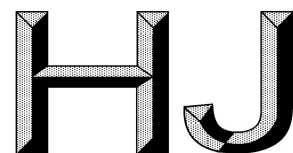


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

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

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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.....	8
14 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，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。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

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20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□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。

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范

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 dithiocarbamate

指分子结构中含二硫代氨基甲酰基的农药，如代森锰锌、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。

3.2

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量 the total dithiocarbamates

指在本标准规定的条件下，样品中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药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，气相中的样品经气相色谱分离，用电子捕获检测器（ECD）检测二硫化碳，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

5.1 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，可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。

5.2 样品含有二硫代官能团且在本标准规定条件下能分解生成二硫化碳的化合物（例如，烃基黄原酸及其盐类等）对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定产生正干扰。

6 试剂和材料

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

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（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）。

6.6 氢氧化钠（ NaOH ）。

6.7 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g/ml}$ 。

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 9.5~10.5。

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 代森锰锌标准储备溶液： $\rho \approx 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.010 g（称准至 0.0001g）代森锰锌（6.11），移入 100 ml 棕色容量瓶中，加

入 EDTA-半胱氨酸碱性溶液（6.9）溶解并定容至刻度，摇匀，4℃以下密闭避光保存，保存期 2 个月。

6.13 代森锰锌标准使用液：0.20 μg/ml~20.0 μg/ml。

分别取适量代森锰锌标准储备溶液（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。

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

使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

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 Ni⁶³ 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 150 次/min。

7.5 天平：精度为 0.01 g 和 0.0001 g。

7.6 采样瓶：广口棕色磨口玻璃瓶或聚四氟乙烯衬垫螺口玻璃瓶。

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。加热酸解后的试样应在 24 h 内完成仪器分析。

8.2 水分的测定

土壤干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

8.3 试样的制备

8.3.1 酸解试样

称取 2 g（精确至 0.01 g）试样和 3 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，待测。

8.3.2 未酸解试样

称取另一份 2 g（精确至 0.01 g）试样和 3 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，在恒温水浴振荡器（7.4）中以 120 次/min 的频率常温振荡 10 min 后，待测。

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 测量条件

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℃；传输线经过惰性处理；加压时间：2 min；进样时间：0.04 min；拔针时间：0.5 min。

9.1.2 气相色谱分析参考条件

进样口温度：210℃；载气：氮气（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：氮气（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（精确至 0.01 g）石英砂（6.14）、3 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，记录峰面积和峰高。以标准系列中代森锰锌的含量（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

图 1 为在本标准推荐的仪器条件（9.1）下参考标准色谱图。

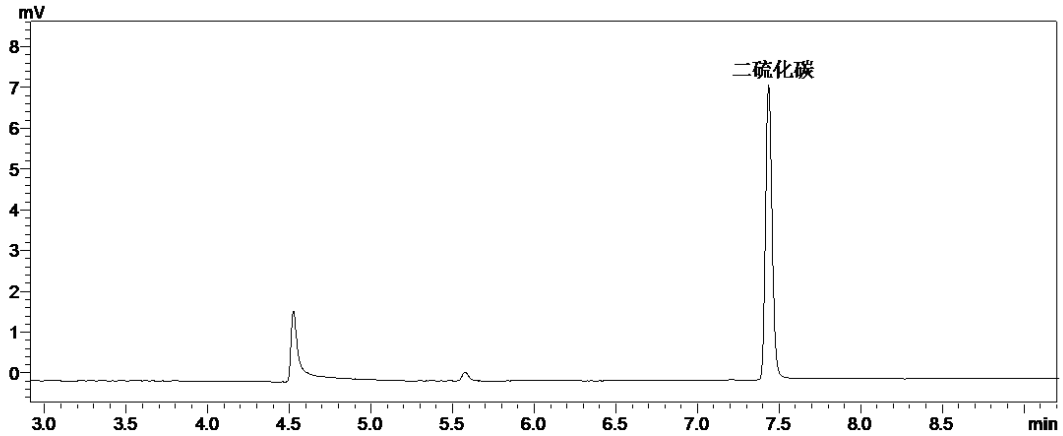


图 1 代森锰锌酸解生成二硫化碳的标准色谱图

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）建立相同的仪器条件进行试样测定。

9.5 空白试验

按与试样测定（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。

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：

$$\omega_{\text{代森锰锌}} = \frac{m_1 - m_0}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： $\omega_{\text{代森锰锌}}$ ——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 ——试样质量（湿重），g；

w_{dm} ——试样中干物质含量，%。

沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量按公式（2）计算：

$$\omega_{\text{代森锰锌}} = \frac{m_1 - m_0}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (2)$$

式中： $\omega_{\text{代森锰锌}}$ ——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_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 ——试样质量（湿重），g；

w_{H_2O} ——试样含水率，%。

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。

$$\omega_{cs_2} = 0.573 \times \omega_{\text{代森锰锌}} \quad (3)$$

式中： ω_{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）；

0.573——代森锰锌换算为二硫化碳的系数。

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。若以二硫化碳计，实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~4.2%、1.1%~3.8%和 0.9%~2.6%；实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、9.3%和 8.3%；重复性限分别为 0.02 mg/kg、0.04mg/kg 和 0.28 mg/kg；再现性限分别为 0.04 mg/kg、0.15 mg/kg 和 1.2 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。若以二硫化碳计，实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~8.2%、1.8%~4.8%和 1.1%~5.1%；实验室间相对标准偏差分别为 7.7 %、9.3%和 5.6%；重复性限分别为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 和 0.46 mg/kg；再现性限分别为 0.04 mg/kg、0.15 mg/kg 和 0.92 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。若以二硫化碳计，实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~4.0%、1.3%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、6.8%；重复性限分别为 0.04 mg/kg、0.64 mg/kg；再现性限分别为 0.18 mg/kg、1.1 mg/kg。

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、黏土型土壤和农用地含代森锰锌土壤样品进行 6 次重复测定。加标回收率平均值分别为：101%、96%、101%和 100%，加标回收率最终值分别为：101%±18%、96%±18%、101%±12%和 100%±15%；若以二硫化碳计，加标回收率平均值分别为：102%、96%、101%和 100%，加标回收率最终值分别为：102%±18%、96%±18%、101%±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。加标回收率平均值分别为：99%、94%，加标回收率最终值分别为：99%±22%、94%±12%；若以二硫化碳计时，加标回收率平均值分别为：99%、94%，加标回收率最终值分别为：99%±22%、94%±12%。

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（每批次少于 20 个样品）至少做一个空白试样，目标化合物浓度均应低于方法检出限。否则，应查明原因，及时消除。

12.2 校准

12.2.1 工作曲线

工作曲线的相关系数 ≥ 0.995 ，否则重新绘制工作曲线。

12.2.2 初始校准

初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时，须重新绘制工作曲线，进行初始校准。

12.2.3 连续校准

每 20 个样品或每批次（每批次少于 20 个样品）须用工作曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准。连续校准的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内，否则应重新绘制工作曲线。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少分析一个平行样品，平行双样测定结果相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定一个加标样品。实际样品加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处理

使用过的标准物质及废酸不能随意倾倒，应集中收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

高含量样品分析后，应分析空白试样，直至空白试样中目标物的浓度小于检出限时，才可以进行后续分析。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 六家实验室空白加标测定精密度汇总表

化合物名称	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)
代森锰锌	0.30	1.4~4.1	6.8	0.02	0.06
	1.00	1.1~3.8	9.9	0.08	0.28
	9.00	0.9~2.6	8.2	0.48	2.0
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	2.4~4.2	7.9	0.02	0.04
	0.57	1.1~3.8	9.3	0.04	0.15
	5.16	0.9~2.6	8.3	0.28	1.2

表 A.2 六家实验室实际样品加标测定精密度汇总表

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)
代森锰锌	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	—	—	—
代森锰锌 (以二硫化碳计)	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.3 六家实验室实际样品加标测定的准确度

化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
代森锰锌	砂土型土壤	0.30	101	9.0	101 ± 18
	壤土型土壤	1.00	96	9.1	96 ± 18
	黏土型土壤	9.00	101	5.8	101 ± 12
	湖库型沉积物	1.00	99	11	99 ± 22
	河流型沉积物	9.00	94	6.2	94 ± 12
	农用地含代森锰锌土壤	1.00	100	7.5	100 ± 15
代森锰锌 (以二硫化碳计)	砂土型土壤	0.17	102	8.6	102 ± 18
	壤土型土壤	0.57	96	9.2	96 ± 18
	黏土型土壤	5.16	101	5.8	101 ± 12
	湖库型沉积物	0.57	99	11	99 ± 22
	河流型沉积物	5.16	94	6.2	94 ± 12
	农用地含代森锰锌土壤	0.57	100	7.5	100 ± 15