



中华人民共和国水产行业标准

SC/T 9454—2025

水产养殖环境(水体、底泥)中除草剂 农药多组分残留量测定 气相色谱-质谱法

Determination of herbicide multiresidues in water and sediment
from aquaculture environments by gas
chromatography-mass spectrometry method

2025-04-27 发布

中华人民共和国农业农村部

发布



前 言

本文件按照 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部渔业渔政管理局提出。

本文件由全国水产标准化技术委员会渔业资源分技术委员会(SAC/TC 156/SC 10)归口。

本文件起草单位：浙江省海洋水产研究所、中国水产科学研究院淡水渔业研究中心、浙江省水产技术推广总站、杭州南开日新生物技术公司、禹治环境科技(浙江)有限公司。

本文件主要起草人：李铁军、郝青、郭远明、孟顺龙、孙秀梅、周凡、胡红美、张少恩、鲍平勇、应忠真、何辉、陈青舟、王晓波。



水产养殖环境(水体、底泥)中除草剂农药多组分残留量测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本文件描述了气相色谱-质谱法测定水产养殖环境(水体、底泥)中除草剂农药多组分残留量的原理、试剂和材料、仪器设备、样品、试验步骤、数据处理以及检测方法灵敏度、准确度和精密度。

本文件适用于水产养殖环境(水体、底泥)中的氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净 8 种除草剂农药多组分残留量的测定。

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文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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

HJ 493 水质采样 样品的保存和管理技术规范

SC/T 9102.2 渔业生态环境监测规范 第 2 部分:海洋

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

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

水样采用正己烷和二氯甲烷萃取,中性氧化铝固相萃取柱净化;底泥样品经冷冻干燥后研磨均匀,用正己烷和乙酸乙酯混合溶液超声提取,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-质谱仪测定,外标法定量。

5 试剂和材料

所有试剂,除另有说明外,均为色谱纯试剂;所有试剂经气相色谱-质谱仪测定不得检出目标除草剂。实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 正己烷(C_6H_{14})。

5.1.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

5.1.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

5.1.4 丙酮(C_3H_6O)。

5.1.5 盐酸(HCl):优级纯,浓度 36%。

5.1.6 无水硫酸钠(Na_2SO_4):分析纯,650 °C 灼烧 4 h,干燥器中冷却后密封储存备用。

5.2 溶液配制

5.2.1 正己烷-乙酸乙酯溶液(1+1):量取 100 mL 正己烷(5.1.1)和 100 mL 乙酸乙酯(5.1.2),混合均匀。

5.2.2 正己烷-二氯甲烷-丙酮溶液(2+1+1):量取 100 mL 正己烷(5.1.1),50 mL 二氯甲烷(5.1.3)和 50 mL 丙酮(5.1.4),混合均匀。

5.2.3 盐酸溶液(1+1):在不断搅拌下,将 100 mL 盐酸(5.1.5),缓慢注入 100 mL 水中。

5.3 标准品

氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净标准品,标准物质基本信息见附录 A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备液(100.0 $\mu\text{g/mL}$):分别准确称取 5.0 mg 氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净标准品(5.3),用丙酮(5.1.4)溶解并定容至 50 mL,配制成浓度为 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光密封保存,有效期 6 个月。

5.4.2 混合标准储备液(10.0 $\mu\text{g/mL}$):分别准确吸取 5 mL 氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净标准储备液(5.4.1)置于 50 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(5.1.1)稀释定容,配制成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准储备液,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光密封保存,有效期 6 个月。

5.4.3 混合标准中间液(1.0 $\mu\text{g/mL}$):分别准确吸取 5 mL 氟乐灵、二甲戊灵、甲草胺、乙草胺、丁草胺、西玛津、莠去津、扑草净混合标准储备液(5.4.2)置于 50 mL 棕色容量瓶中,用正己烷(5.1.1)稀释定容,配制成 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光密封保存,有效期 1 个月。

5.4.4 基质匹配标准工作溶液:分别吸取适量混合标准中间液(5.4.3),置于经提取和净化的空白基质残渣中,用正己烷(5.1.1)定容至 10 mL。配制出各组分浓度均为 2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL、500 ng/mL 的混合标准工作液,现用现配。

5.5 材料

5.5.1 铜粉(200 目,纯度 99.7 %):盐酸溶液(5.2.3)浸泡 30 min,倾去酸,去离子水洗至中性,再用丙酮(5.1.4)洗涤 3 次,氮气吹干,充氮气保存于具塞玻璃瓶中。

5.5.2 石墨化碳黑:粒径 100 μm ~200 μm 。

5.5.3 水相滤膜:0.45 μm ,直径 50 mm。

5.5.4 有机相滤膜:0.22 μm 。

5.5.5 中性氧化铝固相萃取柱:1 000 mg/6 mL,或相当者。

5.5.6 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(5.5.2),浸泡于正己烷(5.1.1)中,湿法填充于中性氧化铝固相萃取柱(5.5.5)中,用一次性注射器推杆压实(石墨化碳黑高度约为 0.2 cm),再加 1 g 无水硫酸钠(5.1.6),压实。或选用性能相似商品柱。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱仪,配有电子轰击离子源(EI)源。

6.2 天平,感量分别为 0.000 1 g 和 0.01 g。

6.3 离心机,转速不低于 5 000 r/min。

6.4 冷冻干燥机。

6.5 旋涡混合器。

6.6 固相萃取装置,带真空泵。

6.7 旋转蒸发仪。

6.8 超声振荡器:20 kHz。

6.9 氮吹仪。

6.10 抽滤装置。

6.11 网筛:100 目。

6.12 研钵。

7 样品

7.1 海水养殖区样品按照 SC/T 9102.2 的规定进行样品采集,淡水养殖区按照 SC/T 9102.3 的规定进行样品采集,每个水样不少于 1 000 mL,底泥不少于 200 g。

7.2 将水样过水相滤膜(5.5.3)去除大颗粒杂质,按照 HJ 493 的规定,于 1℃~5℃ 冷藏、避光密封保存,1 d 内完成提取。

7.3 将底泥样品于-20℃~-18℃ 预冻后,经冷冻干燥机(-50℃,真空度<20 Pa)冷冻干燥 24 h~36 h,剔除大颗粒砾石、贝壳、动植物体等杂物,研钵研磨后过 100 目网筛,装入棕色广口玻璃瓶中,于 0℃~4℃ 冷藏、避光密封保存,14 d 内完成分析。

8 试验步骤

8.1 提取和净化

8.1.1 水样

8.1.1.1 提取

准确量取过膜后的试样(7.2)200 mL,移入 500 mL 分液漏斗中,加 20 mL 二氯甲烷(5.1.3),剧烈振荡 3 min(注意放气),静置,待上层水相澄清后,下层二氯甲烷相过无水硫酸钠(5.1.6)[称取约 10 g 无水硫酸钠,置于小漏斗上,用二氯甲烷(5.1.3)润洗,用于去除提取液中的水]收集于鸡心瓶中;用 20 mL 正己烷(5.1.1),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(5.1.6),与二氯甲烷相合并收集于同一鸡心瓶中,再用 5 mL 正己烷(5.1.1)冲洗无水硫酸钠,冲洗液一并收集,标记为提取液 A。

8.1.1.2 净化

将 8.1.1.1 的提取液 A 于 40℃ 水浴减压浓缩至约 0.5 mL,使用中性氧化铝固相萃取柱(5.5.5)对提取液进行净化:用 5 mL 正己烷(5.1.1)活化萃取柱,待正己烷液面与萃取柱填料相平时,将浓缩后的提取液 0.5 mL 全部转移至萃取柱上,再用 4 mL 二氯甲烷-正己烷-丙酮溶液(5.2.2)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,收集全部浓缩提取液和洗涤液,再氮吹至溶液全部挥发,残渣用正己烷(5.1.1)溶解并定容至 1.0 mL,过 0.22 μm 有机相滤膜(5.5.4)转移至进样瓶中供气相色谱-质谱仪分析。

8.1.2 底泥

8.1.2.1 提取

准确称取试样(7.3)2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管中,加 20 mL 正己烷-乙酸乙酯溶液(5.2.1),涡旋混合,浸泡 30 min,超声提取 30 min;5 000 r/min 离心 5 min,上层有机相过无水硫酸钠(5.1.6)[约 5 g,用正己烷-乙酸乙酯溶液(5.2.1)润洗]收集于鸡心瓶中;再加入 20 mL 正己烷-乙酸乙酯溶液(5.2.1),重复提取 1 次,合并提取液,标记为提取液 B。

8.1.2.2 净化

向 8.1.2.1 的提取液 B 中加入 2 g 铜粉(5.5.1),充分涡旋混合脱硫,静置 1 h~2 h,期间多次充分涡旋,若铜粉全部变为黑褐色则再加铜粉至其不再变色,按照 8.1.1.2 的步骤,使用石墨化碳黑-中性氧化铝复合固相萃取柱(5.5.6)进行后续净化。

8.2 测定

8.2.1 标准工作曲线的绘制

取基质匹配标准工作溶液(5.4.4)进行仪器测定,以目标物的峰面积为纵坐标,对应浓度为横坐标绘制标准工作曲线,求回归方程和相关系数。8 种除草剂混合标准溶液色谱图见附录 B。

8.2.2 气相色谱参考条件

气相色谱的条件为:

- a) 色谱柱:DB-5 MS 毛细管气相色谱柱(30 m×0.25 mm,膜厚 0.25 μm),或性能相当者;
- b) 进样口温度:260℃;

- c) 载气:高纯氦气(纯度≥99.999 %),流速 1.0 mL/min;
- d) 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;
- e) 进样方式:不分流进样;
- f) 进样量:1 μL。

8.2.3 质谱参考条件

质谱的条件为:

- a) 离子源:EI 源(70 eV);
- b) 离子源温度:260 ℃;
- c) 四极杆温度:150 ℃;
- d) 传输线温度:150 ℃;
- e) 监测方式:选择离子监测模式(SIM);
- f) 溶剂延迟时间:5 min;
- g) 驻留时间:25 ms~75 ms。
- h) 目标化合物的扫描离子见附录 A。

8.2.4 气相色谱-质谱仪测定

8.2.4.1 定性测定

根据 8.2.1、8.2.2 和 8.2.3 的条件测定样品和建立标准工作曲线,如果样品中化合物质量色谱峰的保留时间与标准溶液相比在±5%的可允许范围之内;待测化合物的定性离子对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 定性确证时相对离子的丰度的最大允许偏差

单位为百分号

相对离子丰度	最大允许偏差
>50	±20
>20~50	±25
10~20	±30
≤10	±50

8.2.4.2 定量测定

按照外标法进行定量测定。

8.2.5 空白试验

除不加试样外,按 8.1、8.2.1~8.2.4 的步骤进行。

8.2.6 平行试验

按 8.1、8.2.1~8.2.4 的步骤,对同一试样进行平行试验测定。

9 数据处理

9.1 水样结果计算

水样中除草剂残留量按公式(1)计算,计算结果需扣除空白值,最终结果保留 3 位有效数字。

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_0) \times V_1}{V_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X₁——试样中各待测组分含量的数值,单位为微克每升(μg/L);
- C₁——根据标准曲线得到的试样提取液中待测组分浓度的数值,单位为微克每升(μg/L);
- C₀——根据标准曲线得到的空白试样提取液中待测组分浓度的数值,单位为微克每升(μg/L);

V_1 ——试样定容体积的数值,单位为升(L);
 V_s ——取样体积的数值,单位为升(L)。

9.2 底泥结果计算

底泥中除草剂残留量按公式(2)式计算,计算结果需扣除空白值,最终结果保留 3 位有效数字。

$$X_2 = \frac{(C_2 - C_0) \times V_2}{M} \dots\dots\dots (2)$$

式中:
 X_2 ——试样中各待测组分含量的数值,单位为微克每千克干重($\mu\text{g/kg,dw}$);
 C_2 ——根据标准曲线得到的试样提取液中待测组分浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
 C_0 ——根据标准曲线得到的空白试样提取液中待测组分浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
 V_2 ——试样定容体积的数值,单位为升(L);
 M ——取样量的数值,单位为千克(kg)。

10 检测方法灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

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 $\mu\text{g/L}$,
检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。

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 5.00 $\mu\text{g/kg}$,
检出限为 3.00 $\mu\text{g/kg}$ 。

10.2 准确度

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、扑草净添加浓度分别为 0.1 ng/mL ~
0.5 ng/mL 时,回收率为 70 %~120 %。

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、扑草净添加浓度分别为 5 ng/g ~
40 ng/g 时,回收率为 70 %~120 %。

10.3 精密度

本方法批内相对标准偏差 $\leq 15\%$,批间相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

附 录 A
(资料性)
8 种除草剂基本信息及特征离子

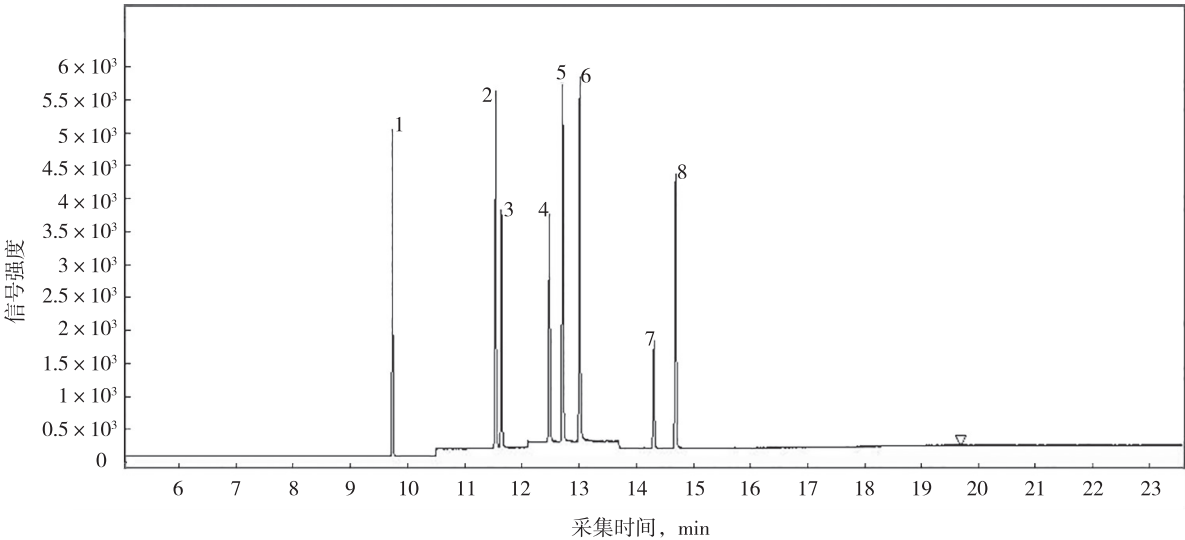
8 种除草剂的中文名称、英文名称、CAS 号、纯度及特征离子见表 A. 1。

表 A. 1 8 种除草剂的中文名称、英文名称、CAS 号、纯度及特征离子

中文名称	英文名称	CAS 号	纯度	特征离子	
				定量离子 <i>m/z</i>	定性离子 <i>m/z</i>
氟乐灵	trifluralin	1582-09-8	98.36%	306.1	264.0、290.0
二甲戊灵	pendimethalin	40487-42-1	97.34%	252.1	160.1、220.0
甲草胺	alachlor	15972-60-8	99.34%	160.1	184.0、146.1
乙草胺	acetochlor	34256-82-1	97.34%	146.1	188.2、162.1
丁草胺	butachlor	23184-66-9	96.72%	176.1	188.1、160.1
西玛津	simazine	122-34-9	98.95%	306.1	186.1、201.1
莠去津	atrazine	1912-24-9	99.46%	306.1	215.1、200.1
扑草净	prometryn	7287-19-6	99.65%	241.1	162.1、149.0

附 录 B
(资料性)
8 种除草剂混合标准溶液色谱图

8 种除草剂混合标准溶液色谱图见图 B. 1。



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 8 种除草剂混合标准溶液(100 ng/mL)色谱图