

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 23817—2009

---

## 大豆中磺酰脲类除草剂残留量的测定

Method for determination of sulfonylurea 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  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 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。

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

# 大豆中磺酰脲类除草剂残留量的测定

## 1 范围

本标准规定了大豆产品中环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆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环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆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

试样中磺酰脲类除草剂用乙腈提取,经氟罗里硅土柱净化后,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 甲醇。
- 4.3 丙酮。
- 4.4 二氯甲烷。
- 4.5 正己烷。
- 4.6 甲酸。
- 4.7 氟罗里硅土:60 mm~100 mm,650 °C烘 4 h,降至室温后,称取 95 g 氟罗里硅土加入 5 g 水,配制成含水量为 5%的氟罗里硅土,放入磨口瓶中在干燥器中平衡过夜后备用。
- 4.8 无水硫酸钠:650 °C灼烧 4 h,冷却后置于干燥器中存放备用。
- 4.9 二氯甲烷-丙酮-甲醇(7.5+2+0.5,体积比):量取 7.5 mL 二氯甲烷、2 mL 丙酮和 0.5 mL 甲醇,混匀。
- 4.10 二氯甲烷-甲醇(1+1,体积比):量取 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 甲醇,混匀。
- 4.11 滤膜:0.22 μm。
- 4.12 标准品:环氧嘧磺隆、噻吩磺隆、甲磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氟磺隆、吡嘧磺隆、氯嘧磺隆、氟嘧磺隆,纯度均大于 98%,相关信息参见附录 A 中表 A.1。
- 4.13 标准储备液:准确称取适量的 10 种磺酰脲标准品,用乙腈分别配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液。
- 4.14 混合标准工作液:根据需要,分别吸取 10 种磺酰脲标准储备液用乙腈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 玻璃净化柱:300 mm×10 mm(内径)玻璃层析柱,依次填入2 cm无水硫酸钠,2.5 g的5%氟罗里硅土,2 cm高的无水硫酸钠。使用前用20 mL二氯甲烷活化。
- 5.5 振荡器。
- 5.6 离心机。
- 5.7 旋转蒸发仪。
- 5.8 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℃~4℃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5 g试样(精确至0.01 g)于50 mL聚四氟乙烯离心管中,加入30 mL乙腈于振荡器提取20 min,4 000 r/min离心5 min,将上清液转入150 mL分液漏斗中。再向残渣中加入30 mL乙腈重复上述操作一次,合并两次提取液于分液漏斗中。向分液漏斗中加入30 mL用乙腈饱和的正己烷,振摇2 min,静置分层后弃去正己烷层,乙腈层转入100 mL梨形瓶中40℃旋转浓缩蒸发至干,用5 mL二氯甲烷溶解残渣。

### 7.2 净化

将上述提取液全部转移至柱上。用10 mL二氯甲烷-丙酮-甲醇(7.5+2+0.5,体积比)(4.9)淋洗柱子并弃去,再用20 mL二氯甲烷-甲醇(1+1,体积比)(4.10)进行洗脱并收集于梨形瓶中。洗脱液于旋转蒸发器40℃下浓缩至干,用1 mL流动相溶解定容。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: $C_{18}$ ,250 mm×4.6 mm(内径),5 μm,或相当者;
- b) 流动相:乙腈-水(磷酸调pH=2.5),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:230 nm;
- e) 进样量:10 μL;
- f) 柱温:30℃。

#### 7.3.2 LC-MS/MS 参考条件

- a) 色谱柱: $C_{18}$ ,150 mm×2.1 mm(内径),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 ℃。
- 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:根据样液中磺酰脲的含量,选定浓度相近的标准工作溶液,待测样液中某种磺酰脲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:环氧嘧磺隆 10.74 min,噻吩磺隆 11.25 min,甲磺隆 12.30 min,醚苯磺隆 13.59 min,氯磺隆 14.11 min,苄嘧磺隆 17.35 min,氟磺隆 19.15 min,吡嘧磺隆 19.33 min,氯嘧磺隆 19.84 min,氟嘧磺隆 20.89 min。液相色谱图参见附录 C 中图 C.1。

7.3.3.2 LC-MS/MS 法:根据样液中磺酰脲类的含量,选定浓度相近的标准工作液,待测样液中某种磺酰脲的响应值应在仪器检测的线性范围内。对标准工作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:环氧嘧磺隆 5.49 min,噻吩磺隆 5.63 min,甲磺隆 6.15 min,醚苯磺隆 6.63 min,氯磺隆 6.86 min,苄嘧磺隆 8.46 min,氟磺隆 9.49 min,吡嘧磺隆 9.91 min,氯嘧磺隆 9.91 min,氟嘧磺隆 10.46 min。液相色谱-质谱/质谱色谱图参见附录 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测定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<sub>s</sub>——标准工作液中被测组分的峰面积;
- c<sub>s</sub>——标准工作液中被测组分的浓度,单位为微克每毫升(μg/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磺酰脲类除草剂添加浓度在 0.05 mg/kg~2.00 mg/kg 范围内,平均回收率为 69.8%~100.7%,相对标准偏差为 1.89%~10.43%。

本标准液相色谱-质谱/质谱法磺酰脲类除草剂添加浓度在 0.02 mg/kg~0.10 mg/kg 范围内,平均回收率为 72.1%~98.8%,相对标准偏差为 0.90%~7.74%。

附 录 A  
(资料性附录)  
磺酰胺类除草剂信息表

表 A.1 10 种磺酰胺类除草剂基本信息

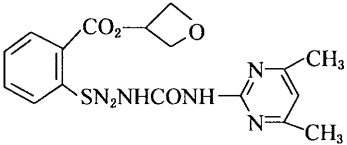
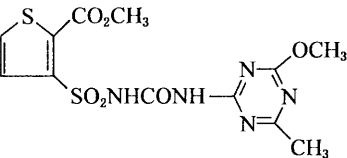
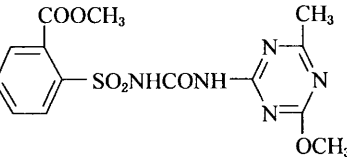
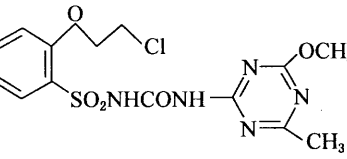
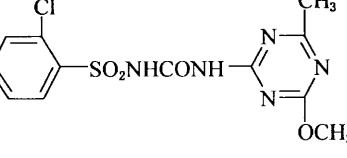
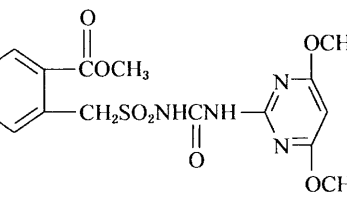
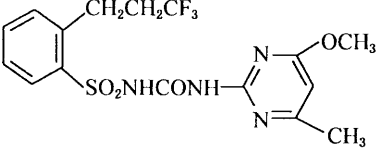
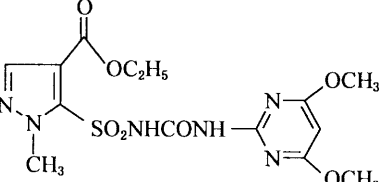
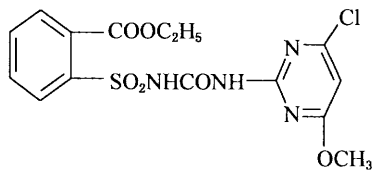
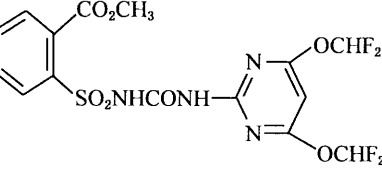
磺酰胺类除草剂名称	CAS 编码	分子式 相对分子质量	结构式
环氧嘧磺隆 oxasulfuron	144651-06-9	$C_{17}H_{18}N_4O_6S$ 406.4	
噻吩磺隆 thifensulfuron-methyl	79277-27-3	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$ 387.4	
甲磺隆 metsulfuron-methyl	74223-64-6	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$ 381.4	
醚苯磺隆 triasulfuron	82097-50-5	$C_{14}H_{16}ClN_5O_5S$ 401.8	
氯磺隆 chlorsulfuron	64902-72-3	$C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$ 357.8	
苄嘧磺隆 bensulfuron-methyl	83055-99-6	$C_{16}H_{18}N_4O_7S$ 410.4	

表 A.1 (续)

磺酰脲类除草剂 名称	CAS 编码	分子式 相对分子质量	结构式
氟磺隆 prosulfuron	94125-34-5	$C_{15}H_{16}F_3N_5O_4S$ 419.4	
吡嘧磺隆 pyrazosulfuron-methyl	93697-74-6	$C_{14}H_{18}N_6O_7S$ 414.4	
氯嘧磺隆 chlorimuron-ethyl	90982-32-4	$C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$ 414.8	
氟嘧磺隆 primisulfuron-methyl	86209-51-0	$C_{15}H_{12}F_4N_4O_7S$ 468.3	



**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<sup>1)</sup>

**表 B.1 高效液相色谱法液相色谱梯度程序**

时间/ min	乙腈/ %	磷酸水溶液(pH=2.5)/ %
0.00	20	80
1.75	35	65
10.00	40	60
13.00	50	50
15.00	60	40
22.00	60	40
22.01	90	10
27.00	90	10

**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	40	60
8.00	90	10
10.00	90	10
11.00	40	60
17.00	40	60

**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, $2.40 \times 10^{-6}$ 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

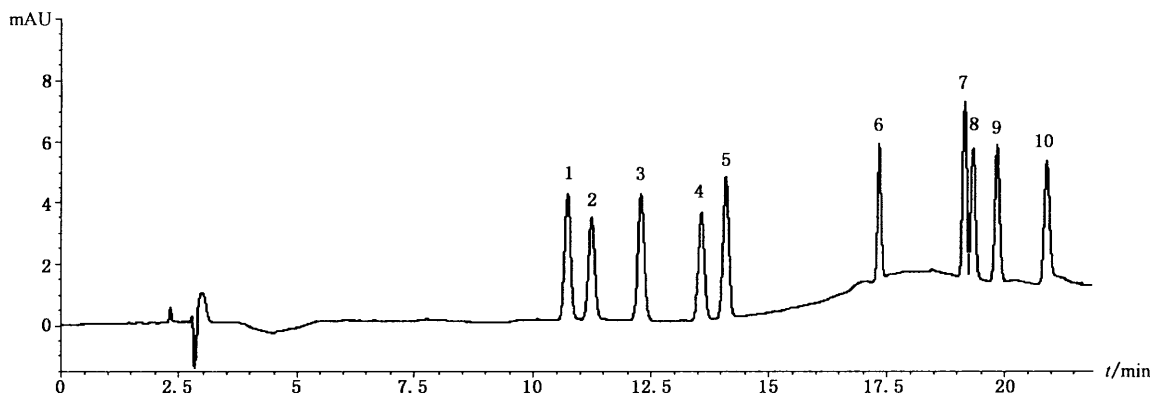
化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	驻留时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
环氧磺隆	407	150 <sup>a</sup>	0.05	40	16
		284	0.05		12
噻吩磺隆	388	141 <sup>a</sup>	0.05	40	15
		167	0.05		14
甲磺隆	382	141 <sup>a</sup>	0.05	40	15
		167	0.05		19
醚苯磺隆	402	141 <sup>a</sup>	0.05	40	19
		167	0.05		16
氯磺隆	358	141 <sup>a</sup>	0.05	40	15
		167	0.05		14
苄嘧磺隆	411	149 <sup>a</sup>	0.05	40	18
		182	0.05		16
氟磺隆	420	141 <sup>a</sup>	0.05	40	22
		167	0.05		18
吡嘧磺隆	415	182 <sup>a</sup>	0.05	40	16
		186	0.05		16
氯嘧磺隆	415.1	186 <sup>a</sup>	0.05	40	15
		213	0.05		12
氟嘧磺隆	469	199 <sup>a</sup>	0.05	40	19
		254	0.05		16

<sup>a</sup> 用于定量。

附录 C

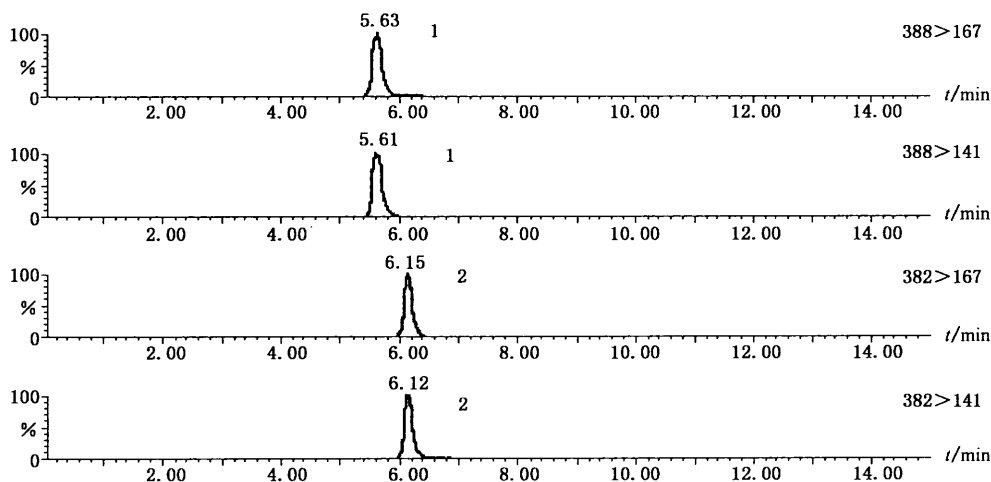
(资料性附录)

标准物质液相色谱图及质量色谱图



- |           |           |
|-----------|-----------|
| 1——环氧嘧磺隆； | 6——苄嘧磺隆；  |
| 2——噻吩磺隆；  | 7——氟磺隆；   |
| 3——甲磺隆；   | 8——吡嘧磺隆；  |
| 4——醚苯磺隆；  | 9——氯嘧磺隆；  |
| 5——氯磺隆；   | 10——氟嘧磺隆。 |

图 C.1 10 种磺酰脲类除草剂 HPLC 色谱图



- |           |          |
|-----------|----------|
| 1——噻吩磺隆；  | 6——氯嘧磺隆； |
| 2——甲磺隆；   | 7——吡嘧磺隆； |
| 3——氯磺隆；   | 8——苄嘧磺隆； |
| 4——环氧嘧磺隆； | 9——氟嘧磺隆； |
| 5——醚苯磺隆；  | 10——氟磺隆。 |

图 C.2 10 种磺酰脲类除草剂 LC-MS/MS 多反应监测色谱图

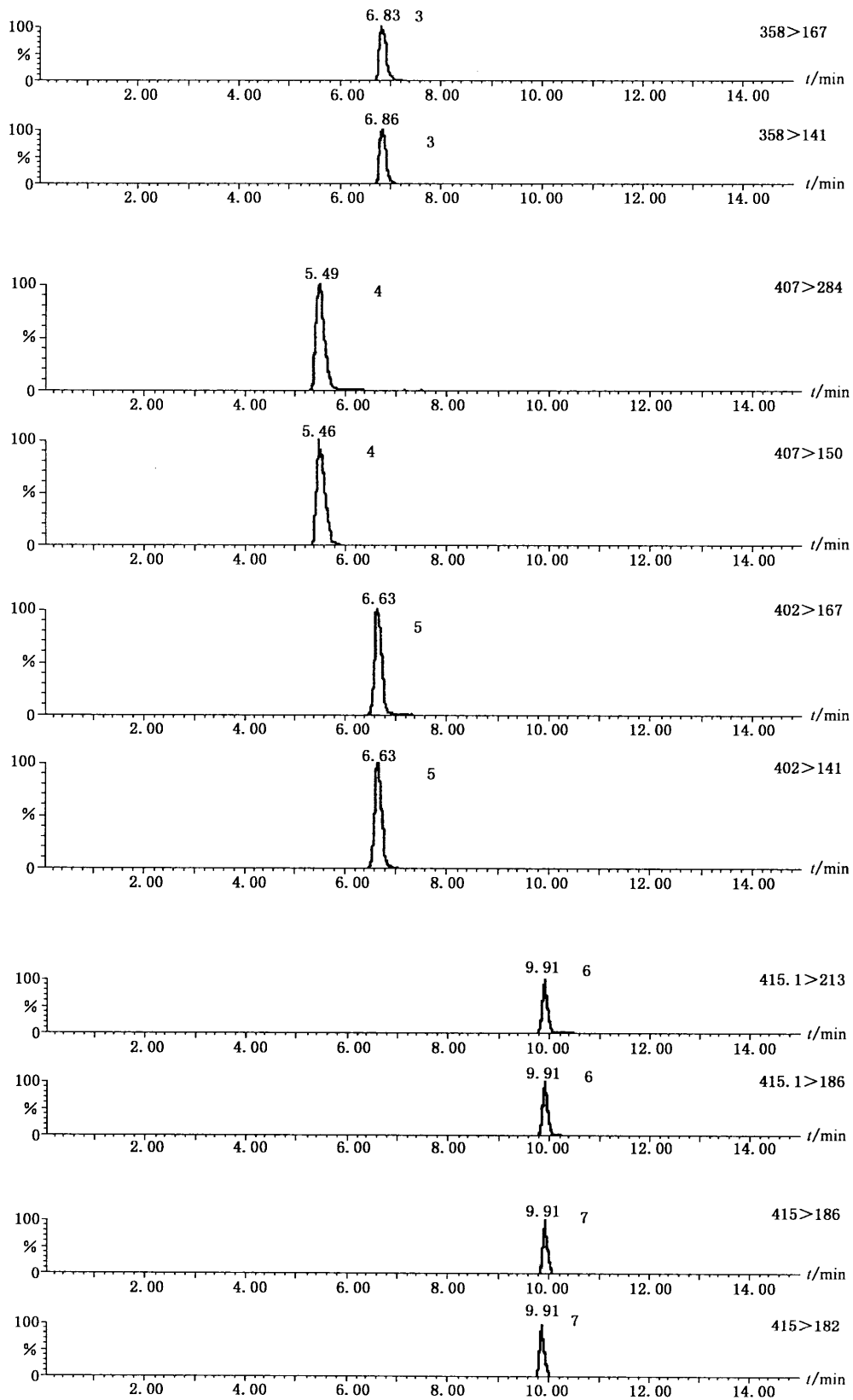


图 C.2 (续)

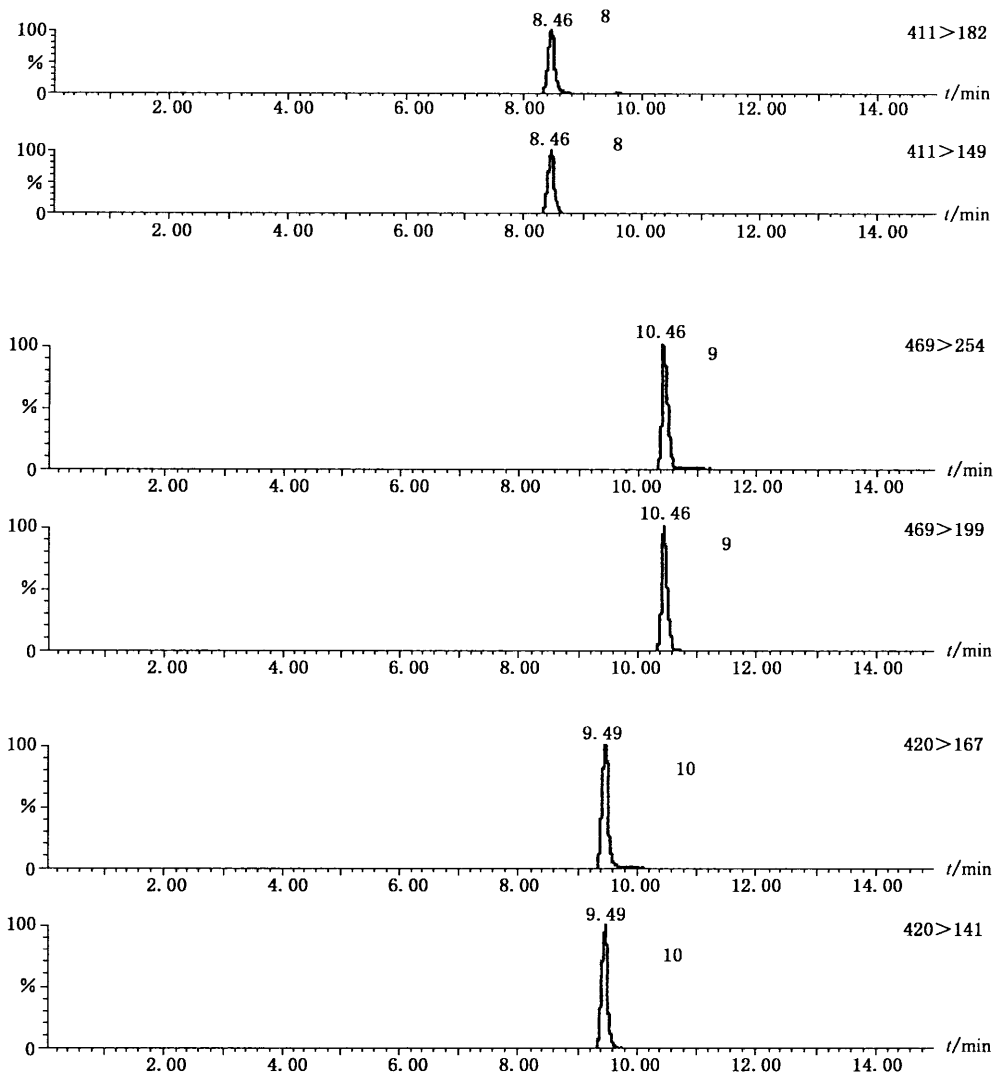


图 C.2 (续)