

气相色谱法测定

土壤中的二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量

金 迁

（浙江福立分析仪器股份有限公司，浙江省温岭市 317500）

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

关键词：气相色谱法；土壤；二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药

1 参考标准

《HJ 1054-2019 土壤和沉积物 二硫代氨基甲酸酯（盐）类农药总量的测定 顶空/气相色谱法》

2 试剂及标准品

2.1 试剂

2.1.1 硫酸， $\rho=1.84\text{g/ml}$ ，优级纯。

2.1.2 氯化亚锡。

2.1.3 氯化钠，优级纯。在 400°C 下烘烤 4h 后冷却至室温。

2.1.4 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）。

2.1.5 L-半胱氨酸盐酸盐。

2.1.6 氢氧化钠。

2.1.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=10\text{mol/L}$ 。称取 20g 氢氧化钠（2.1.6）溶于少量实验用水中，稀释至 50mL。

2.1.8 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\text{mol/L}$ 。取 81mL 硫酸（2.1.1），缓慢倒入实验用水中，稀释定容至 500mL。

2.1.9 EDTA-半胱氨酸碱性溶液。称取 12.5 乙二胺四乙酸二钠（2.1.4）和 12.5g L-半胱氨酸盐酸盐（2.1.5），加入 800mL 实验用水，溶解并混匀，用氢氧化钠溶液（2.1.7）调节 pH 为 9-10。

2.1.10 氯化亚锡-硫酸溶液： $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 15\text{g/L}$ 。称取 7.5g 氯化亚锡（2.1.2），缓慢加入 500ml 硫酸溶液（2.1.8）中，溶解并混匀。

2.1.11 石英砂（ SiO_2 ）：粒径 270-830 μm （50-20 目）。

2.2 标准品

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

2.2.2 代森锰锌标准储备液： $\rho = 102\text{ug/ml}$ 。

准确称取 0.0102g（精确至 0.0001g）代森锰锌（2.2.1），移入 100mL 棕色容量瓶中，加入 EDTA-半胱氨酸碱性溶液（2.1.9）溶解并定容，摇匀，在 4°C 以下密封避光冷藏保存，保存时间为 2 个月。

2.2.3 分别取适量代森锰锌标准储备液（2.2.2）于 10ml 棕色容量瓶中，用 EDTA-半胱氨酸碱性溶液（2.1.9）定容，配制成 0.20、0.60、1.00、2.00、6.00、10.0、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准使用液，临用现配。

3 标准溶液配制

标准溶液配制：取 5 支顶空瓶，依次加入 3g（精确至 0.1g）氯化钠，2g（精确至 0.01g）石英砂（2.1.11），7mL 氯化亚锡-硫酸溶液（3.1.10）和 1.0mL 不同浓度的标准使用液（3.2.3），立即密封，配制含代森锰锌分别为 0.20、0.60、1.00、2.00、6.00、10.0 和 20.0 μg 的标准系列。将配制好的标准系列样品在 80°C 的恒温水浴振荡器（5.3）上以 120 次/min 的频率震荡 90min 后，按照色谱条件（6.1-6.2），由低浓度到高浓度依次进样分析，以标准系列溶液中代森锰锌的含量（ μg ）为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立工作曲线。

4 试样的制备

4.1 酸解试样

去除新鲜样品中的石子、叶片等异物，混匀。称取 2g（精确到 0.01g）样品和 3g（精确到 0.1g）氯化钠（2.1.3）于 20mL 顶空瓶中，准确加入 1.0mL EDTA-半胱氨酸碱性溶液（3.1.9）和 7mL 氯化亚锡-硫酸溶液（2.1.10），立即密封。在 80°C 恒温水浴振荡器（5.3）上以 120 次/min 的频率振荡 90min 后，24h 内完成分析。

4.2 未酸解试样

去除新鲜样品中的石子、叶片等异物，混匀。称取 2g（精确到 0.01g）样品和 3g（精确到 0.1g）氯化钠（2.1.3）于 20mL 顶空瓶中，加入 8.0mL 实验用水，立即密封，以 120 次/min 的频率室温振荡 10min 后，24h 内完成分析。

5 使用仪器设备

5.1 福立 GC9720 气相色谱仪，附电子捕获检测器（ECD）。

5.2 HS-930 全自动顶空

5.3 恒温水浴振荡器：振荡频率为 120 次/min。

5.4 GS-GASPRO/30m*0.32mm。

5.5 分析天平：感量为 0.01g 和 0.1mg。

5.6 一般实验室常用仪器和设备。

6 测定

6.1 顶空条件

加热平衡温度 65℃，加热平衡时间 15min，取样针温度 90℃，阀箱温度：100℃，传输线温度 105℃。

6.2 色谱条件

6.2.1 色谱柱：GS-GASPRO 石英毛细管柱，柱长 30m，内径 0.32mm

6.2.2 柱温：初始柱温 60℃保持 2min，以 10℃/min 升到 110℃保持 2min，再以 15℃/min 升到 200℃保持 4min。

6.2.3 检测器温度：280℃，量程 1，电流 1。

6.2.4 进样口温度：250℃

6.2.5 载气流量（N₂）：2.0mL/min

6.2.6 进样量：1.0 mL

6.2.7 分流比：5:1

6.3 典型谱图

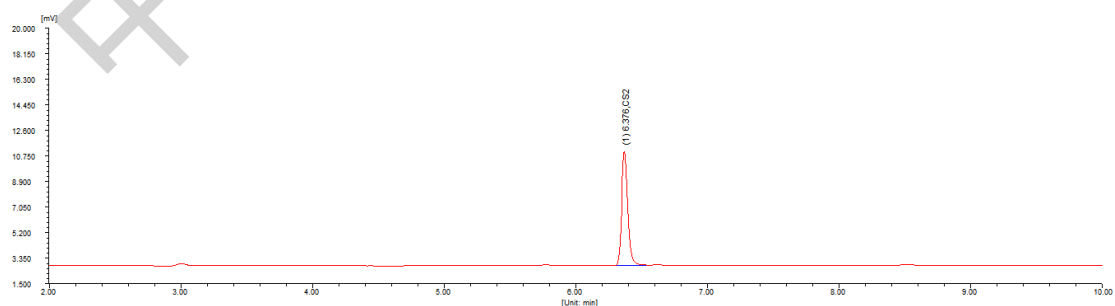
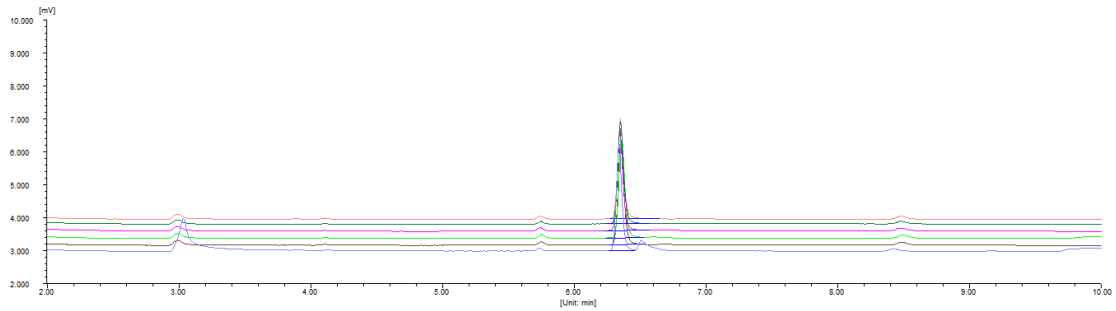


图 1 代森锰锌（6.0ug）酸解生成二硫化碳的典型谱图

6.4 重复性实验

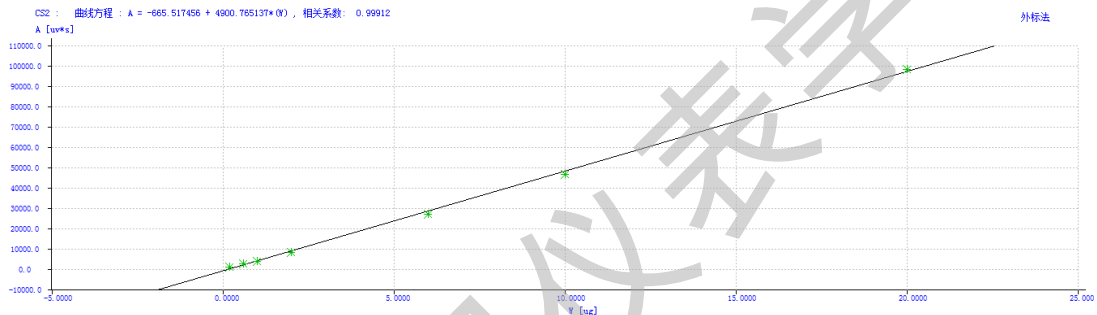


序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	CS2	6.357	0.070	10742.8	1.7370	3166.8	2.4804	105.3779	7.9145	6

图 2 代森锰锌 (2.0ug) 酸解生成二硫化碳的重复性谱图及结果

6.5 校正曲线及相关系数

CS2: $A = -665.517456 + 4900.765137 * (W)$, 相关系数: 0.99912



注意: 横坐标以代森锰锌的质量计。

6.6 检出限

当取样量 2g 时, 以代森锰锌计, 方法检出限为 0.01mg/kg, 定量限为 0.04mg/kg; 以二硫化碳计时, 方法检出限为 0.006mg/kg, 定量限为 0.024mg/kg。

6.7 土壤型土壤样品

含量[ug]	含量[ug]	含量[ug]	含量[ug]	含量[ug]	含量[ug]	含量[ug]	MDL[ug]	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
0.1795	0.1718	0.1672	0.1731	0.1611	0.1694	0.1715	0.017728887	0.01	0.04

酸解试样谱图:

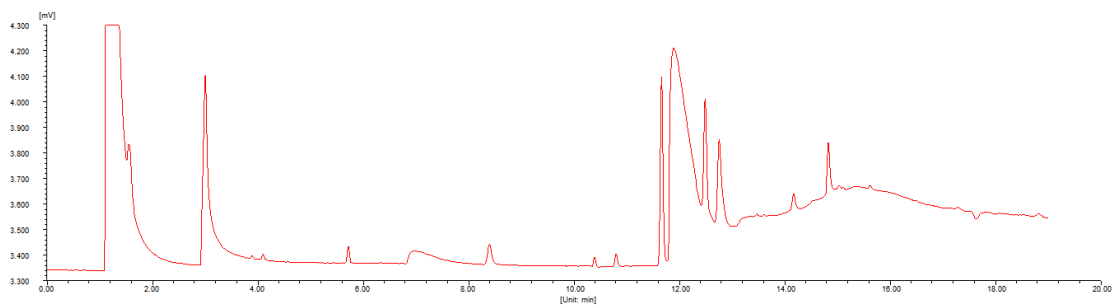


图 3 酸解土壤型土壤谱图

结果：未检出。

未酸解试样谱图：

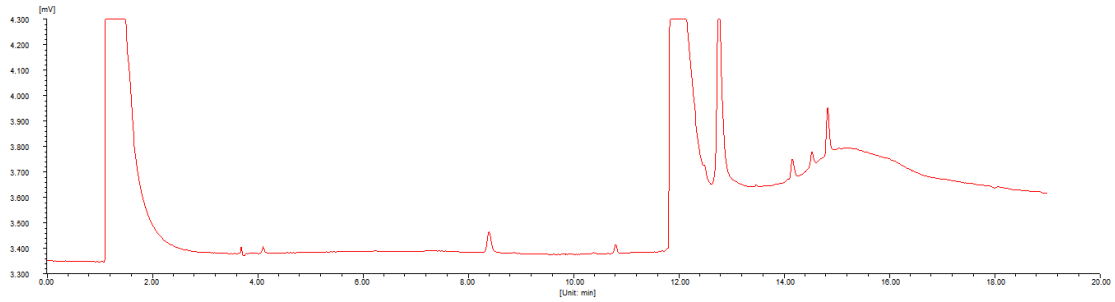
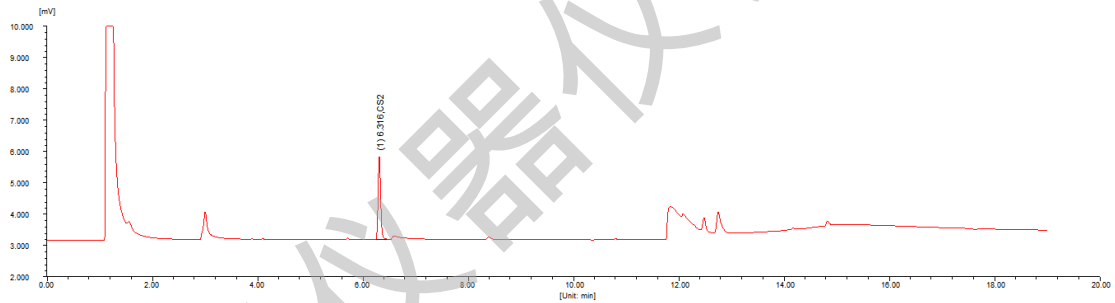


图 4 未酸解土壤型土壤谱图

结果：未检出。

6.8 加标回收率

取 6 只顶空瓶，加入 3g 氯化钠，2g 上述土壤型土壤（7.7），于 20mL 顶空瓶中，准确加入 1.0mL 2.0mg/L 标准使用液（3.2.3）和 7mL 氯化亚锡-硫酸溶液（3.1.10），立即密封。在 80°C 恒温水浴振荡器（5.3）上以 120 次/min 的频率振荡 90min 后，待测。



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[μV]	峰面积[μV*s]	峰面积[%]	含量[mg/kg]
1	CS2	6.316	0.050	2664.9	8889.7	100.0000	0.9749
				总计:	2664.9	8889.7	0.9749

土壤型土壤	戴森孟锌加标量[mg/kg]	代森锰锌测定值[mg/kg]	加标回收率%	加标回收率范围
未检出	1.0	1.0677	106.77	86.23-109.29
		0.9749	97.49	
		0.9277	92.77	
		1.0929	109.29	
		0.9123	91.23	

		0.8623	86.23	
--	--	--------	-------	--

中国仪器仪表学会