

# DB33

浙 江 省 地 方 标 准

DB33/T XXXXX—XXXX

## 渔业环境中除草剂农药多组分残留量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of herbicides pesticide multiresidues in fishery environment by gas chromatography-mass spectrometry

(报批稿)

2021 - XX - XX 发布

2021 - XX - XX 实施

浙江省市场监督管理局

发布



# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 试剂或材料 .....	1
6 仪器设备 .....	2
7 样品 .....	2
8 试验步骤 .....	2
9 试验数据分析 .....	4
10 方法的定量限、准确度和精密度 .....	5
附录 A （资料性） 除草剂特征离子 .....	6
附录 B （资料性） SIM 模式下 8 种除草剂的总离子流图 .....	7

## 前 言

本标准按照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。

本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由浙江省农业农村厅提出。

本标准由浙江省水产标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：浙江省海洋水产研究所。

本标准主要起草人：李铁军、郝青、郭远明、孙秀梅、金衍健、胡红美。

# 渔业环境中除草剂农药多组分残留量的测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本标准规定了渔业环境中8种除草剂农药多组分残留量气相色谱-质谱法测定的原理、试剂材料、仪器设备、样品、试验步骤、定量分析、定量限、准确度和精密度。

本标准适用于渔业环境水体和底泥中氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净等8种除草剂残留量的定性定量分析。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规定

SC/T 9102.3 渔业生态环境监测规范 第3部分：淡水

## 3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

水体中的除草剂残留用二氯甲烷和正己烷萃取，中性氧化铝固相萃取柱净化；底泥中的除草剂残留用正己烷和乙酸乙酯混合溶剂超声提取，铜粉除去硫化物，石墨化碳黑-中性氧化铝复合固相萃取柱净化。气相色谱-质谱法测定，外标法定量。

## 5 试剂或材料

5.1 实验用水：符合 GB/T 6682—2008 一级水要求。

5.2 除草剂标准溶液：氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净标准溶液均为单一成分的有证标准溶液，浓度均为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，或购买纯度 $\geq 97\%$ 的有证标准物质，进行配制。

5.3 除草剂混合标准储备溶液：准确移取适量的氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净标准储备溶液，用正己烷稀释成各组分浓度均为 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液， $-18\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱中避光保存，有效期为六个月。

5.4 二氯甲烷：色谱纯。

- 5.5 正己烷：色谱纯。
- 5.6 丙酮：色谱纯。
- 5.7 正己烷-乙酸乙酯混合溶剂（1+1）：取1体积正己烷和1体积乙酸乙酯混合均匀。
- 5.8 正己烷-二氯甲烷-丙酮混合溶剂（2+1+1）：取2体积正己烷，1体积二氯甲烷和1体积丙酮混合均匀。
- 5.9 无水硫酸钠：分析纯，650℃灼烧4h，置于干燥器中冷却后，密闭贮存备用。
- 5.10 盐酸：优级纯，密度1.18 g/mL。
- 5.11 盐酸溶液（1+1）：将1体积盐酸和1体积水混合均匀，冷却备用。
- 5.12 铜粉（200目，纯度99.7%）：盐酸溶液（1+1）浸泡30 min，倾去盐酸溶液，去离子水洗至中性，再用丙酮洗涤三次，氮气吹干，充氮气保存于具塞玻璃瓶中。
- 5.13 石墨化碳黑：100目~200目。
- 5.14 微孔滤膜：纤维素滤膜，0.45 μm，直径6 cm。
- 5.15 中性氧化铝固相萃取柱：1000 mg，6 mL，或性能相当者。
- 5.16 石墨化碳黑-中性氧化铝复合固相萃取柱：称取20 mg石墨化碳黑，填充于中性氧化铝固相萃取柱中，洗耳球敲打柱身使其紧实，再加1 g无水硫酸钠。

## 6 仪器设备

- 6.1 气相色谱-质谱仪，配有电子轰击（EI）源。
- 6.2 电子天平：最小分度值分别为0.1 mg和0.01 g。
- 6.3 离心机：5 000 r/min。
- 6.4 旋涡混合器。
- 6.5 固相萃取装置。
- 6.6 旋转蒸发器。
- 6.7 超声清洗机，40 kHz。
- 6.8 氮吹仪。

## 7 样品

### 7.1 水样采集与保存

按GB 17378.3及SC/T 9102.3规定，现场采集1 L水样装入棕色小口玻璃瓶中，盖紧，避光运回实验室，按HJ 493规定样品于2℃~8℃冷藏、避光保存，72 h内完成萃取和分析测定。

### 7.2 底泥的采集、制备与保存

按GB 17378.3及SC/T 9102.3规定，现场采集底泥样品装入棕色广口玻璃瓶中，密闭，避光运回实验室。剔除砾石和杂物，混合均匀，密闭冷藏保存，样品含水率测定按GB 17378.5执行，30 d内完成提取和分析测定。

## 8 试验步骤

### 8.1 水体样品全处理

#### 8.1.1 提取

若样品混浊，预先抽滤过微孔滤膜。量取试样上清液200 mL，移入500 mL分液漏斗中，加20 mL二氯甲烷，剧烈振摇3 min（注意放气），静置，待上层水相澄清后，下层有机相过装有10 g无水硫酸钠的小漏斗，收集于鸡心瓶中；用20 mL正己烷，重复萃取1次，静置分层后，弃去下层水相，将正己烷相过无水硫酸钠，与二氯甲烷相合并收集于鸡心瓶中，在萃取过程中出现乳化现象时，采用玻璃棉过滤方法破乳。

### 8.1.2 净化

将8.1.1的提取液于40℃水浴减压浓缩至近干，加入0.5 mL正己烷溶解残渣，使用中性氧化铝固相萃取柱对提取液进行净化：用5 mL正己烷活化萃取柱，待正己烷液面与萃取柱填料相平时，将复溶液全部转移至萃取柱上，再用4 mL二氯甲烷 - 正己烷 - 丙酮混合溶剂按1 mL、1 mL、2 mL的顺序分3次洗涤鸡心瓶，洗涤液一并上柱，收集流出液；将流出液氮吹至近干，残渣用正己烷溶解并定容至1.00 mL，转移至进样瓶中供气相色谱-质谱分析。

## 8.2 底泥样品前处理

### 8.2.1 提取

称取试样（湿样）10 g于50 mL具塞离心管中，加20 mL正己烷 - 乙酸乙酯混合溶剂，涡旋混合，浸泡30 min，超声萃取30 min；5 000 r/min离心5 min，上层有机相过无水硫酸钠（约5 g）收集于鸡心瓶中；再加入20 mL正己烷 - 乙酸乙酯混合液，重复提取1次，合并提取液。

### 8.2.2 净化

在8.2.1的提取液中加入3 g~5 g铜粉，充分涡旋混合脱硫，静置1 h~2 h，期间多次充分涡旋后，按照8.1.2的步骤，使用石墨化炭黑 - 中性氧化铝复合固相萃取柱进行后续净化。

## 8.3 样品测定

8.3.1 色谱柱：DB-35 MS 毛细管气相色谱柱，30 m×0.25 mm×0.25 μm；或性能相当者。

8.3.2 进样口温度：260℃。

8.3.3 载气：高纯氦气（纯度≥99.999%），流速1.0 mL/min。

8.3.4 升温程序：初始温度80℃，以10℃/min的速率升至120℃，再以15℃/min的速率升至210℃，最后以7℃/min的速率升至270℃，保持5 min。

8.3.5 进样方式：不分流进样。

8.3.6 进样量：1 μL。

8.3.7 离子源：EI源，电离能量为70 eV。

8.3.8 离子源温度：260℃。

8.3.9 传输线温度：260℃。

8.3.10 检测方式：选择离子监测模式（SIM）。

8.3.11 溶剂延迟时间：5 min。

8.3.12 驻留时间：100 ms。

## 8.4 标准工作曲线的绘制

准确吸取适量的除草剂混合标准储备溶液，用净化过的空白样品提取液稀释成5 μg/L，10 μg/L，20 μg/L，50 μg/L，100 μg/L，200 μg/L，500 μg/L系列的除草剂标准工作溶液。按8.3的样品测定条件，分别取上述标准工作溶液和试样溶液进样，以峰面积为纵坐标，以对应浓度为横坐标绘制标准工

作曲线,用该标准工作曲线对样品中的除草剂进行定量分析,标准溶液及试样溶液中各待测组分的响应值均应在仪器检测的线性范围之内,否则需稀释后进样。8种除草剂的特征离子和标准溶液总离子流图参见附录A、附录B。

### 8.5 空白试验

除不加试样外,均按8.1~8.4进行。

### 8.6 平行试验

按8.1~8.4,对同一试样进行平行试验测定。

## 9 试验数据分析

### 9.1 定性分析

以保留时间进行定性分析,在相同的仪器条件下,样品中目标化合物和标准工作溶液中目标化合物色谱峰的保留时间相比较,偏差在±5%以内,则可判断试样中存在对应的待测物。若有阳性样品,可全扫描定性。

### 9.2 定量分析

#### 9.2.1 水样结果计算

水体中待测除草剂含量按(1)式计算,计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times n}{V_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X$ — 试样中各待测组分含量,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C$ — 根据标准工作曲线得到的试样提取液中待测组分的含量,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C_0$ — 根据标准工作曲线得到的空白试样提取液中待测组分的含量,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ — 试样定容体积, L;

$n$ — 稀释倍数;

$V_s$ — 取样量, L。

#### 9.2.2 沉积物结果计算

沉积物中待测除草剂含量按(2)式计算,计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times n}{M \times (1 - W)} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$X$ — 试样中各待测组分含量,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

$C$ — 根据标准工作曲线得到的试样提取液中待测组分的含量,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$C_0$ — 根据标准工作曲线得到的空白试样提取液中待测组分的含量,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ — 试样定容体积, L;

$n$ — 稀释倍数;

$W$ — 含水率, %;

$M$ — 取样量, kg。



## 10 方法的定量限、准确度和精密度

### 10.1 定量限

取样量为200 mL，最终定容体积为1.00 mL时，水体中氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净的定量限均为0.05  $\mu\text{g/L}$ ；称样量为10 g，最终定容体积为1.00 mL时，底泥中氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净的定量限均为1.0  $\mu\text{g/kg}$ 。

### 10.2 准确度

水体中8种除草剂添加浓度为0.05  $\mu\text{g/L}$ ~2  $\mu\text{g/L}$ 时，回收率为70%~120%；底泥中8种除草剂添加浓度2  $\mu\text{g/kg}$ ~80  $\mu\text{g/kg}$ 时，回收率为70%~120%。

### 10.3 精密度

除草剂各组分的两次独立测定结果绝对差值不得超过算术平均值的15%。

附 录 A  
(资料性)  
除草剂特征离子

表A. 1给出了8种除草剂特征离子。

表A. 1 8种除草剂特征离子

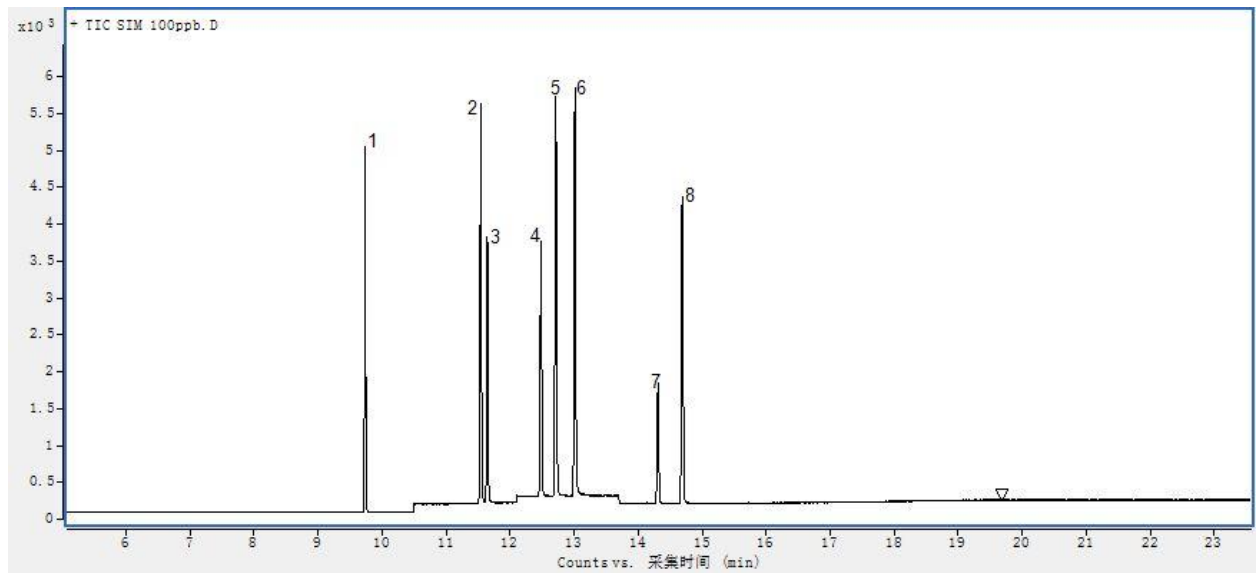
中文名称	英文名称	CAS 号	特征离子 ( $m/z$ )		保留时间 (min)
			定量离子	定性离子	
氟乐灵	trifluralin	1582-09-8	306.1	264.0	9.737
二甲戊灵	pendimethalin	40487-42-1	252.1	162.1	14.310
甲草胺	alachlor	15972-60-8	160.1	188.2	12.715
乙草胺	acetochlor	34256-82-1	146.1	162.1	12.484
丁草胺	butachlor	23184-66-9	176.1	160.1	14.689
莠去津	artrazine	1912-24-9	200.1	215.1	11.544
西玛津	simazine	122-34-9	201.1	186.1	11.648
扑草净	prometryn	7287-19-6	241.1	184.0	13.007

## 附录 B

(资料性)

## SIM 模式下 8 种除草剂的总离子流图

图B.1给出了SIM模式下8种除草剂的总离子流图。



标引序号说明：

1—氟乐灵；2—莠去津；3—西玛津；4—乙草胺；

5—甲草胺；6—扑草净；7—二甲戊灵；8—丁草胺。

图B.1 SIM 模式下 8 种除草剂的总离子流图