

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 2067—2011

土壤中13种磺酰脲类除草剂 残留量的测定 液相色谱串联质谱法

Determination of 13 sulfonylurea herbicides residues in soil
by LC/MS/MS

2011-09-01 发布

2011-12-01 实施

中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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：农业部农产品质量监督检验测试中心（杭州）。

本标准主要起草人：钱鸣蓉、吴俐勤、章虎、何红梅、陈志民、王祥云。

土壤中 13 种磺酰脲类除草剂残留量的测定

液相色谱串联质谱法

1 范围

本标准规定了土壤中环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、烟嘧磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆、吡嘧磺隆 13 种磺酰脲类除草剂残留量的液相色谱串联质谱测定方法。

本标准适用于土壤中上述 13 种磺酰脲类除草剂的测定。

本标准方法环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆、吡嘧磺隆的定量限均为 $0.5 \mu\text{g} / \text{kg}$ ，烟嘧磺隆定量限为 $1.0 \mu\text{g} / \text{kg}$ 。

本标准方法的线性范围为 $0.5 \mu\text{g} / \text{L} \sim 200 \mu\text{g} / \text{L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，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

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 1121.1 土壤检测 第 1 部分：土壤样品的采集、处理和贮存

3 原理

用磷酸盐缓冲溶液和甲醇混合溶液提取土壤中的磺酰脲类除草剂残留，分取提取液浓缩后调节 pH 至 2.0~3.0，用固相萃取柱净化，液相色谱串联质谱测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外，均使用分析纯试剂，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙腈，色谱纯。

4.2 甲醇，色谱纯。

4.3 乙酸，色谱纯。

4.4 磷酸，优级纯。

4.5 磷酸氢二钾。

4.6 磷酸二氢钾。

4.7 磷酸盐缓冲溶液(pH 7.8)：称取 41.70 g 磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (4.5) 和 2.30 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4) (4.6) 加水溶解至 1 000 mL。

4.8 磷酸盐缓冲溶液(pH 2.0~3.0)：加磷酸(4.4)于磷酸盐缓冲溶液(4.7)中，调节 pH 至 2.0~3.0。

4.9 提取液：将磷酸盐缓冲溶液(4.7)与甲醇按体积分数为 50% 混合均匀。

4.10 0.1% 乙酸水溶液：准确吸取 1.00 mL 乙酸(4.3)于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释到刻度，混匀。

4.11 环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、烟嘧磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、氯磺隆、胺苯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆、吡嘧磺隆标准物质：质量分数 $\geq 97\%$ (见附录 A)。

4.12 农药标准溶液

4.12.1 标准储备溶液:分别称取 13 种磺酰脲类除草剂标准品约 0.010 0 g(准确至 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度,配制成 100 mg/L 标准储备液,−18℃ 冰箱中保存,有效期为 6 个月。

4.12.2 标准混合储备溶液:分别移取 5.00 mL 单一农药标准储备液于 50 mL 容量瓶中,用乙腈定容至刻度。13 种农药质量浓度均为 10.0 mg/L。本储备液在 4℃ 条件下避光保存,有效期为 3 周。

4.12.3 基质混合标准工作溶液(现配现用):用空白样品基质液配成不同浓度的标准工作溶液,用做标准工作曲线。

4.13 固相萃取柱 Oasis HLB¹⁾:200 mg,6 mL。

4.14 有机微孔过滤膜:0.2 μm。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱串联质谱仪(配电喷雾离子源)。

5.2 天平:感量分别为 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 摇床振荡器。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 超声波清洗器。

5.6 氮吹仪。

5.7 固相萃取仪。

6 试样制备

按照 NY/T 1121.1 中有关规定采集土壤,去杂物后充分混匀,保存在−18℃ 冷冻冰箱中。按照 NY/T 52 平行取三份新鲜土壤,(105±2)℃ 的烘箱中烘烤 12 h 后在干燥箱中冷却后称重,测定土壤的水分含量(α),再计算土样换算至烘干的水分换算系数 $K(K=1-\alpha)$ 。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 10 g 试样(准确至 0.01 g)于 200 mL 具塞锥形瓶中,加入 80 mL 提取液(4.9),加盖后在摇床振荡器上以 150 r/min 振荡 30 min,超声提取 10 min,布氏漏斗抽滤,滤液转移至 100 mL 的容量瓶中,用提取液清洗、转移并定容至 100 mL,混匀。移取 20 mL 上述溶液在 40℃ 水浴中减压浓缩至 10 mL 左右,加 10 mL 磷酸盐缓冲溶液(4.8)并用磷酸(4.4)调节 pH 至 2.0~3.0,待净化。

7.2 净化

依次使用 5 mL 甲醇、5 mL 水、5 mL 磷酸盐缓冲溶液(4.9)淋洗活化固相萃取柱(4.13),将 7.1 步骤中待净化液转移上柱,抽干。再用 6 mL 乙腈洗脱,收集至刻度管中,40℃ 平缓氮气吹至近干,移取 2.00 mL 体积分数为 50% 甲醇水溶液超声溶解样品,过 0.2 μm 滤膜,供液相色谱串联质谱检测。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

a) 色谱柱:Eclipse XDB-C₈,3.5 μm,150 mm×2.1 mm(内径)或性能相当者;

b) 流动相:A 为甲醇,B 为 0.1% 乙酸水溶液(4.10),梯度洗脱程序见表 1,保留时间见表 2;

¹⁾ Oasis HLB 柱是 Waters 公司产品的商品名称,给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

- c) 流速:0.2 mL/min;
d) 进样量:10 μ L。

表1 梯度洗脱程序

时间 min	A(甲醇) %	B(0.1%乙酸水溶液) %
0	40	60
2	40	60
10	90	10
20	90	10
21	40	60
29	40	60

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源:电喷雾离子源;
b) 扫描方式:正离子扫描;
c) 喷雾电压:4 500 V;
d) 毛细管温度:350 $^{\circ}$ C;
e) 雾化气氮气:0.7 L/h;
f) 气帘气氮气:0.1 L/h;
g) 碰撞气氩气:1.5 mtorr;
h) 检测方式:多反应监测(MRM),多反应监测条件见表2。

表2 13种磺酰脲类除草剂的保留时间和多反应监测条件

序号	中文名称	保留时间 min	定量离子对	定性离子对	碰撞能量 V
1	环氧磺隆	8.8	407.1/150.0	407.1/150.0;407.1/107.0	29;40
2	噻吩磺隆	9.5	388.1/167.0	388.1/167.0;388.1/205.1	16;24
3	醚苯磺隆	9.6	402.1/167.1	402.1/167.1;402.1/141.1	16;19
4	烟嘧磺隆	9.9	411.1/182.1	411.1/182.1;411.1/213.0	20;15
5	甲磺隆	11.3	382.1/167.0	382.1/167.0;382.1/199.0	15;21
6	甲嘧磺隆	11.7	365.1/107.0	365.1/107.0;365.1/150.0	41;16
7	氯磺隆	13.3	358.0/167.0	358.0/167.0;358.0/141.0	17;18
8	胺苯磺隆	13.7	411.1/196.1	411.1/196.1;411.1/168.1	16;29
9	苄嘧磺隆	15.7	411.1/149.0	411.1/149.0;411.1/182.1	21;18
10	氟磺隆	16.2	420.1/141.0	420.1/141.0;420.1/167.1	18;17
11	氯嘧磺隆	16.5	415.0/185.1	415.0/185.1;415.0/186.1	24;19
12	氟嘧磺隆	16.8	469.0/254.1	469.0/254.1;469.0/199.1	18;19
13	吡嘧磺隆	17.1	415.1/182.1	415.1/182.1;415.1/139.1	20;37

7.3.3 定性测定

按照上述条件测定样品和基质混合标准溶液,如果样品中检出的色谱峰保留时间与基质标准中某种农药的保留时间一致,并且在扣除背景后所选择的离子对的丰度比偏差不超过表3的限定,则可判断样品中存在相应的被测物。

表3 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	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

7.3.4 定量测定

按照外标法进行定量计算。按浓度由小到大的顺序,依次分析基质混合标准溶液(4.12.3),得到浓度与峰面积的工作曲线。样品溶液中分析物的响应值应在工作曲线范围内。基质混合标准溶液的液相色谱-质谱/质谱多反应监测(MRM)色谱图参见附录 B。

7.4 空白试验

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

试样中分析物的残留含量,按式(1)计算:

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V}{m \times K \times f} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω_i ——试样中分析物的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g} / \text{kg}$);
 - ρ_i ——从基质混合标准曲线上得到的样液中分析物的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g} / \text{L}$);
 - V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
 - m ——试样质量,单位为克(g);
 - K ——将土样换算至烘干的水分换算系数;
 - f ——净化液与提取液体积比。
- 计算结果保留两位有效数字。

9 回收率和精密度

本标准的回收率数据参见附录 C。

本标准的精密度数据参见附录 D。

在再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 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20%情况不超过 5%为前提。

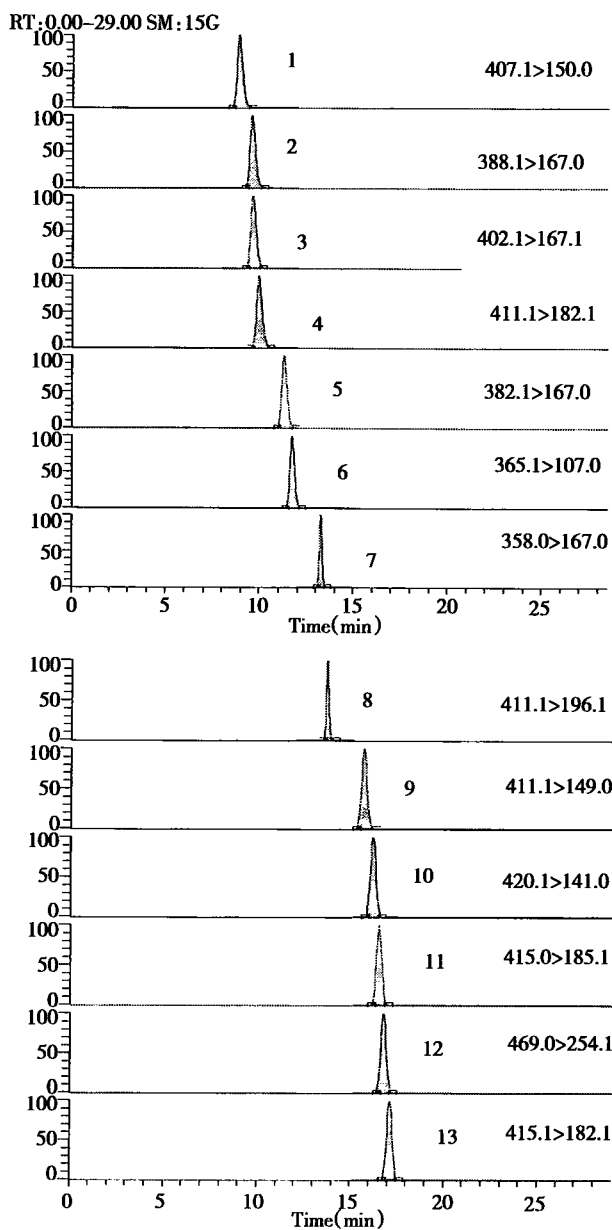
附 录 A
(规范性附录)

13 种磺酰脲类除草剂的中文与英文名称、分子式、分子量和 CAS 号

序号	中文名称	英文名称	分子式	分子量	CAS 号
1	环氧嘧磺隆	oxasulfuron	$C_{17}H_{18}N_4O_6S$	406	144651-06-9
2	噻吩磺隆	thifensulfuron-methyl	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$	387	79277-27-3
3	醚苯磺隆	triasulfuron	$C_{14}H_{16}ClN_5O_5S$	401	82097-50-5
4	烟嘧磺隆	nicosulfuron	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	410	111991-09-4
5	甲磺隆	metsulfuron-methyl	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$	381	74223-64-6
6	甲嘧磺隆	sulfometuron-methyl	$C_{15}H_{16}N_4O_5S$	364	74222-97-2
7	氯磺隆	chlorsulfuron	$C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$	357	64902-72-3
8	胺苯磺隆	ethametsulfuron-methyl	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	410	97780-06-8
9	苯嘧磺隆	bensulfuron-methyl	$C_{16}H_{18}N_4O_7S$	410	83055-99-6
10	氟磺隆	prosulfuron	$C_{15}H_{16}F_3N_5O_4S$	419	94125-34-5
11	氯嘧磺隆	chlorimuron-ethyl	$C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$	414	90982-38-4
12	氟嘧磺隆	primisulfuron-methyl	$C_{15}H_{12}F_4N_4O_7S$	468	86209-51-0
13	吡嘧磺隆	pyrazosulfuron-ethyl	$C_{14}H_{18}N_6O_7S$	414	93699-74-6

附录 B
(资料性附录)

基质混合标样(1 μ g/L)多反应监测(MRM)色谱图



说明:按照出峰顺序分别为:

- | | | | |
|---------|---------|---------|----------|
| 1—环氧磺隆; | 5—甲磺隆; | 8—胺苯磺隆; | 11—氯磺隆; |
| 2—噻吩磺隆; | 6—甲噻磺隆; | 9—苄噻磺隆; | 12—氟磺隆; |
| 3—醚苯磺隆; | 7—氯磺隆; | 10—氟磺隆; | 13—吡噻磺隆。 |
| 4—烟噻磺隆; | | | |

附 录 C
(资料性附录)

13 种磺酰脲类除草剂的添加回收率

中文名称	0.5 $\mu\text{g} / \text{kg}$		1 $\mu\text{g} / \text{kg}$		5 $\mu\text{g} / \text{kg}$		20 $\mu\text{g} / \text{kg}$		100 $\mu\text{g} / \text{kg}$	
	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
环氧嘧磺隆	87.9	18	86.5	22	94.0	3.2	93.2	7.5	91.5	3.5
噻吩磺隆	75.5	16	96.5	16	83.7	8.9	83.4	12	90.4	3.7
醚苯磺隆	77.6	22	91.9	23	93.3	6.5	85.5	10	95.7	3.9
烟嘧磺隆	44.1	25	73.9	22	77.6	3.8	94.0	13	92.2	7.1
甲磺隆	75.6	20	97.7	10	82.8	4.8	85.9	10	89.9	5.1
甲嘧磺隆	79.0	17	84.2	15	85.3	8.5	91.3	6.2	90.6	4.9
氯磺隆	81.4	11	71.7	16	79.0	5.9	80.4	9.8	88.4	5.1
胺苯磺隆	73.4	13	76.3	18	80.1	5.5	83.9	6.5	89.2	5.8
苄嘧磺隆	66.8	12	70.2	21	70.4	14	78.5	7.3	82.5	4.3
氟磺隆	75.8	22	79.6	11	73.6	6.2	80.2	9.5	89.6	4.3
氯嘧磺隆	81.2	18	70.1	17	71.7	11	84.7	9.4	80.8	7.2
氟嘧磺隆	71.9	15	74.6	14	91.1	10	75.0	8.6	83.7	9.7
吡嘧磺隆	75.9	13	80.0	11	88.8	2.3	78.7	13	86.9	9.5

附 录 D
(资料性附录)

13 种磺酰胺类除草剂的精密度数据

中文名称	含量 $\mu\text{g} / \text{kg}$	重复性限 r	再现性限 R	含量 $\mu\text{g} / \text{kg}$	重复性限 r	再现性限 R
环氧嘧磺隆	5	0.751	1.171	20	3.072	4.684
噻吩磺隆	5	0.890	1.424	20	3.141	5.182
醚苯磺隆	5	0.782	1.525	20	3.291	5.361
烟嘧磺隆	5	0.721	1.331	20	4.059	7.097
甲磺隆	5	0.704	1.274	20	2.926	3.945
甲嘧磺隆	5	1.077	1.487	20	2.965	4.309
氯磺隆	5	0.921	1.302	20	2.992	6.308
胺苯磺隆	5	0.721	1.342	20	2.398	6.225
苄嘧磺隆	5	0.852	1.707	20	2.739	6.497
氟磺隆	5	0.764	1.402	20	3.099	6.032
氯嘧磺隆	5	0.974	1.572	20	3.375	4.645
氟嘧磺隆	5	1.066	1.631	20	3.515	6.381
吡嘧磺隆	5	0.659	1.204	20	3.282	6.181

注： r 是置信概率为 95% 时该方法的重复性； R 是置信概率为 95% 时该方法的再现性。