

# 新疆维吾尔自治区 生态环境保护产业协会文件

---

## 新疆维吾尔自治区生态环境保护产业协会 团体标准发布公告

2024 年 第 1 号（总第 5 号）

新疆维吾尔自治区生态环境保护产业协会标准《水质 16 种磺胺类抗生素的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法》（T/XEEPIA 001—2024）、《石油化工行业废水中多环芳烃类持久性有机物环境风险评估技术指南》（T/XEEPIA 002—2024）正式发布，现予公告。

(此页无正文)

新疆维吾尔自治区生态环境保护产业协会

2024年12月5日



# 团 体 标 准

T/XEPIA 001—2024

## 水质 16 种磺胺类抗生素的测定 固相萃取-高 效液相色谱-串联质谱法

Water quality-Determination of 16 sulfonamide antibiotics

- Solid phase extraction -High performance liquid chromatography -Tandem  
mass spectrometry

2024 - 12 - 5 发布

2024- 12 - 12 实施

新疆维吾尔自治区生态环境保护产业协会 发布



## 目 次

前 言 .....	II
1 适用范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 方法原理 .....	1
4 干扰和消除 .....	1
5 试剂和材料 .....	2
6 仪器和设备 .....	3
7 样品 .....	3
8 分析步骤 .....	4
9 结果计算与表示 .....	5
10 方法检出限和测定下限 .....	6
11 准确度 .....	6
12 质量保证和质量控制 .....	6
13 废物处置 .....	6
附 录 A .....	8
附 录 B .....	9
附 录 C .....	10
附 录 D .....	11

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由新疆维吾尔自治区生态环境保护产业协会提出并归口。

本文件起草单位：生态环境部南京环境科学研究所、新疆天熙环保科技有限公司、新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站、南京理工大学、南京农业大学。

本文件主要起草人：王灵、康国栋、张圣虎、雷荣荣、王宁、漆丹、张建中、苏冠勇、徐莉。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

# 水质 16种磺胺类抗生素的测定 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法

**警告：**实验中使用的部分溶剂及标准品具有一定的毒性，试剂配制和样品前处理应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本文件规定了固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定水质中16种磺胺类抗生素的方法。

本文件适用于地表水和城市污水处理厂废水中磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺吡啶、磺胺甲噁啶、磺胺甲二唑、甲氧苄啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧哒嗪、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺邻二甲嘧啶、磺胺异噁唑、磺胺苯酰、磺胺间二甲氧嘧啶等16种磺胺类抗生素类化合物的测定。

当取样1.0 L，定容体积为1.0 mL，进样体积为5  $\mu$ L时，方法检出限为0.001  $\mu$ g/L~0.462  $\mu$ g/L，测定下限为0.003  $\mu$ g/L~1.540  $\mu$ g/L，详见附录C。

## 2 规范性引用文件

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

GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
HJ168—2020	环境监测分析方法标准制订技术导则
HJ 493	水质采样 样品的保存和管理技术规定
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ 91.1-2019	污水监测技术规范
HJ 91.2-2022	地表水环境质量监测技术规范

## 3 方法原理

样品过滤后经固相萃取柱富集和净化后进样，用固相萃取-高效液相色谱-串联质谱分离检测磺胺类抗生素。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

## 4 干扰和消除

4.1 当样品中存在基质干扰时，可通过优化色谱条件、稀释样品、减少进样体积以及对样品进行预处理等方式降低或消除。采用固相萃取法时，还可以通过减少取样体积或增加试样的稀释倍数降低基质干扰。

4.2 当样品中存在同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱条件提高分离度或选择不同的二级质谱子离子消除干扰。

4.3 磺胺类化合物在水溶液中能够与金属离子结合形成络合物，干扰固相萃取过程，降低此类化合物的提取效率。向水样中加入乙二胺四乙酸二钠，可抑制金属离子的干扰。水中余氯等其他具有氧化性的有机物会干扰磺胺类抗生素的测定，可向水中加入抗坏血酸消除干扰。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水按照GB/T 6682规定的一级水执行。

5.1 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：色谱纯。

5.2 乙腈（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ）：色谱纯。

5.3 氨水（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）：色谱纯。

5.4 甲酸（ $\text{CH}_2\text{O}_2$ ）：色谱纯。

5.5 磷酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）：分析纯。

5.6 乙二胺四乙酸二钠（ $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ ）：分析纯。

5.7 磷酸二氢钠（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ）：分析纯。

5.8 磺胺类抗生素标准品：纯度不低于 99.0%。

5.9 磺胺甲噁唑-d<sub>4</sub> 标准品（ $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S-d}_4$ ）：纯度不低于 99.0%。

5.10 磺胺甲嘧啶-d<sub>4</sub> 标准品（ $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S--d}_4$ ）：纯度不低于 99.0%。

5.11 磷酸溶液：1+9。

用磷酸（5.5）和水按 1:1 的体积比混合。

5.12 乙二胺四乙酸二钠（ $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ ）溶液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.05 g  $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ （5.6）溶于少量水中，定容至 500 mL，混匀。

5.13 磷酸二氢钠溶液： $\rho = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 50 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ （5.7）溶于少量水中，定容至 500 mL，混匀。

5.14 氨水-甲醇混合溶液： $\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2\%$ 。

用氨水（5.3）和甲醇（5.1）按 2:98 的体积比混合。

5.15 氨水溶液： $\varphi(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.2\%$ 。

用氨水（5.3）和水按 0.2 : 99.8 的体积比混合。

5.16 甲酸水溶液： $\varphi(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.2\%$ 。

用甲酸（5.4）和水按 0.2 : 99.8 的体积比混合。

5.17 抗生素标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$

磺胺类抗生素标准品（5.8）用甲醇（5.1）配制成浓度为1000 mg/L的磺胺类抗生素标准贮备液，保存于棕色样品瓶中，密封，-10℃以下冷冻避光保存。或参照制造商的产品说明保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

#### 5.18 抗生素标准使用液： $\rho = 20 \text{ mg/L}$

将抗生素标准贮备液（5.16）按需要用甲醇稀释。标准使用液于4℃避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

#### 5.19 内标贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$

称取 10.0 mg磺胺甲噁唑-d<sub>4</sub>标准品（5.9），用甲醇（5.1）溶解，转移至 100 mL 容量瓶中，用甲醇（5.1）定容至标线，混匀。分装于棕色样品瓶中，密封，-10℃以下冷冻避光保存，或参照制造商的产品说明保存。也可直接购买有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

#### 5.20 内标使用液： $\rho = 0.50 \text{ mg/L}$

移取适量内标贮备液（5.18），用甲醇溶液（5.1）稀释，密封，-10℃以下冷冻避光保存，或参照制造商的产品说明保存。也可直接购买有证标准溶液，按标准溶液证书要求保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。

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

5.22 滤膜：0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜。

5.23 针头滤膜：0.22  $\mu\text{m}$  针头滤膜。

## 6 仪器和设备

6.1 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.2 高效液相色谱/串联质谱仪：配有电喷雾离子化源（ESI）。

6.3 色谱柱：填料粒径为 3.5  $\mu\text{m}$ ，柱长 150 mm，内径 2.1 mm 的 C18 色谱柱，或其他性能相近的色谱柱。

6.4 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他同等性能的设备。

6.5 棕色采样瓶：500 mL 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶或具塞磨口瓶。

6.6 棕色样品瓶：2.0 mL 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。

6.7 微量注射器：10  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 、1.0 mL。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ 91.1 的相关要求进行样品采集。

用棕色采样瓶（6.4）采集样品，样品满瓶采集。样品采集后应于 4 °C 冷藏、避光运输，及时分析。若不能及时分析，应置于 4 °C 冷藏避光保存，保存期为 3 d。

参照 HJ 493 的相关规定保存水样。

## 7.2 试样的制备

取 1.0 L 待测水样，经滤膜过滤（5.20）后，加入 10.0  $\mu\text{L}$  内标使用液（5.18），添加 5 mL EDTA·Na<sub>2</sub> 溶液（5.11），再用磷酸溶液（5.10）调节待测水样 pH 值至 3.0 左右，最后以 4 mL/min 的流速通过固相萃取小柱（5.19）进行固相萃取。在固相萃取之前，依次用 6 mL 甲醇、3 mL 超纯水、6 mL 磷酸二氢钠溶液（5.12）活化固相小柱；固相萃取完成后，用 6 mL 超纯水淋洗，之后弃去淋洗液，将小柱置于负压下真空抽 30 min 以上，使其干燥。依次使用 6 mL 甲醇、6 mL 氨水甲醇-混合溶液（5.13）洗脱小柱，洗脱速度为 1 mL/min。洗脱液经浓缩装置（6.3）浓缩至近干，用甲醇溶剂定容至 1 mL，过针头滤膜（5.21）后取 1.0 ml 滤液于棕色样品瓶（6.5）中，混匀待测。

## 7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤进行空白试样的制备。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

#### 8.1.1 高效液相色谱参考条件

采用正离子模式（ESI+），流动相为 A：甲酸水溶液（5.15），B：乙腈（5.2），洗脱程序梯度见表 1。流速：0.3 mL/min，柱温：40°C，进样体积：5  $\mu\text{L}$ 。

**表 1 流动相梯度洗脱程序**

时间/min	流动相	
	A/ %	B/ %
0	99	1
5	90	10
22	50	50
23	40	60
24.5	99	1
26	99	1

#### 8.1.2 质谱参考条件

离子源采用电喷雾离子源（ESI），扫描方式为正离子模式，监测方式为多反应监测（MRM）。由于测试结果受到所用仪器影响，不能给出质谱仪普遍参数。附录 A 给出了参考质谱参数。

#### 8.1.3 仪器调谐

不同厂家的仪器调谐参数存在一定差异，应按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对质谱仪进行仪器质量数和分辨率的校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

## 8.2 校准

### 8.2.1 标准曲线的建立

移取适量的磺胺类抗生素标准使用液（5.17），逐级稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 1、5、10、50、100  $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。移取 1.0 ml 配制好的标准系列溶液于棕色样品瓶（6.5）中，加入 10.0  $\mu\text{L}$  内标使用液（5.18），混匀待测。

按照仪器参考条件（8.1），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组分的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，以其对应的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

注：为保证定量统一，标准曲线稀释时所使用的溶剂应与制备的试样一致。

### 8.2.2 标准参考谱图

在本文件的仪器参考条件（8.1）下，目标化合物（200  $\mu\text{g/L}$ ）的总离子流图见附图 B。

### 8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（8.2.1）相同的仪器条件进行试样（7.2）的测定。

### 8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行空白试样（7.3）的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性分析

每个目标化合物选择 1 个母离子和 2 个子离子进行定性分析。在相同的实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间比较，相对偏差的绝对值应小于 2.5%；样品谱图中各目标化合物定性离子的相对离子丰度（ $K_{\text{sam}}$ ）与浓度接近的标准溶液谱图中对应的定性离子的相对离子丰度（ $K_{\text{std}}$ ）进行比较，偏差不得超过表 3 规定的范围，则可判定为样品中存在对应的目标化合物。定性离子的相对离子丰度分别按照式（1）、式（2）计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$K_{\text{sam}}$ ——样品中某组分定性离子的相对离子丰度，%；

$A_2$ ——样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；

$A_1$ ——样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$K_{\text{std}}$ ——标准样品中某组分定性离子的相对离子丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准样品中某组分定性离子对的峰面积（或峰高）；

$A_{\text{std}1}$ ——标准样品中某组分定量离子对的峰面积（或峰高）。

表 3 定性确认时相对离子丰度的最大允许偏差

标准样品中某组分定性离子的 相对离子丰度 ( $K_{\text{std}}$ )	$K_{\text{std}} > 50\%$	$20 < K_{\text{std}} \leq 50\%$	$10 < K_{\text{std}} \leq 20\%$	$K_{\text{std}} \leq 10\%$
样品中某组分定性离子的相对 离子丰度 ( $K_{\text{sam}}$ ) 允许的最大偏差	$\pm 20$	$\pm 25$	$\pm 30$	$\pm 50$

### 9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按照式（3）计算：

$$\rho_i = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times D \dots\dots\dots (3)$$

式中：

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

$\rho_1$  ——由标准曲线得到的试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_1$  ——试样体积， $\text{mL}$ ；

$V$  ——取样体积， $\text{mL}$ ；

$D$  ——样品的稀释倍数。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

## 10 方法检出限和测定下限

方法检出限和测定下限见附录 C。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

5 家实验室对 16 种磺胺类抗生素化合物浓度为 10 ng/L 和 100 ng/L 的水样加标样品分别进行了 6 次重复测定，相对标准偏差 $\leq 12.5\%$ 。

### 11.2 正确度

5 家实验室对 16 种磺胺类抗生素化合物同一样品进行了低浓度（10 ng/L）和高浓度（100 ng/L）加标回收实验，回收率为 61.1%~123.8%。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

### 12.2 校准

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准曲线，曲线的相关系数应 $\geq 0.995$ 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应测定一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与标准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。

### 12.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析一个平行样，实验室内平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

### 12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应进行一个基体加标样的分析，基体加标回收率应在 60%~130%之间。

## 13 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(资料性)  
参考质谱条件

## A.1 目标化学物的质谱条件

- a) 毛细管高压: 4.8 kV;  
b) 去溶剂气温度: 450 °C;  
c) 雾化气流速: 1.5 L/Min;  
d) 去溶剂气流速: 8 L/Min;  
e) 反吹气流速: 1 L/Min。  
f) 目标化学物的多反应监测条件见表A.1。

表 A.1 目标化合物的多反应监测条件

抗生素	母离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	碰撞能量/V	去簇电压/V	入口电压/V	出口电压/V
磺胺醋酰	215.1	156.0*	11	50	50	50
		107.9	23	50	50	50
磺胺嘧啶	251.0	156.0*	16	50	50	50
		108.0	27	50	50	50
磺胺噻唑	255.8	156.0*	24	50	50	50
		108.0	35	50	50	50
磺胺吡啶	250.2	156.1*	24	50	50	50
		184.1	24	50	50	50
磺胺甲噻啶	265.0	107.9*	18	50	50	50
		156.0	15	50	50	50
磺胺甲二唑	271.1	156.2*	22	50	50	50
		108.2	35	50	50	50
甲氧苄啶	291.0	230.0*	28	50	50	50
		261.0	26	50	50	50
磺胺二甲嘧啶	278.9	186.1*	19	50	50	50
		155.9	18	50	50	50
磺胺甲氧哒嗪	280.9	155.9*	17	50	50	50
		92.0	31	50	50	50
磺胺甲噁唑	253.8	155.9*	23	50	50	50
		108.1	35	50	50	50
磺胺间甲氧嘧啶	281.0	156.1*	19	50	50	50
		107.8	28	50	50	50
磺胺对甲氧嘧啶	280.9	156.1*	25	50	50	50
		108.0	37	50	50	50
磺胺邻二甲嘧啶	311.1	155.9*	19	50	50	50
		107.7	30	50	50	50
磺胺异噁唑	268.1	155.9*	22	50	50	50
		113	24	50	50	50
磺胺苯酰	277.1	155.8*	20	50	50	50
		108.1	35	50	50	50
磺胺间二甲氧嘧啶	310.9	156.0*	32	50	50	50
		108.0	25	50	50	50

附录 B  
(资料性)

目标化合物的总离子流色谱图

目标化合物的总离子流色谱图见图 B.1。

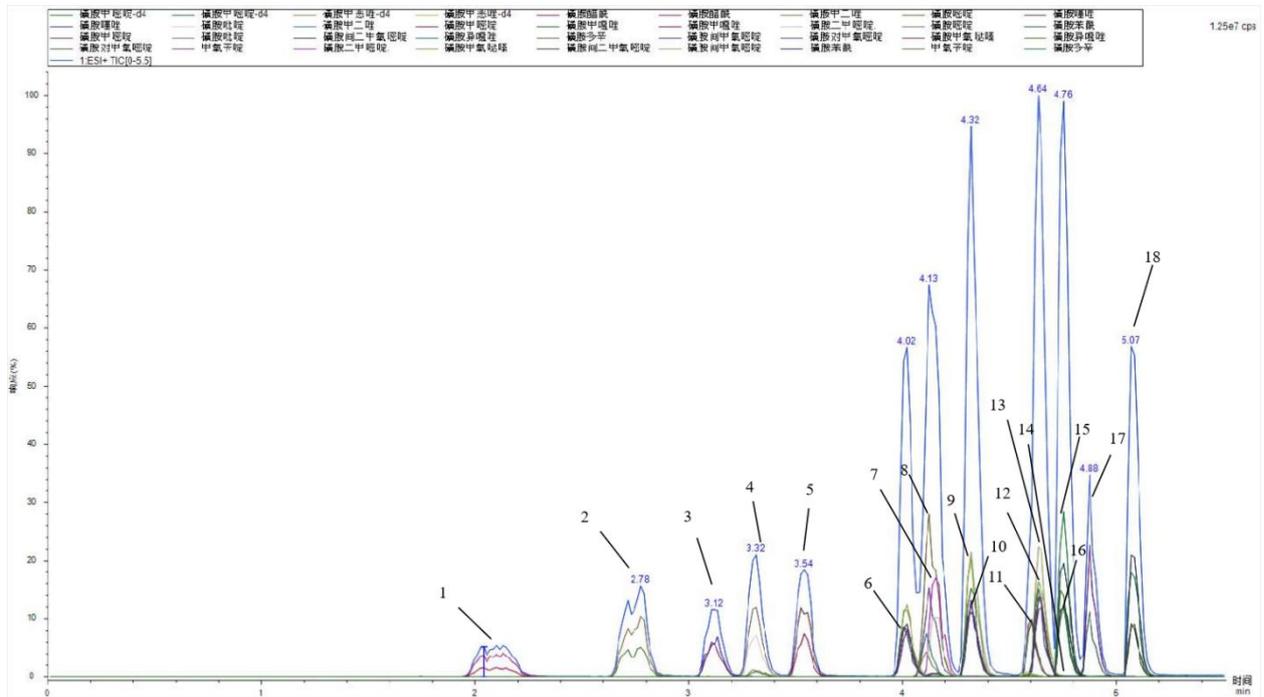


图 B.1 目标化合物的总离子流色谱图

说明：

- 1 磺胺醋酰
- 2 磺胺嘧啶
- 3 磺胺噻唑
- 4 磺胺吡啶
- 5 磺胺甲噻唑
- 6 磺胺甲二唑
- 7 磺胺二甲嘧啶
- 8 甲氧苄啶
- 9 磺胺间甲氧嘧啶
- 10 磺胺甲氧哒嗪
- 11 磺胺甲噻唑-d4
- 12 磺胺甲噻唑
- 13 磺胺对甲氧嘧啶
- 14 磺胺甲噻唑-d4
- 15 磺胺异噻唑
- 16 磺胺多辛
- 17 磺胺苯酰
- 18 磺胺间二甲氧嘧啶

附录 C  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

本方法中 16 种目标化合物的方法检出限和测定下限见表 C.1。

表 C.1 方法检出限和测定下限

抗生素	方法检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
磺胺醋酰	0.462	1.540
磺胺嘧啶	0.010	0.034
磺胺噻唑	0.045	0.150
磺胺吡啶	0.045	0.149
磺胺甲噁啶	0.008	0.028
磺胺甲二唑	0.070	0.234
甲氧苄啶	0.001	0.003
磺胺二甲噁啶	0.012	0.039
磺胺甲氧哒嗪	0.028	0.095
磺胺甲噁唑	0.033	0.109
磺胺间甲氧嘧啶	0.048	0.159
磺胺对甲氧嘧啶	0.032	0.108
磺胺邻二甲噁啶	0.107	0.356
磺胺异噁唑	0.013	0.042
磺胺苯酰	0.025	0.083
磺胺间二甲氧嘧啶	0.025	0.082

附录 D  
(规范性附录)  
方法的精密度和正确度

表 D.1 给出了方法的精密度和正确度。

**表 D.1 方法的精密度和正确度**

抗生素	10 ng/L		100 ng/L	
	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
磺胺醋酰	83.4~90.1	3.8	101.1~108.6	3.6
磺胺嘧啶	83.9~102.4	9.9	91.8~104.3	6.4
磺胺噻唑	61.1~76.1	10.9	79.6~81.2	1.1
磺胺吡啶	78.3~88.0	5.9	94.7~108.0	7.0
磺胺甲噁啶	72.3~98.5	12.5	82.1~91.3	5.3
磺胺甲二唑	96.8~123.8	12.2	91.9~96.7	2.8
甲氧苄啶	84.5~108.4	12.4	110.4~118.4	3.7
磺胺二甲嘧啶	99.1~118.2	9.3	100.7~120.2	8.9
磺胺甲氧哒嗪	66.9~80.2	6.8	101.3~105.9	2.3
磺胺甲噁唑	83.8~89.3	3.5	100.4~104.8	2.3
磺胺间甲氧嘧啶	77.5~92.4	9.2	105.0~114.5	4.6
磺胺对甲氧嘧啶	90.8~102.7	6.7	83.7~93.1	5.4
磺胺邻二甲嘧啶	69.1~84.9	11.5	84.2~94.4	5.9
磺胺异噁唑	93.8~104.3	5.5	93.4~106.1	6.9
磺胺苯酰	80.8~89.4	5.4	87.7~96.3	4.7
磺胺间二甲氧嘧啶	80.6~93.7	6.7	83.4~95.3	6.2