

# NY

## 中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1616—2008

---

### 土壤中9种磺酰脲类除草剂 残留量的测定 液相色谱—质谱法

Determination of 9 sulfonylurea herbicides residues in soils  
by LC-MS

2008-05-16 发布

2008-07-01 实施

---



中华人民共和国农业部 发布

## 前 言

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部种植业管理司提出并归口。

本标准起草单位：中国农业大学。

本标准主要起草人：潘灿平、张微、崔昕、黄宝勇。

# 土壤中 9 种磺酰脲类除草剂 残留量的测定 液相色谱—质谱法

## 1 范围

本标准规定了用液相色谱—质谱法测定土壤中烟嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆 9 种磺酰脲类除草剂残留量的方法。

本标准适用于土壤中上述 9 种磺酰脲类除草剂残留量的测定。

本标准方法的检出限为  $0.6 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.8 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

本标准方法的线性范围为  $0.1 \text{ mg}/\text{L} \sim 10 \text{ mg}/\text{L}$ 。

## 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。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379 测试方法与结果的准确度(正确度与精密度)确定标准测试方法重复性与再现性

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则

## 3 原理

土壤中磺酰脲类除草剂残留经碱性磷酸缓冲液提取，提取液经  $\text{C}_{18}$  固相萃取柱净化、浓缩后调整 pH 到酸性使待测组分形成分子形式，待测物经液相色谱柱分离、质谱检测器检测，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )，色谱纯。

4.2 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )。

4.3 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )。

4.4 83%磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。

4.5 冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )。

4.6 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。

4.7 磷酸缓冲溶液的配制： $0.038 \text{ mol}/\text{L}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $0.16 \text{ mol}/\text{L}$  的  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，用磷酸(4.4)或氢氧化钠调节 pH 至 7.8。

4.8  $\text{C}_{18}$  固相萃取小柱， $500 \text{ mg}/6 \text{ mL}$ 。

4.9 农药标准物质：纯度  $\geq 96\%$ 。

4.10 农药标准溶液

4.10.1 单一标准储备溶液：分别准确称取  $0.010 \text{ g}$  9 种磺酰脲类除草剂标准品，用乙腈溶解，并转入  $10 \text{ mL}$  的容量瓶中，用乙腈定容，该溶液的质量浓度为  $1000 \text{ mg}/\text{L}$ ，在  $4^\circ\text{C}$  条件下避光贮存。

4.10.2 混合标准储备液：分别准确移取  $1 \text{ mL}$  每种单一农药标准储备液于  $10 \text{ mL}$  容量瓶中，用乙腈定

容至刻度,转移至标准溶液储备瓶中。本储备液应在 4℃条件下避光保存,有效期为一个月。

4.10.3 混合标准工作液:使用时由 4.10.2 稀释得到。

## 5 仪器

- 5.1 液相色谱—质谱仪:配有质谱检测器、紫外检测器。
- 5.2 分析天平:感量 0.000 1 g 和 0.01 g。
- 5.3 超声波振荡器。
- 5.4 离心机:转速不低于 4 000 r/min。配备 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管。
- 5.5 氮吹仪。
- 5.6 旋涡混和器。

## 6 试样的制备

土壤样品过 1 mm 筛后备用。将试样于-18℃冷冻箱保存。

## 7 分析步骤

### 7.1 提取

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中,加入 10.0 mL 乙腈+磷酸缓冲溶液(4.7)(2+8)(以下简称提取液),在旋涡混和器中剧烈旋涡 1 min,然后在超声波仪超声提取 5 min,4 000 r/min 离心 5 min。提取步骤重复 3 次,每次提取液均为 10 mL。合并 3 次提取并离心后的上清液与 50 mL 烧杯中,加约 1 mL 磷酸(4.4)调节 pH 至 2.5±0.1,待净化。

### 7.2 净化

7.2.1 C<sub>18</sub>-SPE 小柱的活化:依次使用 5 mL 乙腈,5 mL 磷酸缓冲液[用磷酸(4.4)调节 pH 至 2.5±0.1],淋洗活化 SPE 小柱。

7.2.2 上样:所有提取液过柱,整个过程中小柱上液面不能干。全部过完后,抽真空 10~15 min。

7.2.3 洗脱:3 mL 乙腈+磷酸缓冲液(9+1)洗脱,收集到试管中,氮气吹干,1 mL 乙腈定容。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 色谱参考条件

- a) 色谱柱:不锈钢 C<sub>18</sub>柱,4.6×250 mm,5 μm;
- b) 柱温箱温度:30℃;
- c) 进样量:10 μL;
- d) 检测波长:254 nm;
- e) 流动相组成见表 1。

表 1 流动相组成

时间 (min)	水(0.2%冰乙酸)的体积分数 %	乙腈的体积分数 %	甲醇的体积分数 %
0.00	80	10	10
14.00	10	45	45
16.00	4	48	48
18.00	80	10	10

可根据不同仪器的特点,对给定参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的液相色谱图见图 1。

7.3.2 质谱条件:采用正电子电离方式,扫描范围  $m/z$  100~500,碎裂电压为 2.75 V,喷雾电压为 3.5 kV,雾化气压力为 40 psi,干燥气( $N_2$ )流速为 6 mL/min,温度为 350℃,碰撞气为氦气。9 种磺酰脲类除草剂的质谱检测结果见下表 2。

表 2 9 种磺酰脲类除草剂的质谱检测结果

除草剂	分子量	监测离子	保留时间 min
烟嘧磺隆	410.4	411;433;455	10.7
噻吩磺隆	387.4	388;410;432	11.1
甲磺隆	381.4	381.7	11.5
甲嘧磺隆	364.4	365;387;409	11.9
氯磺隆	357.8	358	12.2
胺苯磺隆	410.4	411;433;455	12.4
苄嘧磺隆	410.4	411;433;455	13.9
吡嘧磺隆	414.4	415;437;459	15.0
氯嘧磺隆	414.8	415;437;459	15.3

### 7.3.3 定性测定

保留时间及质谱提取离子定性。如果此方法不能确证,可以采用以下方式:将前处理后的样品按照一定倍数浓缩后或者增加进样量重新进样。

### 7.3.4 定量测定

分别吸取 10  $\mu$ L 混合标准溶液及样品净化液注入色谱仪中,以试样的提取离子峰面积与标准峰对应提取离子峰面积比较,外标法定量。

### 7.4 空白试剂试验

不添加土壤样品按上述步骤进行空白试剂试验。

## 8 结果计算

试样中农药的残留量用质量分数  $w$  计,单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算:

$$w = \frac{\rho_s \times V_s \times A_x \times V_0}{V_x \times A_s \times m \times F} \quad \text{..... (1)}$$

式中:

$\rho_s$ ——标准溶液质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$V_s$ ——标准溶液进样体积,单位为微升( $\mu$ L);

$V_0$ ——试样溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$V_x$ ——待测液进样体积,单位为微升( $\mu$ L);

$A_s$ ——标准溶液中农药的峰面积;

$A_x$ ——样品溶液中农药的峰面积;

$m$ ——试样质量,单位为克(g);

$F$ ——分取体积/提取液体积。

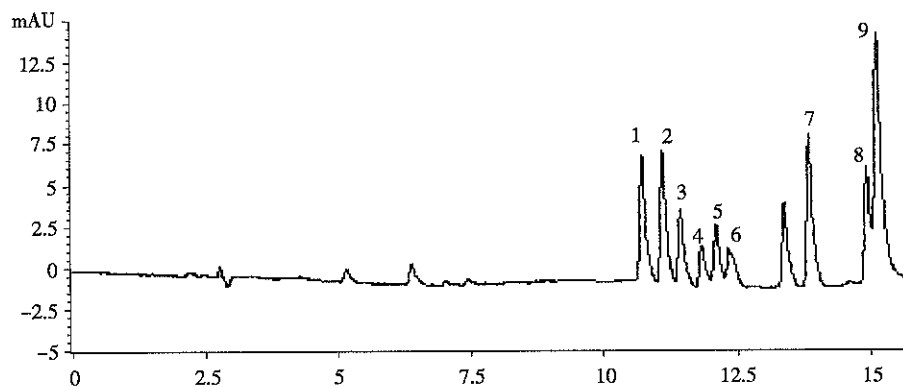
计算结果保留两位有效数字。

## 9 方法精密度

在现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以

大于这两个测定值的算术平均值的 15% 情况不超过 5% 为前提。本方法的精密度数据参见附录 B [依据 GB/T 6379 测试方法与结果的准确度(正确度与精密度)确定标准测试方法重复性与再现性]。

10 色谱图



- |                                   |                                    |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. 烟嘧磺隆(nicosulfuron);            | 6. 胺苯磺隆(ethametsulfuron - methyl); |
| 2. 噻吩磺隆(thifensulfuron - methyl); | 7. 苄嘧磺隆(bensulfuron - methyl);     |
| 3. 甲磺隆(metsulfuron - methyl);     | 8. 吡嘧磺隆(pyrazosulfuron - ethyl);   |
| 4. 甲嘧磺隆(sulfometuron - methyl);   | 9. 氯嘧磺隆(chlorimuron - ethyl)       |
| 5. 氯磺隆(chlorsulfuron);            |                                    |

图 1 9 种磺酰脲类除草剂混合标准溶液的 HPLC - UV 色谱图

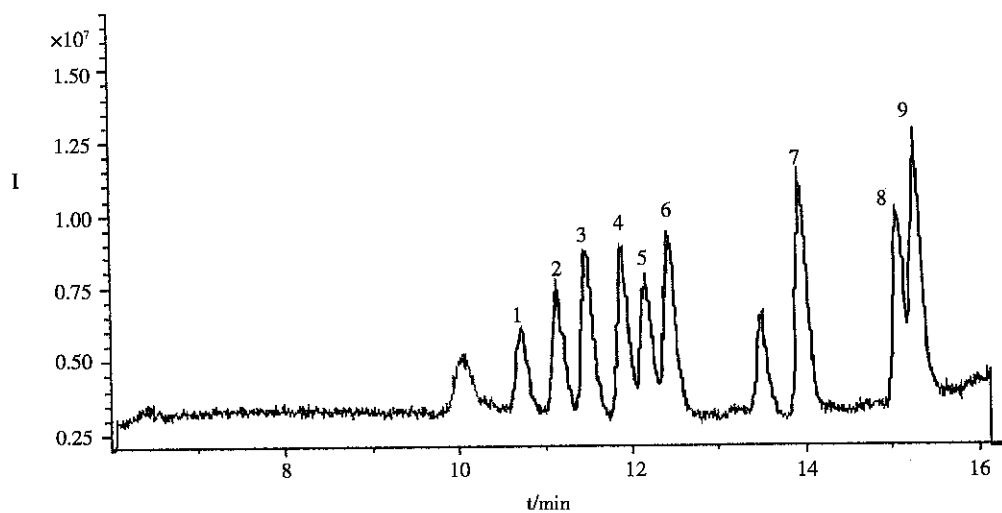


图 2 9 种磺酰脲类除草剂混合标准溶液(4 mg/L)的 HPLC - MS 总离子流图

附录 A  
(资料性附录)  
方法检出限

表 A 方法检出限

序号	中文名称	保留时间 min	LOD $\mu\text{g}/\text{kg}$	LOQ $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	烟嘧磺隆	10.7	3.8	12.7
2	噻吩磺隆	11.1	3.0	10.0
3	甲磺隆	11.5	2.0	6.7
4	甲嘧磺隆	11.9	3.0	10.0
5	氯磺隆	12.2	2.0	6.7
6	胺苯磺隆	12.4	1.5	5.0
7	苄嘧磺隆	13.9	0.6	2.0
8	吡嘧磺隆	15	2.0	6.7
9	氯嘧磺隆	15.3	1.2	4.0

**附 录 B**  
(资料性附录)

**9 种磺酰胺类除草剂精密度数据**

**表 B 9 种磺酰胺类除草剂精密度数据**

序号	农药名称	添加水平 mg/kg	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>	添加水平 mg/kg	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
1	烟嘧磺隆	0.01	0.001 1	0.001 9	1	0.06	0.11
2	噻吩磺隆	0.01	0.000 9	0.001 2	1	0.10	0.15
3	甲磺隆	0.01	0.000 8	0.001 8	1	0.08	0.14
4	甲嘧磺隆	0.01	0.000 5	0.001 4	1	0.12	0.17
5	氯磺隆	0.01	0.001 1	0.001 1	1	0.12	0.14
6	胺苯磺隆	0.01	0.001 0	0.001 6	1	0.09	0.13
7	苄嘧磺隆	0.01	0.001 2	0.001 8	1	0.04	0.13
8	吡嘧磺隆	0.01	0.000 8	0.001 8	1	0.09	0.12
9	氯嘧磺隆	0.01	0.000 7	0.001 6	1	0.06	0.12