实验过程中，甲氧苄胺嘧啶的校准曲线相关关系 0.9962~0.9998，中间点浓度偏差范围 1.0%~12.6%。

附表 2-5-1-7 磺胺间甲氧嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9995	2.9
2	0.9997	3.1
3	0.9993	2.2
4	0.9987	1.2
5	0.9985	1.2
6	0.9996	1.0
7	0.9982	7.0
8	0.9992	0.8
9	0.9999	0.0

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺间甲氧嘧啶的校准曲线相关关系 0.9982~0.9999，中间点浓度偏差范围 0%~7.0%。

附表 2-5-1-8 磺胺甲二唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	1.2
2	0.9968	8.7
3	0.9994	2.3
4	0.9996	1.2
5	0.9991	1.2
6	0.9970	7.0
7	0.9992	1.1
8	0.9976	8.0
9	0.9998	0.1

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺甲二唑的校准曲线相关关系 0.9958~0.9998，中间点浓度偏差范围 0.1%~8.7%。

附表 2-5-1-9 磺胺二甲嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	0.9
2	0.9987	17.2
3	0.9995	1.4
4	0.9989	1.6
5	0.9994	1.6
6	0.9997	3.4
7	0.9994	0.7
8	0.9994	1.3
9	0.9996	0.7

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺甲二唑的校准曲线相关关系 0.9987~0.9998，中间点浓度偏差范围 0.7%~17.2%。

附表 2-5-1-10 磺胺甲氧哒嗪实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	0.4
2	0.9970	16.5
3	0.9991	2.4
4	0.9993	1.0
5	0.9991	1.0
6	0.9988	4.8
7	0.9981	4.8
8	0.9985	5.2
9	0.9999	1.3

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺甲氧哒嗪的校准曲线相关关系 0.9970~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.4%~16.5%。

附表 2-5-1-11 磺胺氯哒嗪实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9973	6.2
2	0.9994	5.2
3	0.9993	2.1
4	0.9991	0.6
5	0.9978	0.6
6	0.9998	2.0

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
7	0.9995	0.2
8	0.9993	0.5
9	0.9998	2.7

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺氯吡嗪的校准曲线相关关系 0.9973~0.9998，中间点浓度偏差范围 0.2%~6.2%。

附表 2-5-1-12 磺胺甲噁唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9992	0.0
2	0.9999	1.2
3	0.9999	0.9
4	0.9987	1.0
5	0.9997	1.0
6	0.9991	4.2
7	0.9991	1.4
8	0.9989	4.0
9	0.9998	2.6

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺甲噁唑的校准曲线相关关系 0.9987~0.9999，中间点浓度偏差范围 0%~4.2%。

附表 2-5-1-13 磺胺对甲氧嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9987	7.5
2	0.9999	1.1
3	0.9999	0.2
4	0.9992	0.2
5	0.9999	0.2
6	0.9999	0.8
7	0.9998	0.9
8	0.9986	6.0
9	0.9999	1.4

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺对甲氧嘧啶的校准曲线相关关系 0.9986~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~7.5%。

附表 2-5-1-14 磺胺多辛实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	0.2
2	0.9972	8.3
3	0.9997	0.5

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
4	0.9984	1.1
5	0.9976	1.1
6	0.9992	3.9
7	0.9989	3.8
8	0.9991	2.6
9	0.9999	2.0

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺多辛的校准曲线相关关系 0.9972~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~8.3%。

附表 2-5-1-15 磺胺二甲异唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9982	8.8
2	0.9962	2.0
3	0.9997	0.6
4	0.9978	0.2
5	0.9999	0.2
6	0.9999	0.0
7	0.9997	1.1
8	0.9984	5.5
9	0.9997	3.9

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺二甲异唑的校准曲线相关关系 0.9962~0.9999，中间点浓度偏差范围 0%~8.8%。

附表 2-5-1-16 磺胺苯酰实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9997	2.6
2	0.9981	2.9
3	0.9999	0.2
4	0.9993	0.3
5	0.9977	0.3
6	0.9973	3.0
7	0.9996	1.8
8	0.9984	7.1
9	0.9999	0.2

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺苯酰的校准曲线相关关系 0.9973~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~7.1%。

附表 2-5-1-17 磺胺苯吡唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
------	----------	--------------

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	0.3
2	0.9969	16.9
3	0.9999	0.3
4	0.9972	1.6
5	0.9980	1.6
6	0.9999	0.2
7	0.9999	1.7
8	0.9988	4.9
9	0.9998	3.0

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺苯酰的校准曲线相关关系 0.9969~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~16.9%。

附表 2-5-1-18 磺胺地索辛实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	0.5
2	0.9987	6.2
3	0.9993	2.0
4	0.9988	0.6
5	0.9957	0.6
6	0.9998	1.4
7	0.9995	4.4
8	0.9986	5.4
9	0.9996	2.0

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺苯酰的校准曲线相关关系 0.9967~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.5%~6.2%。

附表 2-5-1-19 磺胺喹噁啉实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	1.0
2	0.9994	4.6
3	0.9998	0.8
4	0.9991	0.9
5	0.9977	0.9
6	0.9999	0.0
7	0.9996	0.3
8	0.9975	7.6
9	0.9999	0.3

结论：固相萃取法实验过程中，磺胺苯酰的校准曲线相关关系 0.9975~0.9999，中间点浓度偏差范围 0%~7.6%。

2.5.2 直接进样法

附表 2-5-2-1 磺胺醋酰实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9988	7.1
3	0.9974	0.4
4	0.9985	5.3
5	0.9998	0.5
6	0.9982	6.4
7	0.9998	2.2
10	0.9988	5.4

结论：直接进样法实验过程中，磺胺醋酰的校准曲线相关关系 0.9974~0.9998，中间点浓度偏差范围 0.4%~7.1%。

附表 2-5-2-2 磺胺嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9993	1.6
3	0.9974	1.0
4	0.9965	10.1
5	0.9997	0.6
6	0.9999	1.0
7	0.9996	2.5
10	0.9973	5.0

结论：直接进样法实验过程中，磺胺嘧啶的校准曲线相关关系 0.9965~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.6%~10.1%。

附表 2-5-2-3 磺胺噻唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9974	0.9
3	0.9968	5.2
4	0.9990	3.7
5	0.9997	0.2
6	0.9999	0.4
7	0.9995	2.0
10	0.9975	4.9

结论：直接进样法实验过程中，磺胺噻唑的校准曲线相关关系 0.9968~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~5.2%。

附表 2-5-2-4 磺胺吡啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
------	----------	--------------

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9995	3.7
3	0.9984	2.4
4	0.9985	4.4
5	0.9997	0.1
6	0.9999	0.5
7	0.9997	1.6
10	0.9985	3.9

结论：直接进样法实验过程中，磺胺噻唑的校准曲线相关关系 0.9984~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.1%~4.4%。

附表 2-5-2-5 磺胺甲基嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9993	4.7
3	0.9964	2.0
4	0.9990	0.6
5	0.9995	1.5
6	0.9999	1.2
7	0.9999	0.8
10	0.9984	3.1

结论：直接进样法实验过程中，磺胺甲基嘧啶的校准曲线相关关系 0.9964~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.6%~4.7%。

附表 2-5-2-6 甲氧苄胺嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9994	9.5
3	0.9966	6.5
4	0.9990	13.4
5	0.9996	1.6
6	0.9993	4.6
7	0.9997	1.6
10	0.9963	16.5

结论：直接进样法实验过程中，甲氧苄胺嘧啶的校准曲线相关关系 0.9966~0.9996，中间点浓度偏差范围 1.6%~16.5%。

附表 2-5-2-7 磺胺间甲氧嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9997	5.8
3	0.9988	1.5
4	0.9980	5.6

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
5	0.9997	0.9
6	0.9997	1.7
7	0.9999	0.7
10	0.9996	2.7

结论：直接进样法实验过程中，磺胺间甲氧嘧啶的校准曲线相关关系 0.9980~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.7%~5.8%。

附表 2-5-2-8 磺胺甲二唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9983	10.2
3	0.9969	2.8
4	0.9965	8.9
5	0.9997	0.1
6	0.9998	2.2
7	0.9985	7.7
10	0.9998	0.7

结论：直接进样法实验过程中，磺胺甲二唑的校准曲线相关关系 0.9965~0.9998，中间点浓度偏差范围 0.1%~10.2%。

附表 2-5-2-9 磺胺二甲嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	1.5
3	0.9960	2.9
4	0.9960	0.4
5	0.9996	1.3
6	0.9999	1.8
7	0.9980	2.9
10	0.9998	2.0

结论：直接进样法实验过程中，磺胺二甲嘧啶的校准曲线相关关系 0.9960~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.4%~2.9%。

附表 2-5-2-10 磺胺甲氧哒嗪实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9997	14.8
3	0.9961	2.0
4	0.9965	1.1
5	0.9997	0.7
6	0.9999	1.6
7	0.9967	16.3

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
10	0.9987	7.3

结论：直接进样法实验过程中，磺胺甲氧哒嗪的校准曲线相关关系 0.9965~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.7%~16.3%。

附表 2-5-2-11 磺胺氯哒嗪实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9992	3.7
3	0.9973	2.0
4	0.9965	8.9
5	0.9998	1.0
6	0.9999	1.0
7	0.9999	1.8
10	0.9989	3.7

结论：直接进样法实验过程中，磺胺氯哒嗪的校准曲线相关关系 0.9965~0.9999，中间点浓度偏差范围 1.0%~8.9%。

附表 2-5-2-12 磺胺甲噁唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	14.7
3	0.9991	0.1
4	0.9985	3.5
5	0.9999	0.6
6	0.9998	2.3
7	0.9999	0.7
10	0.9984	4.5

结论：直接进样法实验过程中，磺胺甲噁唑的校准曲线相关关系 0.9984~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.1%~14.7%。

附表 2-5-2-13 磺胺对甲氧嘧啶实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9995	14.1
3	0.9975	1.5
4	0.9955	2.2
5	0.9995	1.4
6	0.9998	1.5
7	0.9999	0.6
10	0.9999	0.1

结论：直接进样法实验过程中，磺胺对甲氧嘧啶的校准曲线相关关系 0.9955~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.1%~14.1%。

附表 2-5-2-14 磺胺多辛实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9990	0.3
3	0.9965	4.3
4	0.9965	12.8
5	0.9999	0.2
6	0.9999	1.7
7	0.9999	0.8
10	0.9999	0.9

结论：直接进样法实验过程中，磺胺多辛的校准曲线相关关系 0.9965~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~12.8%。

附表 2-5-2-15 磺胺二甲异唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9998	1.8
3	0.9979	4.3
4	0.9950	4.8
5	0.9998	0.8
6	0.9997	0.8
7	0.9999	0.2
10	0.9998	2.1

结论：直接进样法实验过程中，磺胺二甲异唑的校准曲线相关关系 0.9950~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.2%~4.8%。

附表 2-5-2-16 磺胺苯酰实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9994	7.3
3	0.9981	0.5
4	0.9975	7.5
5	0.9999	0.5
6	0.9997	2.8
7	0.9997	2.1
10	0.9984	4.8

结论：直接进样法实验过程中，磺胺苯酰的校准曲线相关关系 0.9975~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.5%~7.5%。

附表 2-5-2-17 磺胺苯吡唑实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9999	1.8
3	0.9962	2.0
4	0.9975	7.5
5	0.9996	2.1
6	0.9997	3.6
7	0.9999	0.8
10	0.9998	0.3

结论：直接进样法实验过程中，磺胺苯吡唑的校准曲线相关关系 0.9962~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.3%~7.5%。

附表 2-5-2-18 磺胺地索辛实际样品校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9997	3.8
3	0.9971	3.4
4	0.9990	5.7
5	0.9999	0.7
6	0.9997	3.1
7	0.9999	3.2
10	0.9995	2.2

结论：直接进样法实验过程中，磺胺地索辛的校准曲线相关关系 0.9971~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.7%~5.7%。

附表 2-5-2-19 磺胺喹噁啉校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	0.9988	4.7
3	0.9991	4.8
4	0.9980	4.6
5	0.9999	0.7
6	0.9998	2.3
7	0.9999	0.2
10	0.9996	0.1

结论：直接进样法实验过程中，磺胺喹噁啉的校准曲线相关关系 0.9980~0.9999，中间点浓度偏差范围 0.1%~4.8%。

附表 2-5-2-20 磺胺类药物校准控制指标数据汇总表

序号	目标物	直接进样法		固相萃取法	
		校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
1	磺胺醋酰	0.9974~0.9998	0.4~7.1	0.9986~0.9999	0.7~5.3
2	磺胺嘧啶	0.9965~0.9999	0.6~10	0.9989~0.9999	0.1~5.0

序号	目标物	直接进样法		固相萃取法	
		校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差 (%)	校准曲线相关系数	中间点浓度测定偏差 (%)
3	磺胺噻唑	0.9968~0.9999	0.2~5.2	0.9987~0.9999	0.4~6.7
4	磺胺吡啶	0.9984~0.9999	0.1~4.4	0.9954~0.9999	0.7~8.0
5	磺胺甲基嘧啶	0.9964~0.9999	0.6~4.7	0.9974~0.9999	0.1~14
6	甲氧苄氨嘧啶	0.9963~0.9997	1.6~16	0.9965~0.9998	0.4~13
7	磺胺间甲氧嘧啶	0.9980~0.9999	0.7~5.8	0.9982~0.9999	0~7.0
8	磺胺甲二唑	0.9965~0.9998	0.1~10	0.9968~0.9998	0.1~8.7
9	磺胺二甲嘧啶	0.9960~0.9999	0.4~2.9	0.9987~0.9998	0.7~17
10	磺胺甲氧哒嗪	0.9954~0.9999	0.7~16	0.9970~0.9999	0.4~16
11	磺胺氯哒嗪	0.9965~0.9999	1.0~8.9	0.9973~0.9998	0.2~6.2
12	磺胺甲噁唑	0.9984~0.9999	0.1~15	0.9987~0.9999	0~5.2
13	磺胺对甲氧嘧啶	0.9955~0.9999	0.1~14	0.9986~0.9999	0.2~7.5
14	磺胺多辛	0.9965~0.9999	0.2~13	0.9972~0.9999	0.2~8.3
15	磺胺二甲异唑	0.9950~0.9999	0.2~4.8	0.9965~0.9999	0~8.8
16	磺胺苯酰	0.9975~0.9999	0.5~7.5	0.9962~0.9999	0.2~7.1
17	磺胺苯吡唑	0.9962~0.9999	0.3~7.5	0.9969~0.9999	0.2~17
18	磺胺地索辛	0.9971~0.9999	0.7~5.7	0.9957~0.9999	0.5~6.2
19	磺胺喹噁啉	0.9980~0.9999	0.1~4.8	0.9975~0.9999	0~7.6

结论：直接进样法结果汇总，各家实验室采用最小二乘法绘制的磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的标准曲线的相关系数范围 0.9950~0.9999、中间点浓度偏差范围 0.1%~16.5%；各家实验室采用平均相对响应因子法定量时，19 种目标物的相对响应因子相对标准偏差为 2.4%~9.4%、中间点浓度偏差范围-0.7%~14%。固相萃取法结果汇总，各家实验室采用最小二乘法绘制的磺胺类抗生素和甲氧苄氨嘧啶的标准曲线的相关系数范围 0.9962~0.9999，中间点浓度偏差范围 0~17.2%。说明各化合物标准曲线线性相关性应>0.995，校准样中间点浓度应±20%内。（有两家实验室计算了标准系列的平均相对响应因子，相对响应因子相对标准偏差为 2.4%~9.4%，满足 $RSD \leq 20\%$ 的一般要求）。

3 方法验证结论

3.1 方法的检出限和测定下限

3.1.1 固相萃取法

九家实验室按照“水质 磺胺类药物的测定 高效液相色谱三重四极杆串联质谱法”中固相萃取法开展样品分析，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测

定下限（LOQ）。其中，固相萃取法的统计结果显示：取样量为 0.5 L，进样体积 5 μl 时，方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.024 $\mu\text{g/L}$ 。

3.1.2 直接进样法

六家实验室按照“水质 磺胺类药物的测定 高效液相色谱三重四极杆串联质谱法”中样品分析的全部步骤进行分析，按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）及测定下限（LOQ）。其中，直接进样法的统计结果显示：进样体积 5 μl 时，方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.2 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2 精密度

3.2.1 固相萃取法

六家实验室对含有 19 种磺胺类药物浓度为依次为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行了固相萃取的方式进行测定。每种加标浓度样品 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为 2.9~22%、2.4%~14%和 3.0%~17%；

实验室间相对标准偏差分别为 7.8~18%、5.1%~21%和 10%~19%；

重复性限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.023 $\mu\text{g/L}$ 和 0.034 $\mu\text{g/L}$ ~0.061 $\mu\text{g/L}$ ；

再现性限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ ~0.062 $\mu\text{g/L}$ 和 0.060 $\mu\text{g/L}$ ~0.111 $\mu\text{g/L}$ 。

3.2.2 直接进样法

七家实验室对含有 19 种磺胺类药物浓度为依次为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的水样进行了直接进样的方式进行测定。每种加标浓度样品 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为 1.0~24%、0.4%~16%和 0.3%~12%；

实验室间相对标准偏差分别为 5.5~24%、2.6%~14%和 4.4%~18%；

重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.8 $\mu\text{g/L}$ ~20.8 $\mu\text{g/L}$ 和 12.8 $\mu\text{g/L}$ ~27.0 $\mu\text{g/L}$ ；

再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~37.0 $\mu\text{g/L}$ 和 25.3 $\mu\text{g/L}$ ~90.4 $\mu\text{g/L}$ 。

3.3 正确度

3.3.1 固相萃取法

多家实验室对地表水、海水、生活污水、养殖海水、医院废水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。加标回收率分别为 61.7%~138%、66.7%~120%和 68.3%~118%、71.3%~128%、66.5%~111%和 70.8%~122%；加标回收率最终值为 85.3% \pm 14.2%~101% \pm 8.2%、90.3% \pm 16.3%~102% \pm 13.5%、88.3% \pm 12.3%~104% \pm 7.5%、85.2% \pm 8.0%~99.0% \pm 17.0%、79.7% \pm 4.2%~94.8% \pm 15.0%和 83.2% \pm 11.3%~99.9% \pm 12.7%。

3.3.2 直接进样法

多家实验室采用直接进样的方式对水产养殖业废水、医院废水和工业废水进行了加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。加标回收率分别为 68.8%~146%、76.6%~146%和 71.7%~137%；加标回收率最终值为 92.4% \pm 14.4%~106% \pm 25.8%、96.1% \pm 18.8%~112% \pm 14.1%和 93.9% \pm 26.3%~107% \pm 16.3%。

3.4 校准

直接进样法比对实验过程中，多家实验室磺胺药物的最小二乘法标准曲线相关系数 0.9950~0.9999、中间点浓度偏差范围 0.1%~16%，平均相对响应因子法相对响应因子相对标准偏差为 2.4%~9.4%、中间点浓度偏差范围-0.7%~14%。固相萃取法实验过程中，多家实验室磺胺药物的最小二乘法标准曲线相关系数 0.9962~0.9999，中间点浓度偏差范围 0~17.2%。说明各化合物最小二乘法标准曲线相关系数应 $>$ 0.995、相对响应因子的相对标准偏差应 \leq 20%，校准样中间点浓度应 \pm 20%内。

3.5 整体结论

当采用固相萃取法时，取样量为 0.5 L，进样量为 5 μl 时，19 种磺胺类化合物的方法检出限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.006 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.024 $\mu\text{g/L}$ 。对浓度为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.9~21.5%、2.4%~14.5%和 3.0%~17.2%；实验室间相对标准偏差分别为 7.8~18.5%、5.1%~21.2%和 10.1%~19.3%；重复性限为 0.001 $\mu\text{g/L}$ ~0.003 $\mu\text{g/L}$ 、0.012 $\mu\text{g/L}$ ~0.023 $\mu\text{g/L}$ 和 0.034 $\mu\text{g/L}$ ~0.061 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.003 $\mu\text{g/L}$ ~0.005 $\mu\text{g/L}$ 、0.025 $\mu\text{g/L}$ ~0.062 $\mu\text{g/L}$ 和 0.060 $\mu\text{g/L}$ ~0.111 $\mu\text{g/L}$ 。多家实验室对地表水、海水、生活污水、养殖海水、医院废水和工业废水进行了实际样品加标回收实验，加标浓度分别为 0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.100 $\mu\text{g/L}$ 和 0.200 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。地表水的加标回收率分别为 85.3% \pm 14.2%~101% \pm 8.2%，海水为 90.3% \pm 16.3%~102% \pm 13.5%，生活污水为 88.3% \pm 12.3%~104% \pm 7.5%，养殖海水为 85.2% \pm 8.0%~99.0% \pm 17.0%，医院废水为 79.7% \pm 4.2%~94.8% \pm 15.0%，工业废水为 83.2% \pm 11.3%~99.9% \pm 12.7%。

当采用直接进样法时，进样量为 5 μl ，19 种磺胺类化合物的方法检出限为 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~1.8 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 2.4 $\mu\text{g/L}$ ~7.2 $\mu\text{g/L}$ 。对浓度依次为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的水样的空白加标样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.0~23.6%、0.4%~16.3%和 0.3%~11.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.5~23.5%、2.6%~13.9%和 4.4%~17.6%；重复性限为 0.3 $\mu\text{g/L}$ ~0.6 $\mu\text{g/L}$ 、8.8 $\mu\text{g/L}$ ~20.8 $\mu\text{g/L}$ 和 12.8 $\mu\text{g/L}$ ~27.0 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ~1.3 $\mu\text{g/L}$ 、12.9 $\mu\text{g/L}$ ~37.0 $\mu\text{g/L}$ 和 25.3 $\mu\text{g/L}$ ~90.4 $\mu\text{g/L}$ 。多家实验室采用直接进样的方式对水产养殖业废水、医院废水和工业废水进行了实际样品加标回收实验，加标浓度分别为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定。其中水产养殖业废水的加标回收率为 92.4% \pm 14.4%~106% \pm 25.8%，医院废水为 96.1% \pm 18.8%~112% \pm 14.1%，工业废水为 93.9% \pm 26.3%~107% \pm 16.3%。

综上所述，方法各项指标达到预期要求。