



中华人民共和国国家标准

GB/T 23816—2009

大豆中三嗪类除草剂残留量的测定

Method for determination of triazine herbicide residues in soybean

2009-05-25 发布

2009-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中国农业大学、中华人民共和国江西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：陈冬东、祁彦、张新忠、杨强、占春瑞、李建中、安娟、李淑娟、储晓刚。

大豆中三嗪类除草剂残留量的测定

1 范围

本标准规定了大豆中西玛通、西玛津、氰草津、阿特拉通、嗪草酮、西草净、莠去津、扑灭通、特丁通、莠灭净、特丁津、扑草净、异丙净残留量的高效液相色谱和液相色谱-质谱/质谱的测定方法。

本标准适用于大豆中西玛通、西玛津、氰草津、阿特拉通、嗪草酮、西草净、莠去津、扑灭通、特丁通、莠灭净、特丁津、扑草净、异丙净残留量的检测及确证。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

3 原理

试样中三嗪类除草剂用乙腈提取，经凝胶渗透色谱仪(GPC)及中性氧化铝 SPE 柱净化后，用高效液相色谱和液相色谱-质谱/质谱测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，所有试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈：色谱纯。

4.2 二氯甲烷。

4.3 甲酸。

4.4 磷酸。

4.5 固相萃取柱：中性氧化铝 1 000 mg, 6 mL, 使用前用 5 mL 二氯甲烷活化。

4.6 滤膜：0.22 μm。

4.7 标准品：西玛通、西玛津、氰草津、阿特拉通、嗪草酮、西草净、莠去津、扑灭通、特丁通、莠灭净、特丁津、扑草净、异丙净，纯度均大于 98%，相关信息参见附录 A 中表 A.1。

4.8 标准储备液：准确称取适量的 13 种三嗪类农药标准品，用乙腈分别配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。

4.9 混合标准工作液：根据需要，分别吸取 13 种三嗪类农药标准储备液用流动相稀释配制成适当浓度的混合标准工作液。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪(HPLC)：配有二极管阵列检测器。

5.2 液相色谱-质谱质谱仪(LC-MS/MS)：配有电喷雾离子源(ESI)。

5.3 均质器。

5.4 凝胶渗透色谱：玻璃柱，700 mm×25 mm；填料，Biobeads S-X3, 40 g。

5.5 振荡器。

5.6 离心机。

5.7 旋转蒸发器。

- 5.8 固相萃取装置。
- 5.9 氮吹仪。
- 5.10 聚四氟乙烯离心管。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

取代表性试样 500 g,用粉碎机粉碎并使其全部通过 0.425 mm 的样品筛,混和均匀,装入洁净的容器内,密封并标识。

6.2 试样保存

试样于 0 °C~4 °C 避光保存。取样、制样及保存过程中应防止试样受到污染或者残留农药含量发生变化。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 40 mL 乙腈,旋涡 2 min 混匀,于振荡器振荡 30 min,4 000 r/min 下离心 5 min,将上清液转移至 100 mL 圆底烧瓶中。样品残渣再加入 40 mL 乙腈重复以上操作提取一次,合并两次提取液,于 35 °C 下旋转浓缩至约 1 mL,N₂ 吹干。用二氯甲烷溶解残渣,定容至 10 mL。

7.2 净化

由 GPC 自动进样系统吸入上述提取样品液 7.5 mL,定量环 5.0 mL 进样,以二氯甲烷为流动相,流量 5 mL/min,检测波长 228 nm,收集 14 min~24 min 的馏分于梨形瓶中,在 40 °C 水浴下旋转蒸发至近干。用 5 mL 二氯甲烷溶解。

将上述溶解液转移至活化好的小柱中。从上样开始就接收流出液(流速约 1 mL/min),再用 5 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液,合并流出液和洗脱液,经氮气吹干后用 1 mL 流动相定容。过 0.22 μm 滤膜,供 HPLC 和 LC-MS/MS 测定。

7.3 测定

7.3.1 HPLC 参考条件

- a) 色谱柱:C₁₈柱,250 mm×4.6 mm(内径),5 μm,或相当者;
- b) 流动相:乙腈-水,梯度条件参见附录 B 中表 B.1;
- c) 流速:1.0 mL/min;
- d) 检测波长:228 nm;
- e) 进样量:10 μL;
- f) 柱温:30 °C。

7.3.2 LC-MS/MS 参考条件

- a) 色谱柱:C₁₈柱,150 mm×2.1 mm(内径),3.5 μm,或相当者;
- b) 流动相:乙腈-0.1%甲酸水溶液,梯度条件参见附录 B 中表 B.2;
- c) 流速:0.2 mL/min;
- d) 进样量:10 μL;
- e) 柱温:30 °C;
- f) 质谱条件:参见附录 B 中表 B.3 和表 B.4。

7.3.3 定量测定

7.3.3.1 HPLC 法:根据样液中三嗪类除草剂的含量,选定浓度相近的标准工作溶液,待测样液中三嗪类除草剂的响应值应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液及样液等体积参插进样测定。在上述 HPLC 仪器条件下,参考保留时间分别为:西玛通 9.10 min,西玛津 12.10 min,氰草津 12.30 min,阿

特拉通 13.36 min, 噻草酮 13.96 min, 西草净 16.70 min, 莠去津 17.53 min, 扑灭通 19.21 min, 特丁通 21.32 min, 莠灭净 23.42 min, 特丁津 25.52 min, 扑草净 29.00 min, 异丙净 32.80 min。液相色谱图参见附录 C 中图 C.1。

7.3.3.2 LC-MS/MS 法: 根据样液中三嗪类除草剂的含量, 选定浓度相近的标准工作溶液, 待测样液中三嗪类除草剂的响应值应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液及样液等体积参插进样测定。在上述仪器条件下, 参考保留时间分别为: 西玛通 7.66 min, 西玛津 9.12 min, 氰草津 9.23 min, 阿特拉通 9.06 min, 噻草酮 9.38 min, 西草净 9.96 min, 莠去津 10.15 min, 扑灭通 10.19 min, 特丁通 10.45 min, 莠灭净 10.88 min, 特丁津 11.21 min, 扑草净 11.62 min, 异丙净 12.23 min。液相色谱-质谱/质谱图参见附录 C 中图 C.2。

7.3.4 定性测定

按照上述条件测定试样和标准溶液, 如果试样中化合物质量色谱峰的保留时间与标准溶液相比在 ±2.5% 的允许偏差之内; 样品中待测组分的两个子离子的相对丰度与浓度相当的标准溶液相比, 相对丰度偏差不超过表 1 的规定, 则可判断样品中存在相应的目标化合物。

表 1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

7.4 空白试验

除不加试样外, 按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表达

试样中待测化合物的残留量可以采用检测仪器的软件处理器或者按式(1)计算:

$$X = \frac{A \times c_s \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中被测组分的残留含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样液中被测组分的峰面积;

A_s ——标准工作液中被测组分的峰面积;

c_s ——标准工作液中被测组分的浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液最终定容体积, 单位为毫升(mL);

m ——最终样液所代表的试样量, 单位为克(g)。

注: 计算结果需将空白值扣除。

9 测定低限和回收率

9.1 测定低限

本标准液相色谱法对各待测物的测定低限为 0.02 mg/kg; 液相色谱-质谱/质谱法对各待测物的测定低限为 0.005 mg/kg。

9.2 回收率

本标准高效液相色谱法三嗪类除草剂添加浓度在 0.020 mg/kg~1.00 mg/kg 范围内, 平均回收率为 71.87%~101.94%, 相对标准偏差为 2.25%~10.73%。

本标准液相色谱-质谱/质谱法三嗪类除草剂添加浓度在 0.02 mg/kg~1.0 mg/kg 范围, 平均回收率为 62.66%~120.1%, 相对标准偏差为 2.55%~19.61%。

附 录 A
(资料性附录)
三嗪类除草剂信息表

表 A.1 13种三嗪类除草剂基本信息

三嗪类除草剂名称	CAS 编码	分子式 相对分子质量	结构式
西玛通 simetone	673-04-1	$C_8H_{15}N_5O$ 197.2	
西玛津 simazine	122-34-9	$C_7H_{12}ClN_5$ 201.7	
氰草津 cyanazine	21725-46-2	$C_9H_{13}ClN_6$ 240.7	
莠去通 atraton	1610-17-9	$C_9H_{17}N_5O$ 211.3	
噻草酮 metribuzin	21087-64-9	$C_8H_{14}N_4OS$ 214.2848	

表 A.1 (续)

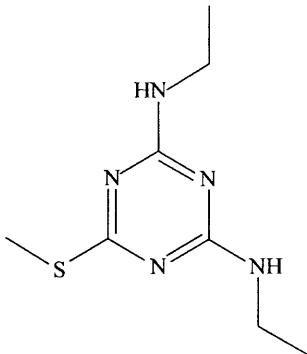
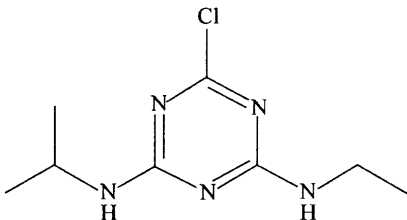
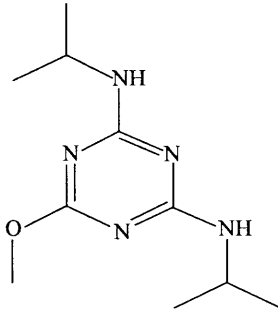
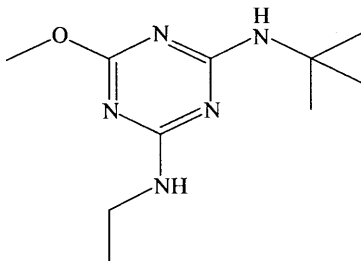
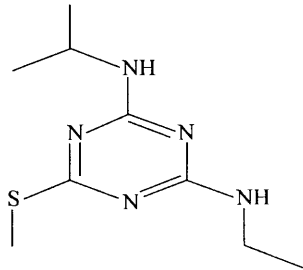
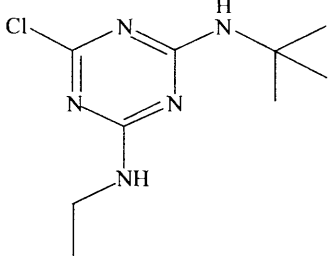
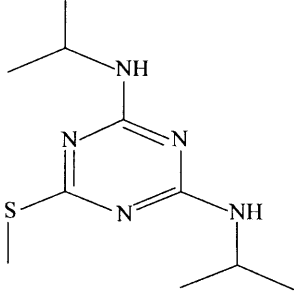
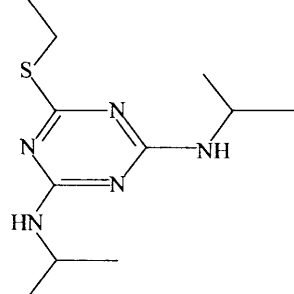
三嗪类除草剂 名称	CAS 编码	分子式 相对分子质量	结构式
西草净 simetryn	1014-70-6	$C_8H_{15}N_5S$ 213.3	
莠去津 atrazine	1912-24-9	$C_8H_{14}ClN_5$ 215.7	
扑灭通 prometon	1610-18-0	$C_{10}H_{19}N_5O$ 225.293	
特丁通 terbumeton	33693-04-8	$C_{10}H_{19}N_5O$ 225.3	
莠灭净 ametryn; ametryne	834-12-8	$C_9H_{17}N_5S$ 227.3	

表 A. 1 (续)

三嗪类除草剂 名称	CAS 编码	分子式 相对分子质量	结构式
特丁津 terbuthylazine	5915-41-3	$C_9H_{16}ClN_5$ 229.7	
扑草净 prometryn	7287-19-6	$C_{10}H_{19}N_5S$ 241.4	
异丙净 dipropetryn	4147-51-7	$C_{11}H_{21}N_5S$ 255.4	

附 录 B
(资料性附录)

高效液相色谱法和液相色谱-质谱/质谱法测定参数¹⁾

表 B.1 高效液相色谱法液相色谱梯度程序

洗脱时间/min	水/%	乙腈/%
0.00	80	20
2.00	65	35
11.00	60	40
12.00	57	43
16.00	57	43
27.00	40	60
28.00	35	65
34.00	25	75
34.01	10	90
40.00	0	100
40.01	80	20
45.00	80	20

表 B.2 液相色谱-质谱/质谱法液相色谱梯度程序

时间/min	乙腈/%	0.1%甲酸水溶液/%
0.00	20	80
7.00	90	10
9.00	90	10
10.00	20	80
16.00	20	80

表 B.3 质谱条件

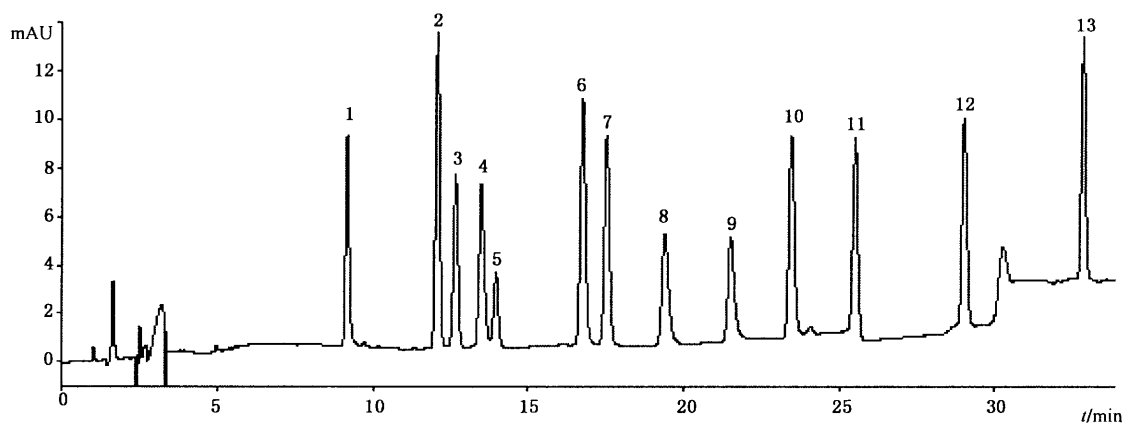
电离方式	ESI+
毛细管电压	3.0 kV
源温度	120 °C
去溶剂温度	350 °C
锥孔气流	氮气, 100 L/h
去溶剂气流	氮气, 600 L/h
碰撞气压	氩气, 2.40×10^{-6} Pa
监测模式	多反应监测 (MRM)

1) 非商业性声明:附录 B 所列参数是在 Waters Quattro Ultima Pt 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

表 B.4 多反应监测条件

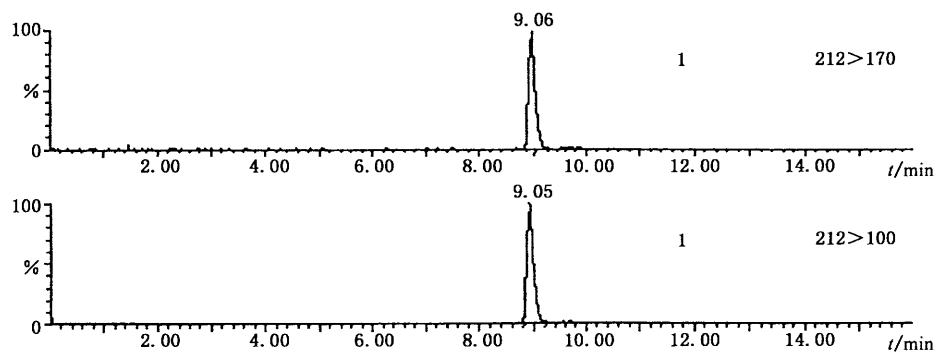
化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
西玛通	198	124 ^a	0.05	40	17
		128	0.05		17
西玛津	202	132 ^a	0.05	40	16
		104	0.05		19
氰草津	241	214 ^a	0.05	40	15
		132	0.05		20
阿特拉通	212	100 ^a	0.05	40	20
		170	0.05		16
噻草酮	215	187 ^a	0.05	40	15
		131	0.05		18
西草净	214	124 ^a	0.05	40	17
		96	0.05		20
莠去津	216	174 ^a	0.05	40	15
		132	0.05		18
扑灭通	226	184 ^a	0.05	40	16
		142	0.05		19
特丁津	230	132 ^a	0.05	40	21
		174	0.05		15
特丁通	226	114 ^a	0.05	40	21
		170	0.05		15
莠灭净	228	96 ^a	0.05	40	21
		186	0.05		16
扑草净	242	200 ^a	0.05	40	16
		158	0.05		20
异丙净	256.2	172 ^a	0.05	40	20
		144	0.05		24
^a 用于定量。					

附 录 C
(资料性附录)
标准物质液相色谱图及质量色谱图



- | | |
|---------|---------|
| 1—西玛通; | 8—扑灭通; |
| 2—西玛津; | 9—特丁通; |
| 3—氰草津; | 10—莠灭净; |
| 4—阿特拉通; | 11—特丁津; |
| 5—噻草酮; | 12—扑草净; |
| 6—西草净; | 13—异丙净。 |
| 7—莠去津; | |

图 C.1 13 种三嗪类除草剂 HPLC 色谱图



- | | |
|---------|---------|
| 1—阿特拉通; | 8—特丁通; |
| 2—西玛通; | 9—特丁津; |
| 3—扑灭通; | 10—莠灭净; |
| 4—西玛津; | 11—莠去津; |
| 5—噻草酮; | 12—异丙净; |
| 6—西草净; | 13—扑草净。 |
| 7—氰草津; | |

图 C.2 13 种三嗪类除草剂 LC-MS/MS 多反应监测色谱图

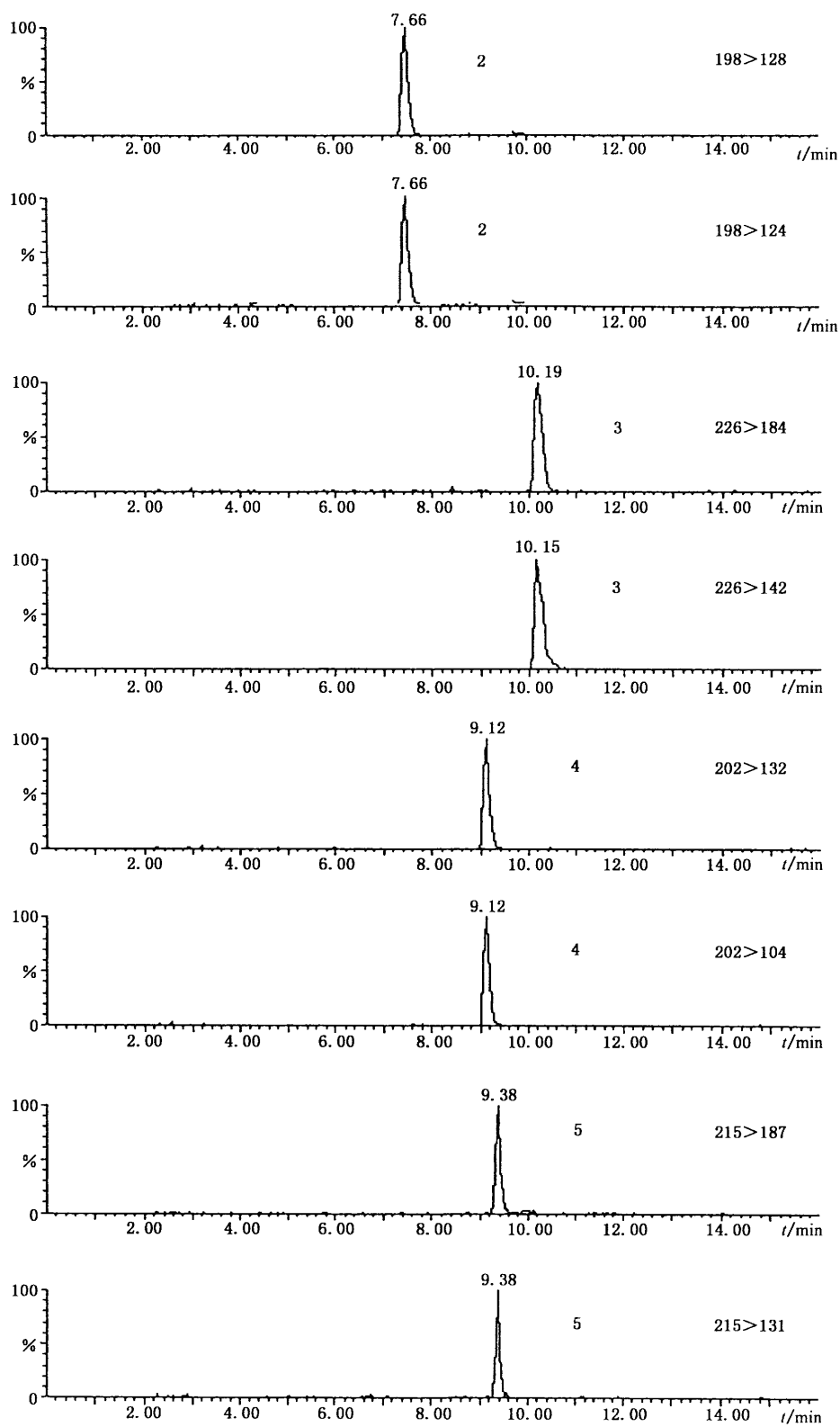


图 C. 2 (续)

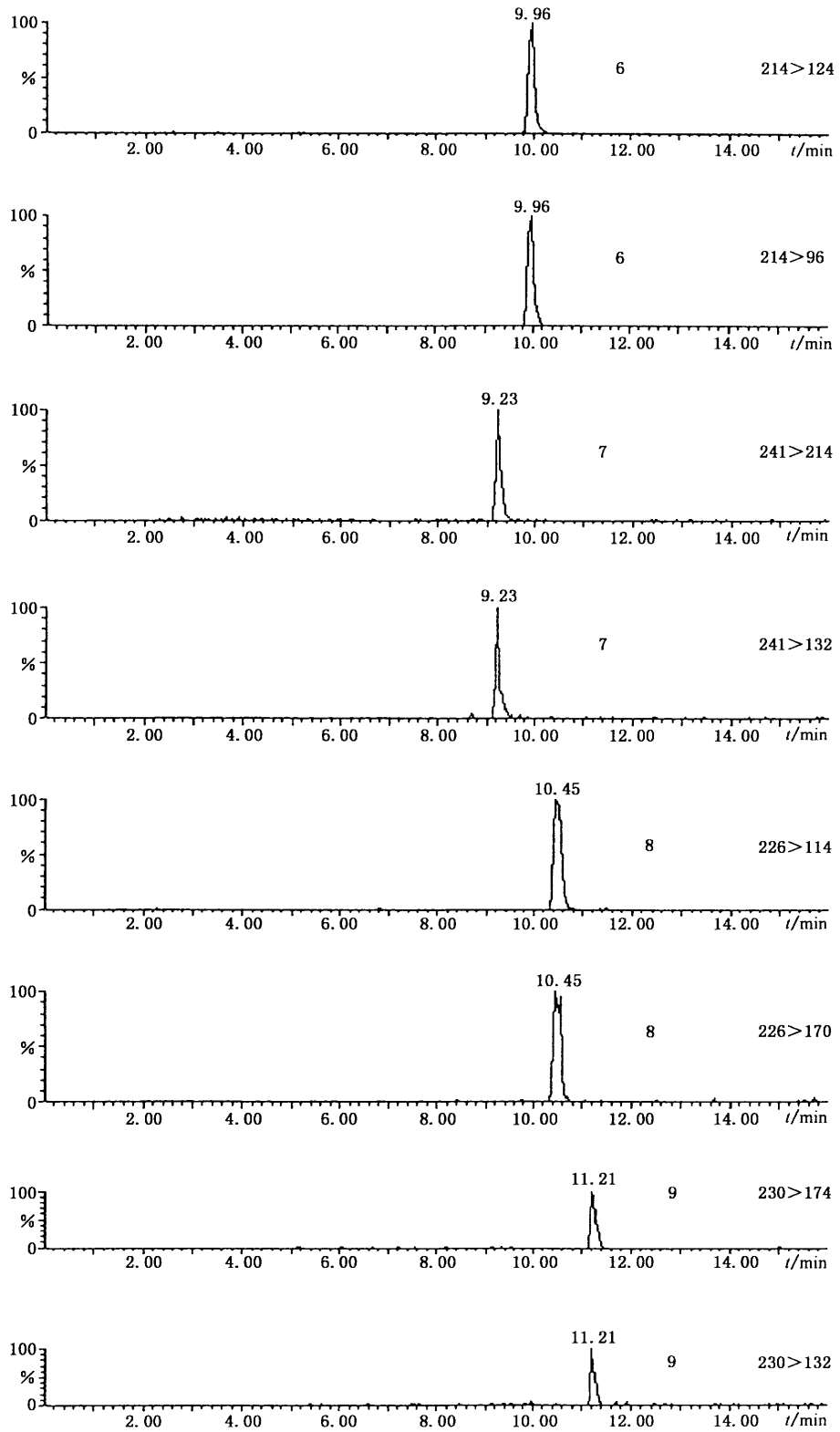


图 C.2 (续)

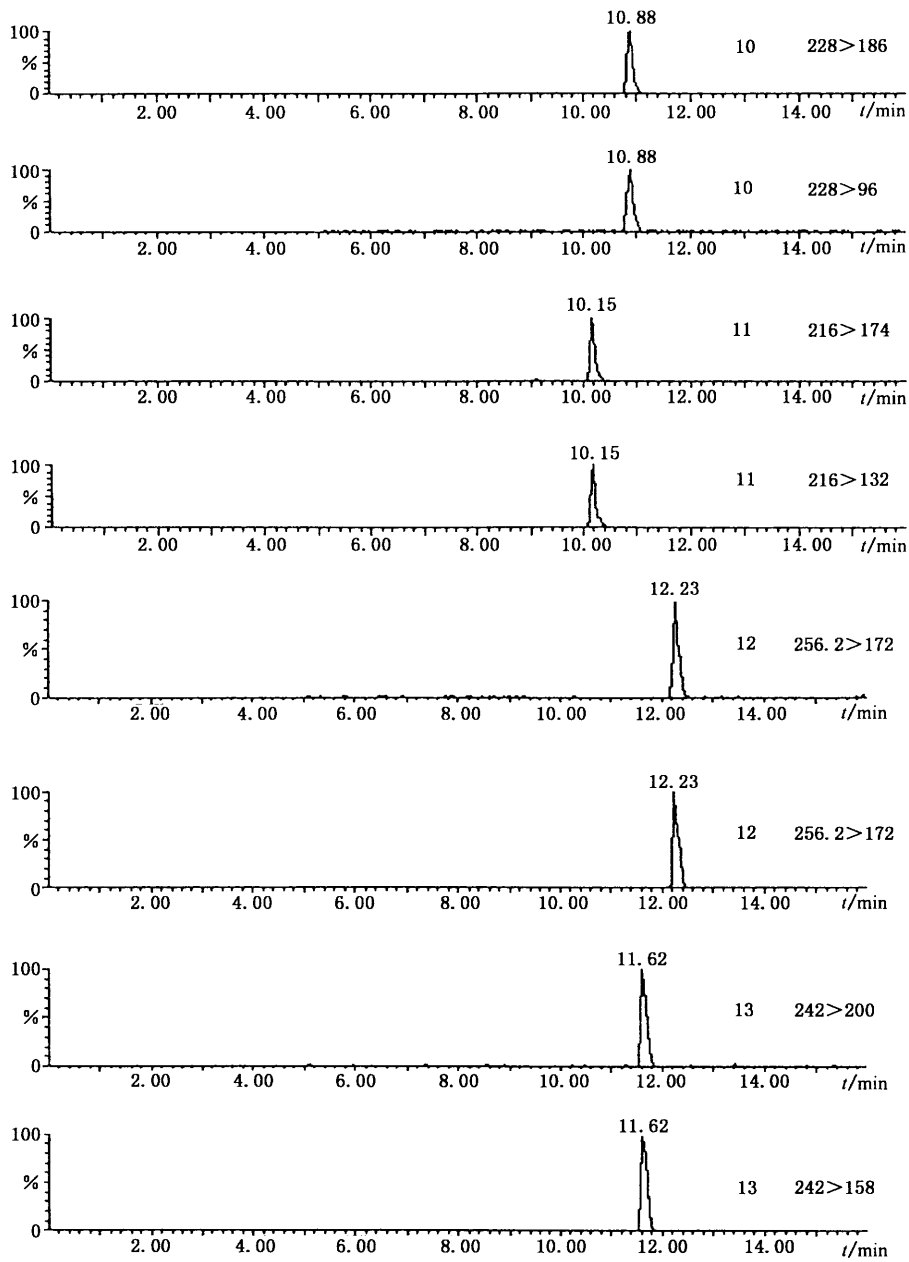


图 C.2 (续)