

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ614-2011

土壤 毒鼠强的测定 气相色谱法

Soil-Determination of tetramethylene disulphotetramine

-Gas chromatography method

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2011-04-15发布

2011-10-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 前 言 | II |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 方法原理..... | 1 |
| 4 试剂和材料..... | 1 |
| 5 仪器和设备..... | 1 |
| 6 样品 | 2 |
| 7 分析步骤..... | 3 |
| 8 结果计算与表示..... | 3 |
| 9 精密度和准确度..... | 4 |
| 10 质量保证和质量控制..... | 4 |
| 11 废物处理..... | 4 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中毒鼠强的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中毒鼠强的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：长春市环境监测中心站。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、吉林出入境检验检疫局技术中心、吉林省环境监测中心站、大连市环境监测中心和吉林省产品质量监督检验院。

本标准环境保护部 2011 年 4 月 15 日批准。

本标准自 2011 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 毒鼠强的测定 气相色谱法

警告：毒鼠强属于剧毒物，试样制备过程应在通风橱内进行操作，操作人员应佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中毒鼠强的气相色谱法。

本标准适用于土壤中毒鼠强的测定。

当取样量为 5g，本方法的检出限为 3.5 μ g/kg，测定下限为 14 μ g/kg。

2 规范性引用文件

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

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

用乙酸乙酯提取土壤中的毒鼠强，提取液经净化浓缩后，以气相色谱分离，氮磷检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水，色谱检验无干扰峰。

4.1 乙酸乙酯：优级纯。

4.2 无水硫酸钠

在 300 $^{\circ}$ C 加热 2h，置于干燥器中冷却贮存。

4.3 毒鼠强标准贮备液： $\rho=200$ mg/L，直接购置有证标准溶液。

4.4 毒鼠强标准使用液： $\rho=20$ mg/L

准确量取 1.0ml 毒鼠强标准贮备液（4.3）至 10ml 容量瓶中，用乙酸乙酯（4.1）定容，混匀。

4.5 石英砂：30~60 目，使用前在 300 $^{\circ}$ C 加热 2h。

4.6 玻璃棉

用水洗净后在 105 $^{\circ}$ C 烘干，再用乙酸乙酯（4.1）清洗后烘干，置于干燥器中冷却贮存。

4.7 活性炭：30~50 目，使用前在 300 $^{\circ}$ C 活化 2h，置于干燥器中冷却贮存。

4.8 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.9 高纯氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.10 高纯空气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具氮磷检测器。

5.2 色谱柱 1：30m \times 0.25mm，膜厚 0.25 μ m，5%苯基 95%甲基聚硅氧烷毛细管柱。或其他等

效毛细管柱。

5.3 色谱柱 2: 30m×0.25mm, 膜厚 0.25μm, 35%苯基 65%甲基聚硅氧烷毛细管柱。或其他等效毛细管柱。

5.4 索氏提取器: 250ml。

5.5 氮吹仪: 附氮吹管 200ml。

5.6 玻璃净化柱: 长约 10cm, 内径为 1.2cm 空心玻璃柱。在空心玻璃柱的底层填入少许玻璃棉(4.6), 依次加入 2g 无水硫酸钠(4.2)、1.0g 活性炭(4.7)和 2g 无水硫酸钠(4.2), 用 10ml 乙酸乙酯(4.1)预淋洗, 弃去淋洗液。玻璃净化柱示意图, 见图 1。

5.7 分析天平: 精度为 0.01g。

5.8 分液漏斗: 150ml。

5.9 样品瓶: 2ml, 螺口玻璃。

5.10 定量滤纸: Φ=150mm。

5.11 微量注射器: 5μl、50μl、500μl。

5.12 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

参照 HJ/T 166 的相关规定进行样品采集。4℃以下冷藏保存, 14d 内分析完毕。

6.2 试样的制备

将样品放置在搪瓷盘或不锈钢盘上, 去除砂砾、植物根系等杂物, 充分混匀。称取 5g (精确至 0.01g) 土壤样品, 加入同等重量的无水硫酸钠(4.2), 充分混匀。用滤纸包好, 放入索氏提取器中, 加入 100ml 乙酸乙酯(4.1)。水浴温度在 85~90℃下, 以回流 4 次/h 提取 12~16h。将提取液转移至 150ml 分液漏斗中, 用 20ml 乙酸乙酯(4.1)分别清洗索氏提取器两次, 与提取液合并。

注 1: 在满足回收率要求的前提下, 也可使用自动索氏提取或加压溶剂萃取等提取方法。

安装净化装置(见图 1), 控制流速 4~6ml/min, 用具塞磨口三角瓶收集洗脱液。用 10 ml 乙酸乙酯(4.1)清洗玻璃层析柱, 将洗脱液合并。将上述洗脱液移入 200 ml 氮吹管中, 在 60℃水浴温度, 用高纯氮气(4.8)吹扫浓缩至 0.5 ml 左右, 用少量乙酸乙酯(4.1)清洗氮吹管, 再用乙酸乙酯(4.1)定容至 1.0 ml, 然后转移至 2ml 螺口玻璃样品瓶中, 密封, 待测。

注 2: 在满足回收率要求的前提下, 也可使用 KD 浓缩器或旋转蒸发等浓缩方法。

6.3 空白试样的制备

用石英砂(4.5)代替样品, 按与试样的制备(6.2)相同步骤制备空白试样。

6.4 干物质含量的测定

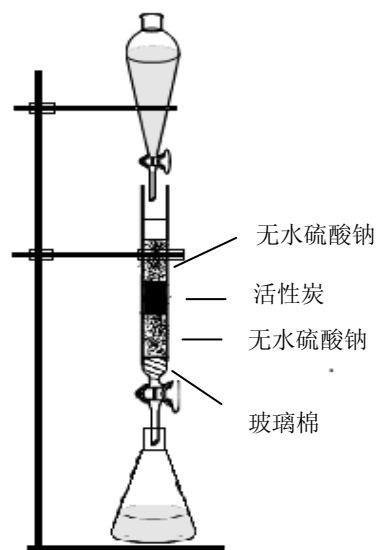


图 1 净化装置图

准确称取一定质量的新鲜土壤样品，参照 HJ 613 测定干物质的含量。

7 分析步骤

7.1 参考色谱条件

色谱柱 1；柱温：初始温度 120℃保持 3min，10℃/min 升至 260℃，保持 5min；气化室及检测器温度：280℃；载气：高纯氮气，柱流量：1.5ml/min；燃气：高纯氢气，3ml/min；助燃气：高纯空气，150ml/min；电流强度：2pA；进样方式：不分流；进样体积：1.0μl。

7.2 校准

用微量注射器分别移取 0、5、25、50、100 和 250μl 毒鼠强标准使用液（4.4）至 6 个 1ml 容量瓶中，用乙酸乙酯（4.1）稀释至标线，混匀。标准系列的浓度分别为 0、0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mg/L。然后按照参考色谱条件（7.1）依次从低浓度到高浓度进行分析。以峰高或峰面积为纵坐标，质量浓度（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关系数 $r \geq 0.995$ 。毒鼠强的标准色谱图，见图 2。

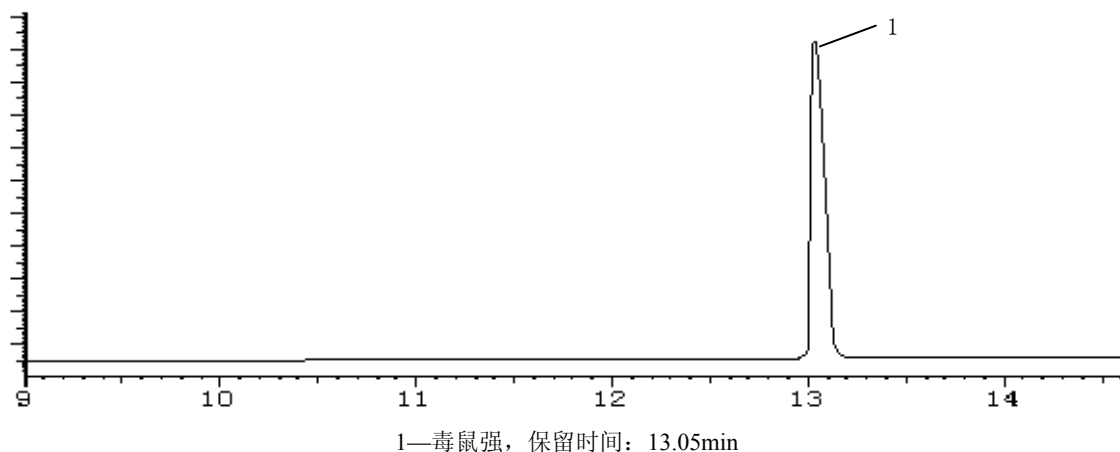


图 2 毒鼠强标准色谱图

7.3 测定

量取 1.0μl 试样（6.2）注入气相色谱仪，按照参考色谱条件（7.1）进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

7.3.1 定性分析

根据标准色谱图毒鼠强的保留时间定性。对于能检出毒鼠强的样品，应按照参考色谱条件（7.1），改用色谱柱 2 进行定性再分析，避免产生假阳性。

7.3.2 定量分析

用外标法定量计算样品中的毒鼠强浓度。

7.4 空白试验

量取 1.0μl 空白试样（6.3）注入气相色谱仪，按照参考色谱条件（7.1）进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

土壤样品中的毒鼠强含量 ω （μg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{\rho \times V}{m \times w_{dm}} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

ω ——土壤样品中毒鼠强的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——从标准曲线中查得的毒鼠强浓度， mg/L ；

V ——提取液净化浓缩后定容的体积， ml ；

m ——样品量， g ；

w_{dm} ——干物质含量， $\%$ 。

8.2 结果表示

测定结果小于 $100\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留小数点后一位，测定结果大于等于 $100\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对 $10\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $200\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $400\mu\text{g}/\text{kg}$ 的空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：8.1%~10.9%，1.7%~5.2%，2.3%~4.7%；实验室间相对标准偏差为：9.7%，2.2%，3.1%；重复性限为：2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，18.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，34.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限为：3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，19.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，43.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对 1.0 μg 、2.0 μg 和 3.0 μg 的空白加标样品进行了测定，加标回收率为：83.0%~88.0%，84.8%~93.2%，85.9%~94.6%；回收率最终值为：85.3% \pm 3.6%，88.5% \pm 5.6%，89.2% \pm 7.8%。6 家实验室分别对实际样品进行了加标分析测定，加标量为 2.0 μg ，加标回收率为：83.0%~87.5%，回收率最终值为：85.0% \pm 4.0%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

10.2 每 10 个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 20%。

10.3 每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应小于等于 20%。

10.4 每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70~120%之间。

11 废物处理

毒鼠强属于剧毒化学品，实验结束后，实验所用器具应用乙酸乙酯洗涤干净，实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存，委托相关单位进行处理。