

附件 5

《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
（征求意见稿）》
编制说明

《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》标准编制组

二〇一八年六月

项目名称：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

项目统一编号：2015-25

承担单位：海南省环境监测中心站

编制组主要成员：何书海、陈表娟、李腾崖、张鸣珊、徐诗琴、曹小聪、
杨安富、唐海武、梁焱

标准所技术管理负责人：李琴

监测司项目负责人：曹勤、赵国华

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性.....	3
2.1 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3. 国内外相关分析方法研究.....	11
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	11
3.2 国内外相关分析方法.....	11
3.3 本标准与国内外相关分析方法的关系.....	15
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	16
4.1 标准制修订的基本原则.....	16
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	17
4.3 标准制修订的技术路线.....	17
5. 方法研究报告.....	19
5.1 方法研究的目标.....	19
5.2 方法原理.....	19
5.3 干扰和消除.....	19
5.4 试剂和材料.....	21
5.5 仪器和设备.....	23
5.6 样品保存.....	30
5.7 分析步骤.....	31
5.8 方法的适用性.....	42
5.9 结果计算与表示.....	49
5.10 质量控制与保证.....	49
6. 方法验证方案.....	51
6.1 方法验证实验室和人员情况.....	51
6.2 方法验证方案.....	52
6.3 方法验证过程.....	53
7. 与开题报告的差异说明.....	54
8. 参考文献.....	54
附一 方法验证报告.....	58

《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》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），海南省环境监测中心站承担《土壤和沉积物 代森锰锌的测定 顶空/气相色谱法》标准制修订任务。项目编号为：2015-25。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

海南省环境监测中心站接到原环境保护部下发的《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目工作的通知》（环办函〔2015〕329 号）的任务以后，成立了标准编制组，由中心实验室从事样品前处理、色谱分析的分析人员承担本课题。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2015 年 5~8 月，标准编制组查阅了大量国内外相关文献，文献主要集中在代森锰锌农药的基本理化性质、环境危害、国内外相关分析方法和限值标准等方面，重点调研了顶空/气相色谱法测定代森锰锌农药的应用情况。同时对方法的适用范围和检出限等情况进行分析，为本标准的制修订工作积累了经验。

1.2.3 编写开题论证报告

2015 年 9-10 月，标准编制组在相关试验和资料的基础上，编写了开题论证报告和标准文本草案。

1.2.4 召开开题论证会

2016 年 1 月，原环境保护部环境监测司和科技标准司在北京组织召开了本项目开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全，内容较为详实完整，格式较规范；
- 二、标准主编单位对国内相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、本标准适用范围、主要内容、技术路线和验证方案较为合理可行。

论证委员会通过该标准的开题论证。提出如下修改意见和建议：

- 1、标准名称改为《土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定 顶空/气相色谱法》；
- 2、增加二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药术语和定义，增加干扰与消除部分内容；
- 3、通过实验进一步确定保存时间及检测器的类型；

4、根据 HJ 168 和本方法的性能来确定方法的线性范围和验证样品浓度。

1.2.5 研究建立标准方法，进行标准方法验证试验

2016 年 2 月~2016 年 12 月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见，确定了实验方法，并进行了样品保存、检测器类型、方法精密度、准确度及检出限测定等大量的实验研究，确定最佳实验条件，编制了《土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定 顶空/气相色谱法》方法的验证方案。2017 年 5 月，通过函审方式组织专家对编制文本和验证方案进行审核，并按专家意见对其修改并完善。

1.2.6 方法验证工作

2017 年 7 月~2017 年 9 月，根据原环境保护部发布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）、《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关要求，项目编制组选择 6 家实验室进行方法验证，并将数据汇总、分析，形成了《方法验证报告》。

1.2.7 编制标准文本和编制说明征求意见稿

2017 年 9 月~2017 年 12 月，根据实验研究结果、实验室间验证结果，在总结分析国内外相关标准的基础上，编写了《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》的征求意见稿及编制说明。2017 年 11 月，通过函审方式组织专家对征求意见稿及编制说明进行审核，并按专家意见对其修改并完善后，上报环境监测司和环境标准研究所。

1.2.8 标准征求意见稿技术审查会

2018 年 2 月 1 日，原环境保护部环境监测司组织召开了标准征求意见稿技术审查会，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、标准名称更改为：《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》；

2、在编制说明中补充 EDTA-半胱氨酸碱性溶液的 pH 值对标准溶液保存及测定结果的影响，补充主要干扰物质及来源；

3、在标准文本中补充不少于 3 家实验室的实际样品的实验室内的平行双样精密度；

4、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2. 标准制修订的必要性

2.1 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的环境危害

2.1.1 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的基本理化性质

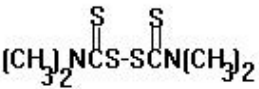
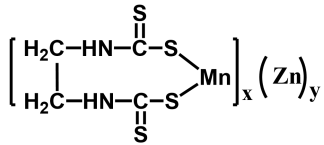
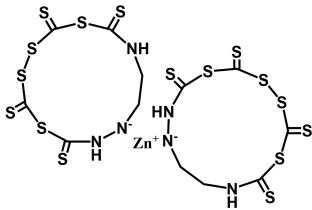
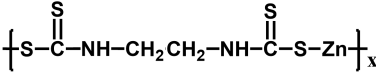
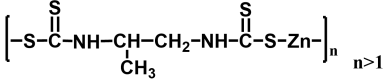
二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药中均含二硫代氨基甲酰基结构，按化学结构可将其分为二甲基二硫氨基甲酸盐（产品有福美双、福美锌、福美铁）、乙撑二硫代氨基甲酸盐（产品有代森锰锌、代森联、代森锌、代森锰）和丙撑二硫代氨基甲酸盐（产品有丙森锌）。二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药大都难溶于水，不溶于大多数有机溶剂。它们大多为白色或微黄色粉末，其基本理化性质详见表 2-1。

2.1.2 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的概况及发展趋势

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药是用于取代铜制剂的保护性杀菌剂。60 年代后，二硫代氨基甲酸酯（盐）类杀菌剂逐步发展成为世界范围内产量最大的一类杀菌剂，到 2011 年二硫代氨基甲酸酯（盐）类杀菌剂的全球市场销售额为 8.85 亿美元，占全球农药市场销售额的 1.8%。二硫代氨基甲酸酯（盐）类杀菌剂中销售额排名前 5 位分别是代森锰锌、福美双、丙森锌、代森联和代森锰，其中代森锰锌占二硫代氨基甲酸酯（盐）类杀菌剂销售额的 70.1%，福美双占 10.7%，丙森锌占 6.2%，代森联占 4.5%，代森锰占 3.9%，代森锰锌已成为世界上使用最广泛的保护性杀菌剂之一。

我国 1980 年开始研制二硫代氨基甲酸酯（盐）类杀菌剂，截至 2017 年 12 月，国内代森锰锌原药生产企业有 12 家，代森锌原药生产企业有 2 家，福美双原药生产企业有 4 家。在有效生产期内，国内代森锰锌制剂产品 594 种（其中单剂 171 种，复配制剂 423 种；可湿性粉剂占 95%，悬浮剂占 3%，水分散粒剂占 2%），代森锌制剂产品 49 种（其中单剂 44 种，复配制剂 5 种，可湿性粉剂占 100%），福美双制剂产品 257 种（其中单剂 43 种，复配制剂 214 种，可湿性粉剂占 80%以上），丙森锌制剂产品 44 种（其中单剂 25 种，复配制剂 19 种，可湿性粉剂占 93%），代森联制剂产品 1 种。

表 2-1 目标化合物基本信息

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	结构式	理化性质
1	福美双	Thiram	137-26-8	$C_6H_{12}N_2S_4$	240.44		无色晶体，熔点为 155~156℃，密度 1.29 (20℃)，酸性介质中分解，长期接触日照、热、空气和潮湿会变质。
2	代森锰锌	Mancozeb	8018-01-7	$C_4H_6N_2S_4MnZn$	265.31		熔点为 192~204℃，熔点为 136℃。纯品为白色粉末，工业品为灰白色或淡黄色粉末，有臭鸡蛋味，挥发性小，难溶于水，不溶于大多数有机溶剂，但溶于吡啶和强螯合剂溶液中，对光、热、潮湿不稳定，易分解出二硫化碳，遇碱性物质或铜、汞等物质均易分解放出二硫化碳而减效。
3	代森联	Metiram	9006-42-2	$C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3$	1088.6		纯品为白色粉末，工业品为灰白色或淡黄色粉末，有鱼腥味，难溶于水，不溶于大多数有机溶剂，但能溶于吡啶中，对光、热、潮湿不稳定，易分解出二硫化碳，遇碱性物质或铜、汞等物质易分解放出二硫化碳而减效，挥发性小。
4	代森锌	zineb	12122-67-7	$C_4H_8N_2S_4Zn$	267.3		灰白色粉末，工业品为淡黄色粉末，略带臭鸡蛋味，吸湿性强，不溶于一般有机溶剂，溶于某些螯合剂，长期置于光、潮湿、热条件下不稳定。当从浓溶液中形成聚合沉淀后，失去杀菌活性。
5	丙森锌	propineb	12071-83-9	$C_5H_8N_2S_4Zn$	289.8		白色或微黄色粉末，160℃ 以上分解，在冷、干燥条件下贮存时稳定，在碱性、高温、潮湿、日光照晒条件下不稳定。

2.1.3 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的环境危害

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药因具有广谱、高效、低毒、不易诱发抗性以及价格低廉等优势等而得到广泛使用，该类杀菌剂可防治疫病、叶斑病、霜霉病、炭疽病、斑点落叶病等多种真菌性植物病害。

随着二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的广泛使用，对其安全性的评价也不断深入。研究表明，该类药剂在土壤中移动较快，易进入地下水，其在植物、土壤及动物体内的代谢物乙撑硫脲和丙撑硫脲还具有致癌、诱导有机体突变和致畸性。目前国内外对这类农药提出了加强管理的建议和措施，特别是加强对这类农药及其代谢物在作物和食品中的残留检测。

目前国内二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药产品有代森锰锌、福美双、丙森锌、代森联和代森锌，其中代森锰锌是生产厂家、品种、数量最多的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药，以下总结代森锰锌、福美双、丙森锌、代森联和代森锌等 5 种农药的毒性及其危害性：

1、代森锰锌：据中国农药毒性分级标准，属低毒杀菌剂。急性经口 LD_{50} 为 5000 ml/kg，急性经皮 $LD_{50} \geq 10000$ mg/kg，对哺乳动物皮肤和呼吸器官有中度的刺激作用，中毒症状主要表现为打喷嚏、瘙痒、喉咙痒、咳嗽、鼻炎、喉炎和支气管炎。代森锰锌无明显的神经毒性，但其降解产物二硫化碳是神经毒素。Belpoggi 等在给斯普拉道来氏鼠喂食不同浓度的代森锰锌 104 周后，发现其能导致恶性肿瘤。代森锰锌已被 WHO、EPA、IARC 等机构认定为易于致癌的一类化学物质。

2、福美双：据中国农药毒性分级标准，属低毒杀菌剂，急性经口 LD_{50} 为 560 mg/kg，急性经皮 LD_{50} 为 1000 mg/kg。对鱼有毒，对鸟类及哺乳动物具有一定的毒性，对人皮肤和粘膜有刺激性，高剂量对田间老鼠有一定驱避作用。Stoker 等报道 50 mg/kg 福美双造成青春期大鼠排卵延迟，影响生殖机能。Lopez-Antia 报道福美双引起红腿石鸡受精率下降，卵变小。

3、丙森锌：据中国农药毒性分级标准，属低毒杀菌剂，急性经口 LD_{50} 为 5000 mg/kg，急性经皮 LD_{50} 为 5000 mg/kg，对人畜低毒，但对人的皮肤、鼻、咽喉有刺激作用。对植物安全无污染。

4、代森联：据中国农药毒性分级标准，属低毒杀菌剂，急性经口 LD_{50} 为 500 mg/kg，急性经皮 LD_{50} 为 2000 mg/kg，对人体皮肤、粘膜有刺激作用，对鱼有毒。代森联本身毒性很低，但其代谢产物乙撑硫脲具有致癌性、致突变性和致畸性。

5、代森锌：据中国农药毒性分级标准，属低毒杀菌剂。急性经口 LD_{50} 为 5200 mg/kg，急性经皮 LD_{50} 为 6000 mg/kg，代森锌接触皮肤，可出现接触性皮炎和皮肤过敏现象，口服中毒者有消化道中毒症状，重者可发生休克、呼吸衰竭、肾衰竭等。

2.1.4 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的环境迁移转化情况

土壤是农药在环境中的集散地，农药在土壤中的持留愈长，对生态环境的潜在威胁越大。目前国内外对于二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在蔬果及土壤中的残留和降解情况有较多报道，国外学者更侧重于残留水平的研究，如巴西农业种植区内大量蔬果样品中检出二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药最高残留水平在 3.8 mg/kg；印度农业种植区施用代森锰锌类复合药剂后 20 天，

土壤中药物残留低于检出限；Boneche 等人发现土壤中代森锰锌在 3 个月内完全降解，且对土壤中微生物的抑制也能恢复至正常水平，在推荐剂量使用时，其半衰期仅为 2.9 d。在国内，相关研究更侧重于田间施药的降解动态，其中关于代森锰锌的报道较多，结果均表明代森锰锌在作物及土壤易消解、低残留。范志先等人在大棚黄瓜和露地黄瓜上，喷施 250 倍 700% 的代森锰锌可湿性粉剂，其降解半衰期分别为 5.4 d、1.4 d，降解速率较快。金抬等人研究了代森锰锌在荔枝和土壤中的残留动态，结果表明施药后主要残留于荔枝果皮中，其在荔枝果肉内半衰期为 4.02~5.14 d，土壤中的消解半衰期为 5.63~9.88 d。秦冬梅等人采用田间试验方法，研究代森锰锌在马铃薯和土壤中的残留动态，代森锰锌在土壤中的消解半衰期为 5.26~7.71 d，在合肥市和天津市 2 地其消解半衰期为 6.41~7.89 d。在罗敏等人研究中，代森联在橘园土壤中的降解半衰期为 7.16~27.61 d，平均为 15.31 d。简韬等人采用气相色谱法研究代森锰锌在辣椒及土壤中的残留动态，代森锰锌在辣椒和土壤中消解较快，其中土壤中半衰期为 4.01~4.65 d。马山山等人对红壤、水稻土和黑土的降解研究表明，代森联在土壤环境中属于低残留、易降解农药，环境残留量低。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的污染物项目监测要求

我国《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（征求意见稿）、《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（征求意见稿）均未规定二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的标准限值，但《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2008〕39 号）规定了代森锌在重点区域土壤污染评价参考值为 1.8 mg/kg，代森锰在重点区域土壤污染评价参考值为 3.5 mg/kg。目前在食品行业对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药均有浓度限值规定，见表 2-2 至表 2-4。

表 2-2 国内对土壤中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药控制标准

标准来源		项目	参考值 (mg/kg)	参考值来源
全国土壤污染状况评价技术规定 (环发〔2008〕39 号)	重点区域土壤污染评价参考值（除蔬菜地外）	代森锌	1.8	前苏联土壤最大允许浓度
		代森锰	3.5	加拿大 Westinghouse Savannah River Site 土壤环境标准
	重点区域土壤污染评价参考值（蔬菜地）	代森锌	1.8	前苏联土壤最大允许浓度

表 2-3 世界各国对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药控制标准

标准来源	介质	名称	浓度限值(mg/kg)
欧盟 SANTE 标准	柑橘类水果	二硫代氨基甲	5

10377/2015	木本坚果	酸酯（盐）类杀 菌剂（代森锰、 代森锰锌、代森 联、甲基代森 锌、福美双、福 美锌等均以二 硫化碳计）	0.05~0.1
	果仁类		5
	核果		0.05~2
	浆果和小水果		0.05~5
	蔬菜根和块茎类		0.05~2
	鳞茎类蔬菜		0.05~1
	蔬菜类水果		0.05~5
	叶类蔬菜、香草和可食用的花		0.05~5
	豆类蔬菜		0.05-1
	茎类蔬菜		0.05~3
	真菌、苔藓和地衣		0.05
	油籽类		0.1~0.5
	谷类食品		0.05~2
	茶叶、咖啡豆		0.1
美国联邦法规 40CFR§180.176	杏仁	代森锰锌	0.1
	带壳杏仁	代森锰锌	4
	苹果	代森锰锌	0.6
	芦笋	代森锰锌	0.1
	杂交番荔枝	代森锰锌	3.0
	香蕉	代森锰锌	2
	甜菜根	代森锰锌	1.2
	甜菜头	代森锰锌	60
	花椰菜	代森锰锌	7
	卷心菜	代森锰锌	9
	蛋黄果	代森锰锌	15.0
	葡萄	代森锰锌	1.5

	生菜叶	代森锰锌	18
	芒果	代森锰锌	15.0
	黑麦粒	代森锰锌	5
	黑麦秸秆	代森锰锌	25
	番荔枝	代森锰锌	3.0
	柑橘	代森锰锌	10
	番茄	代森锰锌	2.5
	葫芦类蔬菜	代森锰锌	2.0
	胡桃	代森锰锌	0.70
	小麦麸皮	代森锰锌	20
	小麦粉	代森锰锌	20
	小麦胚芽	代森锰锌	20
	小麦粒	代森锰锌	5
	小麦粗粉	代森锰锌	20
	次小麦粉	代森锰锌	20
	小麦秸秆	代森锰锌	25
	胡萝卜根	代森锰锌	1

表 2-4 国内对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药控制标准

标准来源	介质		名称	浓度限值 (mg/kg)
《食品安全国家标准 食品中农药最大残留 限量》（GB2763-2014）	谷物	鲜食玉米	代森锰锌	1
	油料和油脂	花生仁	代森锰锌	0.1
	蔬菜	大白菜	代森锰锌	0.5
		番茄	代森锰锌	5
		茄子	代森锰锌	1
		辣椒	代森锰锌	1

		甜椒	代森锰锌	2
		黄秋葵	代森锰锌	2
		黄瓜	代森锰锌	5
		菜豆	代森锰锌	3
		扁豆	代森锰锌	3
		豇豆	代森锰锌	3
		食荚碗豆	代森锰锌	3
		马铃薯	代森锰锌	0.5
		甘薯	代森锰锌	0.5
		木薯	代森锰锌	0.5
		山药	代森锰锌	0.5
	水果	柑橘	代森锰锌	3
		苹果	代森锰锌	5
		梨	代森锰锌	5
		枣	代森锰锌	2
		黑莓	代森锰锌	5
		醋栗	代森锰锌	5
		葡萄	代森锰锌	5
		猕猴桃	代森锰锌	2
		草莓	代森锰锌	5
		荔枝	代森锰锌	5
		芒果	代森锰锌	2
		香蕉	代森锰锌	1
		菠萝	代森锰锌	2
		西瓜	代森锰锌	1

	食用菌	磨菇类（鲜）	代森锰锌	1
《食品安全国家标准 食品中农药最大残留 限量》（GB2763-2014）	谷物	小麦	代森联	1
	蔬菜	结球莴苣	代森联	0.5
		大白菜	代森联	0.5
		马铃薯	代森联	0.5
		辣椒	代森联	1
	水果	柑橘	代森联	3
		仁果类水果	代森联	5
		苹果	代森联	5
		加仑子	代森联	10
		葡萄	代森联	5
		西瓜	代森联	1
		甜瓜	代森联	0.5
	饮料类	啤酒花	代森联	30
	谷物	麦类	福美双	0.3
		玉米	福美双	0.1
	油料和油脂	大豆	福美双	0.3
	蔬菜	番茄	福美双	5
		黄瓜	福美双	5

2.2.2 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

代森锰锌是二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药中品种最多、生产量最大的杀菌剂品，这类农药在土壤中移动较快，易进入地下水，它的降解代谢产物乙撑硫脲具有致癌、诱导有机体突变和致畸性等危害作用。随着这类农药的广泛使用，对其安全性评价显得十分重要。由于我国目前尚未制定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药监测方法，因此为了更好地满足环境管理发展的需要，有必要制定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的监测方法。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前,已制定的二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的测定方法有:水质分析中的紫外-可见分光光度法和气相色谱法;食品行业中的分子吸收光度法、气相色谱法和液相色谱-质谱法。但在土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的测定方法尚未制定。国外主要国家、地区及国际组织关于二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的标准方法见表 3-1,我国关于二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的标准方法见表 3-2。由表可见,顶空/气相色谱法和液相色谱-质谱法是检测二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的主流分析方法。

3.2 国内外相关分析方法

目前国内外应用于二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留检测的方法主要有分光光度法、液相色谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法、顶空/气相色谱法和液相色谱-质谱法。

3.2.1 分光光度法

使用分光光度法测定二硫代氨基甲酸酯(盐)类杀菌剂的残留量,最早是在测定橡胶中的硫化促进剂时发现的。通过碘量法测定二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药在甲醇氢氧化钾溶液中释放出二硫化碳的量来确定橡胶中硫化促进剂的含量。1964 年 Cullen 改进了此方法,他采用二乙醇胺和乙酸铜作为反应试剂,通过观察铜络合物的颜色变化,用分光光度法对此类农药进行定量测定。国内胡秀卿建立了一种黄瓜中丙森锌残留的分析方法,用乙酸铜和二乙醇胺的乙醇溶液吸收丙森锌酸解后释放的二硫化碳,在 435 nm 处用分光光度计进行测定,当丙森锌添加浓度在 0.1~5.0 mg/kg 范围时,平均回收率为 87%~90%,RSD 范围为 4.3~10%,检出限为 0.10 mg/kg。

分光光度法作为较传统的分析方法,在色谱应用不够广泛时,曾被大力推荐使用,但该方法的灵敏度不高,且在热酸水解过程中产生假阳性和产生硫化氢、羰基硫等含硫气体干扰,无法满足农药分析要求。

3.2.2 顶空/气相色谱法

顶空气相色谱法是近 30 多年来应用广泛的方法,在欧洲和美国都曾作为权威方法应用于不同作物中二硫代氨基甲酸酯(盐)类杀菌剂的残留测定,我国也将此方法作为玉米等作物二硫代氨基甲酸酯(盐)类残留检测方法。该方法最早由 Mcleod 等提出:用 10 mol/L 的硫代磷酸、4 mol/L 氯化亚锡的混合溶液,在 60℃ 下对二硫代氨基甲酸酯(盐)类杀菌剂进行酸解,但未能得到满意的回收率结果。Caldas 等根据反应原理,改进了顶空技术,用气相色谱测定二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量,按照 0.15~8.0 mg/kg 范围添加代森锰锌标准,回收率为 82%~120%。英国科学实验中心曾研究了在同一个顶空瓶中用烃类溶剂(异辛烷)对酸解过程产生的二硫化碳进行萃取,以取代顶空过程进行气相色谱测定,得到较满意结果。采用气相色谱-火焰光度法进行检测,二硫化碳的检出限为 0.01 mg/kg,添加水平为 0.1 mg/kg 时,福美双的回收率在 92~100%。

表 3-1 国外标准方法

标准来源	标准编号	目标化合物	储存条件	前处理	定量标准品	分析方法	定量表示方式	检出限	适用介质
美国 EPA	630(1993)	代森铵、二甲基二硫代氨基甲酸钾、福美铁、代森锰锌、代森锰、威百亩、代森钠、代森联、福美钠、福美双、代森锌（标准品溶于乙腈）	4℃以下，避光保存	酸解反应生成二硫化碳	福美锌标准品溶于乙腈	紫外-可见分光光度法	混合农药一般以福美锌计，当只有特定某一种农药存在时，则以该种二硫代氨基甲酸酯计	1.9~15.3 µg/L	城市污水和工业废水
美国 EPA	630.1(1993)	代森铵、二甲基二硫代氨基甲酸钾、威百亩、代森钠、福美钠、福美双、代森锌、福美锌（标准品溶于 0.1mol/L Na ₃ PO ₄ ）	4℃以下，避光保存	试样+氯化钠和甲基叔丁基醚净化后，再加入氯化亚锡-硫酸溶液反应生成二硫化碳，正己烷萃取	二硫化碳	带有电子捕获检测器的气相色谱检测（外标法）	混合农药一般以福美锌计，已知以该种二硫代氨基甲酸酯计（最终浓度经系数换算可得）	0.9~5.2 µg/L	城市污水和工业废水
美国 EPA	509(1992)	乙撑硫脲（ETU）	4℃以下，避光保存	样中加入氯化铵和氟化钾来调节样品的离子强度和 PH，利用 Extrelut 萃取柱萃取，用二氯甲烷进行洗脱，然后加入自由基清除剂，经乙酸乙酯衍生反应后，浓缩洗脱液后待测	乙撑硫脲（ETU）	带氮磷检测器的气相色谱检测	乙撑硫脲（ETU）	2.7 µg/L	水
ISO	6466:1983	二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药	无	在氯化亚锡存在下将试样与盐酸共热分解二硫代氨基甲酸酯，蒸馏分解形成二硫化碳，通过硫酸除去干扰物质后吸收于氢氧化钾甲醇溶液中，测定形成的钾-O-甲基二硫代碳酸盐的吸光度	三水合二乙基二乙基二硫代氨基甲酸酯溶于水中，当天配制，当天使用	分子吸收光度法	如果以二硫代氨基甲酸酯农药农药计，再经系数换算后可得（以二硫化碳计）	/	烟草及烟草制品
国际食品法典 1993JMPR(农药残留联席会议)报告		二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药	蔬菜、水果立即分析；食品需冷冻保存	试样+氯化亚锡-盐酸溶液反应生成二硫化碳		顶空气相色谱法（外标法）		农作物：0.01 mg/kg 肉、牛奶：0.001 mg/kg	蔬菜、水果、食品
国际食品法典 JMPR 代森锰锌评估报告		二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药	农作物、肉、牛奶需干冰保存	试样+氯化亚锡-盐酸溶液反应生成二硫化碳		顶空气相色谱法		/	农作物、肉、牛奶

表 3-2 国内标准方法

标准来源	标准编号	目标化合物	储存条件	前处理	定量标准品	分析方法	定量表示方式	检出限	适用介质
国家质量监督检验检疫总局	NY/T 0711-2011	乙撑双二硫代氨基甲酸盐（代森锌、代森锰、代森锰锌、代森钠、代森联）；甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐（甲基代森锌）；二甲基二硫代氨基甲酸酯类（福美双、福美锌、福美铁）（标准品溶于乙腈）	4℃以下，避光保存	1、乙撑双二硫代氨基甲酸盐类和甲基乙撑双二硫代氨基甲酸盐类在碱性乙二胺四乙酸二钠溶液中转化为水溶性钠盐，加入碘化甲烷进行甲酯化反应，HLB 固相萃取柱净化，甲醇洗脱，浓缩至干后，乙腈-0.1%甲酸溶液定容； 2、二甲基二硫代氨基甲酸酯类用乙腈提取，加入碘化甲烷甲酯衍生反应，无水硫酸镁和石墨化碳极性填料萃取净化，浓缩至干后，乙腈-0.1%甲酸溶液定容	二甲基二硫代氨基甲酸酯类（福美双、福美锌、福美铁）（标准品溶于乙腈）	液相色谱-质谱/质谱（外标法）	以二硫化碳计（测定值乘相当系数换算为样品中二硫化碳含量）	1.代森锌、代森锰、代森锰锌、代森钠、代森联方法检出限为 10 µg/kg， 2.福美双、福美锌、福美铁检出限为 10 µg/kg， 3.甲基代森锌检出限为 20 µg/kg	茶叶
国家质量监督检验检疫总局	SY/T 1541-2005	二硫代氨基甲酸酯类农药（福美双、福美铁、代森锌、代森钠等）	4℃以下，避光保存	5.0 g 试样+0.3 g 抗坏血酸+80 ml 氯化亚锡溶液（15 g 氯化亚锡溶于 430 ml 浓盐酸中，用蒸馏水稀释至 1000 ml）于顶空瓶中，置于 80℃烘箱中加热 2 h，每隔 30 分钟振摇一次。	二硫化碳溶于丙酮	带有电子捕获检测器的气相色谱检测	以二硫化碳计	0.1 mg/kg(以二硫化碳计)	茶叶
国家进出口商品检验局	SN 0139-92	二硫代氨基甲酸酯类农药（代森锌、福美双等）	在密闭容器中冷藏	25 g 试样+100 ml 氯化亚锡溶液（15 g 氯化亚锡溶于 430 ml 浓盐酸中，用蒸馏水稀释至 1000 ml）于顶空瓶中，置于 80℃水浴中加热 1 h，每隔 15 分钟振摇一次。	二硫化碳溶于丙酮	带有电子捕获检测器的气相色谱检测	以二硫化碳计	/	玉米
国家进出口商品检验局	SN 0157-92	二硫代氨基甲酸酯类农药（代森锌、福美双等）	在密闭容器中冷藏	50 g 试样+50 ml 氯化亚锡溶液（15 g 氯化亚锡溶于 430 ml 浓盐酸中，用蒸馏水稀释至 1000 ml）于顶空瓶中，置于 80℃水浴中加热 1 h，每隔 15 分钟振摇一次。	二硫化碳溶于丙酮	带有电子捕获检测器的气相色谱检测	以二硫化碳计	/	苹果

标准来源	标准编号	目标化合物	储存条件	前处理	定量标准品	分析方法	定量表示方式	检出限	适用介质
国家烟草专卖局	YC/T 405.4-2011	二硫代氨基甲酸酯农药		称取约 2 g 试样于锥形瓶中，精确至 0.01 g。依次加入 25 ml 异辛烷和 30ml 氯化亚锡溶液，立即用螺旋盖密封，用力振摇，使烟末与氯化亚锡溶液混合均匀，然后在超声波发生器中超声 1 h（水温为 60℃，功率为 400 w）。超声过程中，每隔 15 min 取出锥形瓶用力振摇几次，注意避免将烟末贱到瓶盖上。超声完毕，静置 10 min，取上层清液，经 0.45 μm 有机滤膜过滤，得试样萃取液，待 GC-MS 分析。	二硫化碳溶于异辛烷	气相色谱质谱联用仪检测	以二硫化碳计	0.005 mg/kg	烟草及烟草制品
国家质量监督检验检疫总局	SN/T 0525-2012	福美双	-18℃避光保存	称取 4 g 均匀试样于 50 ml 离心管中，加入 30 ml 乙腈，涡旋振荡 30 s，往复振荡提取 10 min，在 4℃ 下冷冻离心 5 min，上清液过无水硫酸钠至干净鸡心瓶，再用乙腈重复以上步骤，合并提取液。提取液于 30℃ 旋转蒸发至 2 ml 左右，将剩余溶液转移至一干净的离心管中，用甲醇-水（30+70）洗涤鸡心瓶，洗涤液合并至上述离心管中，用甲醇-水（30+70）定容到 4 ml，过滤膜，得试样萃取液，待液相色谱/质谱法分析。	福美双	液相色谱-质谱仪测定	以福美双计	0.5 mg/kg	苹果、梨、香蕉、西瓜、芹菜、茄子和白菜
《全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定》国家环境保护总局（2006 年）		代森锰锌		取一定量的土壤样品于 250 ml 具塞反应瓶中，加 2 g SnCl ₂ 和 40 ml 蒸馏水，再加 30 ml 5 mol/L HCl，混匀后置于 80℃ 水浴中反应 2 h，其间每隔 0.5 h 振摇 2 min，冷却后，吸取反应瓶上部空间气体，进气相色谱分析。	代森锰锌	带有电子捕获检测器的气相色谱检测	以代森锰锌计		土壤

《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯总残留量检验方法》(NY/T1541-2005)、《出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》(SN0139-92)、《出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》(SN0157-92)均采用加热酸解反应生二硫化碳来测定,均以二硫化碳总量计二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药浓度,无法实现单个物质的定量分析。

顶空/气相色谱法是测定二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药的重要方法,该方法灵敏度高,但选择性不强,测定的是所有二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药产生的总量,不能区分其3种杀菌剂结构类型。

3.2.3 液相色谱法

(1) 苯二硫醇衍生化法

二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药在一定条件下能够与1,2-苯二硫醇衍生化得到1,3-苯二硫杂环五烯-2-硫酮,该产物能够直接经液相色谱定量测定,Debbbarh等人利用液相色谱在紫外365 nm处定量分析代森锰锌与1,2-苯二硫醇的衍生化产物,最低检出限为0.1 µg/ml。

(2) 离子对甲基衍生化法

二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药经碱性乙二胺四乙酸钠水溶液提取,用四丁基硫酸氢铵相转移,之后在有机相中与碘甲烷进行衍生化反应,产物浓缩后用乙腈或甲醇定容,经液相色谱测定,在紫外272 nm下能得到很好的结果。该方法最早由Gustafsson等提出并应用于血浆中福美双含量的分析,能分辨出二甲基二硫氨基甲酸盐、乙撑二硫代氨基甲酸盐和丙撑二硫代氨基甲酸盐等三大结构衍生物。

(3) 离子对液相色谱法

Irth等报道了土壤中代森锰和代森锌残留量测定的离子对液相色谱法,样本经碱性EDTA水溶液提取后,在C₁₈色谱柱上能得到很好的分离效果。Nakazawa等报道了用离子对液相色谱法检测黄瓜和苹果中代森锰锌和丙森锌的残留量,将试样切成小块的试样用含10 mmol/L TBAHS的EDTA和磷酸氢二钠缓冲提取,并加入0.1%的磷酸三(2-氯乙基)酯作为稳定剂,在1~10 mg/kg的添加水平下,回收率为88%~109%,代森锰锌的检出限为0.09 mg/kg。

(4) 液相色谱质谱联用法

Brewin等报道了不同水果、蔬菜样本中代森锰锌、代森锰、代森锌、代森联的液相色谱-串联质谱法,试样用碱性EDTA-半胱氨酸溶液提取,经碘甲烷甲基化、SPE柱净化,结果显示最低检出限为0.01 mg/kg,回收率为79%~104%。祝伟霞等报道液相串联质谱测定茶叶中代森锰锌、代森锰、代森联、代森钠、甲基代森锌农药残留,试样用碱性乙二胺四乙酸二钠作为提取液,并将难溶盐转化为水溶性钠盐,用碘化甲烷进行甲酯化反应,HLB柱净化,结果显示最低检出限为0.01 mg/kg,回收率为79%~99%,相对标准偏差为4.7~14.6%。《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱法》(NY/T 0711-2011)采用衍生反应、乙腈提取,液相色谱-质谱测定。

3.3 本标准与国内外相关分析方法的关系

3.3.1 现行污染物分析方法标准的局限性

国内标准方法体系中，无涉及土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药测定方法，国家质量监督检验检疫总局发布的《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯总残留量检验方法》（NY/T 1541-2005）、《出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》（SN 0139-92）、《出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量检验方法》（SN 0157-92）均采用热酸水解反应生二硫化碳来测定，均以二硫化碳总量计二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药浓度，无法实现单个物质的定量分析。《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯（盐类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱法）》（NY/T 0711-2011）采用衍生反应、乙腈提取，液相色谱-质谱测定也无法实现单个物质的定量分析。

国内外针对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在农产品上制定的最大残留限量均是指测定时转化的二硫化碳的量。

3.3.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

针对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药，目前国际上有多种分析方法，包括液相色谱法、液相色谱质谱法、分光光度法、原子吸收光谱法、气相色谱法和顶空气相色谱法。国内外行业标准早期采用分光光度法，该方法操作复杂、对装置的气密性和抽气流的稳定性要求极其严格，且在加热酸解过程中产生假阳性和产生硫化氢、羰基硫等含硫气体的干扰。液相色谱-质谱法是待测样品经过衍生化反应后，利用乙腈提取，整个前处理过程较为复杂，近年在农残行业也广泛使用，但也不能实现单物质的定量分离。顶空气相色谱法均将待测样品在密闭系统中酸解释放出二硫化碳，取液上空气体测定，此方法也是目前国内残留分析工作者广泛采用的方法，该方法也是国际食品法典农药残留标准推荐方法。顶空气相色谱法前处理操作简便，可批量进行前处理，大大缩短了检测时间，提高了工作效率。

本标准参考前处理方式顶空进样法，仪器方法为气相色谱电子捕获检测器（ECD）检测法。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

（1）本标准的编制原则不仅参考了国内外现有的土壤、水质、水果、蔬菜、食品等介质中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的分析技术，又考虑了国内现有监测机构的监测能力和实际情况，使得方法的检出限达到国内同类方法的同等水平，能够满足环保工作的要求。

（2）标准方法的制订的方法具有科学性，方法准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

（3）建立的标准分析方法符合我国目前检测设备仪器、试剂和材料的供应条件。

（4）建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

（5）方法标准采用的仪器设备在环境监测系统具有一定的普遍适用性、可行性和可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

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。规定了对土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、定性定量方法、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本标准最终采用顶空方式进样，顶空瓶内样品中的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在含有氯化亚锡的无机酸介质中反应生成二硫化碳，在密闭容器中，二硫化碳就会向容器的液上空间挥发，产生蒸气压。在一定条件下，组分在气固液三相达成热力学动态平衡。取气相样品用带有电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪进行分析。本标准编制组也考察了液液萃取的进样方式，顶空瓶内样品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后，采用正己烷萃取后进样，土壤和沉积物基体复杂，液液萃取同时会把挥发性和非挥发性组分萃取出来，进样后易污染色谱柱和检测器，且萃取液要经脱水后方可进样，整个过程操作繁琐，待测组分易挥发，易造成结果损失。

鉴于二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药难溶于水，不溶于大多数有机溶剂的特点，通过条件试验，利用碱性乙二胺四乙酸二钠溶液使它转化为钠盐，钠盐在一定温度水浴条件下，于含氯化亚锡的无机酸介质中反应生成二硫化碳，顶空瓶内的二硫化碳向液上空间挥发，气液固三相中挥发有机物的分配达到热力学动态平衡后，气相中样品经气相色谱分离，用电子捕获检测器（ECD）检测二硫化碳，获得满意的回收率，并验证酸解顶空方式作为样品前处理技术的可行性。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准最终采用顶空方式，将土壤或沉积物样置于密闭顶空瓶中，在一定温度条件下，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）进行检测二硫化碳，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，可得到土壤或沉积物样品中目标组分的含量。

本标准的制订工作依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完整样品采集与保存方法、样品前处理条件、顶空分析条件、气相色谱分析条件，考察化合物的干扰情况，完成指标参数的优化及质量保证和质量控制等内容，并进行六家实验室间方法验证。技术路线见图 4-1。

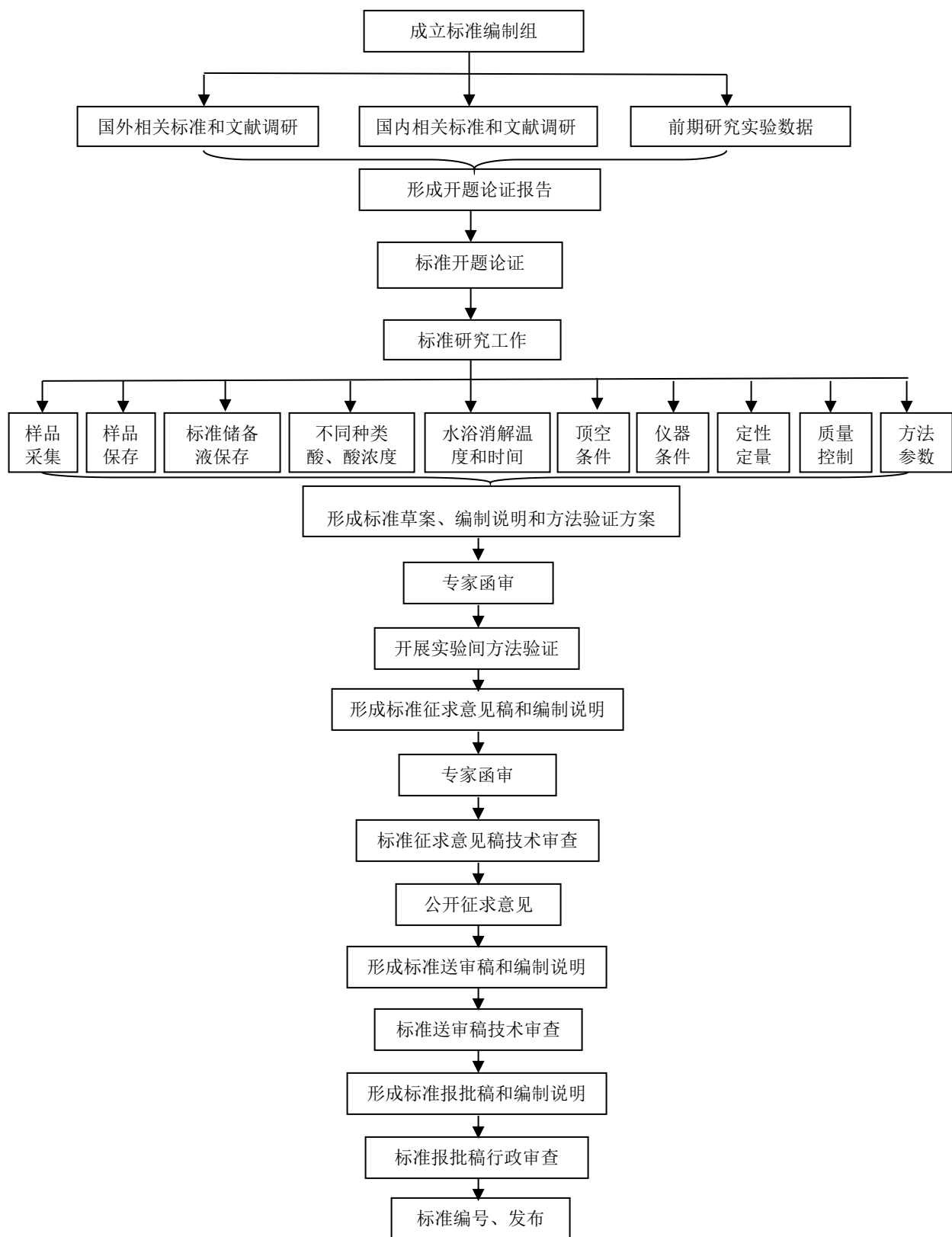


图 4-1 本标准的技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用的环境要素

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。

5.1.2 目标化合物的确定

二硫代氨基甲酸酯（盐）类化合物中均含二硫代基甲酰基结构，这类结构的农药在一定温度条件下，在含氯化亚锡和无机酸介质中均酸解生成二硫化碳，若未知具体化合物的情况下是无法推断是哪类或哪种二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药。根据这类农药结构类型和国内外市场农药生产品种数量和使用量情况，综合考虑二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药选取代森锰锌作为研究对象，在本规定条件下，二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量以代森锰锌或二硫化碳计。

5.1.3 方法标准拟达到指标要求

（1）《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2008〕39号）规定代森锌浓度限值为1.8 mg/kg，《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2014）规定浓度限值为0.1~30 mg/kg。因此本方法中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量检出限至少达到0.1 mg/kg。

（2）回收率要求：本方法在拟定条件下目标化合物回收率在60~130%之间。

（3）精密度和准确度要求：本方法在拟定条件下实验室内平行样品测试结果相对标准偏差小于30%，准确度实验测试结果的相对标准偏差小于30%。

5.2 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）进行检测二硫化碳，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。

5.3 干扰和消除

5.3.1 试样中本底二硫化碳扣除

试样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。本底二硫化碳的测定参考《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 741-2015）和《土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 742-2015）中样品的制备：称取2 g试样和3 g氯化钠于22 ml顶空瓶中，加入8.0 ml实验用水，立即密封，顶空瓶内试样在恒温水浴振荡器中常温振荡10 min后放置顶空进样器上进样。

5.3.2 试样中含烃基黄原酸及其盐类等化合物对测定的干扰影响

烃基黄原酸及其盐类等化合物在强热情况下即分解为二硫化碳、二烷基硫及碳酸钾等化合物，在本标准规定条件下烃基黄原酸及其盐类等化合物能分解生成二硫化碳对二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定产生正干扰。黄原酸盐主要来源于有色金属选矿厂和生产原料厂，黄原酸盐是有色金属选矿工艺中应用最广的高效廉价捕集剂，是有色金属硫化矿物（如 PbS 、 ZnS 、 FeS_2 ）浮选生产中最为有效的捕收剂，也适用于含有部分氧化的铜、铅矿石的浮选，还可用作湿法冶金沉淀剂及橡胶硫化促进剂。因此在浮选有色金属选矿厂和生产烃基黄原酸盐原料厂周围的土壤中可能存在干扰。若试样有检出，可参考《出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱法》（SN/T 0711-2011）进行定性，二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在碱性乙二胺四乙酸二钠溶液中转化为水溶性钠盐，加入离子对试剂后，用碘化甲烷进行甲酯化反应，HLB 固相萃取柱净化，甲醇洗脱，洗脱液浓缩至干后，用乙腈-0.1%甲酸溶液溶解残渣，液相色谱质谱/质谱测定，外标法定量。

5.3.3 试样中含挥发性有机物（含卤代烃）对测定的干扰影响

本方法最终选用顶空/气相色谱法测定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药。气相色谱的定性分析主要依据保留时间，本方法选择在最终确定的色谱条件下（GS-GASPRO 色谱柱和 HP-5 柱）按照仪器条件进行分析添加 25 种挥发性有机物（其中含二氯甲烷、1,2-二氯乙烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,2-二氯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷和六氯丁二烯等 11 种卤代烃）的试样。从图 5-1 可得，HP-5 柱添加 25 种挥发性有机物后，二硫化碳目标峰完全被其它挥发性有机物覆盖，无法实现化合物分离（因为二硫化碳在 HP-5 柱上保留较差，柱温为 30°C 时二硫化碳已出峰，保留时间为 1.5 min, ），GS-GASPRO 柱添加 25 种挥发性有机物后，二硫化碳均达到完全分离，11 种卤代烃对本方法的测定无干扰，具体的谱图见图 5-2。

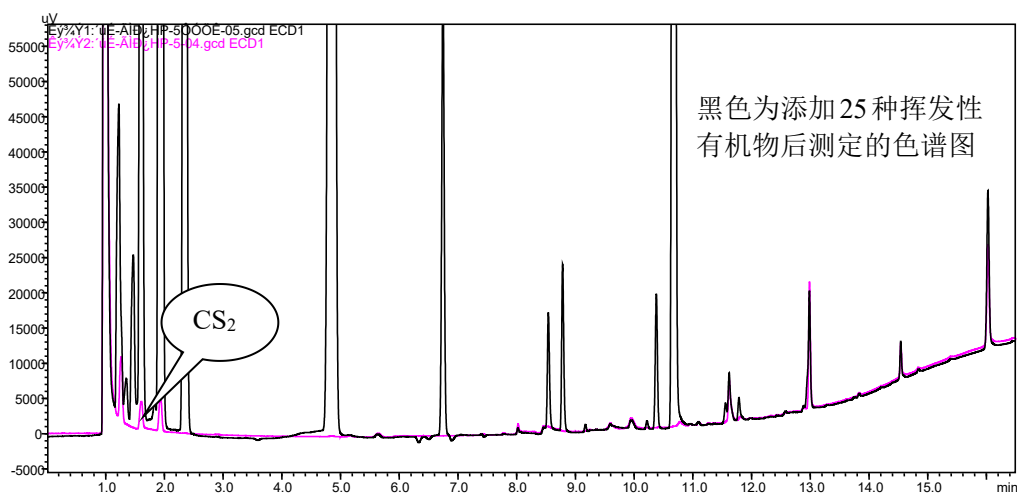


图 5-1 HP-5 柱添加 25 种挥发性有机物对测定影响

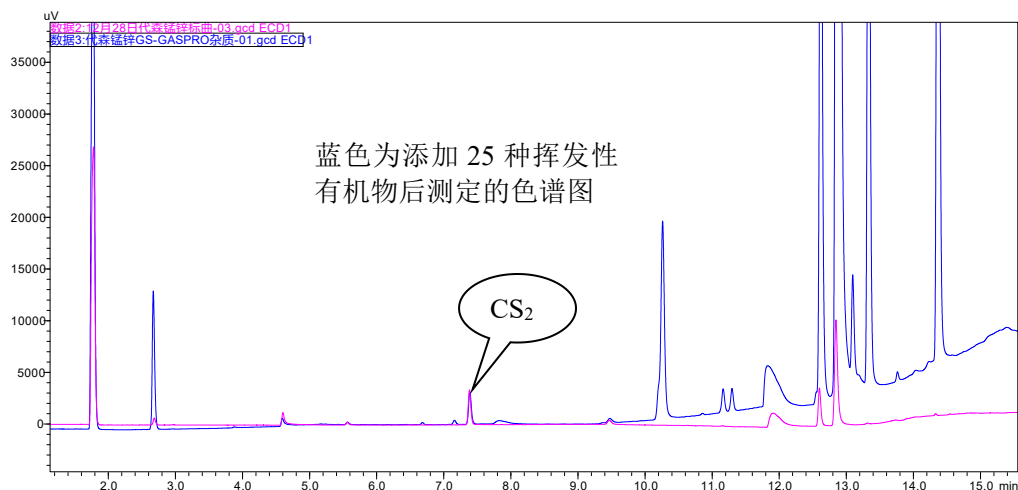


图 5-2 GS-GASPRO 柱添加 25 种挥发性有机物对测定影响

5.4 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。

5.4.1 实验用水

新制备的蒸馏水或去离子水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物低于方法检出限。一般制备后的新制备实验用水能满足空白试验要求，试验用水需放置于无有机物的房间，用时制备。

当新制备实验用水有二硫化碳检出时，需对其加热煮沸 15 min 后加盖至冷却使用，或者通入惰性气体进行吹扫以去除水中的二硫化碳干扰。再次通过检验无高于方法检出限（MDL）的目标化合物检出方能使用。

5.4.2 试剂

标准分析过程中主要试剂有氯化钠、乙二胺四乙酸二钠、L-半胱氨酸盐酸盐、氢氧化钠、硫酸和氯化亚锡等，其中乙二胺四乙酸二钠、L-半胱氨酸盐酸盐、氢氧化钠、氯化亚锡为均分析纯，氯化钠和硫酸为优级纯。

氯化钠处理主要依据《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 741-2015）、《土壤和沉积物 挥发性芳香烃的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 742-2015）、《土壤和沉积物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法》（HJ 736-2015）和《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空/气相色谱法》（HJ 679-2013）中涉及氯化钠均要求优级纯，使用前在 400℃ 马弗炉中灼烧 4 h，于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。因此本方法选择优级纯氯化钠，使用前在 400℃ 马弗炉中灼烧 4 h。

硫酸主要依据以上顶空方法中所用的磷酸均为优级纯，因此本项目所选的硫酸为优级纯。

使用乙二胺四乙酸二钠、L-半胱氨酸盐酸盐、氢氧化钠、氯化亚锡分析纯在本方法的条件下均没有杂质峰和二硫化碳峰干扰。

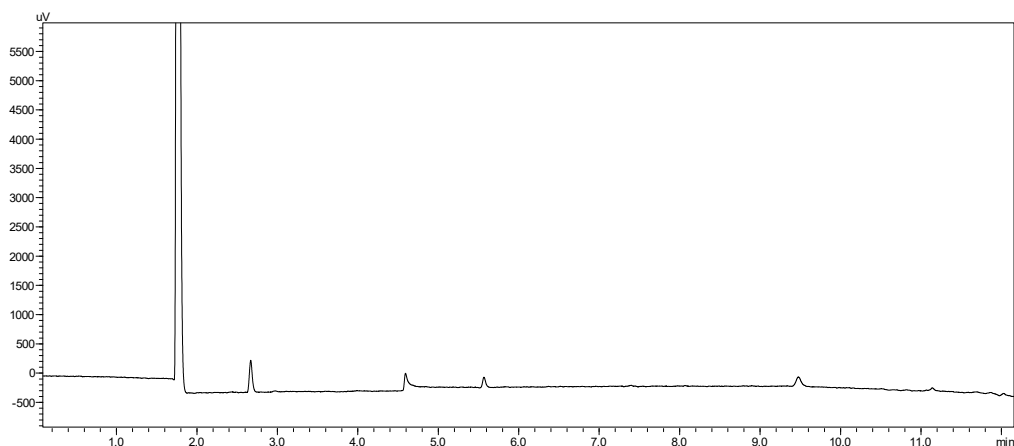


图 5-3 实验室空白色谱图（二硫化碳 tR=7.4 min，目标峰处无干扰）

5.4.3 标准贮备液溶剂选择

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药基本难溶于水，不溶于大多数有机溶剂，但溶于吡啶。针对这类农药难溶解的问题特点，标准编制组以代森锰锌为例，参考相关文献开展了配制溶剂选择研究，选用固体无水硫酸钠、乙腈、水、吡啶、EDTA-半胱氨酸碱性溶液作为标准品的稀释剂，具体配制内容见表 5-1。从图 5-4 可知，EDTA-半胱氨酸碱性溶液配制的标准溶液响应值均高于乙腈、乙腈-水、吡啶-水和水配的标准溶液。标准溶液在 4℃ 避光冷藏放置 1 天后，吡啶-水和水配制的标准溶液损失最快，损失率分别为 46.2% 和 60.5%，其次是乙腈、乙腈-水配制的标准溶液，损失率为 4.5% 和 7.6%，EDTA-半胱氨酸碱性溶液配制的标准溶液响应最大且比较稳定。综合考虑，选择 EDTA-半胱氨酸碱性溶液作为二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的配制溶剂。

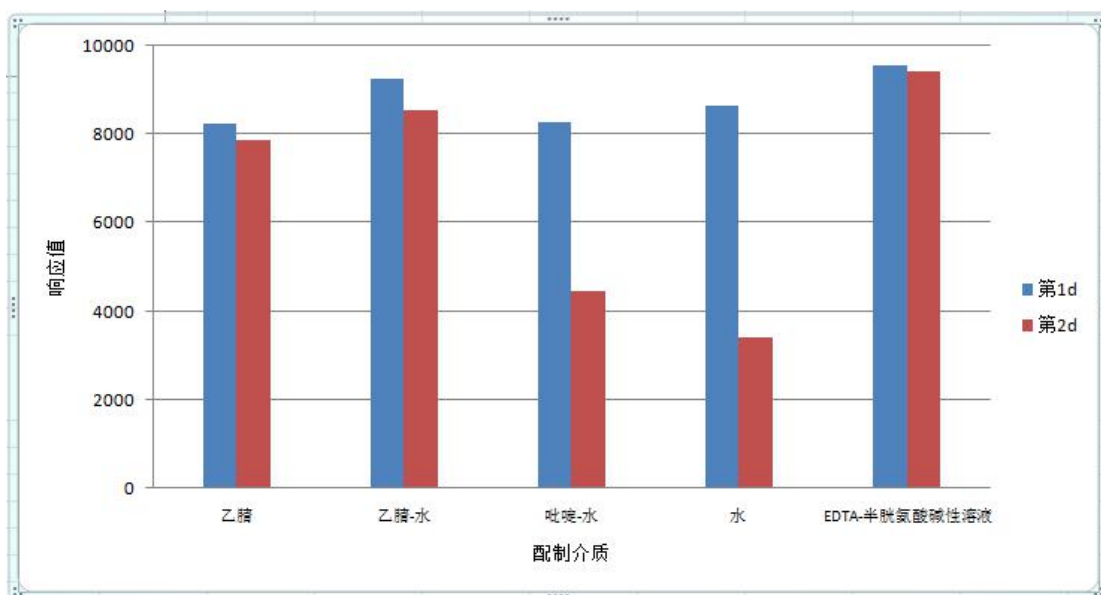


图 5-4 不同配制介质下代森锰锌的响应值

EDTA-半胱氨酸碱性溶液配制主要依据《出口茶叶二硫代氨基甲酸酯总残留量的检验方法》(SN/T1541-2005)和相关文献资料。代森锰锌在碱性的乙二胺四乙酸二钠溶液中可转化为水溶性钠盐,但该钠盐在碱性溶液中易被氧化,需加入抗氧化剂使钠盐稳定。祝伟霞研究表明二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药加入抗氧化剂 L-半胱氨酸盐酸盐条件下,钠盐可稳定保存。最终标准编制组确定 EDTA-半胱氨酸碱性溶液中的配制浓度,EDTA-半胱氨酸碱性溶液具体配制为:取 800 ml 实验用水,加入 12.5 g 乙二胺四乙酸二钠和 12.5 g L-半胱氨酸盐酸盐,溶解并混匀,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 9.5~10.5。

5.5 仪器和设备

5.5.1 气相色谱仪: 配制电子捕获检测器 (ECD)

气相色谱仪目前全国环境监测系统的普及率很高,而且电子捕获检测器是标准配制。

5.5.2 顶空装置

系统须能保持样品处于高温状态中,确保不同样品类型和顶部空间的平衡重现性,能将顶空的样品精确地传输到气相色谱的毛细柱里,而不会影响色谱和检测器。先将制备好的试样在 80℃ 恒温水浴振荡器中振荡 90 min 后,再将振荡处理好的试样放到顶空进样器样品盘上。每个样品在炉中加热到 65℃ 并且平衡 15 min。每个样品瓶用惰性气体加压。传输线温度按制造商用法说明设置。

目前市场上的顶空装置基本能达到要求。

5.5.3 色谱柱选择

根据二硫化碳的性质,标准编制组分别考察了 4 种类型的色谱柱,分别用 GS-GASPRO (30 m × 0.32 mm)、DB-624 MS (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm)、HP-PLOT/Q (30 m × 0.32 mm × 20 μm) 和 HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.32 μm) 柱对样品进行分离测定,色谱柱固定相分别为键合硅胶(分析轻烃和气体硫化物)、6%氰丙基苯和 94%二甲基硅氧烷、键合聚苯二乙烯一二乙烯基苯和(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷。分析色谱图见图 5-5 至 5-8,从分离效果来看,除了 HP-5 柱外,GS-GASPRO、DB-624MS 和 HP-PLOT/Q 均可满足分离测定的要求,HP-5 柱的峰型较宽且出峰时间较早(二硫化碳在 2min 内已出峰,易受杂质干扰),但从灵敏度来看,同浓度条件下,GS-GASPRO 柱响应灵敏度均高于 DB-624MS 柱和 HP-PLOT/Q 柱 HP-5 柱,且基线较为平稳。因此,GS-GASPRO 柱有很好的抗干扰能力,这也符合理论上键合硅胶柱分离硫化物较好的原理,DB-624 柱和 HP-PLOT/Q 柱作为有效的补充,可以为二硫化碳监测提供更准确的定性分析。

表 5-1 标准贮备液溶剂选择研究

序号	配制介质	配制过程	前处理过程	结果	优缺点
1	无水硫酸钠	准确称取 10.0 mg 代森锰锌于 200 g 无水硫酸钠 (400℃灼烧 4 h 自然冷却后过 100 目使用) 中, 在翻滚振荡器上以 20 转/min 振荡 12 h 后使用, 配制浓度为 50 mg/kg。	准确称取 0.1 g 代森锰锌 (50 mg/kg) 和 2.0 g 石英砂于顶空瓶, 加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封, 5 个重复。样品在 80℃ 往复式水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min, 待测。	5 次峰面积响应均值相对标准偏差为 16.7%	操作繁琐, 耗时, 难混匀, 无法确定标液的准确浓度
2	乙腈	准确称取 10.0 mg 代森锰锌于 100 ml 容量瓶, 用乙腈定容后在超声波仪中超声 5 min 后备用, 配制浓度为 100 μ g/ml, 用前摇匀, 分别用水和乙腈稀释至 2 μ g/ml。	水稀释: 用前摇匀, 取 1 ml 标液 (2.0 μ g/ml) 和称 2.0 g 石英砂于顶空瓶, 再加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封, 3 个重复。样品在 80℃ 往复式水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min, 待测。	第 1 天: 3 次峰面积响应均值为 9235 μ V, 相对标准偏差为 0.3%; 第 2 天: 3 次峰面积响应均值为 8531 μ V, 相对标准偏差为 5.6%。损失率为 7.6%。	代森锰锌悬浮在乙腈中, 难把控标液均匀
			乙腈稀释: 用前摇匀, 取 1ml 标液 (2.0 μ g/ml) 和称 2.0 g 石英砂于顶空瓶, 再加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封, 3 个重复。样品在 80℃ 往复式水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min, 待测。	第 1 天: 3 次峰面积响应均值为 8243 μ V, 相对标准偏差为 1.9%; 第 2 天: 3 次峰面积响应均值为 7873 μ V, 相对标准偏差为 0.2%。损失率为 4.5%。	代森锰锌悬浮在乙腈中, 难把控标液均匀, 用乙腈配制样品杂峰较多
3	吡啶	准备称取 10.0 mg 代森锰锌于 100 ml 容量瓶, 先用 2 ml 吡啶溶解, 再用纯水定容, 然后在超声波仪中超声 5 min 后备用, 配制浓度为 100 μ g/ml, 用前摇匀, 再用水稀释至 2 μ g/ml。	用前摇匀, 称 2.0g 石英砂于和取 1 ml 标液 (2.0 μ g/ml) 顶空瓶, 再加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封, 3 个重复。样品在 80℃ 往复式水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min, 待测。	第 1 天: 3 次峰面积响应均值为 8281 μ V, 相对标准偏差为 2.5%; 第 2 天: 3 次峰面积响应均值为 4454 μ V, 相对标准偏差为 4.9%。损失率为 46.2%。	吡啶有较强臭味, 毒性大, 使用该方 法配制也无法让 代森锰锌完全溶 解, 且损失快

序号	配制介质	配制过程	前处理过程	结果	优缺点
4	水	准备称取 10.0 mg 代森锰锌于 100ml 容量瓶，用纯水定容，然后在超声波仪中超声 5 min 后备用，配制浓度为 100 μ g/ml，用前摇匀，再用水稀释至 2.0 μ g/ml。	用前摇匀，称 2.0 g 石英砂于和取 1 ml 标液（2.0 μ g/ml）顶空瓶，再加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封，3 个重复。样品在 80℃ 往复水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min，待测。	第 1 天：3 次峰面积响应均值为 8628 μ V，相对标准偏差为 0.3%；第 2 天：3 次峰面积响应均值为 3401 μ V，相对标准偏差为 5.0%。损失率为 60.5%。	代森锰锌悬浮在水中，难把控标液均匀，且损失快
5	EDTA-半胱氨酸碱性溶液	准备称取 10.0 mg 代森锰锌于 100ml 容量瓶，用 EDTA-半胱氨酸碱性溶液定容，配制浓度为 100 μ g/ml，用前摇匀，再用 EDTA 溶液稀释至 2.0 μ g/ml。	用前摇匀，称 2.0 g 石英砂于和取 1 ml 标液（2.0 μ g/ml）顶空瓶，再加入 7 ml 氯化亚锡-硫酸溶液后立即密封，3 个重复。样品在 80℃ 往复水浴恒温振荡器中振荡上以 120 次/min 的频率 90 min，待测。	第 1 天：3 次峰面积响应均值为 9557 μ V，相对标准偏差为 0.3%；第 2 天：3 次峰面积响应均值为 9411 μ V，相对标准偏差为 0.04%。损失率为 1.5%。	稳定，均匀性好

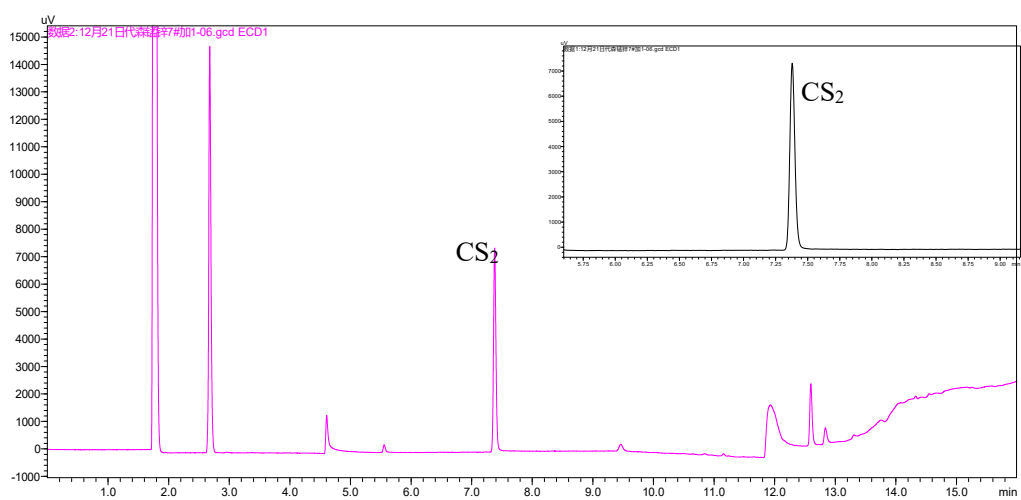


图 5-5 GS-GASPRO 柱分离效果

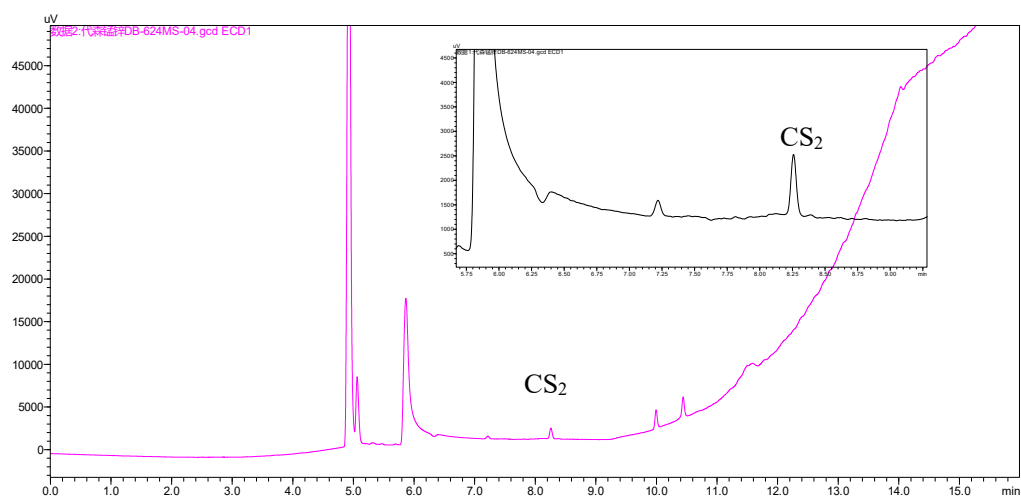


图 5-6 DB-624 MS 柱分离效果

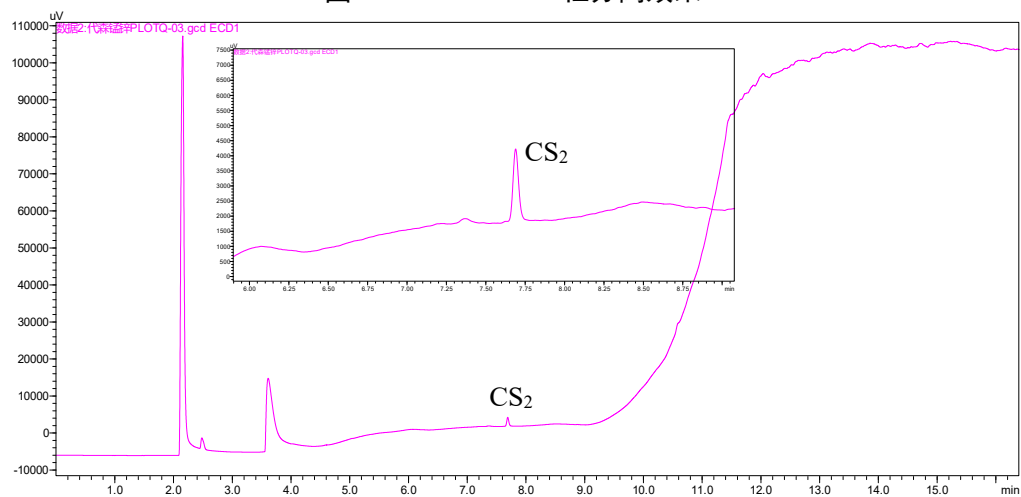


图 5-7 HP-PL0T/Q 柱分离效果

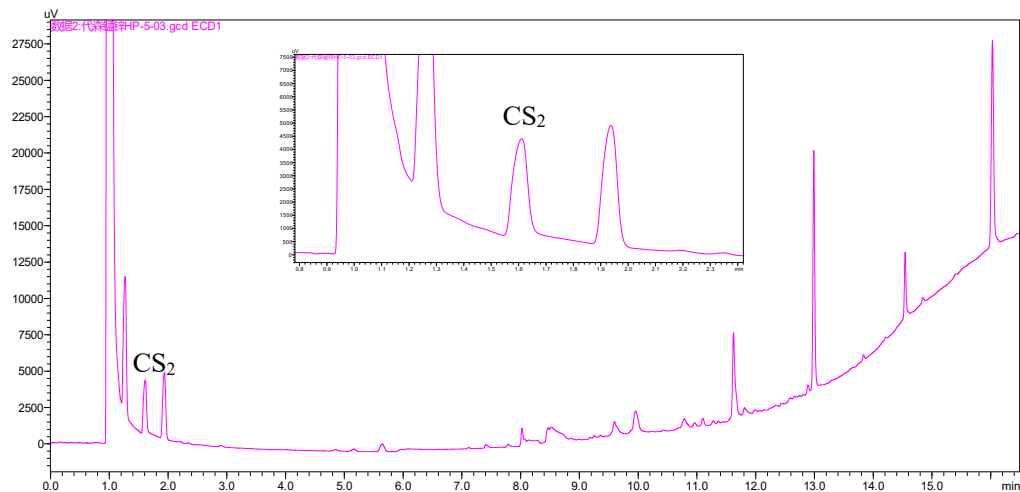


图 5-8 HP-5 柱分离效果

5.5.4 检测器的选择

5.5.4.1 火焰光度检测器（FPD）

使用火焰光度检测器（FPD）时，代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等 4 种农药在 $0.003 \mu\text{g} \sim 0.100 \mu\text{g}$ 范围内，浓度值与响应值之间是二次线性关系，不是直线关系，标准曲线在二次线性条件下相关系数 r 值均能达到 0.999 以上，4 种农药的方法检出限均为 0.001 mg/kg ，详见表 5-2。针对此分析条件分别选择 2 种不含二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的土壤进行全过程分析，这 2 种土壤中均有二硫化碳检出（见图 5-10），浓度范围为 $0.003 \sim 0.004 \text{ mg/kg}$ ，均高于方法检出限。假如方法选择火焰光度检测器作为研究对象，对不含二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药浓度的土壤均存在一定影响，且方法线性范围较窄，仅适合于低浓度含量的分析，且非一次线性相关，响应值变化也比较大。

表 5-2 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药使用火焰光度检测器检测相关信息

检测类型	化合物	线性范围 (μg)	相关系数 (r)	检出限 (mg/kg)
火焰光度检测器	代森锰锌	$0.003 \sim 0.1$	0.9999	0.001
	丙森锌	$0.003 \sim 0.1$	0.9999	0.001
	代森联	$0.003 \sim 0.1$	0.9999	0.001
	福美双	$0.003 \sim 0.1$	0.9999	0.001

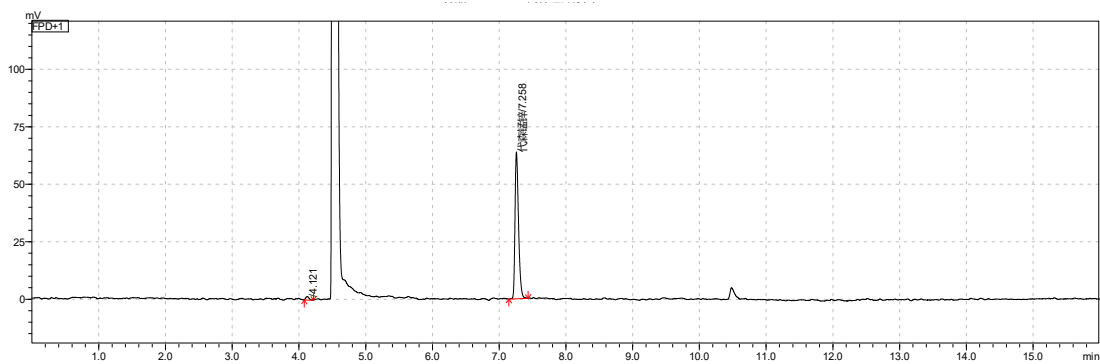


图 5-9 代森锰锌在火焰光度检测器上的色谱图

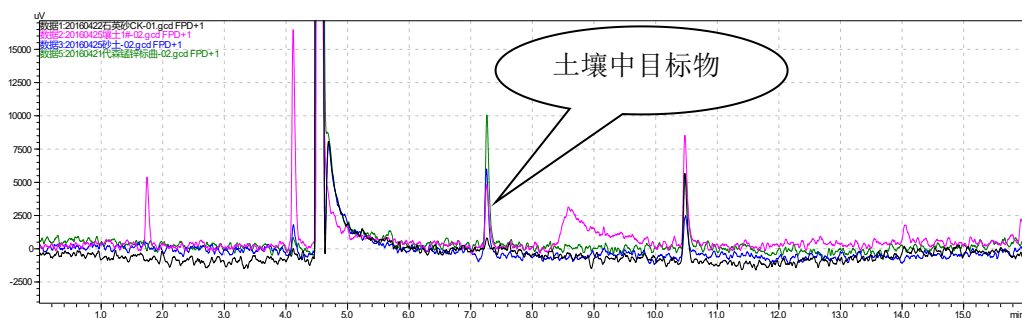


图 5-10 不含二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的土壤

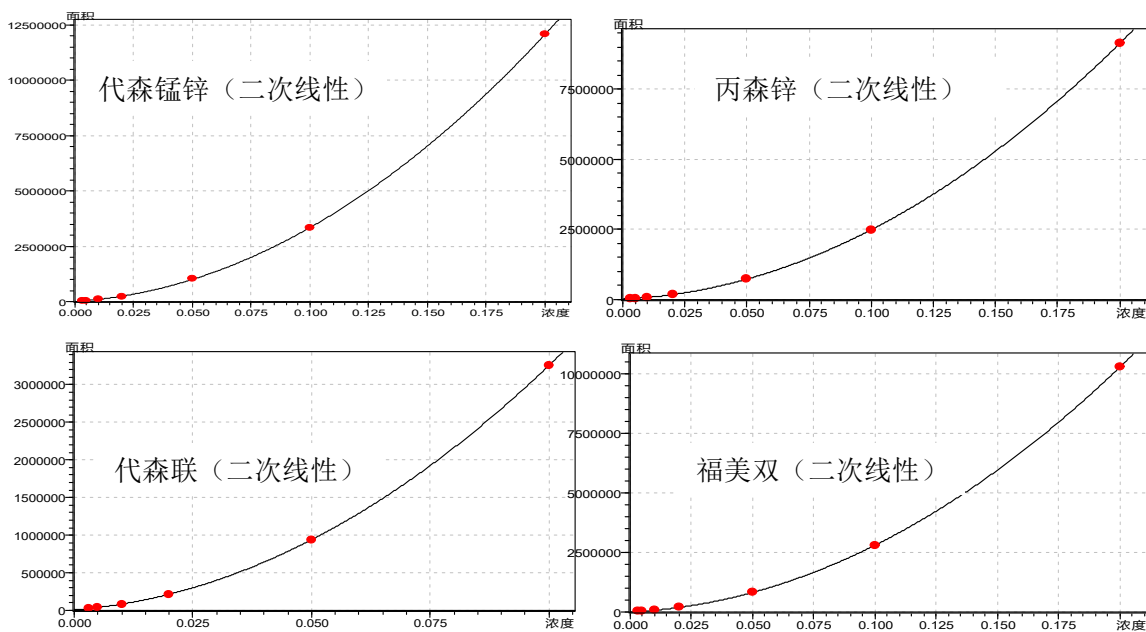


图 5-11 四种二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药在火焰光度检测器上工作曲线

5.5.4.2 电子捕获检测器（ECD）

使用电子捕获检测器（ECD）时，代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等 4 种农药在 $0.20\ \mu\text{g}$

~ 10.0 μg 范围内，浓度值与响应值之间是一次线性关系，相关系数 r 值均能达到 0.999 以上（详见表 5-3），4 种农药的方法检出限均为 0.04 mg/kg。

表 5-3 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药工作曲线

标准物名称	线性范围（μg）	标准曲线	相关系数（r）
代森锰锌	0.20~10.0	$y=12902.4x-2624.3$	0.9993
丙森锌	0.20~10.0	$y=10531.7x-1813.6$	0.9998
代森联	0.20~10.0	$y=12488x-2585.3$	0.9994
福美双	0.20~10.0	$y=14818x-2716.7$	0.9993

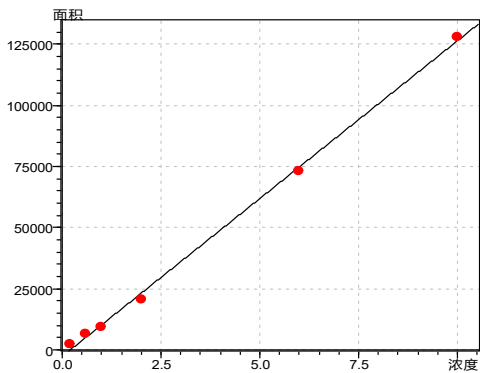


图 5-12 代森锰锌标准工作曲线

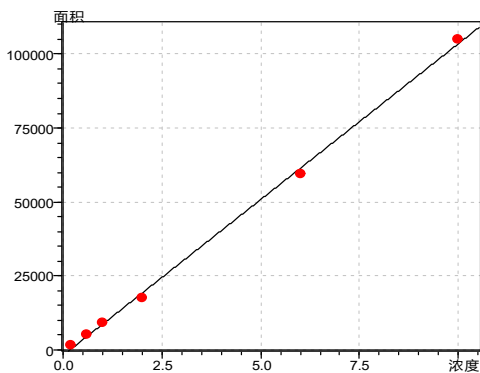


图 5-13 丙森锌标准工作曲线

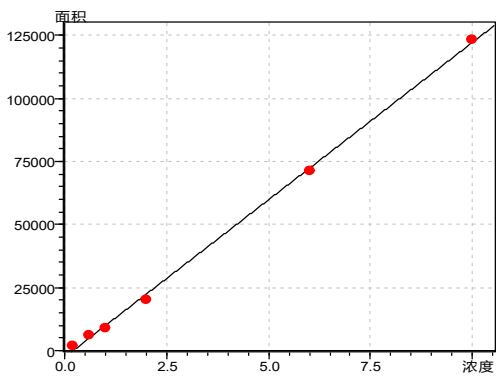


图 5-14 代森联标准工作曲线

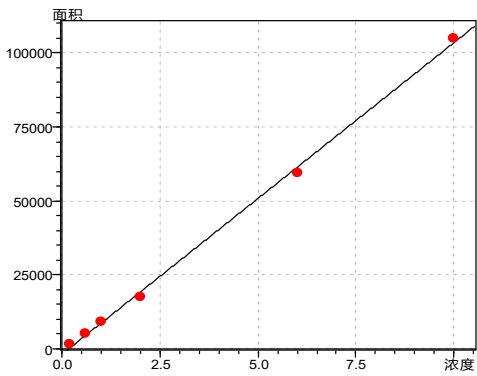


图 5-15 福美双标准工作曲线

为了配套《全国土壤污染状况评价技术规范》（环发〔2008〕39 号）中代森锰在重点区域土壤污染评价参考值（3.5 mg/kg）的需要，拟增加代森锰锌的标准曲线范围，配制 0.20 μg、0.60 μg、1.00 μg、2.00 μg、6.00 μg、10.0 μg 和 20.0 μg 的 7 个不同浓度系列的工作曲线。在浓度范围内代森锰锌相关系数 r 值达到为 0.9989。

表 5-4 代森锰锌标准工作曲线

标准物名称	线性范围（μg）	标准曲线	相关系数（r）
代森锰锌	0.20~20.0	$y=4749.9x-2075.1$	0.9989

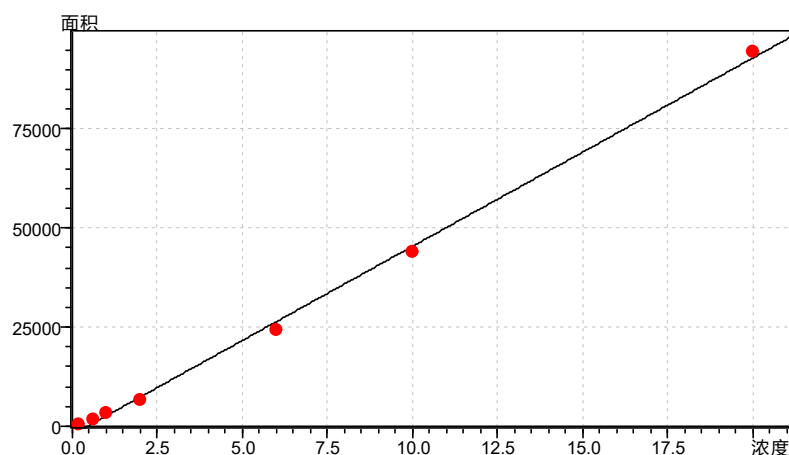


图 5-16 代森锰锌标准工作曲线

综合上述研究：本研究结合《全国土壤污染状况评价技术规范》（环发〔2008〕39 号）及《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》（GB 2763-2014）规定评价标准要求，电子捕获检测器（ECD）的更能配套评价《全国土壤污染状况评价技术规范》（环发〔2008〕39 号）中代森锰锌评价要求。最终确定分析方法的检测器为电子捕获检测器（ECD）。

5.6 样品保存

5.6.1 样品采集保存

二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药对光、热、潮湿不稳定，易分解出二硫化碳。因此我们考察样品在避光低温条件下样品的稳定性，以确定其保存条件。样品保存实验以代森锰锌为例，标准编制组配制了含代森锰锌 1.0 mg/kg 的农用地土壤（保存土壤采用农用地鲜土，土壤类型为壤土），制备好的样品分别于 4℃ 条件下避光保存。查看代森锰锌的回收率，结果见图 5-17，其中代森锰锌在 5 天内的测定准确度在 86%~100%之间，第 6 天时代森锰锌测定准确度为 82%，到 9 天时代森锰锌测定准确度为 70%。因此，本实验最终确定二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药土壤样品采集后，于 4℃ 条件下避光冷藏保存，5 天内完成样品前处理分析工作。

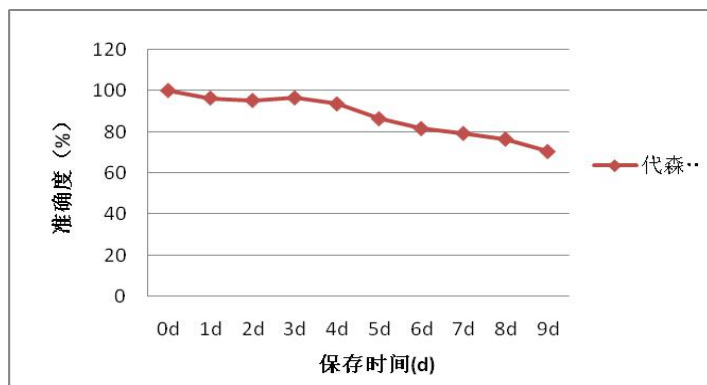


图 5-17 含二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的土壤样品保存条件实验

5.6.2 制备好试样保存

标准编制组配制了含代森锰锌 1.0 mg/kg 的试样，加入 3 g 氯化钠和 7.0 ml 氯化亚锡-硫酸溶液，立即密封，在 80℃ 恒温水浴振荡器中振荡 90 min 后室温（24℃）放置。查看加酸水浴酸解后放置时间（见图 5-18），其中代森锰锌在 24 h 内的测定准确度在 90%~104%之间，30 h 后代森锰锌测定准确度为 84%，再到 36 h 代森锰锌测定准确度为 81%。因此，本实验最终确定土壤试样加酸水浴酸解后在 24 h 内完成仪器分析。

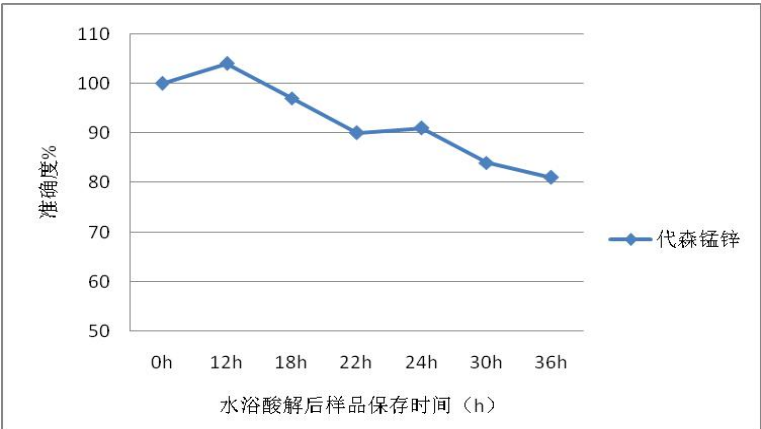


图 5-18 水浴酸解后试样保存条件实验

5.7 分析步骤

5.7.1 氯化亚锡选择

气相色谱法测定二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药时，一般采用氯化亚锡作为催化剂，在酸介质中加热反应生成二硫化碳测定。本项目氯化亚锡使用量主要依据《烟草及烟草制品 二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定 分子吸收光度法》（GB/T21132-2007）、《出口茶叶二硫代氨基甲酸酯总残留量的检验方法》（SN/T1541-2005）等标准中涉及氯化亚锡使用量（详见表 5-5），因此本方法选择分析纯的氯化亚锡，氯化亚锡浓度为 15 g/L。

表 5-5 标准中涉及氯化亚锡的要求

标准名称及文献	浓度（g/L）	纯度
《烟草及烟草制品 二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定 分子吸收光度法》（GB/T21132-2007）	20	分析纯
《出口茶叶二硫代氨基甲酸酯总残留量的检验方法》（SN/T1541-2005）	15	分析纯
《出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量的检验方法》（SN0139-92）	15	分析纯
《出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量的检验方法》（SN0157-92）	15	分析纯
EPA Method 630(1993) The Determination of Dithiocarbamate Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater	31	分析纯

EPA Method 630.1(1993) The Determination of Dithiocarbamates Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater	15	分析纯
气相色谱法检测 22 种基质中的 4 种二硫代氨基甲酸盐类农药残留（色谱）	16.8	分析纯

5.7.2 无机酸选择

参考了国内外相关分析标准和文献，其中大部分方法及文献均采用盐酸作为消解酸，少量文献报告用硫酸作为消解酸，磷酸未有相关报告。标准编制组针对此问题开展试验，分别选 5.0 mol/L 的盐酸、硫酸和磷酸溶液作为消解酸，考察代森锰锌在不同酸介质中对消解的影响。在含代森锰锌 1.0 mg/kg 的浓度下按相同的条件测试，结果见图 5-19，硫酸响应均值为 4423 μV ，相对标准偏差为 1.4%；磷酸响应均值为 4415 μV ，相对标准偏差为 2.0%；盐酸响应均值为 3274 μV ，相对标准偏差为 2.0 %。硫酸和磷酸响均值变化不大，均优于盐酸，但由图 5-20 可得，盐酸产生的杂峰响应最大，其次是磷酸，硫酸最小。盐酸属于挥发性酸，含氯化物对电子捕获检测器（ECD）性能影响较大，氯化亚锡不溶于磷酸溶液，在移液过程易堵塞移液管，造成操作不便。最终选择硫酸溶液作为消解酸。

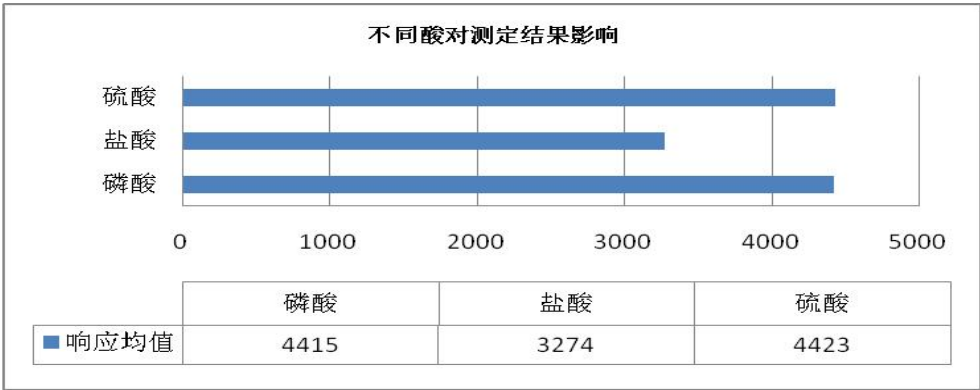


图 5-19 代森锰锌在不同介质酸条件下目标化合物的响应值

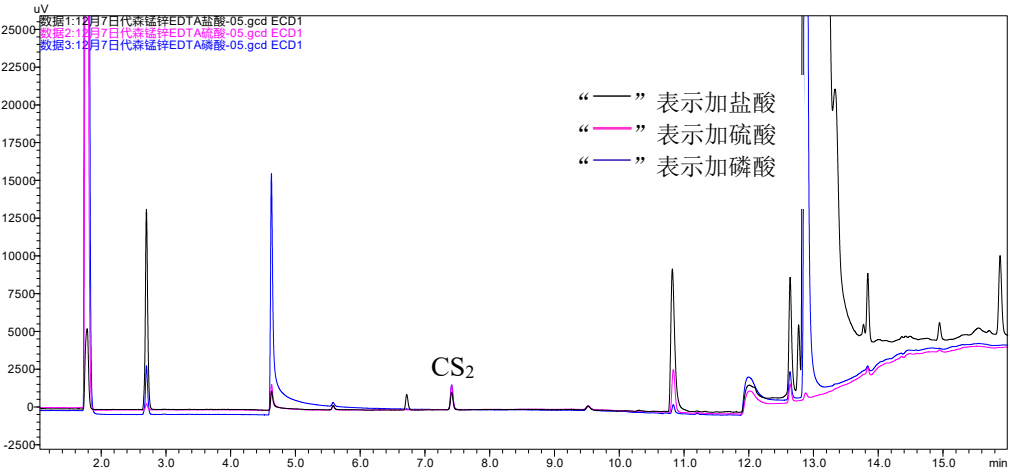


图 5-20 盐酸、硫酸和磷酸三种不同介质条件下的色谱图

根据以上结果，我们又考察了不同浓度的硫酸对消解转化的影响。在含代森锰锌 1.0 mg/kg 的浓度下，分别添加 0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mol/L 的硫酸溶液，按相同的条件测试。由图 5-21 可知，随着酸含量的增加，目标物的响应值也随之增大，达到 3.0 mol/L 后，响应值基本保持持平，综合考虑，最终选择 3.0 mol/L 硫酸溶液作为消解酸。

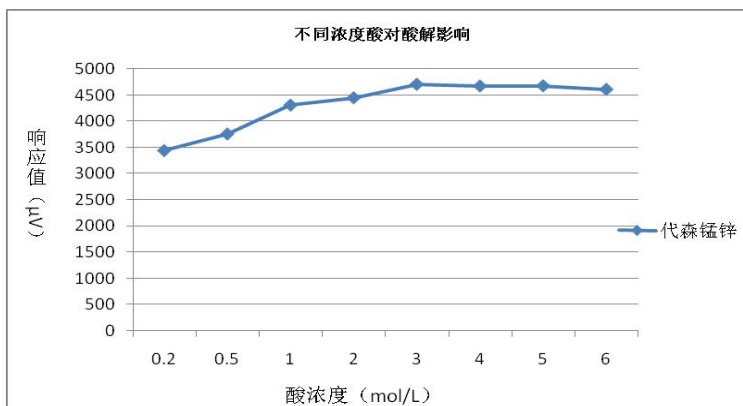


图 5-21 不同浓度硫酸溶液对目标化合物的响应值影响

5.7.3 试样消解条件选择

5.7.3.1 水解温度的选择

配制含代森锰锌 1.0 mg/kg 的石英砂，考察水浴温度对其消解的影响，分别在 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃、85℃条件下进行试验，按相同的条件测试。结果如图 5-22 所示，随着水浴温度的升高，目标物的响应值也随之增大，达到 70℃后，响应值升高不明显，基本保持持平状态。综合考虑确定平衡温度为 80℃。

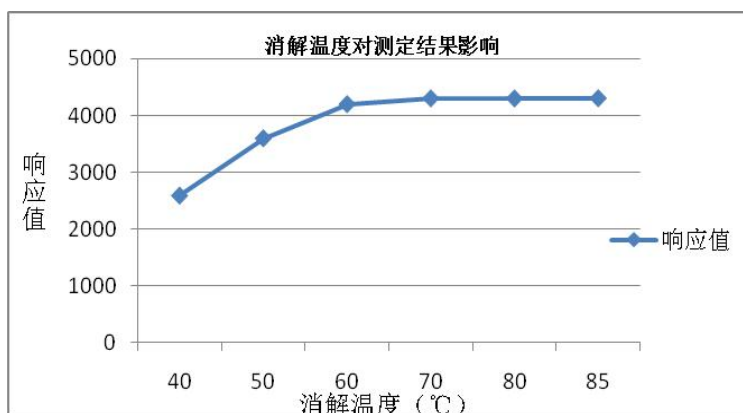


图 5-22 不同水解温度下目标化合物的响应值

5.7.3.2 水解时间的选择

配制含代森锰锌 1.0 mg/kg 的石英砂，考察水解时间对消解的影响，设置水解温度为 80℃，分别选 10 min、20 min、40 min、60 min、90 min、120 min 进行了试验，按相同的条件测定。

结果如图 5-23 所示，随着水解时间的延长，目标物的回收率也有所提高，达到 60 min 后回收率变化不明显。

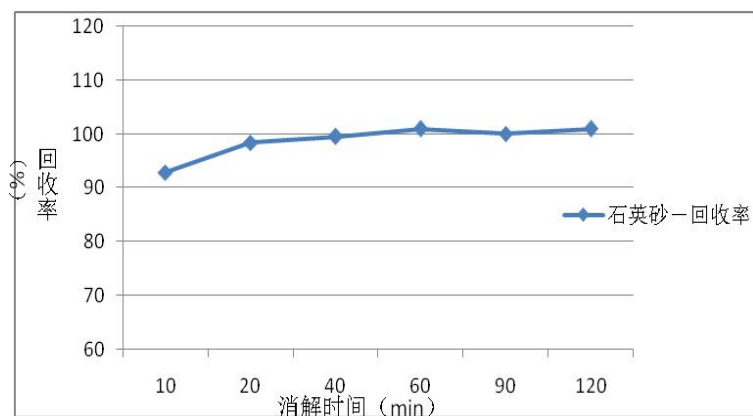


图 5-23 石英砂在不同水解时间下目标化合物的回收率

根据以上结果，同时对实际土壤样品（黏土）进行加标试验，设置水解温度为 80℃，分别选 60 min、90 min、120 min、150 min 进行了试验，结果图 5-24 所示，随着时间的延长，实际样品的回收率有所升高，达到 90 min 后，回收率变化不明显。综合考虑确定水解温度在 80℃时，水解时间为 90 min。

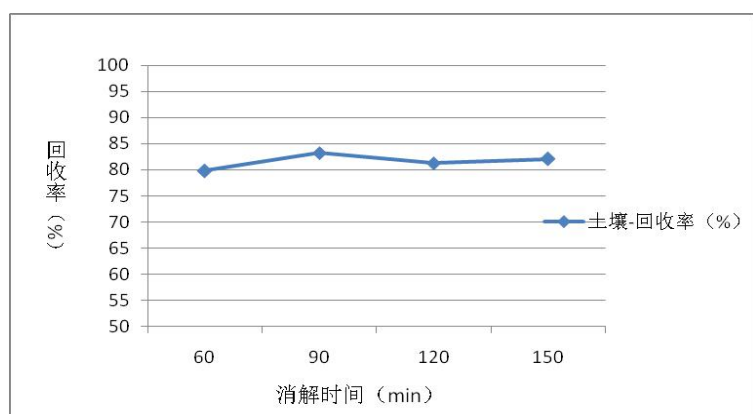


图 5-24 土壤在不同水解时间下目标化合物的回收率

5.7.4 顶空参数的选择

5.7.4.1 顶空瓶加热温度

一般来说，温度增高，蒸汽压也随之增高，分析灵敏度就越高。加热温度的升高，顶空气中水分含量和酸含量也会急剧升高，影响仪器性能和色谱柱寿命。本方法在加热平衡温度分别为 50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃条件下，测定含代森锰锌 1.0 mg/kg 的石英砂（经同条件水浴酸解后的样品），测定结果见图 5-25。二硫化碳响应值随着温度的升高而增加（二硫化碳的沸点为 46.5℃），杂质峰也随着温度升高而增大。在能满足灵敏度及稳定的条件下，

应尽可能减小加热温度，因此选取 65℃ 作为平衡温度。

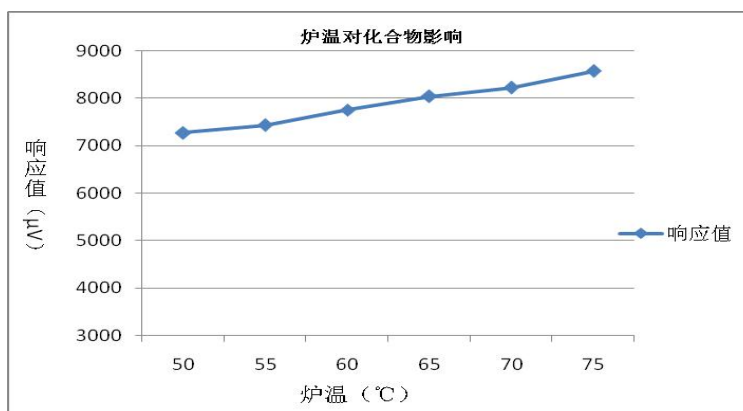


图 5-25 顶空炉温对化合物的影响

5.7.4.2 顶空平衡时间的选择

加热平衡时间取决于目标物质从样品基体到气相的扩散速度。由于样品基体和目标化合物的性质各异，最佳平衡时间需要根据实验结果来确定。设置顶空加热温度为 65℃，分别在 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min 的加热平衡时间下，测定含代森锰锌 1.0 mg/kg 的石英砂，测定结果见图 5-26，随着平衡时间的延长，目标化合物的响应值也有所升高，当达到 15 min 后固液气三态基本达到动态平衡，因此确定平衡时间为 15 min。

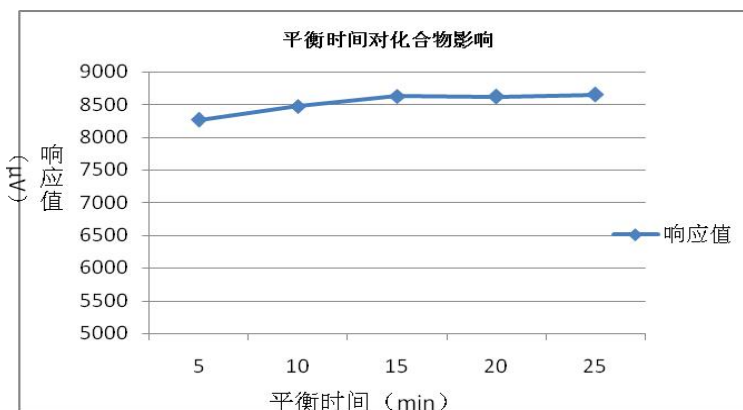


图 5-26 顶空平衡时间对化合物的影响

5.7.4.3 取样针温度、传输线温度

取样针温度、传输线温度对响应值并没有决定性作用，但会对测定的稳定性有影响。气体在取样针到气相没有冷点产生，传输线温度高于取样针温度，取样针温度高于顶空平衡温度，且为尽量避免水汽凝结在管路，因此最终设置取样针温度：90℃；传输线温度：115℃。在该条件下，高浓度的样品进样后基本没有残留。

5.7.5 气相色谱仪器参考条件

二硫化碳是沸点较低且较容易挥发的有机溶剂，为防止分析复杂样品时产生交叉污染，本方法采用程序升温模式。

程序升温：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；进样口温度：210℃；分流比为 5：1；载气：氮气，流量：2.0 ml/min（恒流模式）；检测器温度：280℃；尾吹气：氮气，流量：30 ml/min。

5.7.6 盐析效应

样品中加入一定量的氯化钠改变了溶液中离子强度，有利于挥发性有机物挥发至气相。在含代森锰锌 1.0 mg/kg 的土壤样品（以黏土为例）中分别加入 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0 和 3.6 g 氯化钠，按相同条件测定，考察氯化钠加入量对响应值的影响，结果见图 5-27。结果表明，当氯化钠的加入量为 3.0 g 接近饱和氯化钠溶液时，响应值达到最大，再增加氯化钠用量但无明显变化。综合考虑，标准编制组推荐向样品中加入 3.0 g 氯化钠即可满足分析。

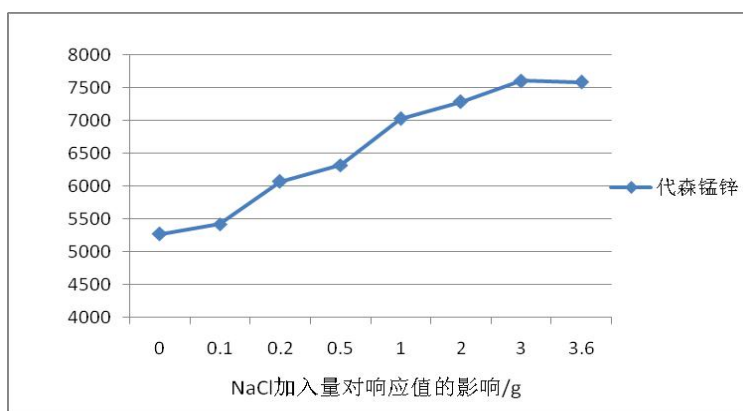


图 5-27 氯化钠的加入量对响应值影响

5.7.7 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药转化率的研究

5.7.7.1 二硫化碳标准曲线配制

准确称取 0.01 g（精确至 0.0002g）的二硫化碳标准品于 10 ml 容量瓶中，用乙醇定容摇匀，配制成 1000 mg/L 的二硫化碳标准母液。取一定量的母液分别配制成 5.0、15.0、25.0、50.0、150、250 和 500 mg/L 的二硫化碳乙醇标准使用液。

向 7 支顶空瓶中依次加入 2 g（精确至 0.01 g）石英砂、3 g 氯化钠、7.0 ml 氯化亚锡-硫酸溶、1.0 ml EDTA-半胱氨酸碱性溶液和 20 μ l 二硫化碳标准使用液，立即密封。配制含二硫化碳分别为 0.10 μ g、0.30 μ g、0.50 μ g、1.00 μ g、3.00 μ g、5.00 μ g 和 10.0 μ g 标准系列。将制好的标准系列样品在 80℃恒温水浴振荡器上以 120 次/min 的频率振荡后，按照仪器参考条件（5.7.4 和 5.7.5）依次进样分析，记录保留时间和峰面积或峰高。以标准系列中二硫化碳的含量（ μ g）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标。

5.7.7.2 试样制备

称取 2 g 样品（含代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双浓度均为 1.00 mg/kg）和 3 g 氯化钠于 22 ml 顶空瓶中，加入 7.0 ml 氯化亚锡-硫酸溶液，立即密封。在 80℃ 恒温水浴振荡器上以 120 次/min 的频率振荡 90 min 后，按照仪器参考条件（5.7.4 和 5.7.5）依次进仪器分析。

5.7.7.3 转化率试验

试验采用二硫化碳标准曲线计算代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双的实际转化率，转化率按以下公式计算：

$$C_1 = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots (1)$$

$$C_2 = C_1 \times \frac{M_1}{X \times M_2} \dots\dots\dots (2)$$

$$Z = \frac{C_2}{C_3} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

其中：Z——样品的转化率；
m₁——由标准曲线计算样品样中二硫化碳的质量，μg；
m——样品称量质量，g；
C₁——样品中二硫化碳浓度，mg/kg；
C₂——样品中母体浓度，mg/kg；
C₃——样品理论浓度，mg/kg；
M₁——样品的分子量，代森锰锌：265.3，福美双：240.4，丙森锌：289.8，代森联：1088.6；
M₂——二硫化碳分子量：76.1；
X——母体转化为二硫化碳的理论换算系数，代森锰锌：2，福美双：2，丙森锌：2，代森联：8。

表 5-6 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药转化为二硫化碳分析测试结果

名 称	C ₃ 样品理论浓度 (mg/kg)	C ₁ 样品中二硫化碳浓度 (mg/kg)						
		1	2	3	4	5	6	均值
代森锰锌	1.00	0.590	0.597	0.590	0.594	0.588	0.606	0.594
丙森锌	1.00	0.568	0.569	0.561	0.541	0.541	0.554	0.555
代森联	1.00	0.588	0.594	0.595	0.584	0.590	0.584	0.589
福美双	1.00	0.646	0.648	0.634	0.619	0.610	0.636	0.632

表 5-7 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药转化率分析测试结果

名 称	C ₃ 样品理论浓度 (mg/kg)	C ₂ 样品中母体浓度 (mg/kg)							转化率 (%)
		1	2	3	4	5	6	均值	
代森锰锌	1.00	1.028	1.041	1.028	1.035	1.025	1.056	1.028	103
丙森锌	1.00	1.082	1.083	1.068	1.030	1.030	1.055	1.082	108
代森联	1.00	1.051	1.062	1.064	1.044	1.055	1.044	1.051	105
福美双	1.00	1.020	1.024	1.001	0.978	0.963	1.005	1.020	100

从表 5-7 可知，代森锰锌转化效率达到 103%，丙森锌转化效率达到 108%，代森联转化效率达到 105%，福美双转化效率达到 100%。结果表明代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双在本标准规定条件下均可以完全反应生成为二硫化碳。

5.7.8 标准贮备液稳定性考察

标准编制组分别对代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等 4 种农药的标准贮备液（4℃避光储存）进行了稳定性试验，使用前用 EDTA-半胱氨酸碱性溶液稀释至 2.0 µg/ml。结果如图 5-28 所示，在 60 天时间内，代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等 4 种农药在该浓度水平下相对测定误差均在±10%内。

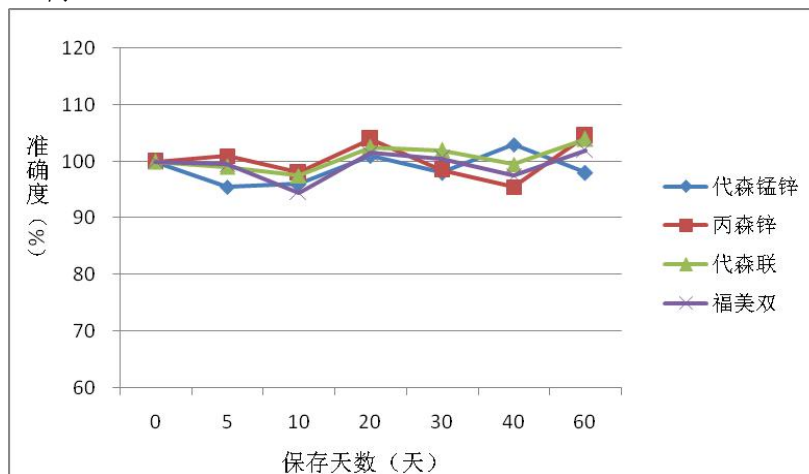


图 5-28 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药标准使用液稳定性考察试验

5.7.9 检出限和测定下限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算样品中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药含量，计算 7 个平行样结果的标准偏差，标准偏差×3.143 为方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限，见表 5-8。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的t 分布（单侧）；

S——次平行测定的标准偏差。

本实验室内的研究表明，代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等4种农药的方法检出限均为 0.04 mg/kg，测定下限也均为 0.16 mg/kg。代森锰锌、丙森锌、代森联和福美双等4种农药以二硫化碳计时，方法检出限均为 0.02 mg/kg，测定下限也均为 0.08 mg/kg。

表 5-8 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药方法检出限和测定下限（取样量 2.0 g，n=7）

化合物名称		代森锰锌、丙森锌、代森联、福美双浓度 均为 0.20 mg/kg				代森锰锌(0.115)、丙森锌(0.105)、代森联(0.112)、 福美双 (0.127)			
		测定值(mg/kg)				测定值(mg/kg)（以二硫化碳计）			
		代森锰 锌	丙森锌	代森联	福美双	代 森 锰 锌 (以 CS ₂ 计)	丙森锌(以 CS ₂ 计)	代森联 (以 CS ₂ 计)	福美双 (以 CS ₂ 计)
测定 结果	1	0.187	0.217	0.217	0.221	0.107	0.114	0.121	0.140
	2	0.192	0.204	0.191	0.206	0.110	0.107	0.107	0.130
	3	0.208	0.191	0.209	0.202	0.119	0.100	0.117	0.128
	4	0.221	0.217	0.194	0.192	0.127	0.114	0.108	0.122
	5	0.198	0.204	0.191	0.199	0.113	0.107	0.107	0.126
	6	0.214	0.186	0.197	0.212	0.123	0.098	0.110	0.134
	7	0.203	0.201	0.185	0.187	0.116	0.106	0.103	0.118
平均值 (mg/kg)		0.203	0.203	0.198	0.203	0.116	0.107	0.111	0.128
标准偏差 Si/(mg/kg)		0.012	0.012	0.012	0.012	0.0069	0.0062	0.0063	0.0073
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/kg)		0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限 (mg/kg)		0.16	0.16	0.16	0.16	0.08	0.08	0.08	0.08

注：计算公式：检出限=t×SD；测定下限=4×t×SD

5.7.10 方法的精密度

本实验对 0.30 mg/kg、1.00 mg/kg、4.00 mg/kg、9.00 mg/kg 四个加标含量的空白石英砂进行了精密度测试（见表 5-9）。从表中可以看出，不同浓度的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药，测试的相对标准偏差范围为 0.9%~7.1%，说明方法的精密度良好。

表 5-9 空白基体加标测定精密度数据（称样量 2.0 g，n=6）

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)
		1	2	3	4	5	6			
代森锰锌	0.30	0.32	0.32	0.31	0.27	0.28	0.31	0.30	0.021	7.1
	1.00	0.95	0.97	0.98	0.96	1.01	1.01	0.98	0.027	2.8
	4.00	4.09	4.02	4.06	4.17	4.11	4.12	4.10	0.052	1.3
	9.00	9.15	9.28	9.47	9.35	9.27	9.35	9.31	0.105	1.1
代森锰锌 (以二硫化 碳计)	0.17	0.18	0.18	0.18	0.15	0.16	0.18	0.17	0.012	7.1
	0.57	0.54	0.56	0.56	0.55	0.58	0.58	0.56	0.014	2.6
	2.29	2.34	2.30	2.33	2.39	2.36	2.36	2.35	0.030	1.3
	5.16	5.24	5.32	5.43	5.36	5.31	5.36	5.34	0.061	1.1
丙森锌	0.30	0.29	0.29	0.30	0.28	0.29	0.29	0.29	0.006	2.2
	1.00	1.04	1.03	1.00	1.05	1.03	1.04	1.03	0.017	1.6
	4.00	3.93	3.98	3.81	3.83	3.90	4.00	3.91	0.077	2.0
丙森锌(以 二硫化碳 计)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.004	2.2
	0.57	0.60	0.59	0.57	0.60	0.59	0.60	0.59	0.010	1.7
	2.29	2.25	2.28	2.18	2.19	2.23	2.29	2.24	0.044	2.0
代森联	0.30	0.32	0.31	0.30	0.30	0.31	0.30	0.31	0.008	2.7
	1.00	0.95	0.96	0.98	0.97	0.92	0.98	0.96	0.025	2.6
	4.00	3.83	3.97	3.84	3.99	4.02	3.89	3.92	0.081	2.1
代森联(以 二硫化碳 计)	0.17	0.18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18	0.005	2.7
	0.57	0.54	0.55	0.56	0.56	0.53	0.56	0.55	0.013	2.4
	2.29	2.19	2.27	2.20	2.29	2.30	2.23	2.25	0.046	2.1
福美双	0.30	0.32	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.004	1.3
	1.00	0.95	0.94	0.94	0.95	0.95	0.93	0.94	0.008	0.9
	4.00	3.79	3.75	3.87	3.88	3.82	3.90	3.84	0.058	1.5
福美双(以 二硫化碳 计)	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.002	1.3
	0.57	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.53	0.54	0.005	0.9
	2.29	2.17	2.15	2.22	2.22	2.19	2.23	2.20	0.033	1.5

5.7.11 方法的准确度

采用空白石英砂对四个浓度水平（分别 0.30 mg/kg、1.00 mg/kg 、4.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg）进行准确度测定，重复测定 6 次，其加标回收率见 5-10。从表中看出，平均加标回收率在 94~106% 之间。

表 5-10 空白基体加标测定准确度数据（称样量 2.0 g，n=6）

化合物	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)	加标回收 率(%)
	1	2	3	4	5	6			
代森锰锌	0.32	0.32	0.31	0.27	0.28	0.31	0.30	0.30	101
	0.95	0.97	0.98	0.96	1.01	1.01	0.98	1.00	98
	4.09	4.02	4.06	4.17	4.11	4.12	4.10	4.00	102
	9.15	9.28	9.47	9.35	9.27	9.35	9.31	8.00	103
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.18	0.18	0.18	0.15	0.16	0.18	0.17	0.17	101
	0.54	0.56	0.56	0.55	0.58	0.58	0.56	0.57	98
	2.34	2.30	2.33	2.39	2.36	2.36	2.35	2.29	102
	5.24	5.32	5.43	5.36	5.31	5.36	5.34	5.16	103
丙森锌	0.29	0.29	0.30	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	97
	1.04	1.03	1.00	1.05	1.03	1.04	1.03	1.00	103
	3.93	3.98	3.81	3.83	3.90	4.00	3.91	4.00	98
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	97
	0.60	0.59	0.57	0.60	0.59	0.60	0.59	0.57	103
	2.25	2.28	2.18	2.19	2.23	2.29	2.24	2.29	98
代森联	0.32	0.31	0.30	0.30	0.31	0.30	0.31	0.30	102
	0.95	0.96	0.98	0.97	0.92	0.98	0.96	1.00	96
	3.83	3.97	3.84	3.99	4.02	3.89	3.92	4.00	98
代森联 (以二硫化碳计)	0.18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	102
	0.54	0.55	0.56	0.56	0.53	0.56	0.55	0.57	96
	2.19	2.27	2.20	2.29	2.30	2.23	2.25	2.29	98
福美双	0.32	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.30	106
	0.95	0.94	0.94	0.95	0.95	0.93	0.94	1.00	94
	3.79	3.75	3.87	3.88	3.82	3.90	3.84	4.00	96
福美双 (以二硫化碳计)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.17	106
	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.53	0.54	0.57	94
	2.17	2.15	2.22	2.22	2.19	2.23	2.20	2.29	96

5.8 方法的适用性

5.8.1 不同性质土壤的方法适用性检验

土壤的质地大致可以分为砂土型土壤、壤土型土壤和黏土型土壤。为比较全面的考察不同性质土壤样品对本标准的适用性，标准编制组通过调研和筛选确定了表 5-11 所示三种实际土壤样品作为基体，应用本标准方法进行不同浓度的加标实验，进行适用性检验。从表 5-12 至 5-14 中可见，4 种农药砂土型土壤加标 0.30~9.00 mg/kg，平均加标回收率范围在 87%~109%，相对标准偏差范围为 0.9%~3.7%；4 种农药壤土型土壤加标 0.30~9.00 mg/kg 平均加标回收率在 92%~110 %，相对标准偏差范围为 0.7%~4.2%；4 种农药黏土型土壤加标 0.30~9.00 mg/kg 平均加标回收率在 85~110%，相对标准偏差范围为 0.9%~12.3%。

为了扩大不同类型土壤的适用性，标准编制组采集吉林长春农用于种植玉米的黑土，对其进行了适用性检验。由表 5-15 可得，当对吉林长春农用地黑土的加标浓度为 1.00 mg/kg 时，代森锰锌的平均加标回收率为 106%，相对标准偏差为 0.7%。

从分析结果可见，四种不同性质土壤基体加标 0.30~9.00 mg/kg 平均加标回收率在 85%~110 %，相对标准偏差范围为 0.7 %~12.3 %。由此可见，本方法对不同性质样品适用性均良好，四种不同性质土壤样品分析结果无显著性差异。

表 5-11 不同类型土壤样品

土壤质地	采地点	采样时间	作物种类	干物质含量	目标物检出情况
砂土	海南省儋州市区周边耕地，主要种植西瓜	8 月	蔬菜	92.4%	未检出
壤土	海南省海口市美兰区周边农田，主要种植水稻和蔬菜，采集时种植蔬菜	8 月	水稻	87.9%	未检出
黏土	海南省海口市周边耕地，主要种植菠萝	8 月	菠萝	73.7%	未检出
黑土	吉林省长春市周边耕地，主要种植玉米	9 月	玉米	91.2%	未检出

表 5-12 砂土型土壤加标回收率、标准偏差和相对标准偏差（n=6）

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	0.30	0.27	0.27	0.26	0.27	0.28	0.27	0.27	0.006	2.3	90
	1.00	1.01	0.95	0.96	0.97	0.98	0.98	0.97	0.022	2.2	98

	4.00	3.92	3.86	3.75	3.86	3.77	3.81	3.83	0.064	1.7	96
	9.00	8.69	8.72	8.77	8.77	8.88	8.67	8.75	0.078	0.9	109
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.004	2.3	90
	0.57	0.58	0.54	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.012	2.1	98
	2.29	2.25	2.21	2.15	2.21	2.16	2.18	2.19	0.036	1.7	96
	5.16	4.98	5.00	5.03	5.03	5.09	4.97	5.01	0.043	0.9	97
丙森锌	0.30	0.30	0.31	0.30	0.29	0.30	0.29	0.30	0.008	2.5	100
	1.00	1.02	1.03	1.04	1.03	1.06	1.03	1.04	0.014	1.3	104
	4.00	3.65	3.70	3.65	3.61	3.61	3.60	3.64	0.038	1.0	91
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.004	2.5	100
	0.57	0.58	0.59	0.60	0.59	0.61	0.59	0.59	0.008	1.3	104
	2.29	2.09	2.12	2.09	2.07	2.07	2.06	2.08	0.022	1.0	91
代森联	0.30	0.29	0.30	0.30	0.29	0.28	0.29	0.29	0.008	2.6	97
	1.00	0.96	0.97	0.98	0.98	1.00	0.97	0.98	0.013	1.4	98
	4.00	3.45	3.40	3.52	3.50	3.68	3.30	3.48	0.128	3.7	87
代森联 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17	0.004	2.6	97
	0.57	0.55	0.56	0.56	0.56	0.57	0.56	0.56	0.008	1.4	98
	2.29	1.98	1.95	2.02	2.01	2.11	1.89	1.99	0.073	3.7	87
福美双	0.30	0.28	0.28	0.29	0.28	0.28	0.30	0.29	0.008	2.9	95
	1.00	0.97	0.95	0.94	1.00	0.93	0.96	0.96	0.025	2.6	96
	4.00	3.95	4.00	3.96	3.91	4.01	4.02	3.98	0.042	1.1	99
福美双 (以二硫化碳计)	0.17	0.16	0.16	0.17	0.16	0.16	0.17	0.16	0.005	2.9	95
	0.57	0.56	0.54	0.54	0.57	0.53	0.55	0.55	0.014	2.6	96
	2.29	2.26	2.29	2.27	2.24	2.30	2.30	2.28	0.024	1.1	99

表 5-13 壤土型土壤加标回收率、标准偏差和相对标准偏差 (n=6)

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	0.30	0.30	0.30	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.008	2.8	97
	1.00	1.09	1.08	1.03	1.08	1.03	1.05	1.06	0.027	2.6	106
	4.00	3.68	3.66	3.72	3.74	3.52	3.75	3.68	0.086	2.3	92
	9.00	8.68	8.75	8.85	8.77	8.72	8.81	8.76	0.061	0.7	97
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17	0.004	2.6	97
	0.57	0.62	0.62	0.59	0.62	0.59	0.60	0.61	0.015	2.5	106
	2.29	2.11	2.10	2.13	2.14	2.02	2.15	2.11	0.049	2.3	92
	5.16	4.97	5.01	5.07	5.03	5.00	5.05	5.02	0.035	0.7	97
丙森锌	0.30	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.29	0.004	1.5	97
	1.00	1.03	1.06	1.05	1.04	1.06	1.05	1.05	0.014	1.3	105
	4.00	3.81	3.60	3.75	3.65	3.92	3.65	3.73	0.119	3.2	93
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.004	2.2	97
	0.57	0.59	0.61	0.60	0.60	0.61	0.60	0.60	0.007	1.1	105
	2.29	2.18	2.06	2.15	2.09	2.25	2.09	2.14	0.069	3.2	93
代森联	0.30	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27	0.28	0.29	0.012	4.1	97
	1.00	1.08	1.09	1.10	1.11	1.13	1.10	1.10	0.016	1.4	110
	4.00	3.64	3.70	3.70	3.73	3.64	3.62	3.67	0.046	1.3	92
代森联 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.16	0.006	3.7	94
	0.57	0.62	0.62	0.63	0.64	0.65	0.63	0.63	0.010	1.6	110
	2.29	2.09	2.12	2.12	2.14	2.09	2.07	2.10	0.025	1.2	92
福美双	0.30	0.30	0.30	0.27	0.30	0.30	0.30	0.30	0.012	4.0	100
	1.00	1.09	1.10	1.09	1.08	1.09	1.07	1.09	0.009	0.8	109
	4.00	4.20	4.22	4.18	4.12	4.23	4.15	4.18	0.042	1.0	105
福美双 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.17	0.15	0.17	0.17	0.17	0.17	0.007	4.2	100
	0.57	0.62	0.63	0.62	0.62	0.62	0.61	0.62	0.006	1.0	109
	2.29	2.41	2.42	2.40	2.36	2.42	2.38	2.40	0.024	1.0	105

表 5-14 黏土型土壤加标回收率、标准偏差和相对标准偏差 (n=6)

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	0.30	0.31	0.26	0.31	0.26	0.26	0.25	0.28	0.028	10.2	93
	1.00	0.79	0.97	0.80	1.02	0.81	0.78	0.86	0.105	12.3	86
	4.00	3.28	3.57	3.20	3.28	3.62	3.51	3.41	0.177	5.2	85
	9.00	8.86	8.80	8.83	8.70	8.69	8.86	8.79	0.077	0.9	98
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.18	0.15	0.18	0.15	0.15	0.14	0.16	0.016	10.0	94
	0.57	0.45	0.56	0.46	0.58	0.46	0.45	0.49	0.060	12.2	86
	2.29	1.88	2.05	1.83	1.88	2.07	2.01	1.95	0.102	5.2	85
	5.16	5.08	5.04	5.06	4.99	4.98	5.08	5.04	0.044	0.9	98
丙森锌	0.30	0.32	0.32	0.31	0.35	0.32	0.34	0.33	0.012	3.5	110
	1.00	1.04	0.95	1.04	1.05	0.92	1.00	1.00	0.054	5.4	100
	4.00	4.16	4.16	4.05	4.15	3.96	4.14	4.10	0.084	2.1	103
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.18	0.18	0.18	0.20	0.18	0.19	0.19	0.009	4.6	109
	0.57	0.60	0.54	0.60	0.60	0.53	0.57	0.57	0.031	5.4	100
	2.29	2.38	2.38	2.32	2.38	2.27	2.37	2.35	0.047	2.0	103
代森联	0.30	0.26	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26	0.25	0.007	2.7	88
	1.00	1.01	1.01	1.01	0.92	0.97	0.87	0.96	0.058	6.0	97
	4.00	3.64	3.62	3.75	3.56	3.67	3.70	3.65	0.068	1.9	91
代森联 (以二硫化碳计)	0.17	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.003	2.0	88
	0.57	0.58	0.58	0.58	0.53	0.56	0.50	0.55	0.034	6.1	97
	2.29	2.09	2.07	2.15	2.04	2.10	2.12	2.10	0.038	1.8	91
福美双	0.30	0.30	0.27	0.27	0.30	0.32	0.31	0.29	0.022	7.4	97
	1.00	1.02	1.00	1.04	0.97	0.92	0.96	0.98	0.044	4.5	98
	4.00	3.87	4.10	3.94	3.79	4.09	3.94	3.95	0.122	3.1	99
福美双 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.15	0.15	0.17	0.18	0.18	0.17	0.012	7.0	100
	0.57	0.58	0.57	0.60	0.56	0.53	0.55	0.56	0.025	4.4	98
	2.29	2.22	2.35	2.26	2.17	2.34	2.26	2.27	0.070	3.1	99

表 5-15 吉林长春黑土加标回收率、标准偏差和相对标准偏差 (n=6)

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	1.00	1.06	1.05	1.05	1.06	1.07	1.06	1.06	0.010	0.7	106
代森锰锌(以二硫化碳计)	0.57	0.61	0.60	0.60	0.61	0.61	0.61	0.61	0.004	0.7	106

5.8.2 不同性质沉积物的方法适用性检验

选用两个不同水域的沉积物样品，包括南渡江流域的河流型沉积物和松涛水库的湖库型沉积物（目标物均未检出），应用本标准方法进行不同浓度的加标实验。从表 5-16 至 5-17 中看出，河流沉积物加标 0.30~9.00 mg/kg，平均加标回收率在 86%~115%之间，相对标准偏差范围为 1.9%~7.8%之间；湖库沉积物加标 0.30~9.00 mg/kg，平均加标回收率在 100%~116%之间，相对标准偏差范围为 1.1%~6.3%之间。说明该方法的准确度能达到要求。

表 5-16 河流沉积物加标回收率、标准偏差和相对标准偏差 (n=6)

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	0.30	0.31	0.33	0.35	0.35	0.34	0.35	0.34	0.013	4.7	113
	1.00	1.03	1.03	1.04	0.91	0.98	0.97	0.99	0.051	5.0	99.
	4.00	4.12	4.44	4.36	4.23	4.19	4.30	4.27	0.115	2.7	107
	9.00	8.83	8.82	8.62	9.41	8.64	9.45	8.96	0.372	4.2	100
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.18	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20	0.19	0.009	4.7	113
	0.57	0.59	0.59	0.60	0.52	0.56	0.56	0.57	0.029	5.0	99
	2.29	2.36	2.54	2.50	2.42	2.40	2.46	2.45	0.067	2.7	107
	5.16	5.06	5.05	4.94	5.39	4.95	5.41	5.14	0.214	4.2	100
丙森锌	0.30	0.32	0.33	0.32	0.31	0.31	0.32	0.32	0.006	2.4	106
	1.00	0.91	1.10	1.06	1.12	1.13	1.12	1.07	0.084	7.8	107
	4.00	3.45	3.60	3.45	3.19	3.54	3.43	3.44	0.139	4.1	86
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.004	2.4	106
	0.57	0.52	0.63	0.61	0.64	0.65	0.64	0.62	0.048	7.8	107
	2.29	1.98	2.06	1.98	1.83	2.03	1.97	1.97	0.080	4.1	86

代森联	0.30	0.28	0.30	0.29	0.30	0.28	0.28	0.29	0.011	3.4	96
	1.00	1.11	1.13	1.15	1.17	1.18	1.15	1.15	0.027	2.2	115
	4.00	3.69	3.83	3.88	3.68	3.81	3.80	3.78	0.079	2.1	95
代森联 (以二硫化碳计)	0.17	0.16	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.17	0.006	3.4	96
	0.57	0.64	0.65	0.66	0.67	0.68	0.66	0.66	0.015	2.2	115
	2.29	2.11	2.19	2.22	2.11	2.18	2.18	2.17	0.046	2.1	95
福美双	0.30	0.34	0.35	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	0.004	1.9	113
	1.00	1.05	1.08	1.14	1.17	1.12	1.09	1.11	0.044	3.9	111
	4.00	3.90	3.80	3.71	3.81	3.64	3.61	3.75	0.110	3.0	94
福美双 (以二硫化碳计)	0.17	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.004	1.9	113
	0.57	0.60	0.62	0.65	0.67	0.64	0.62	0.64	0.025	3.9	111
	2.29	2.23	2.18	2.13	2.18	2.09	2.07	2.15	0.064	3.0	94

表 5-17 湖库沉积物加标回收率、标准偏差和相对标准偏差 (n=6)

化合物	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	0.30	0.33	0.33	0.34	0.34	0.33	0.34	0.33	0.005	1.6	111
	1.00	0.974	0.961	1.007	1.038	0.980	1.056	1.00	0.038	3.8	100
	4.00	4.61	4.58	4.53	4.46	4.55	4.55	4.55	0.051	1.1	114
	8.00	8.94	8.96	8.89	8.98	9.19	9.16	9.02	0.124	1.4	113
代森锰锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.003	1.6	112
	0.57	0.56	0.55	0.58	0.59	0.56	0.61	0.57	0.022	3.8	100
	2.29	2.64	2.62	2.60	2.56	2.61	2.61	2.61	0.029	1.1	114
	4.58	5.12	5.13	5.09	5.15	5.27	5.25	5.17	0.071	1.4	113
丙森锌	0.30	0.35	0.35	0.34	0.35	0.35	0.34	0.35	0.005	1.5	116
	1.00	1.063	1.099	1.097	1.124	1.065	1.054	1.08	0.027	2.5	108
	4.00	4.07	4.28	4.14	4.06	4.19	4.07	4.14	0.087	2.1	103
丙森锌 (以二硫化碳计)	0.17	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20	0.003	1.5	116
	0.57	0.61	0.63	0.63	0.64	0.61	0.60	0.62	0.016	2.5	108
	2.29	2.33	2.45	2.37	2.33	2.40	2.33	2.37	0.050	2.1	103
代森联	0.30	0.30	0.31	0.31	0.31	0.34	0.35	0.32	0.020	6.3	107

	1.00	1.082	1.091	1.100	1.112	1.127	1.097	1.10	0.016	1.4	110
	4.00	4.53	4.41	4.29	4.21	4.28	4.38	4.35	0.114	2.6	109
代森联 (以二硫化碳计)	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20	0.18	0.011	6.3	107
	0.57	0.62	0.63	0.63	0.64	0.65	0.63	0.63	0.009	1.4	110
	2.29	2.60	2.53	2.46	2.41	2.45	2.51	2.49	0.065	2.6	109
福美双	0.30	0.32	0.32	0.32	0.34	0.33	0.35	0.33	0.013	3.8	110
	1.00	1.087	1.111	1.112	1.086	1.087	1.051	1.09	0.022	2.0	109
	4.00	4.43	4.73	4.62	4.46	4.28	4.20	4.45	0.200	4.5	111
福美双 (以二硫化碳计)	0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.19	0.007	3.8	110
	0.57	0.62	0.64	0.64	0.62	0.62	0.60	0.62	0.013	2.0	109
	2.29	2.54	2.71	2.65	2.56	2.45	2.41	2.55	0.114	4.5	111

5.8.3 含代森锰锌农药的农用地土壤适用性检验

选用含代森锰锌农药的农田用地土壤作为基体（采于海南省海口市美兰区周边农田，主要种植黄瓜），土壤质地为壤土，进行适用性检验。从表 5-18 看出，含代森锰锌农药的农用地土壤相对标准偏差范围为 8.1~11.5 %，1.00 mg/kg 的加标浓度平均回收率为 115 %。说明该方法的准确度能达到要求。

表 5-18 含代森锰锌的农用地土壤加标回收率、标准偏差和相对标准偏差（n=6）

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	测定值(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 (mg/kg)	相对标准 偏差(%)	加标回收 率(%)
		1	2	3	4	5	6				
含代森锰锌的 农用地土壤	/	4.64	4.56	5.32	5.97	4.77	4.53	4.96	0.571	11.5	/
	1.00	5.82	6.84	6.19	6.17	5.36	6.25	6.11	0.492	8.1	115
含代森锰锌的 农用地土壤(以 二硫化碳计)	/	2.66	2.61	3.05	3.42	2.73	2.60	2.84	0.327	11.5	/
	0.57	3.33	3.92	3.55	3.54	3.07	3.58	3.50	0.282	8.1	115

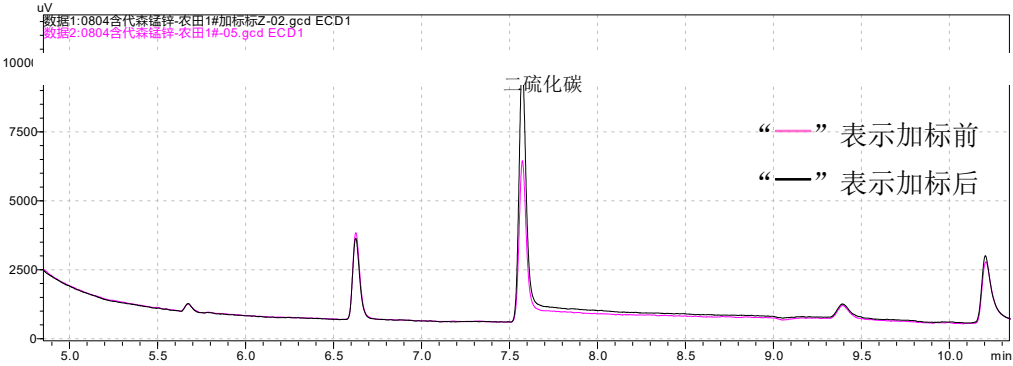


图 5-29 含代森锰锌的农用地土壤与加标后比较

5.9 结果计算与表示

5.9.1 定性分析

以代森锰锌反应生成二硫化碳的保留时间定性。

5.9.2 定量分析

根据建立的工作曲线，按照目标物的峰面积或峰高，采用外标法定量。

5.9.3 结果计算

土壤中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量按公式（4）计算：

$$\omega_{\text{代森锰锌}} = \frac{m_1 - m_0}{m \times w_{dm}} \quad (4)$$

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（5）计算：

$$\omega_{\text{代森锰锌}} = \frac{m_1 - m_0}{m \times (1 - w_{H_2O})} \quad (5)$$

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（6）计算。

$$\omega_{\text{CS}_2} = 0.573 \times \omega_{\text{代森锰锌}} \quad (6)$$

式中： ω_{CS_2} ——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。

注：一分子代森锰锌在酸溶液中释放二分子二硫化碳，即 1.0 mg 代森锰锌释放出 0.573 mg 二硫化碳。

5.9.4 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。

5.10 质量控制与保证

5.10.1 校准曲线

经 6 家实验室验证，本方法测定土壤和沉积物中二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药(以代森锰锌计) 时，在 0.20~20.0 μg 的浓度范围内，目标物的工作曲线相关系数均≥0.995。

表 5-19 各验证实验室工作曲线相关系数

实验室	1	2	3	4	5	6
工作曲线相关系数	0.9972	0.9992	0.9991	0.9987	0.9964	0.9987

5.10.2 校准核查

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。

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±15%以内，否则应重新绘制工作曲线。

5.10.3 空白

经 6 家实验室验证，在试样分析过程中未发现异常空白干扰问题，且空白结果中目标化合物浓度均小于方法检出限。

5.10.4 平行样测定

每批样品（不超过 20 个样品）应至少测定一对平行样。本标准通过六家实验室进行方法验证，二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药(以代森锰锌为例)的实验室内最大平行双样相对偏差范围为 0.9 %~15 %，实验室间平行双样最大相对偏差范围为 9.7 %~20 %。统计的 62 个平行双样相对偏差数据中，平行双样相对偏差有 98%测定结果的小于 20%，100%测定结果小于 25%。实验室内、实验室间验证平行双样最大相对偏差结果见图 5-30。确定最终平行双样测定结果的相对偏差应≤25%。

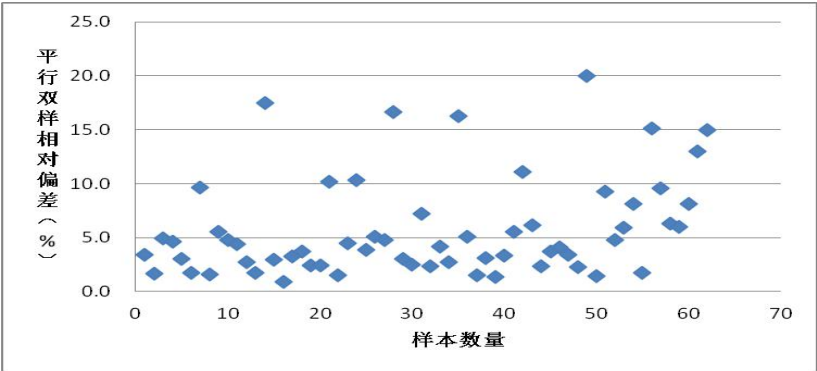


图 5-30 平行双样相对偏差结果

5.10.5 基体加标

每批样品（20 个样品）至少测定一个基体加标样。本方法验证结果表明：六家实验室对石

英砂、砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤、湖库型沉积物和河流型沉积物 6 种样品进行代森锰锌加标量为 0.30 mg/kg、1.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg, 实验室内加标回收率范围为 81%~114 %, 实验室间平均加标回收率范围为 94%~102%, 加标回收率最终值: 99%±22%~102%±18%。确定最终实际样品的加标回收率范围为 70%~130%。

6. 方法验证方案

6.1 方法验证实验室和人员情况

标准编制组选取了有资质方法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、海口市疾病预防控制中心等六家实验室进行了方法验证。参与方法验证的实验室及其人员的基本情况见表 6-1。参加验证的实验室及其仪器使用情况, 见表 6-2。

表 6-1 参与验证单位及其人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析工 作年限 (年)
1	重庆市生态环境 监测中心	孙静	女	37	高级工程师	水资源与工 程环境	16
		熊睿	男	24	助理工程师	环境科学	2
2	湖北省环境监 测中心站	贺小敏	女	35	主任/高级工程师	农药学	9
		吴昊	女	28	工程师	分析化学	3
		刘彬	女	30	工程师	分析化学	5
		刘宗林	男	26	助理工程师	化学	3
3	海南出入境检 验检疫局检 疫技术中心	蔡伟凯	男	33	工程师	化学	8
		王朝政	男	31	工程师	工业催化	2
		陈艺玮	男	27	助理工程师	材料科学	3
4	海口市环境保 护监测站	李杰峰	男	31	科长	分析化学	6
		孙蕊芬	女	32	副科长	生态学	6
		林悦	女	29	科员	化学	6
5	三亚市环境监 测站	蔡春茂	男	35	工程师	农药学	8
		罗正刚	男	33	工程师	农药学	3
6	海口市疾病预 防控制中心	关清	女	30	理化检验技师	卫生检验	8
		林秀云	女	27	理化检验技师	生物工程	5

表 6-2 参与验证单位仪器情况登记表

编号	单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能情况
1	重庆市生态环境监测中心	顶空自动进样器	HS-20	00547	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010PLUS	11729	
2	湖北省环境监测中心站	顶空自动进样器	COMPl-xt	306549	性能良好
		气相色谱仪	TRACE 1300	715102502	
3	海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心	顶空自动进样器	TR2PLUS RSH	279550	性能良好
		气相色谱仪	TRACE 1300	715109200	
4	海口市环境保护监测站	顶空自动进样器	HSS8650	0307060567	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010	C11314203259	
5	三亚市环境监测站	顶空自动进样器	HT280T	S/N30473	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010	C11324609021	
6	海口市疾病预防控制中心	顶空自动进样器	7697A	CN16060005	性能良好
		气相色谱仪	7890B	CN16023004	

6.2 方法验证方案

6.2.1 方法检出限及定量下限

方法检出限的验证是选取不含目标物的石英砂空白基体样品进行加标，加标浓度依据本实验获取的方法检出限浓度的 5~10 倍，最终确定的加标浓度为 0.20 mg/kg。按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n = 7$ 次平行测定的标准偏差，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限：

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S$$

式中：MDL 为方法检出限；

n 为样品的平行测定次数（7 次）；

t 自由度为 6，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S 为 7 次平行测定的标准偏差。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）规定，以 4 倍方法检出限为方法定量下限。

6.2.2 方法精密度、准确度

分别在空白石英砂、砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤、河流型沉积物和湖库型沉积物样品中加标，得到如表 6-3 所述目标化合物高、中、低浓度样品，经过全程序操作步骤。平

行样测定结果间的相对标准偏差（RSD）用于判定方法精密度、样品的加标回收率数据用于判定方法的准确度。

低浓度样品中代森锰锌农药含量位于方法定量下限附近、中浓度样品中代森锰锌农药含量为曲线中间点、高浓度样品中代森锰锌农药含量为曲线最高点浓度的 0.9 倍左右。

表 6-3 方法检出限、精密度和准确度实验样品信息一览表

样品类型	样品来源	目标物含量（mg/kg）		
		低	中	高
空白石英砂	购买	0.30（n=6）	1.00（n=6）	9.00（n=6）
黏土型土壤	海南省儋州市区周边耕地，主要种植西瓜	—	—	9.00（n=6）
壤土型土壤	海南省海口市美兰区周边农田，主要种植水稻和蔬菜，采集时种植蔬菜	—	1.00（n=6）	—
砂土型土壤	海南省海口市周边耕地，主要种菠萝	0.30（n=6）	—	—
河流型沉积物	海南省南渡江流域的河流型沉积物	—	—	9.00（n=6）
湖库型沉积物	海南省儋州市松涛水库的湖库沉积物	—	1.00（n=6）	—

注：1.n 为样品个数；2.“—”表示不作测定。

6.3 方法验证过程

（1）本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。检出限选取六家实验室测定结果中的最大值。

（2）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范围分别为 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范围分别为 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、壤土和黏土加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差范围分别为 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%；重复性限范围分别为 0.04 mg/kg、0.08 mg/kg 和 0.80 mg/kg；再现性限范围分别为 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范围分别为 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%；重复性限范围分别为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg 和 0.46 mg/kg；再现性限范围分别为 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

沉积物加标样品进行了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%；重复性限范围分别为0.07 mg/kg、1.1 mg/kg；再现性限范围分别为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%；重复性限范围分别为0.04 mg/kg、0.64 mg/kg；再现性限范围分别为0.18 mg/kg、1.1 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的空白石英砂加标样品进行了6次重复测定。加标回收率平均值分别为：102%、98%、95%，加标回收率最终值分别为：102%±14%、98%±20%、95%±16%；以二硫化碳计时，加标回收率平均值分别为：101%、98%、95%，加标回收率最终值分别为：101%±16%、98%±20%、95%±16%。

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加标样品进行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%；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%。

7. 与开题报告的差异说明

(1) 标准题目由《土壤和沉积物 代森锰锌的测定 顶空-气相色谱法》改为《土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定 顶空/气相色谱法》；

(2) 完善了分析方法的实验条件优化，包括检测器选择、干扰与消除等；

(3) 完成实验室内方法性能实验，包括仪器检出限、方法检出限、方法定量下限、方法精密度和准确度、方法适用性等；

(4) 补充了样品保存实验，对标准溶液、样品和样品消解后的保存时间给出了建议；

(5) 完成了实验室间的方法验证实验，并对验证结果进行了统计；

(6) 修改了质量控制和质量保证参数指标。

8. 参考文献

- [1] World Health Organization, Environmental Health Criteria 78 (1998) Dithiocarbamate Pesticides, ETU and PTU: A general introduction. WHO, Geneva.
- [2] Caldas E.D., Miranda M.C.C., Conceic M.H. et al, Dithiocarbamates residues in Brazilian food the potential risk for consumers[J]. Food and Chemical Toxicology. 2004;42:1877-1883.
- [3] Deepa S.M.M. Residue dynamics of fenamidone and mancozeb on Gherkin under two agro climatic zones in the State of Karnataka, India [J]. Bull Environ Contam Toxicol. 2012;(88):507-510.

- [4] Cesnik H B, Gregorcic A, Bolta S V, et al. Monitoring of pesticide residues in apples, lettuce and potato of the Slovene origin in the years 2001 to 2004[J]. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(2):164-173.
- [5] Miles C.J, Zhou M. Determination of Nabam Fungicide in Crops by Liquid chromatography with Postcolumn Reaction Detection [J]. Assoc. off. Anal. Chem., 1991, 72:383-488.
- [6] Lehotay J, Holotik S, Brandsteterova E. Identification and determination of some degradation products of mancozeb by HPLC and MS [J]. Liq Chromatogr, 1992, 15:2397-2405.
- [7] Keppel G E. Modification of the Carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residue [J]. Assoc Off Analyt Chem, 1969, 52:162.
- [8] Keppel G E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified by a modified carbon disulfide evolution methodology [J]. Assoc Off Analyt Chem, 1971, 54:528-532.
- [9] Malik A K, Faubel W and Kapoor J, et al. A new spectrophotometric method for the determination of maneb in commercial samples[J]. International Journal Environ. Anal. Chem., 2000, 78(3-4):241-248.
- [10] Turker A R and Sezer B. Indirect determination of maneb (manganese ethylenedithiocarbamate) in some foods by flame atomic absorption spectrometry [J]. G.U. Jsci. 2005, 18(1):93-101.
- [11] Cullen T. E.. Spectrophotometric Determination of Dithiocarbamate Residues in Food Crops [J]. Anal. Chem., 1964, 36 (1), 221-224.
- [12] MALK A K, SEIDEL B S. FAUBEL W. Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA [J]. J Chromatogr A, 1999, 857(1-2):365-368.
- [13] MCLEOD H A, MCCULLY K A. Headspace gas procedure for screening food samples for dithiocarbamate pesticides residues [J]. J Assoc off Anal Chem, 1969, 52:1226-1230.
- [14] CALDAS E D, CONCEICAO M H, MIRANDA M C C, et al. Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(10):4521-4525.
- [15] CHOI M M F, SHAOM N S, LAI H Y, et al. Gas Chromatography-mass spectrometric determination of total isothiocyanates in Chinese medicinal herbs [J]. Anal Chim Acta, 2004, 516:155-163.
- [16] GUSTAFSSON K H, THOMPSON R A. High-Pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates [J]. J Agric Food Chem, 1981, 29(4):729-732.
- [17] NAKAZAWA A H, TSUDA Y, IIO K, et al. Determination of Dithiocarbamate Fungicides by Reversed - Phase Ion - Pair Liquid Chromatography with Chemiluminescence Detection [J]. J Liq Chromatogr Relat Technol, 2004, 27(4):705-713.
- [18] BREW N S, MILLER C, KHOSHAB A 7th European Pesticide Residues Workshop (EPRW) [M]. // A Book of Abstracts Berlin, Germany, 2008:142.

- [19] EPA Method 630(1993) The Determination of Dithiocarbamate Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [20] EPA Method 630.1(1993) The Determination of Dithiocarbamates Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [21] EPA Method 509 Determination of Ethylene Thiourea (ETU) in Water using Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector.
- [22] 马婧玮,潘灿平,张玲等.二硫代氨基甲酸盐类(DTCs)杀菌剂残留分析方法综述[J].农药学报,2010,12(1):22-30.
- [23] 农药电子手册官方网站: <http://www.ny100.cn>.
- [24] 赵丽娟,秦曙,乔雄梧等.乙撑双二硫代氨基甲酸盐类农药残留研究进展[J].农药,2007,46(11):727-730.
- [25] 世界农化网: <http://cn.agropages.com>.
- [26] 石利利,单正军,金怡等.荔枝中代森锰锌及其代谢产物乙撑硫脲残留量的气相色谱测定[J].分析测试学报,2005,24(2):92-94.
- [27] 李霞,张小平,喻晓等.代森锰锌类农药对生姜种植地土壤酶活性及微生物群落结构的影响[J].生态环境学报,2016,25(9):1569-1574.
- [28] 陈武瑛,董丰收,刘新刚等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定苹果中代森锰锌 [J].分析化学,2010,38 (4):508-512.
- [29] 马恒麟,纪然,张永刚等.西瓜、瓜叶及土壤中代森锰锌残留气相色谱方法的研究 [J].农药学报,2000,6 (2):63-70.
- [30] 金怡,石利利,单正军等.代森锰锌及其代谢产物在荔枝与土壤中的残留动态[J].农村生态环境,2005,21(2):58-61.
- [31] 秦冬梅,徐应明,黄永春等.代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在马铃薯和土壤中的残留动态[J].环境化学,2008,27 (3):305-309.
- [32] 罗敏.代森联及乙撑硫脲在柑橘园中的残留降解行为和毒性作用[J].湖南农业大学,2010,120-138.
- [33] 简韬,杨仁斌,杨周宁.代森锰锌在黄瓜和土壤中的残留动态[J].安徽农业科学,2011,39 (23):14167-14169.
- [34] 马山山.代森联的环境行为特性研究[D].南京信息工程大学,2014.
- [35] 胡秀卿,李振,吴珉.紫外分光光度法检测黄瓜中丙森锌的残留[J].农药,2005,44(11):519-520.
- [36] 祝伟霞,杨冀州,刘亚凤等.固相萃取净化-液相色谱串联质谱确证茶叶中的 6 种乙撑双二硫代氨基甲酸盐类农药残留[J].分析测试学报,2010,29(11):1109-1113.
- [37] 曹正亚.大棚黄瓜中多次施用代森锰锌后对土壤中锰、锌累积的影响[D].浙江大学,2013.
- [38] 秦曙,乔雄梧,王霞等.气相色谱法检测 22 种基质中的 4 种二硫代氨基甲酸盐类农药残留[J].色谱,2010,28(12):1162-1167.
- [39] 全国土壤污染状况调查样品分析测试技术规定(国家环境保护总局).

- [40] GB2763-2014.食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [41] 全国土壤污染状况技术规定(环发〔2008〕39号).
- [42] GB/T 21132-2007.烟草及烟草制品 二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定 分子吸收光度法.
- [43] SN/T 1541-2005.出口茶叶二硫代氨基甲酸酯总残留量的检验方法.
- [44] SN 0139-92.出口粮谷中二硫代氨基甲酸酯残留量的检验方法.
- [45] SN 0157-92.出口水果中二硫代氨基甲酸酯残留量的检验方法.
- [46] ISO 6466-1983.烟草和烟草制品二硫代氨基甲酸盐农药残留量的测定分子吸收光谱法.
- [47] SN/T 0711-2011.出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法.
- [48] SY/T 1541-2005.出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯总残留量的检测方法.
- [49] YC/T405.4-2011.烟草及烟草制品 多种农药残留量的测定 第4部分:二硫代氨基甲酸酯农药残留量的测定 气相色谱质谱联用法.
- [50] SN/Y0525-2012.出口水果、蔬菜中福美双残留量检测方法.
- [51] HJ895-2017.水质 甲醇和丙酮的测定 顶空/气相色谱法.

附一

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：海南省环境监测中心站

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、海口市疾病预防控制中心

项目负责人及职称：何书海（高工）

通讯地址：海南省海口市白驹大道 98 号 电话：0898-66711210

报告编写人及职称：何书海（高工）

报告日期：2017 年 11 月 20 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-重庆市生态环境监测中心、2-湖北省环境监测中心站、3-海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心、4-海口市环境保护监测站、5-三亚市环境监测站、6-海口市疾病预防控制中心。对《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》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析工 作年限(年)
1	重庆市生态环境监测中心	孙静	女	37	高级工程师	水资源与工程环境	16
		熊睿	男	24	助理工程师	环境科学	2
2	湖北省环境监测中心站	贺小敏	女	35	主任/高级工程师	农药学	9
		吴昊	女	28	工程师	分析化学	3
		刘彬	女	30	工程师	分析化学	5
		刘宗林	男	26	助理工程师	化学	3
3	海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心	蔡伟凯	男	33	工程师	化学	8
		王朝政	男	31	工程师	工业催化	2
		陈艺玮	男	27	助理工程师	材料科学	3
4	海口市环境保护监测站	李杰峰	男	31	科长	分析化学	6
		孙蕊芬	女	32	副科长	生态学	6
		林悦	女	29	科员	化学	6
5	三亚市环境监测站	蔡春茂	男	35	工程师	农药学	8
		罗正刚	男	33	工程师	农药学	3
6	海口市疾病预防控制中心	林秀云	女	27	理化检验技师	生物工程	5
		关清	女	30	理化检验技师	卫生检验	8

附表 1-2 参加验证单位仪器情况登记表

编号	单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能情况
1	重庆市生态环境监测中心	顶空自动进样器	HS-20	00547	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010PLUS	11729	
2	湖北省环境监测中心站	顶空自动进样器	COMPl-xt	306549	性能良好
		气相色谱仪	TRACE 1300	715102502	
3	海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心	顶空自动进样器	TR2PLUS RSH	279550	性能良好
		气相色谱仪	TRACE 1300	715109200	
4	海口市环境保护监测站	顶空自动进样器	HSS8650	0307060567	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010	C11314203259	
5	三亚市环境监测站	顶空自动进样器	HT280T	S/N30473	性能良好
		气相色谱仪	GC-2010	C11324609021	
6	海口市疾病预防控制中心	顶空自动进样器	7697A	CN16060005	性能良好
		气相色谱仪	7890B	CN16023004	

附表 1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	/	重庆市生态环境监测中心
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，生化试剂	/	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	
石英砂	阿拉丁，500g	无	
浓硫酸	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	/	湖北省环境监测中心站
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，生化试剂	/	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	
石英砂	阿拉丁，500g	无	

浓硫酸	广州化学试剂厂，优级纯	/	三亚市环境监测站
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，生化试剂	/	
氯化钠	广州化学试剂厂，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
石英砂	阿拉丁，500g	无	
浓硫酸	广州化学试剂厂，优级纯	/	海口市环境监测站
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	阿拉丁，生化试剂	/	
氯化钠	广州化学试剂厂，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
石英砂	国药集团化学试剂有限公司，500g	无	
浓硫酸	广州化学试剂厂，优级纯	/	海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，生化试剂	/	
氯化钠	广州化学试剂厂，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
石英砂	阿拉丁，500g	无	
浓硫酸	广州化学试剂厂，优级纯	/	海口市疾病预防控制中心
氯化亚锡	阿拉丁，≥99.99%，分析纯	/	
乙二胺四乙酸二钠	广州化学试剂厂，分析纯	无	
L-半胱氨酸盐酸盐	国药集团化学试剂有限公司，生化试剂	/	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司，分析纯	无	
石英砂	天津市大茂化学试剂厂，500g	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4 为 6 家实验室对《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》中目标化合物检出限的原始测试数据。

附表 1-4 方法检出限测试原始数据表

化合物名称及 平行样品编号		实验室序号					
		1	2	3	4	5	6
代森锰锌测定结果 (mg/kg)	1	0.184	0.222	0.201	0.168	0.165	0.196
	2	0.197	0.216	0.216	0.183	0.166	0.211
	3	0.183	0.190	0.223	0.160	0.170	0.208
	4	0.190	0.200	0.227	0.158	0.171	0.205
	5	0.183	0.209	0.228	0.156	0.175	0.208
	6	0.198	0.207	0.223	0.160	0.191	0.224
	7	0.169	0.193	0.189	0.165	0.192	0.189
平均值(mg/kg)		0.186	0.205	0.215	0.164	0.175	0.206
标准偏差 Si/(mg/kg)		0.010	0.011	0.015	0.009	0.011	0.011
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(mg/kg)		0.03	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04
测定下限(mg/kg)		0.12	0.16	0.20	0.12	0.16	0.16
代森锰锌（以二硫化碳计）测定结果 (mg/kg)	1	0.105	0.127	0.115	0.096	0.095	0.112
	2	0.113	0.124	0.124	0.105	0.095	0.121
	3	0.105	0.109	0.128	0.092	0.097	0.119
	4	0.109	0.115	0.130	0.090	0.098	0.117
	5	0.105	0.120	0.131	0.089	0.100	0.119
	6	0.113	0.118	0.128	0.092	0.109	0.129
	7	0.097	0.111	0.108	0.095	0.110	0.108
平均值(mg/kg)		0.107	0.118	0.123	0.094	0.100	0.118
标准偏差 Si/(mg/kg)		0.006	0.007	0.008	0.005	0.006	0.006
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(mg/kg)		0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
测定下限(mg/kg)		0.08	0.08	0.12	0.08	0.08	0.08

注：计算公式 检出限 = $t \cdot SD$ ；测定下限 = $4 \cdot t \cdot SD$

1.3 方法精密度测试数据

六家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算低中高三个不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附表1-5至1-13。

附表 1-5 空白基体低浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	0.28	0.30	0.29	0.28	0.28	0.30	0.29	0.009	3.1	3.4
	2	0.30	0.31	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.004	1.4	1.6
	3	0.29	0.29	0.30	0.31	0.30	0.32	0.30	0.012	4.1	4.9
	4	0.34	0.33	0.32	0.31	0.33	0.33	0.33	0.010	3.0	4.6
	5	0.33	0.33	0.32	0.33	0.32	0.34	0.33	0.008	2.4	3.0
	6	0.29	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.005	1.8	1.8
代森 锰锌 (以 二硫 化碳 计)	1	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	0.005	3.0	3.0
	2	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.004	2.4	2.9
	3	0.17	0.16	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	0.007	4.2	5.9
	4	0.20	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.006	3.1	4.2
	5	0.19	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.008	4.0	4.2
	6	0.17	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.005	3.2	3.0

附表 1-6 空白基体中浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	0.94	0.97	0.94	0.94	0.96	0.95	0.95	0.010	1.1	1.6
	2	1.04	0.94	1.02	1.05	1.01	1.04	1.02	0.039	3.8	5.5
	3	1.10	1.11	1.13	1.16	1.21	1.15	1.14	0.038	3.3	4.8
	4	1.02	1.06	1.01	0.97	1.02	1.01	1.02	0.029	2.8	4.4
	5	0.93	0.94	0.92	0.89	0.92	0.93	0.92	0.017	1.9	2.7
	6	0.88	0.87	0.87	0.86	0.86	0.85	0.86	0.011	1.2	1.7
代森 锰锌 (以 二硫 化碳 计)	1	0.54	0.55	0.54	0.54	0.55	0.55	0.54	0.006	1.1	0.9
	2	0.60	0.54	0.58	0.60	0.58	0.59	0.58	0.022	3.8	5.3
	3	0.63	0.64	0.65	0.66	0.69	0.66	0.65	0.021	3.3	4.5
	4	0.58	0.61	0.58	0.56	0.58	0.58	0.58	0.016	2.8	4.3
	5	0.54	0.54	0.53	0.51	0.52	0.53	0.53	0.011	2.1	2.9
	6	0.50	0.50	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.006	1.2	1.0

附表 1-7 空白基体高浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	9.48	9.33	9.15	8.94	8.96	9.12	9.16	0.210	2.3	2.9
	2	7.85	7.99	7.91	7.99	7.85	7.99	7.93	0.068	0.9	0.9
	3	8.61	8.56	9.06	8.97	8.49	8.78	8.74	0.230	2.6	3.2
	4	7.82	8.03	7.96	8.05	8.24	7.99	8.02	0.137	1.7	2.6
	5	9.46	9.68	9.65	9.27	9.28	9.73	9.51	0.205	2.2	2.4
	6	7.78	7.78	7.82	7.85	8.11	7.73	7.85	0.136	1.7	2.4
代森 锰锌 (以二 硫化碳 计)	1	5.43	5.34	5.24	5.13	5.13	5.23	5.25	0.120	2.3	2.8
	2	4.50	4.58	4.53	4.58	4.50	4.58	4.54	0.039	0.9	0.9
	3	4.93	4.90	5.19	5.14	4.87	5.03	5.01	0.132	2.6	3.2
	4	4.48	4.60	4.56	4.61	4.72	4.58	4.59	0.078	1.7	2.6
	5	5.42	5.55	5.53	5.31	5.32	5.58	5.45	0.118	2.2	2.5
	6	4.46	4.46	4.48	4.50	4.65	4.43	4.50	0.078	1.7	2.4

附表 1-8 砂土型土壤低浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	0.33	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.005	1.6	1.5
	2	0.35	0.34	0.35	0.33	0.35	0.32	0.34	0.012	3.5	4.5
	3	0.32	0.27	0.27	0.26	0.31	0.30	0.29	0.025	8.6	10
	4	0.26	0.25	0.27	0.27	0.27	0.27	0.26	0.008	3.2	3.8
	5	0.30	0.28	0.30	0.29	0.31	0.31	0.30	0.010	4.0	5.1
	6	0.33	0.32	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.012	3.9	1.6
代森 锰锌 (以二 硫化碳 计)	1	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.004	2.2	2.7
	2	0.20	0.19	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.007	3.4	2.6
	3	0.18	0.16	0.15	0.15	0.18	0.17	0.17	0.014	8.2	9.1
	4	0.15	0.14	0.16	0.16	0.15	0.15	0.15	0.007	4.9	6.7
	5	0.17	0.16	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.006	3.5	5.9
	6	0.19	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.007	3.9	5.6

附表 1-9 壤土型土壤中浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	0.80	0.82	0.83	0.81	0.81	0.85	0.82	0.018	2.2	3.0
	2	0.98	0.99	0.99	1.03	1.01	1.01	1.00	0.018	1.8	2.5
	3	0.96	1.04	1.05	1.00	1.06	1.11	1.04	0.050	4.8	7.2
	4	1.10	1.07	1.05	1.07	1.05	1.06	1.07	0.018	1.7	2.3
	5	0.92	0.92	0.95	0.94	1.00	0.95	0.95	0.029	3.1	4.2
	6	0.94	0.93	0.91	0.89	0.92	0.90	0.92	0.018	2.0	2.7
代森 锰锌 (以 二硫 化碳 计)	1	0.46	0.47	0.48	0.46	0.47	0.49	0.47	0.011	2.6	3.2
	2	0.56	0.57	0.57	0.59	0.58	0.58	0.57	0.010	1.8	2.6
	3	0.55	0.59	0.60	0.57	0.61	0.63	0.59	0.029	4.8	6.8
	4	0.63	0.62	0.60	0.61	0.60	0.61	0.61	0.012	1.9	2.4
	5	0.53	0.53	0.54	0.54	0.57	0.54	0.54	0.015	2.7	3.6
	6	0.54	0.53	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.010	1.9	2.9

附表 1-10 黏土型土壤高浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准偏差 RSD_i (%)	$X_{I_{max}}$ 和 $X_{I_{min}}$ 相对 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	8.15	8.76	7.91	8.16	8.40	7.94	8.22	0.318	3.9	5.1
	2	9.03	8.77	8.85	8.87	8.90	8.76	8.86	0.098	1.1	1.5
	3	8.83	9.06	9.39	8.90	9.40	9.19	9.13	0.242	2.7	3.1
	4	9.36	9.61	9.53	9.42	9.57	9.62	9.52	0.106	1.1	1.4
	5	9.75	9.79	9.64	9.15	9.31	9.19	9.47	0.289	3.0	3.4
	6	9.78	9.68	8.85	8.89	9.89	9.81	9.48	0.480	5.1	5.5
代森 锰锌 (以 二硫 化碳 计)	1	4.67	5.02	4.53	4.67	4.81	4.55	4.71	0.184	3.9	5.1
	2	5.17	5.03	5.07	5.08	5.10	5.02	5.08	0.056	1.1	1.5
	3	5.06	5.19	5.38	5.10	5.39	5.26	5.23	0.139	2.7	3.2
	4	5.36	5.51	5.46	5.40	5.49	5.51	5.46	0.062	1.1	1.4
	5	5.59	5.61	5.52	5.24	5.34	5.27	5.43	0.165	3.0	3.4
	6	5.60	5.55	5.07	5.09	5.67	5.62	5.43	0.276	5.1	5.6

附表 1-11 湖库型沉积物样品中浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD_i (%)	$X_{I\max}$ 和 $X_{I\min}$ 相对 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	0.76	0.81	0.81	0.82	0.86	0.82	0.81	0.032	4.0	6.2
	2	1.08	1.06	1.03	1.04	1.03	1.07	1.05	0.020	1.9	2.4
	3	1.12	1.09	1.06	1.04	1.06	1.05	1.07	0.031	2.8	3.7
	4	1.08	1.05	1.11	1.12	1.14	1.12	1.10	0.032	3.1	4.1
	5	1.00	0.98	1.02	1.05	1.00	1.01	1.01	0.024	2.4	3.4
	6	0.91	0.91	0.90	0.89	0.88	0.87	0.89	0.016	1.8	2.2
代森 锰锌 (以 二硫化 碳计)	1	0.43	0.46	0.46	0.47	0.49	0.47	0.47	0.019	4.0	6.5
	2	0.62	0.61	0.59	0.60	0.59	0.61	0.60	0.011	1.9	2.5
	3	0.64	0.63	0.61	0.60	0.61	0.60	0.61	0.018	2.9	3.2
	4	0.62	0.60	0.64	0.64	0.65	0.64	0.63	0.018	2.9	4.0
	5	0.57	0.56	0.59	0.60	0.57	0.58	0.58	0.014	2.5	3.4
	6	0.52	0.52	0.51	0.51	0.50	0.50	0.51	0.009	1.8	2.0

附表 1-12 河流型沉积物样品高浓度加标的精密度测试数据

目标物	实验室序号	平行样/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	标准偏差 S_i (mg/kg)	相对标准 偏差 RSD_i (%)	$X_{I\max}$ 和 $X_{I\min}$ 相对 偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森 锰锌	1	8.50	8.52	8.74	8.49	8.71	8.59	8.59	0.109	1.3	1.5
	2	7.78	8.11	8.78	9.06	9.30	9.37	8.73	0.652	7.5	9.3
	3	8.83	8.36	8.84	8.58	8.63	8.02	8.54	0.312	3.6	4.9
	4	7.23	7.33	7.97	8.14	7.41	7.69	7.63	0.368	4.8	5.9
	5	8.33	9.16	9.36	9.14	9.73	9.81	9.26	0.536	5.8	8.2
	6	8.12	7.96	8.03	7.84	7.86	8.00	7.97	0.106	1.3	1.8
代森 锰锌 (以 二硫化 碳计)	1	4.87	4.88	5.01	4.87	4.99	4.92	4.92	0.062	1.3	1.4
	2	4.46	4.65	5.03	5.19	5.33	5.37	5.00	0.374	7.5	9.3
	3	5.06	4.79	5.06	4.91	4.95	4.60	4.90	0.179	3.6	4.8
	4	4.14	4.20	4.56	4.66	4.25	4.40	4.37	0.208	4.8	5.9
	5	4.77	5.25	5.36	5.24	5.58	5.62	5.30	0.307	5.8	8.2
	6	4.65	4.56	4.60	4.49	4.51	4.59	4.57	0.059	1.3	1.8

附表 1-13 农用地土壤（含代森锰锌）的精密度测试数据（n=6）

实际样品											
化合物 名称	实验 室序 号	农用地土壤样品（含代森锰锌）测定值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	相对标准偏 差（%）	$X_{I\max}$ 和 $X_{I\min}$ 相对偏差 （%）	
		1	2	3	4	5	6				
代森锰 锌	1	2.10	1.97	2.03	1.75	1.97	2.13	1.99	6.7	9.6	
	2	2.55	2.55	2.56	2.63	2.52	2.32	2.52	4.2	6.3	
	3	3.00	3.06	3.04	3.11	2.76	3.02	3.00	4.1	6.0	
	4	1.81	1.85	1.82	1.89	1.61	1.76	1.79	5.6	8.1	
	5	1.68	1.49	1.81	1.94	1.80	1.55	1.71	9.9	13	
	6	1.46	1.36	1.26	1.28	1.17	1.08	1.26	11	15	
代森锰 锌（以二 硫化碳 计）	1	1.21	1.13	1.16	1.00	1.13	1.22	1.14	6.7	9.6	
	2	1.46	1.46	1.47	1.51	1.45	1.33	1.44	4.2	6.3	
	3	1.72	1.75	1.74	1.78	1.58	1.73	1.72	4.1	6.0	
	4	1.04	1.06	1.04	1.08	0.92	1.01	1.03	5.6	8.1	
	5	0.96	0.86	1.04	1.11	1.03	0.89	0.98	9.9	13	
	6	0.84	0.78	0.72	0.73	0.67	0.62	0.73	11	15	
实际样品加标样											
		1	2	3	4	5	6	平均值 (mg/kg)	样品测定 浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回 收率 (%)
代森锰 锌	1	3.07	3.16	3.12	3.08	3.02	2.87	3.05	1.99	1.00	106
	2	3.61	3.42	3.55	3.58	3.50	3.61	3.55	2.52	1.00	103
	3	4.10	3.98	4.10	4.11	4.10	4.03	4.07	3.00	1.00	107
	4	2.64	2.69	2.71	2.96	2.76	2.75	2.75	1.79	1.00	96
	5	2.72	2.65	2.74	2.69	2.78	2.70	2.72	1.71	1.00	101
	6	2.10	2.10	2.08	2.20	2.25	2.04	2.13	1.26	1.00	87
代森锰 锌（以二 硫化碳 计）	1	1.76	1.81	1.79	1.76	1.73	1.64	1.75	1.14	0.573	106
	2	2.07	1.96	2.04	2.05	2.00	2.07	2.03	1.44	0.573	103
	3	2.35	2.28	2.35	2.36	2.35	2.31	2.33	1.72	0.573	107
	4	1.51	1.54	1.55	1.70	1.58	1.57	1.58	1.03	0.573	96
	5	1.56	1.52	1.57	1.54	1.60	1.54	1.56	0.98	0.573	101
	6	1.21	1.20	1.19	1.26	1.29	1.17	1.22	0.73	0.573	86
注：除 4、5 号实验室为同一个样品，其它样品来源均不同											

1.4 方法准确度测试数据

6家实验室按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算每个统一样品的平均值和加标回收率。测试数据见附表1-14至1-22。

附表 1-14 空白基体低浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	回收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	0.28	0	0.30	0	0.29	0	0.28	0	0.28	0	0.30	0	0.29	0.30	96
	2	0	0.30	0	0.31	0	0.30	0	0.30	0	0.30	0	0.30	0	0.30	0.30	100
	3	0	0.29	0	0.29	0	0.30	0	0.31	0	0.30	0	0.32	0	0.30	0.30	100
	4	0	0.34	0	0.33	0	0.32	0	0.31	0	0.33	0	0.33	0	0.33	0.30	110
	5	0	0.33	0	0.33	0	0.32	0	0.33	0	0.32	0	0.34	0	0.33	0.30	110
	6	0	0.29	0	0.29	0	0.28	0	0.28	0	0.28	0	0.27	0	0.28	0.30	94
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	0.16	0	0.17	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.17	0	0.16	0.17	96
	2	0	0.17	0	0.18	0	0.17	0	0.17	0	0.17	0	0.17	0	0.17	0.17	100
	3	0	0.17	0	0.16	0	0.17	0	0.18	0	0.17	0	0.18	0	0.17	0.17	100
	4	0	0.20	0	0.19	0	0.19	0	0.18	0	0.19	0	0.19	0	0.19	0.17	112
	5	0	0.19	0	0.19	0	0.18	0	0.19	0	0.18	0	0.20	0	0.19	0.17	112
	6	0	0.17	0	0.17	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0	0.16	0.17	94

附表 1-15 空白基体中浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	0.94	0	0.97	0	0.94	0	0.94	0	0.96	0	0.95	0	0.95	1.00	95
	2	0	1.04	0	0.94	0	1.02	0	1.05	0	1.01	0	1.04	0	1.02	1.00	102
	3	0	1.10	0	1.11	0	1.13	0	1.16	0	1.21	0	1.15	0	1.14	1.00	114
	4	0	1.01	0	1.06	0	1.01	0	0.97	0	1.02	0	1.01	0	1.01	1.00	101
	5	0	0.93	0	0.94	0	0.92	0	0.89	0	0.92	0	0.93	0	0.92	1.00	92
	6	0	0.88	0	0.87	0	0.87	0	0.86	0	0.86	0	0.85	0	0.86	1.00	86
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	0.54	0	0.55	0	0.54	0	0.54	0	0.55	0	0.54	0	0.54	0.57	95
	2	0	0.60	0	0.54	0	0.58	0	0.60	0	0.58	0	0.59	0	0.58	0.57	102
	3	0	0.63	0	0.64	0	0.65	0	0.66	0	0.69	0	0.66	0	0.65	0.57	114
	4	0	0.58	0	0.61	0	0.58	0	0.56	0	0.58	0	0.58	0	0.58	0.57	102
	5	0	0.53	0	0.54	0	0.53	0	0.51	0	0.52	0	0.53	0	0.53	0.57	92
	6	0	0.50	0	0.50	0	0.50	0	0.49	0	0.49	0	0.49	0	0.50	0.57	87

附表 1-16 空白基体高浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	9.48	0	9.33	0	9.15	0	8.94	0	8.96	0	9.12	0	9.16	9.00	102
	2	0	7.85	0	7.99	0	7.91	0	7.99	0	7.85	0	7.99	0	7.93	9.00	88
	3	0	8.61	0	8.56	0	9.06	0	8.97	0	8.49	0	8.78	0	8.74	9.00	97
	4	0	7.82	0	8.03	0	7.96	0	8.05	0	8.24	0	7.99	0	8.02	9.00	89
	5	0	9.46	0	9.68	0	9.65	0	9.27	0	9.28	0	9.73	0	9.51	9.00	106
	6	0	7.78	0	7.78	0	7.82	0	7.85	0	8.11	0	7.73	0	7.85	9.00	87
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	5.43	0	5.34	0	5.24	0	5.12	0	5.13	0	5.22	0	5.25	5.16	102
	2	0	4.50	0	4.58	0	4.53	0	4.58	0	4.50	0	4.58	0	4.54	5.16	88
	3	0	4.93	0	4.90	0	5.19	0	5.14	0	4.87	0	5.03	0	5.01	5.16	97
	4	0	4.48	0	4.60	0	4.56	0	4.61	0	4.72	0	4.58	0	4.59	5.16	89
	5	0	5.42	0	5.55	0	5.53	0	5.31	0	5.32	0	5.58	0	5.45	5.16	106
	6	0	4.46	0	4.46	0	4.48	0	4.50	0	4.65	0	4.43	0	4.50	5.16	87

附表 1-17 砂土型土壤样品低浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	0.33	0	0.33	0	0.32	0	0.32	0	0.32	0	0.32	0	0.32	0.30	108
	2	0	0.35	0	0.34	0	0.35	0	0.33	0	0.35	0	0.32	0	0.34	0.30	113
	3	0	0.32	0	0.27	0	0.27	0	0.26	0	0.31	0	0.30	0	0.29	0.30	97
	4	0	0.26	0	0.25	0	0.27	0	0.27	0	0.27	0	0.27	0	0.26	0.30	87
	5	0	0.30	0	0.28	0	0.30	0	0.29	0	0.31	0	0.31	0	0.30	0.30	100
	6	0	0.33	0	0.32	0	0.31	0	0.31	0	0.30	0	0.30	0	0.31	0.30	103
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	0.19	0	0.19	0	0.19	0	0.19	0	0.18	0	0.19	0	0.19	0.17	108
	2	0	0.20	0	0.19	0	0.20	0	0.19	0	0.20	0	0.19	0	0.19	0.17	113
	3	0	0.18	0	0.16	0	0.15	0	0.15	0	0.18	0	0.17	0	0.17	0.17	100
	4	0	0.15	0	0.14	0	0.16	0	0.16	0	0.15	0	0.15	0	0.15	0.17	88
	5	0	0.17	0	0.16	0	0.17	0	0.17	0	0.18	0	0.17	0	0.17	0.17	101
	6	0	0.19	0	0.18	0	0.18	0	0.18	0	0.17	0	0.17	0	0.18	0.17	106

附表 1-18 壤土型土壤样品中浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	0.80	0	0.82	0	0.83	0	0.81	0	0.82	0	0.85	0	0.82	1.00	82
	2	0	0.98	0	0.99	0	0.99	0	1.03	0	1.01	0	1.01	0	1.00	1.00	100
	3	0	0.96	0	1.04	0	1.05	0	1.00	0	1.06	0	1.11	0	1.04	1.00	104
	4	0	1.10	0	1.07	0	1.05	0	1.07	0	1.05	0	1.06	0	1.07	1.00	107
	5	0	0.92	0	0.92	0	0.95	0	0.94	0	1.00	0	0.95	0	0.94	1.00	94
	6	0	0.94	0	0.93	0	0.91	0	0.89	0	0.92	0	0.90	0	0.92	1.00	92
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	0.46	0	0.47	0	0.48	0	0.46	0	0.47	0	0.49	0	0.47	0.57	82
	2	0	0.56	0	0.57	0	0.57	0	0.59	0	0.58	0	0.58	0	0.57	0.57	100
	3	0	0.55	0	0.59	0	0.60	0	0.57	0	0.61	0	0.63	0	0.59	0.57	104
	4	0	0.63	0	0.62	0	0.60	0	0.61	0	0.60	0	0.61	0	0.61	0.57	107
	5	0	0.53	0	0.53	0	0.54	0	0.54	0	0.57	0	0.54	0	0.54	0.57	94
	6	0	0.54	0	0.53	0	0.52	0	0.51	0	0.52	0	0.52	0	0.52	0.57	91

附表 1-19 黏土型土壤样品高浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	8.15	0	8.76	0	7.91	0	8.16	0	8.40	0	7.94	0	8.22	9.00	91
	2	0	9.03	0	8.77	0	8.85	0	8.87	0	8.90	0	8.76	0	8.86	9.00	98
	3	0	8.82	0	9.06	0	9.39	0	8.87	0	9.40	0	9.19	0	9.13	9.00	101
	4	0	9.36	0	9.61	0	9.53	0	5.08	0	9.57	0	9.62	0	9.52	9.00	106
	5	0	9.75	0	9.79	0	9.64	0	8.90	0	9.31	0	9.19	0	9.47	9.00	105
	6	0	9.78	0	9.68	0	8.85	0	5.10	0	9.89	0	9.81	0	9.48	9.00	105
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	4.67	0	5.02	0	4.53	0	9.42	0	4.81	0	4.55	0	4.71	5.16	91
	2	0	5.17	0	5.03	0	5.07	0	5.40	0	5.10	0	5.02	0	5.08	5.16	98
	3	0	5.06	0	5.19	0	5.38	0	9.15	0	5.39	0	5.26	0	5.23	5.16	101
	4	0	5.36	0	5.51	0	5.46	0	5.24	0	5.49	0	5.51	0	5.46	5.16	106
	5	0	5.59	0	5.61	0	5.52	0	8.89	0	5.34	0	5.27	0	5.43	5.16	105
	6	0	5.60	0	5.55	0	5.07	0	5.09	0	5.67	0	5.62	0	5.43	5.16	105

附表 1-20 湖库型沉积物样品中浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	0.76	0	0.81	0	0.81	0	0.82	0	0.86	0	0.82	0	0.81	1.00	81
	2	0	1.08	0	1.06	0	1.03	0	1.04	0	1.03	0	1.07	0	1.05	1.00	105
	3	0	1.12	0	1.09	0	1.06	0	1.04	0	1.06	0	1.04	0	1.07	1.00	107
	4	0	1.08	0	1.05	0	1.11	0	1.12	0	1.14	0	1.12	0	1.10	1.00	110
	5	0	1.00	0	0.98	0	1.02	0	1.05	0	1.00	0	1.01	0	1.01	1.00	101
	6	0	0.91	0	0.91	0	0.90	0	0.89	0	0.88	0	0.87	0	0.89	1.00	89
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	0.43	0	0.46	0	0.46	0	0.47	0	0.49	0	0.47	0	0.47	0.57	81
	2	0	0.62	0	0.61	0	0.59	0	0.60	0	0.59	0	0.61	0	0.60	0.57	105
	3	0	0.64	0	0.63	0	0.61	0	0.60	0	0.61	0	0.60	0	0.61	0.57	107
	4	0	0.62	0	0.60	0	0.64	0	0.64	0	0.65	0	0.64	0	0.63	0.57	110
	5	0	0.57	0	0.56	0	0.59	0	0.60	0	0.57	0	0.58	0	0.58	0.57	101
	6	0	0.52	0	0.52	0	0.51	0	0.51	0	0.50	0	0.50	0	0.51	0.57	89

附表 1-21 河流型沉积物样品高浓度加标的准确度原始测试数据

目标物	实验室 序号	平行样(mg/kg)												平均值 (mg/kg)		加标量 (mg/kg)	加标回 收率 P_i (%)
		1		2		3		4		5		6					
		样 品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
代森锰 锌	1	0	8.50	0	8.52	0	8.74	0	8.49	0	8.71	0	8.59	0	8.59	9.00	95
	2	0	7.78	0	8.11	0	8.78	0	9.06	0	9.30	0	9.37	0	8.73	9.00	97
	3	0	8.83	0	8.36	0	8.84	0	8.58	0	8.63	0	8.02	0	8.54	9.00	95
	4	0	7.23	0	7.33	0	7.97	0	8.14	0	7.41	0	7.69	0	7.63	9.00	85
	5	0	8.33	0	9.16	0	9.36	0	9.14	0	9.73	0	9.81	0	9.26	9.00	103
	6	0	8.12	0	7.96	0	8.03	0	7.84	0	7.86	0	8.00	0	7.97	9.00	89
代森锰 锌（以 二硫化 碳计）	1	0	4.87	0	4.88	0	5.01	0	4.87	0	4.99	0	4.92	0	4.92	5.16	95
	2	0	4.46	0	4.65	0	5.03	0	5.19	0	5.33	0	5.37	0	5.00	5.16	97
	3	0	5.06	0	4.79	0	5.06	0	4.91	0	4.95	0	4.60	0	4.90	5.16	95
	4	0	4.14	0	4.20	0	4.56	0	4.66	0	4.25	0	4.40	0	4.37	5.16	85
	5	0	4.77	0	5.25	0	5.36	0	5.24	0	5.58	0	5.62	0	5.30	5.16	103
	6	0	4.65	0	4.56	0	4.60	0	4.49	0	4.51	0	4.59	0	4.57	5.16	89

附表 1-22 农用地土壤（含代森锰锌）中浓度加标的准确度原始测试数据

实际样品加标											
化合物名称	实验室序号	农用地土壤样品（含代森锰锌）加标测定值(mg/kg)						平均值(mg/kg)	样品测定平均浓度(mg/kg)	加标浓度(mg/kg)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6				
代森锰锌	1	3.07	3.16	3.12	3.08	3.02	2.87	3.05	1.99	1.00	106
	2	3.61	3.42	3.55	3.58	3.50	3.61	3.55	2.52	1.00	103
	3	4.10	3.98	4.10	4.11	4.10	4.03	4.07	3.00	1.00	107
	4	2.64	2.69	2.71	2.96	2.76	2.75	2.75	1.79	1.00	96
	5	2.72	2.65	2.74	2.69	2.78	2.70	2.72	1.71	1.00	101
	6	2.10	2.10	2.08	2.20	2.25	2.04	2.13	1.26	1.00	87
代森锰锌（以二硫化碳计）	1	1.76	1.81	1.79	1.76	1.73	1.64	1.75	1.14	0.573	106
	2	2.07	1.96	2.04	2.05	2.00	2.07	2.03	1.44	0.573	103
	3	2.35	2.28	2.35	2.36	2.35	2.31	2.33	1.72	0.573	107
	4	1.51	1.54	1.55	1.70	1.58	1.57	1.58	1.03	0.573	96
	5	1.56	1.52	1.57	1.54	1.60	1.54	1.56	0.98	0.573	101
	6	1.21	1.20	1.19	1.26	1.29	1.17	1.22	0.73	0.573	86
注：除 4、5 号实验室为同一个样品，其它样品来源均不同											

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

六家实验室对加标浓度为 0.20 mg/kg 的空白基体样品按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143，按 HJ 168-2010 中检出限的验证要求，六家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证，方法检出限和测定下限的汇总情况见附表 2-1。

附表 2-1 方法检出限和测定下限汇总结果（单位：mg/kg）

目标物	实验室序号	MDL	RQL	备注
代森锰锌	实验室编 1	0.03	0.12	
	实验室编 2	0.04	0.16	
	实验室编 3	0.05	0.20	
	实验室编 4	0.03	0.12	

	实验室编 5	0.04	0.16	
	实验室编 6	0.04	0.16	
	最大值	0.05	0.20	
代森锰锌（以二硫化计）	实验室编 1	0.02	0.08	
	实验室编 2	0.02	0.08	
	实验室编 3	0.03	0.12	
	实验室编 4	0.02	0.08	
	实验室编 5	0.02	0.08	
	实验室编 6	0.02	0.08	
	最大值	0.03	0.12	

注：MDL：方法检出限；RQL：测定下限。

结论：六家实验室按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按HJ 168-2010 中检出限的计算公式得出方法检出限（MDL）和测定下限（RQL）。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为2.0 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；若以二硫化碳计时，方法检出限为0.03 mg/kg，测定下限为 0.12 mg/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

六家实验室按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，进行方法精密度的验证工作，代森锰锌在 0.30 mg/kg、1.00 mg/kg 和 9.00 mg/kg 三个不同浓度和介质(石英砂、砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤、湖库型沉积物和河流型沉积物)下的相对标准偏差、重复性限（r）和再现性限（R）的汇总情况见附表 2-2 至附表 2-9。

附表 2-2 石英砂低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	低浓度（石英砂）			低浓度（石英砂）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	0.29	0.009	3.1	0.16	0.005	3.1
2	0.30	0.004	1.4	0.17	0.004	2.4
3	0.30	0.012	4.1	0.17	0.007	4.2
4	0.33	0.010	3.0	0.19	0.006	3.1

5	0.33	0.008	2.4	0.19	0.008	4.0
6	0.28	0.005	1.8	0.16	0.005	3.2
总均值 (mg/kg)	0.30			0.17		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.4~4.1			2.4~4.2		
实验室间相对标准偏差 (%)	6.8			7.9		
重复性限 r (mg/kg)	0.02			0.02		
再现性限 R (mg/kg)	0.06			0.04		

附表 2-3 石英砂中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（石英砂）			中浓度（石英砂）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	0.95	0.010	1.1	0.54	0.006	1.1
2	1.02	0.039	3.8	0.58	0.022	3.8
3	1.14	0.038	3.3	0.65	0.021	3.3
4	1.02	0.029	2.8	0.58	0.016	2.8
5	0.92	0.017	1.9	0.53	0.011	2.1
6	0.86	0.011	1.2	0.50	0.006	1.2
总均值 (mg/kg)	0.98			0.56		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.1-3.8			1.1-3.8		
实验室间相对标准偏差 (%)	9.9			9.3		
重复性限 r (mg/kg)	0.08			0.04		
再现性限 R (mg/kg)	0.28			0.15		

附表 2-4 石英砂高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（石英砂）			高浓度（石英砂）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	9.16	0.210	2.3	5.25	0.120	2.3
2	7.93	0.068	0.9	4.54	0.039	0.9
3	8.74	0.230	2.6	5.01	0.132	2.6
4	8.02	0.137	1.7	4.59	0.078	1.7
5	9.51	0.205	2.2	5.45	0.118	2.2
6	7.85	0.136	1.7	4.50	0.078	1.7
总均值 (mg/kg)	8.54			4.89		
实验室内相对标准偏差 (%)	0.9-2.6			0.9-2.6		
实验室间相对标准偏差 (%)	8.2			8.3		
重复性限 r (mg/kg)	0.48			0.28		
再现性限 R (mg/kg)	2.02			1.16		

附表 2-5 砂土型土壤低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	低浓度（砂土型土壤）			低浓度（砂土型土壤）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	0.32	0.005	1.6	0.19	0.004	2.2
2	0.34	0.012	3.5	0.17	0.005	2.9
3	0.29	0.025	8.6	0.17	0.014	8.2
4	0.26	0.008	3.2	0.15	0.007	4.9
5	0.30	0.012	4.0	0.17	0.006	3.5
6	0.31	0.012	3.9	0.18	0.007	3.9
总均值 (mg/kg)	0.30			0.17		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.6-8.6			2.2-8.2		
实验室间相对标准偏差 (%)	9.0			7.7		
重复性限 r (mg/kg)	0.04			0.02		
再现性限 R (mg/kg)	0.08			0.04		

附表 2-6 壤土型土壤中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（壤土型土壤）			中浓度（壤土型土壤）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	0.82	0.018	2.2	0.47	0.011	2.6
2	1.00	0.018	1.8	0.57	0.010	1.8
3	1.04	0.050	4.8	0.59	0.029	4.8
4	1.07	0.018	1.7	0.61	0.012	1.9
5	0.95	0.029	3.1	0.54	0.015	2.7
6	0.92	0.018	2.0	0.52	0.010	1.9
总均值 (mg/kg)	0.96			0.55		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.8-4.8			1.8-4.8		
实验室间相对标准偏差 (%)	9.4			9.3		
重复性限 r (mg/kg)	0.08			0.05		
再现性限 R (mg/kg)	0.27			0.15		

附表 2-7 黏土型土壤高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（黏土型土壤）			高浓度（黏土型土壤）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	8.22	0.318	3.9	4.71	0.183	3.9
2	8.86	0.098	1.1	5.08	0.056	1.1
3	9.13	0.242	2.7	5.23	0.139	2.7
4	9.52	0.106	1.1	5.46	0.062	1.1
5	9.47	0.289	3.0	5.43	0.165	3.0
6	9.48	0.480	5.1	5.43	0.276	5.1
总均值 (mg/kg)	9.11			5.22		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.1-5.1			1.1-5.1		
实验室间相对标准偏差 (%)	5.6			5.6		
重复性限 r (mg/kg)	0.80			0.46		
再现性限 R (mg/kg)	1.60			0.92		

附表 2-8 湖库型沉积物中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（湖库型沉积物）			中浓度（湖库型沉积物）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	0.81	0.032	4.0	0.47	0.019	4.0
2	1.05	0.020	1.9	0.60	0.011	1.9
3	1.07	0.030	2.8	0.62	0.016	2.6
4	1.10	0.030	3.1	0.63	0.018	2.9
5	1.01	0.024	2.4	0.58	0.014	2.5
6	0.89	0.016	1.8	0.51	0.009	1.8
总均值 (mg/kg)	0.99			0.56		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.8-4.0			1.8-4.0		
实验室间相对标准偏差 (%)	11.5			11.3		
重复性限 r (mg/kg)	0.07			0.04		
再现性限 R (mg/kg)	0.32			0.18		

附表 2-9 河流型沉积物高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（河流型沉积物）			高浓度（河流型沉积物）		
	Xi	Si	RSDi (%)	Xi	Si	RSDi (%)
1	8.59	0.109	1.3	4.92	0.062	1.3
2	8.73	0.652	7.5	5.00	0.374	7.5
3	8.54	0.312	3.6	4.90	0.177	3.6
4	7.63	0.368	4.8	4.37	0.208	4.8
5	9.26	0.553	5.9	5.30	0.307	5.8
6	7.97	0.106	1.3	4.57	0.059	1.3
总均值 (mg/kg)	8.45			4.84		
实验室内相对标准偏差 (%)	1.3-7.5			1.3-7.5		
实验室间相对标准偏差 (%)	6.8			6.8		
重复性限 r (mg/kg)	1.14			0.64		
再现性限 R (mg/kg)	1.92			1.09		

结论：六家实验室分别对含代森锰锌浓度为0.30 mg/kg、1.00 mg/kg、9.00 mg/kg的统一样品进行了测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为1.4%~8.6%、1.1%~4.8%、0.9%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为6.8%~9.0%、9.4%~11%、5.6%~8.2%；重复性限（r）分别为0.02 mg/kg~0.04 mg/kg、0.07~0.08 mg/kg、0.48mg/kg~1.1mg/kg；再现性限（R）分别为0.06 mg/kg~0.08mg/kg、0.27mg/kg~0.32 mg/kg、1.6 mg/kg~2.0 mg/kg。若以二硫化碳计，实验室内相对标准偏差分别为2.2%~8.2%、1.1%~4.8%、0.9%~7.5%；实验室间相对标准偏差分别为7.7%~7.9%、9.3%~11%、5.6%~8.3%；重复性限（r）分别为0.02 mg/kg、0.04 mg/kg~0.05 mg/kg、0.28mg/kg~0.64 mg/kg；再现性限（R）分别为0.04 mg/kg、0.15 mg/kg~0.18 mg/kg、0.92 mg/kg~1.2 mg/kg。

2.3 方法准确度数据汇总

六家实验室按照《土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药的测定 顶空/气相色谱法》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，进行方法准确度的验证工作，代森锰锌在 0.30 mg/kg、0.30 mg/kg 和 9.00 mg/kg 三个不同浓度和介质(石英砂、砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤、湖库型沉积物和河流型沉积物)下的加标回收率和标准偏差的汇总情况见附表 2-10 至附表 2-18。

附表 2-10 石英砂低浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	低浓度（石英砂）			低浓度（石英砂）		
	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	0.29	96	N.D	0.16	96
2	N.D	0.30	100	N.D	0.17	100
3	N.D	0.30	100	N.D	0.17	100
4	N.D	0.33	110	N.D	0.19	112
5	N.D	0.33	110	N.D	0.19	112
6	N.D	0.28	94	N.D	0.16	94
平均 $P_i(\%)$	102			101		
标准偏差 $S_p(\%)$	6.8			7.8		

附表 2-11 石英砂中浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（石英砂）			中浓度（石英砂）		
	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	0.95	95	N.D	0.54	95
2	N.D	1.02	102	N.D	0.58	102
3	N.D	1.14	114	N.D	0.65	114
4	N.D	1.01	101	N.D	0.58	101
5	N.D	0.92	92	N.D	0.53	92
6	N.D	0.86	86	N.D	0.50	87
平均 $P_i(\%)$	98			98		
标准偏差 $S_p(\%)$	9.6			9.4		

附表 2-12 石英砂高浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（石英砂）			高浓度（石英砂）		
	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	石英砂	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	9.16	102	N.D	5.25	102
2	N.D	7.93	88	N.D	4.54	88
3	N.D	8.74	97	N.D	5.01	97
4	N.D	8.02	89	N.D	4.59	89
5	N.D	9.51	106	N.D	5.45	106
6	N.D	7.85	87	N.D	4.50	87
平均 $P_i(\%)$	95			95		
标准偏差 $S_p(\%)$	8.0			8.0		

附表 2-13 砂土类土壤低浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	低浓度（砂土类土壤）			低浓度（砂土类土壤）		
	砂土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	砂土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	0.32	108	N.D	0.19	108
2	N.D	0.34	113	N.D	0.19	113
3	N.D	0.29	97	N.D	0.17	100
4	N.D	0.26	87	N.D	0.15	88
5	N.D	0.30	100	N.D	0.17	100
6	N.D	0.31	103	N.D	0.18	106
平均 $P_i(\%)$	101			102		
标准偏差 $Sp(\%)$	9.0			8.6		

附表 2-14 壤土类土壤低浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（壤土类土壤）			中浓度（壤土类土壤）		
	壤土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	壤土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	0.82	82	N.D	0.47	82
2	N.D	1.00	100	N.D	0.57	100
3	N.D	1.04	104	N.D	0.59	104
4	N.D	1.07	107	N.D	0.61	107
5	N.D	0.94	94	N.D	0.54	94
6	N.D	0.92	92	N.D	0.52	91
平均 $P_i(\%)$	96			96		
标准偏差 $Sp(\%)$	9.1			9.2		

附表 2-15 黏土类土壤低浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（黏土类土壤）			高浓度（黏土类土壤）		
	黏土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	黏土类土壤	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	8.22	91	N.D	4.71	91
2	N.D	8.86	98	N.D	5.08	98
3	N.D	9.13	101	N.D	5.23	101
4	N.D	9.52	106	N.D	5.46	106
5	N.D	9.47	105	N.D	5.43	105
6	N.D	9.48	105	N.D	5.43	105
平均 $P_i(\%)$	101			101		
标准偏差 $Sp(\%)$	5.8			5.8		

附表 2-16 湖库型沉积物中浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（湖库型沉积物）			高浓度（湖库型沉积物）		
	湖库型沉积物	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$	湖库型沉积物	加标测试	加标回收率 $P_i(\%)$
1	N.D	0.81	81	N.D	0.47	81
2	N.D	1.05	105	N.D	0.60	105
3	N.D	1.07	107	N.D	0.61	107
4	N.D	1.10	110	N.D	0.63	110
5	N.D	1.01	101	N.D	0.58	101
6	N.D	0.89	89	N.D	0.51	89
平均 $P_i(\%)$	99			99		
标准偏差 $Sp(\%)$	11.4			11.4		

附表 2-17 河流型沉积物中浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	高浓度（河流型沉积物）			高浓度（河流型沉积物）		
	河流型沉积物	加标测试	加标回收率 $Pi(\%)$	河流型沉积物	加标测试	加标回收率 $Pi(\%)$
1	N.D	8.59	95	N.D	4.92	95
2	N.D	8.73	97	N.D	5.00	97
3	N.D	8.54	95	N.D	4.90	95
4	N.D	7.63	85	N.D	4.37	85
5	N.D	9.26	103	N.D	5.30	103
6	N.D	7.97	89	N.D	4.57	89
平均 $Pi(\%)$	94			94		
标准偏差 $Sp(\%)$	6.2			6.2		

附表 2-18 农用地含代森锰锌土壤中浓度准确度试验数据汇总结果（单位：mg/kg）

实验室编号	以代森锰锌计			以二硫化碳计		
	中浓度（农用地含代森锰锌土壤）			中浓度（农用地含代森锰锌土壤）		
	农用地含代森锰锌土壤	加标测试	加标回收率 $Pi(\%)$	农用地含代森锰锌土壤	加标测试	加标回收率 $Pi(\%)$
1	1.99	3.05	106	1.14	1.75	106
2	2.52	3.55	103	1.44	2.03	103
3	3.00	4.07	107	1.72	2.33	107
4	1.79	2.75	96	1.03	1.58	96
5	1.71	2.72	101	0.98	1.56	101
6	1.26	2.13	87	0.73	1.22	87
平均 $Pi(\%)$	100			100		
标准偏差 $Sp(\%)$	7.5			7.5		

结论：六家实验室对石英砂、砂土型土壤、壤土型土壤、黏土型土壤、湖库型沉积物和河流型沉积物农用地含代森锰锌土壤等实际样品进行加标分析测定，以代森锰锌计，加标浓度为0.30 mg/kg 时，石英砂和砂土型土壤加标回收率范围为 87%~113%，标准偏差范围为 6.8%~9.0%；加标浓度为1.00 mg/kg时，石英砂、壤土型土壤、湖库型沉积物和农用地含代森锰锌土壤加标回收率范围为81%~114%，标准偏差范围为9.1%~11.4%；加标浓度为为 9.00 mg/kg时，石英砂、黏土型土壤和河流型沉积物加标回收率范围为 85%-106%，标准偏差范围为 5.8%~8.0%。若以二硫化碳计，加标浓度为0.17 mg/kg 时，石英砂和砂土型土壤加标回收率范围为 88%~113%，标准偏差范围为 7.8%~8.6%；加标浓度为0.57 mg/kg时，石英砂、壤土型土壤、湖库型沉积物和农用地含代森锰锌土壤加标回收率范围为 81%~114%，标准偏差范围为 9.2%~11.4%；加标浓度为 5.16 mg/kg时，石英砂、黏土型土壤和河流型沉积物加标回收率范围为 85%-106%，标准偏差范围为 5.8%~8.0%。

3 结论

3.1 方法检出限和测定下限

六家实验室间验证数据表明，相同条件下的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量以代森锰锌计时，方法检出限为0.03~0.05 mg/kg，测定下限为0.12~0.20 mg/kg；若以二硫化碳计时，方法检出限为0.02~0.03 mg/kg，测定下限为0.08~0.12 mg/kg。最终确定的方法检出限和测定下限为：当取样量为 2.0 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。

3.2 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。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。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、1.14 mg/kg；再现性限分别为 0.32 mg/kg、1.92 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。

最终确定的方法精密度汇总表见附表2-19至附表2-20。

附表 2-19 六家实验室空白加标测定精密度数据汇总表

序号	物质名称	加标浓度/ mg/kg	样品类型	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
1	代 森 锰 锌	0.30	石英砂	1.4~4.1	6.8	0.02	0.06
		1.00	石英砂	1.1~3.8	9.9	0.08	0.28
		9.00	石英砂	0.9~2.6	8.2	0.48	2.02
2	代 森 锰 锌（以二 硫 化 碳 计）	0.17	石英砂	2.4~4.2	7.9	0.02	0.04
		0.57	石英砂	1.1~3.8	9.3	0.04	0.15
		5.16	石英砂	0.9~2.6	8.3	0.28	1.16

附表 2-20 六家实验室实际样品加标测定精密度数据汇总表

序号	物质名称	样品类型	加标浓 度/ mg/kg	平均值 (mg/L)	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
1	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	/	/	/
2	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	/	/	/

3.3 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、9.00 mg/kg 的空白石英砂加标样品进行 6 次重复测定。加标回收率平均值分别为：102%、98%、95%，加标回收率最终值分别为：102%±14%、98%±20%、95%±16%；以二硫化碳计时，加标回收率平均值分别为：101%、98%、95%，加标回收率最终值分别为：101%±16%、98%±20%、95%±16%。

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%；以二硫化碳计时，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%；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%。

最终确定的方法准确度汇总表见附表2-21。

附表 2-21 准确度测试数据汇总表

序号	物质名称	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	$\bar{P}/(\%)$	$S_{\bar{P}}/(\%)$	$P \pm 2S_{\bar{P}}/(\%)$
1	代森锰锌	石英砂	0.30	94~110	102	6.8	102 ± 14
		砂土型土壤	0.30	87~113	101	9.0	101 ± 18
		石英砂	1.00	86~114	98	9.6	98 ± 20
		壤土型土壤	1.00	82~107	96	9.1	96 ± 18
		湖库型沉积物	1.00	81~110	99	11	99 ± 22
		石英砂	9.00	87~106	95	8.0	95 ± 16
		黏土型土壤	9.00	91~106	101	5.8	101 ± 12
		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
2	代森锰锌 (以二硫	石英砂	0.17	94~112	101	7.8	101 ± 16
		砂土型土壤	0.17	88~113	102	8.6	102 ± 18

	化碳计)	石英砂	0.57	87~114	98	9.4	98 ± 20
		壤土型土壤	1.00	82~107	96	9.2	96 ± 18
		湖库型沉积物	1.00	81~110	99	11	99 ± 22
		石英砂	5.16	87~106	95	8.0	95 ± 16
		黏土型土壤	5.16	91~106	101	5.8	101 ± 12
		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

3.4 整体结论

(1) 标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 6 家实验室验证结果表明，顶空/气相色谱法测定二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量时，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，方法具有较好的重复性和再现性，实验室内相对标准偏差为：0.9%~8.6%，实验室间相对标准偏差为：5.6%~11%；实验室间重复性限（r）为：0.02 mg/kg~1.1 mg/kg，再现性限（R）为：0.06 mg/kg~2.0 mg/kg。以二硫化碳计，检出限为0.03 mg/kg，测定下限为0.12 mg/kg，实验室内相对标准偏差为：0.9%~8.2%，实验室间相对标准偏差为：5.6%~11%；重复性限（r）为：0.02 mg/kg~0.64 mg/kg，再现性限（R）分别为：0.04 mg/kg~1.2 mg/kg。对不同浓度不同基体样品进行加标测定，其加标回收率最终值为 94 % ± 12 %~102 % ± 18 %。

(3) 从方法验证结果可以看出，顶空/气相色谱法测定二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量检出限为 0.05 mg/kg，低于《全国土壤污染状况评价技术规定》（环发〔2008〕39 号）代森锌浓度限值的 36 倍（限值 1.8 mg/kg），所以本方法各项特性指标能达到预期要求。