

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1054-2019

土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯(盐) 类农药总量的测定 顶空/气相色谱法

Soil and sediment—Determination of dithiocarbamate pesticides
—Headspace gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处理.....	7
附录 A（资料性附录） 方法的精密度和准确度	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的顶空/气相色谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：海南省环境监测中心站。

本标准验证单位：重庆市生态环境监测中心、湖北省环境监测中心站、海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心、海口市环境保护监测站、三亚市环境监测站和海口市疾病预防控制中心。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的测定

顶空/气相色谱法

警告：实验中所使用的化学试剂具有一定毒性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的顶空/气相色谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的测定，以代森锰锌或二硫化碳计。

本标准不适用于含羟基黄原酸及其盐类土壤和沉积物样品的测定。

当取样量为 2 g，以代森锰锌计时，方法检出限为 0.05 mg/kg，测定下限为 0.20 mg/kg；以二硫化碳计时，方法检出限为 0.03 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量 the dithiocarbamate pesticides

指在本标准规定的条件下，分子结构中含二硫代氨基甲酰基的农药（代森锰锌、福美双、福美锌、福美铁、代森联、代森锰、代森锌、代森钠、丙森锌等）分解生成二硫化碳的总量，以代森锰锌或二硫化碳计。

4 方法原理

在一定温度下，顶空瓶内土壤或沉积物中的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在含氯化亚锡的无机酸介质中反应生成二硫化碳，当二硫化碳在气液固三相中达到热力学动态平衡后，气相中的二硫化碳经气相色谱分离，用电子捕获检测器（ECD）检测，根据二硫化碳的量计算二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的总量。

5 干扰和消除

样品中的二硫化碳会对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定产生正干扰，用酸解样品的测定结果减去未酸解样品的测定结果予以扣除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备的纯水或无二硫化碳水。

6.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.2 氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.3 氯化钠（ NaCl ）：优级纯。

在马弗炉中 400°C 下烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至密封玻璃瓶中保存。

6.4 乙二胺四乙酸二钠（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.5 L-半胱氨酸盐酸盐（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S HCl H}_2\text{O}$ ）。

6.6 氢氧化钠（ NaOH ）。

6.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$ 。

称取 20 g 氢氧化钠（6.6）溶于少量实验用水中，稀释至 50 ml。

6.8 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$ 。

取 81 ml 硫酸（6.1），缓慢倒入实验用水中，稀释定容至 500 ml。

6.9 EDTA-半胱氨酸碱性溶液。

称取 12.5 g 乙二胺四乙酸二钠（6.4）和 12.5 g L-半胱氨酸盐酸盐（6.5），加入 800 ml 实验用水，溶解并混匀，用氢氧化钠溶液（6.7）调节 pH 为 9.0~10.0。

6.10 氯化亚锡-硫酸溶液： $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ g/L}$ 。

称取 7.5 g 氯化亚锡（6.2），缓慢加入 500 ml 硫酸溶液（6.8）中，溶解并混匀。

6.11 代森锰锌（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{MnZn}$ ）：纯度 $\geq 97.5\%$ 。

6.12 代森锰锌标准贮备液： $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 50 mg（精确到 0.1 mg）代森锰锌（6.11），移入 500 ml 棕色容量瓶中，加入 EDTA-半胱氨酸碱性溶液（6.9）溶解并定容，摇匀， 4°C 以下密闭避光冷藏保存，保存时间为 2 个月。

6.13 代森锰锌标准使用液： $0.20 \mu\text{g/ml} \sim 20.0 \mu\text{g/ml}$ 。

分别取适量代森锰锌标准贮备液（6.12）于 10 ml 棕色容量瓶中，用 EDTA-半胱氨酸碱

性溶液（6.9）定容，配制成 0.20 µg/ml、0.60 µg/ml、1.00 µg/ml、2.00 µg/ml、6.00 µg/ml、10.0 µg/ml 和 20.0 µg/ml 标准使用液，临用现配，不少于 5 个浓度点。

6.14 石英砂（SiO₂）：粒径 270 µm~830 µm（50 目~20 目）。

使用前 160℃下烘烤 2 h。

6.15 氮气：纯度≥99.999%。

7 仪器和设备

7.1 气相色谱仪：具有电子捕获检测器（ECD，采用 ⁶³Ni 放射源），具分流/不分流进样口，可程序升温。

7.2 色谱柱：石英毛细管柱。30 m（长）× 0.32 mm（内径），固定相为键合硅胶或其他等效毛细管柱，适用于分析轻烃和气体硫化物。

7.3 自动顶空进样器：顶空瓶（22 ml）、密封垫（聚四氟乙烯/硅氧烷材料）、瓶盖（螺旋盖或一次使用压盖）。

7.4 恒温水浴振荡器：振荡频率为 120 次/min。

7.5 分析天平：感量为 0.01 g 和 0.1 mg。

7.6 采样瓶：广口棕色磨口玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫棕色螺口玻璃瓶。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存；按照 GB 17378.3、GB 17378.5、HJ 494、HJ 495 和 HJ/T 91 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。

样品应于洁净的采样瓶（7.6）中保存，运输过程中应避光、密封、冷藏。如暂不能分析，应将样品置于 4℃以下冷藏保存，保存时间不超过 5 d。

8.2 水分的测定

在称取样品时，另称取一份样品进行水分的测定。按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

8.3 试样的制备

8.3.1 酸解试样

去除新鲜样品中的石子、叶片等异物，混匀。称取 2 g（精确到 0.01 g）样品和 3 g（精确到 0.1 g）氯化钠（6.3）于 22 ml 顶空瓶中，准确加入 1.0 ml EDTA-半胱氨酸碱性溶液（6.9）和 7.0 ml 氯化亚锡-硫酸溶液（6.10），立即密封。在 80℃恒温水浴振荡器（7.4）上以 120 次/min 的频率振荡 90 min 后，24 h 内完成分析。

8.3.2 未酸解试样

去除新鲜样品中的石子、叶片等异物，混匀。称取 2 g（精确到 0.01 g）样品和 3 g（精确到 0.1 g）氯化钠（6.3）于 22 ml 顶空瓶中，加入 8.0 ml 实验用水，立即密封，以 120 次/min 的频率室温振荡 10 min 后，24 h 内完成分析。

8.4 空白试样的制备

以石英砂（6.14）代替试样，按与试样制备（8.3）相同的步骤进行空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：65℃；加热平衡时间：15 min；取样针温度：90℃；传输线温度：115℃；加压时间：2 min；进样时间：0.04 min；拔针时间：0.5 min。

9.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：210℃；载气（6.15）流速：2.0 ml/min（恒流模式）；进样方式：分流进样（分流比 5:1）；升温程序：初始柱温 60℃保持 2 min，以 10℃/min 升到 110℃保持 2 min，再以 15℃/min 升到 200℃保持 4 min；检测器温度：280℃；尾吹气（6.15）流量：30 ml/min。

9.2 工作曲线的建立

向 7 支顶空瓶中依次加入 2 g（精确到 0.01 g）石英砂（6.14）、3 g（精确到 0.1 g）氯化钠（6.3）、7.0 ml 氯化亚锡-硫酸溶液（6.10）和 1.0 ml 不同浓度的标准使用液（6.13），立即密封，配制含代森锰锌分别为 0.20 μg、0.60 μg、1.00 μg、2.00 μg、6.00 μg、10.0 μg 和 20.0 μg 标准系列。将制好的标准系列样品在 80℃恒温水浴振荡器（7.4）上以 120 次/min 的频率振荡 90 min 后，按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次进样分析，记录峰面积或峰高。以标准系列溶液中代森锰锌的含量（μg）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立工作曲线。

9.3 标准样品色谱图

在本标准推荐的仪器参考条件（9.1）下，代森锰锌酸解生成二硫化碳的参考色谱图见图 1。

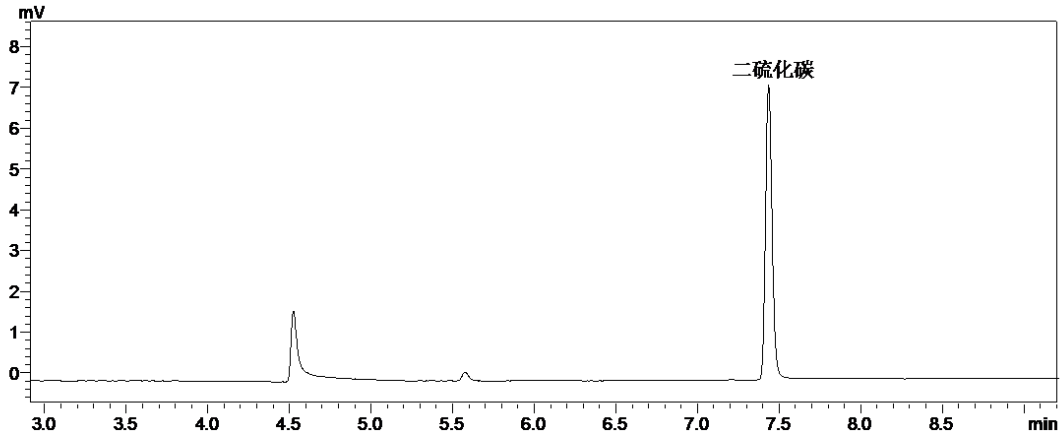


图1 代森锰锌酸解生成二硫化碳的标准色谱图

9.4 试样测定

将制备好的酸解试样（8.3.1）和未酸解试样（8.3.2）置于自动顶空进样器（7.3）上，按照与工作曲线（9.2）相同的仪器条件进行试样的测定。

9.5 空白试验

按照与试样测定（9.4）相同的操作步骤进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

以代森锰锌反应生成二硫化碳的保留时间定性。样品分析前，应建立保留时间窗 $t \pm 3s$ ， t 为初次校准时，各浓度级别目标化合物的保留时间均值， s 为初次校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。当分析样品时，目标化合物应在保留时间窗内出峰。

10.2 结果计算

土壤中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{m_1 - m_0}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： w_1 ——土壤中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量（以代森锰锌计），mg/kg；

m_1 ——由工作曲线所得酸解试样中代森锰锌的质量， μg ；

m_0 ——由工作曲线所得未酸解试样中二硫化碳折算成代森锰锌的质量， μg ；

m ——取样量（湿重），g；

w_{dm} ——土壤样品中干物质含量，%。

沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{m_2 - m_3}{m' \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： w_2 ——沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量（以代森锰锌计），mg/kg；

m_2 ——由工作曲线所得酸解试样中代森锰锌的质量, μg ;

m_3 ——由工作曲线所得未酸解试样中二硫化碳折算成代森锰锌的质量, μg ;

m' ——取样量(湿重), g ;

w_{H_2O} ——沉积物样品含水率, %。

土壤或沉积物中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药总量以二硫化碳计时,按公式(3)计算。

$$w_{cs_2} = 0.574 \times w \quad (3)$$

式中: w_{cs_2} ——土壤或沉积物中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药总量(以二硫化碳计), mg/kg ;

0.574——代森锰锌换算为二硫化碳的系数;

w ——土壤(w_1)或沉积物(w_2)中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药总量(以代森锰锌计), mg/kg 。

10.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致,最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对代森锰锌加标含量为 0.30 mg/kg 、1.00 mg/kg 、9.00 mg/kg 的空白石英砂加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~4.1%、1.1%~3.8% 和 0.9%~2.6%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.8%、9.9% 和 8.2%; 重复性限分别为 0.02 mg/kg 、0.08 mg/kg 和 0.48 mg/kg ; 再现性限分别为 0.06 mg/kg 、0.28 mg/kg 和 2.0 mg/kg 。

六家实验室分别对代森锰锌加标含量为 0.30 mg/kg 、1.00 mg/kg 、9.00 mg/kg 的砂土型土壤、壤土型土壤和黏土型土壤样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~8.6%、1.8%~4.8% 和 1.1%~5.1%; 实验室间相对标准偏差分别为 9.0%、9.6% 和 5.6%; 重复性限分别为 0.04 mg/kg 、0.08 mg/kg 和 0.80 mg/kg ; 再现性限分别为 0.08 mg/kg 、0.27 mg/kg 和 1.6 mg/kg 。

六家实验室分别对代森锰锌加标含量为 1.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg 的湖库型沉积物和河流型沉积物样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~4.0%、1.3%~5.8%; 实验室间相对标准偏差分别为 11%、6.8%; 重复性限分别为 0.07 mg/kg 、1.1 mg/kg ; 再现性限分别为 0.32 mg/kg 、1.9 mg/kg 。

以代森锰锌计和二硫化碳计的方法精密度汇总数据参见附录 A。

11.2 准确度

六家实验室分别对代森锰锌加标含量为 0.30 mg/kg 、1.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg 的砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤样品以及代森锰锌加标含量为 1.00 mg/kg 农用地含代森锰锌土壤样品进行 6 次重复测定。加标回收率范围分别为: 87%~113%、82%~107%、91%~106% 和 87%~107%, 加标回收率最终值分别为: 101% \pm 18%、96% \pm 18%、101% \pm 12% 和 100%

±15%。

六家实验室分别对代森锰锌加标含量为 1.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg 的湖库型沉积物和河流型沉积物样品进行 6 次重复测定。加标回收率范围分别为 81%~110%、85%~103%；加标回收率最终值：99% ±22%、94% ±12%。

以代森锰锌计和二硫化碳计的方法准确度汇总数据参见附录 A。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个实验室空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限。

12.2 校准

工作曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新建立工作曲线。每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次工作曲线的中间浓度点校准，校准点测定值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样，平行样分析结果相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个基体加标样，基体加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处理

使用过的标准物质及废酸应集中收集，委托有资质的单位进行处置。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 方法的精密度汇总表

化合物	基体类型	加标浓度 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
二硫代 氨基甲 酸酯 (盐)类 农药(以 代森锰 锌计)	空白石英砂	0.30	0.30	1.4~4.1	6.8	0.02	0.06
		1.00	0.98	1.1~3.8	9.9	0.08	0.28
		9.00	8.54	0.9~2.6	8.2	0.48	2.0
	砂土型土壤	0.30	0.30	1.6~8.6	9.0	0.04	0.08
	壤土型土壤	1.00	0.96	1.8~4.8	9.6	0.08	0.27
	黏土型土壤	9.00	9.11	1.1~5.1	5.6	0.80	1.6
	湖库型沉积 物	1.00	0.99	1.8~4.0	11	0.07	0.32
	河流型沉积 物	9.00	8.45	1.3~5.8	6.8	1.1	1.9
农用地含代 森锰锌土壤	1.00	—	4.1~11	—	—	—	
二硫代 氨基甲 酸酯 (盐)类 农药(以 二硫化 碳计)	空白石英砂	0.17	0.17	2.4~4.2	7.9	0.02	0.04
		0.57	0.56	1.1~3.8	9.3	0.04	0.15
		5.16	4.89	0.9~2.6	8.3	0.28	1.2
	砂土型土壤	0.17	0.17	2.2~8.2	7.7	0.02	0.04
	壤土型土壤	0.57	0.55	1.8~4.8	9.3	0.05	0.15
	黏土型土壤	5.16	5.22	1.1~5.1	5.6	0.46	0.92
	湖库型沉积 物	0.57	0.56	1.8~4.0	11	0.04	0.18
	河流型沉积 物	5.16	4.84	1.3~7.5	6.8	0.64	1.1
农用地含代 森锰锌土壤	0.57	—	4.1~11	—	—	—	

表 A.2 方法的准确度汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率均值 \bar{P} (%)	加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药(以代森锰锌计)	砂土型土壤	0.30	87~113	101	9.0	101 ± 18
	壤土型土壤	1.00	82~107	96	9.1	96 ± 18
	黏土型土壤	9.00	91~106	101	5.8	101 ± 12
	湖库型沉积物	1.00	81~110	99	11	99 ± 22
	河流型沉积物	9.00	85~103	94	6.2	94 ± 12
	农用地含代森锰锌土壤	1.00	87~107	100	7.5	100 ± 15
二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药(以二硫化碳计)	砂土型土壤	0.17	88~113	102	8.6	102 ± 18
	壤土型土壤	0.57	82~107	96	9.2	96 ± 18
	黏土型土壤	5.16	91~106	101	5.8	101 ± 12
	湖库型沉积物	0.57	81~110	99	11	99 ± 22
	河流型沉积物	5.16	85~103	94	6.2	94 ± 12
	农用地含代森锰锌土壤	0.57	86~107	100	7.5	100 ± 15