

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1053-2019

---

## 土壤和沉积物 8种酰胺类农药的测定 气相色谱-质谱法

**Soil and sediment—Determination of 8 amide pesticides  
—Gas chromatography mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

---

生态环境部 发布

# 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	3
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	5
8 结果计算与表示.....	7
9 精密度和准确度.....	8
10 质量保证和质量控制.....	9
11 废物处理.....	10
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）质谱参考条件.....	12
附录 C（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	13

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国土壤污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中酰胺类农药的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中8种酰胺类农药的气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：湖北省环境监测中心站。

本标准验证单位：浙江省环境监测中心、重庆市生态环境监测中心、海南省环境监测中心站、武汉市环境监测中心、黄石环境监测站和泰安市环境保护监测站。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 土壤和沉积物 8种酰胺类农药的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的有机溶剂及标准物质均为有毒有害物质，溶液配制和样品前处理过程应在通风橱中进行，并按规定佩戴防护器具，避免吸入、接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 8 种酰胺类农药的气相色谱-质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中乙草胺、异丙草胺、甲草胺、敌稗、异丙甲草胺、杀草丹、丁草胺和丙草胺 8 种酰胺类农药的测定。

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0 ml，采用选择离子扫描方式定量时，方法检出限为 0.01~0.02 mg/kg，测定下限为 0.04~0.08 mg/kg。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ 783 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法

HJ 911 土壤和沉积物 有机物的提取 超声波萃取法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

## 3 方法原理

以丙酮-正己烷为提取剂，用索氏提取法、加压流体萃取法或超声波萃取法，提取土壤或沉积物中酰胺类农药，经固相萃取净化、浓缩定容后用气相色谱分离、质谱检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

## 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试剂。实验用水为新制备的超纯水或蒸馏水。

4.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.2 盐酸溶液：1+5。

量取 5 ml 盐酸 (4.1) , 缓慢加入到 25 ml 水中, 混匀。

4.3 铜粒 (Cu) : 纯度  $\geq 99.5\%$ 。

使用前用盐酸溶液 (4.2) 活化, 去除表面的氧化物。用蒸馏水洗去残留的酸, 再用丙酮清洗, 最后在氮气流下干燥, 使铜粒具有光亮的表面。每次临用前处理。

4.4 丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) : 农残级。

4.5 正己烷 (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) : 农残级。

4.6 二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 农残级。

4.7 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH) : 色谱纯。

4.8 丙酮-正己烷混合溶剂: 1+1。

丙酮 (4.4) 和正己烷 (4.5) 按 1:1 体积比混合。

4.9 丙酮-正己烷混合溶剂: 5+95。

丙酮 (4.4) 和正己烷 (4.5) 按 5:95 体积比混合。

4.10 酰胺类农药标准物质: 纯度  $\geq 98\%$ 。

4.11 酰胺类农药标准贮备液:  $\rho=500$  mg/L。

分别称取 50 mg (精确到 0.1 mg) 酰胺类农药标准物质 (4.10), 用甲醇 (4.7) 溶解后, 转移至 100 ml 容量瓶中用甲醇 (4.7) 定容至标线。标准贮备液在 4℃ 以下密封避光冷藏, 可保存 2 个月。或选用市售有证标准溶液, 保存条件参见标准溶液证书的相关说明。

4.12 酰胺类农药标准使用液 I:  $\rho=100$  mg/L。

用甲醇 (4.7) 稀释酰胺类农药标准贮备液 (4.11), 4℃ 以下密封避光冷藏, 可保存 1 个月。

4.13 酰胺类农药标准使用液 II:  $\rho=10.0$  mg/L。

用甲醇 (4.7) 稀释酰胺类农药标准使用液 I (4.12)。临用现配。

4.14 替代物标准溶液:  $\rho=100$  mg/L。

替代物选用乙草胺-d<sub>11</sub>, 市售有证标准溶液。

4.15 内标物贮备液:  $\rho=2\ 000$  mg/L。

内标物选用异丙甲草胺-d<sub>6</sub>, 也可选用菲-d<sub>10</sub>, 市售有证标准溶液。

4.16 内标物使用液:  $\rho=50$  mg/L。

用甲醇 (4.7) 稀释内标物贮备液 (4.15), 4℃ 以下密封避光冷藏。

4.17 无水硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 。

使用前置于马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

4.18 硅藻土: 粒径 150~250 μm (100~60 目) 。

使用前置于马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

4.19 石英砂: 粒径 150~250 μm (100~60 目) 。

使用前置于马弗炉中 450℃ 烘烤 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

4.20 固相萃取柱。

市售弗罗里硅土、硅胶、氨基或其他等效固相萃取柱, 1 000 mg/6 ml 或更大容量规格。

4.21 玻璃棉或玻璃纤维滤膜。

使用前用二氯甲烷 (4.6) 浸洗, 待其挥发完全后, 置于磨口玻璃瓶中密封保存。

4.22 索氏提取套筒：玻璃纤维或天然纤维材质套筒。

玻璃纤维套筒使用前置于马弗炉中 450℃烘烤 4 h，天然纤维材质套筒使用前应用和样品提取相同的溶剂清洗。

4.23 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.24 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：具有毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温，质谱带电子轰击电离（EI）源。

5.2 色谱柱：固定相为 35% 苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  的熔融石英毛细管柱，也可使用满足分析要求的其它性能相近的色谱柱。

5.3 提取装置：索氏提取装置、加压流体萃取仪或超声波萃取仪。

5.4 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其他同等性能的设备。

5.5 固相萃取装置。

5.6 冷冻干燥仪。

5.7 棕色玻璃瓶。

5.8 分析天平：感量为 0.01 g 和 0.1 mg。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 6 样品

### 6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定采集土壤样品，按照 GB 17378.3、GB 17378.5、HJ 494、HJ 495 和 HJ/T 91 的相关规定采集沉积物样品。

样品采集后，应于棕色玻璃瓶（5.7）中保存，运输过程中应于 4℃ 以下冷藏、密封、避光保存，尽快运回实验室分析。若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏、密封、避光保存。若分析敌稗，应在 24 h 内完成提取，若不分析敌稗，可在 10 d 内完成提取。提取液于 4℃ 以下冷藏、密封、避光，可保存 20 d。

### 6.2 样品的制备

将样品置于聚四氟乙烯盘或不锈钢盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物，混匀样品。按照 HJ/T 166 的要求进行样品缩分。可采用冷冻干燥或干燥剂脱水两种干燥方式脱水干燥。

冷冻干燥法：取适量混匀后样品，放入冷冻干燥仪（5.6）中干燥脱水至少 12 h。干燥后的样品需研磨、混匀。称取 10 g（精确到 0.01 g）样品进行提取。

干燥剂法：称取 10 g（精确到 0.01 g）的新鲜样品，加入适量的无水硫酸钠（4.17），混匀成流砂状，全部转移至提取容器中待用。如果使用加压流体萃取，则用硅藻土（4.18）代替无水硫酸钠（4.17）脱水。

### 6.3 水分的测定

在称取提取样品时，另称取一份样品进行水分的测定。土壤干物质含量的测定按照 HJ 613 的要求进行，沉积物含水率的测定按照 GB 17378.5 的要求进行。

### 6.4 试样的制备

#### 6.4.1 提取

提取方法可以选择索氏提取法、加压流体萃取法或超声波萃取法。

索氏提取法：将制备好的土壤或沉积物样品（6.2）全部转入索氏提取套筒（4.22）中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  替代物标准溶液（4.14），小心置于索氏提取器回流管中，在底瓶中加入 200 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.8），提取 15~18 h，回流速度控制在每小时 4~6 次，收集提取液。

加压流体萃取法：将制备好的土壤或沉积物样品（6.2）装入加压流体萃取仪的萃取池中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  替代物标准溶液（4.14）后上机萃取，收集萃取液。按以下参考条件进行萃取：萃取溶剂为丙酮-正己烷混合溶剂（4.8）；萃取温度为 80℃；加热时间为 5 min；静态萃取时间为 5 min；萃取压力为  $1.034 \times 10^7 \text{ Pa}$ （1500 psi）；溶剂淋洗体积为 60% 池体积；循环萃取 3 次；萃取后氮气（4.23）吹扫 60 s。或按照 HJ 783 进行萃取条件的设置和优化。

超声波萃取法：将制备好的土壤或沉积物样品（6.2）全部转入玻璃烧杯中，加入 10.0  $\mu\text{l}$  替代物标准溶液（4.14），超声萃取条件可按照 HJ 911 进行设置和优化。

注：若经过验证也可使用其他等效提取方法。

#### 6.4.2 浓缩和更换溶剂

将提取液（6.4.1）转移至浓缩容器中，用浓缩装置（5.4）将提取液浓缩至约 2 ml，加入 5 ml 正己烷（4.5）继续浓缩至约 2 ml，重复该步骤 1~2 次。如果提取液中存在明显水分需要进行脱水。在玻璃漏斗上垫一层玻璃棉或玻璃纤维滤膜（4.21），加入适量无水硫酸钠（4.17），将提取液过滤至浓缩容器中。再用 10 ml 正己烷（4.5）冲洗漏斗两次，收集提取液，用浓缩装置（5.4）浓缩至约 1 ml。

#### 6.4.3 净化

##### 6.4.3.1 脱硫

如果样品中含有单质硫，提取液须使用铜粒（4.3）除硫。在提取液（6.4.2）中加入适量铜粒（4.3）轻轻震荡后静置，使用滴管吸取提取液并转移至浓缩容器中。使用 1~2 ml 正己烷（4.5）清洗提取液接收瓶 2 次，清洗液转移合并至浓缩容器中。使用浓缩装置（5.4）浓缩至约 1 ml。

##### 6.4.3.2 固相萃取柱净化

将固相萃取柱（4.20）固定在固相萃取装置（5.5）上。依次用 5 ml 丙酮（4.4）和 10 ml 正己烷（4.5）活化萃取柱，保持柱头浸润。在溶剂流干之前，将浓缩后的约 1 ml 提取液转入柱内，开始收集流出液，用 3 ml 正己烷（4.5）分 3 次洗涤浓缩容器，洗涤液全部移入柱内，用 10 ml 丙酮-正己烷混合溶剂（4.9）进行洗脱，收集全部洗脱液。

#### 6.4.4 浓缩定容

用浓缩装置（5.4）将洗脱液（6.4.3.2）浓缩至约 2 ml，加入 5 ml 正己烷（4.5）继续浓缩至约 0.5 ml，加入 20.0  $\mu$ l 内标物使用液（4.16），定容至 1.0 ml 待测。

#### 6.5 空白试样的制备

用石英砂（4.19）代替实际样品，按照与试样的制备（6.4）相同步骤进行空白试样制备。

### 7 分析步骤

#### 7.1 仪器参考分析条件

##### 7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：270 $^{\circ}$ C；进样方式：不分流进样；进样量：1.0  $\mu$ l；柱流量：1.0 ml/min；柱箱温度：80 $^{\circ}$ C（保持 1 min），以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 190 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C（保持 3 min），再以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C（保持 2 min）。

##### 7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230 $^{\circ}$ C；传输线温度：280 $^{\circ}$ C；电子轰击电离（EI）模式，离子化能量 70 eV。数据采集方式：选择离子扫描。酰胺类农药的定量和定性离子质荷比值基于全扫描标准品获取的质谱图确定，参见附录 B。

#### 7.2 仪器性能检查

样品分析前，应按仪器说明书规定的校准化合物及程序进行调谐和检查，如不符合要求，则需对质谱仪的参数进行优化或清洗离子源。

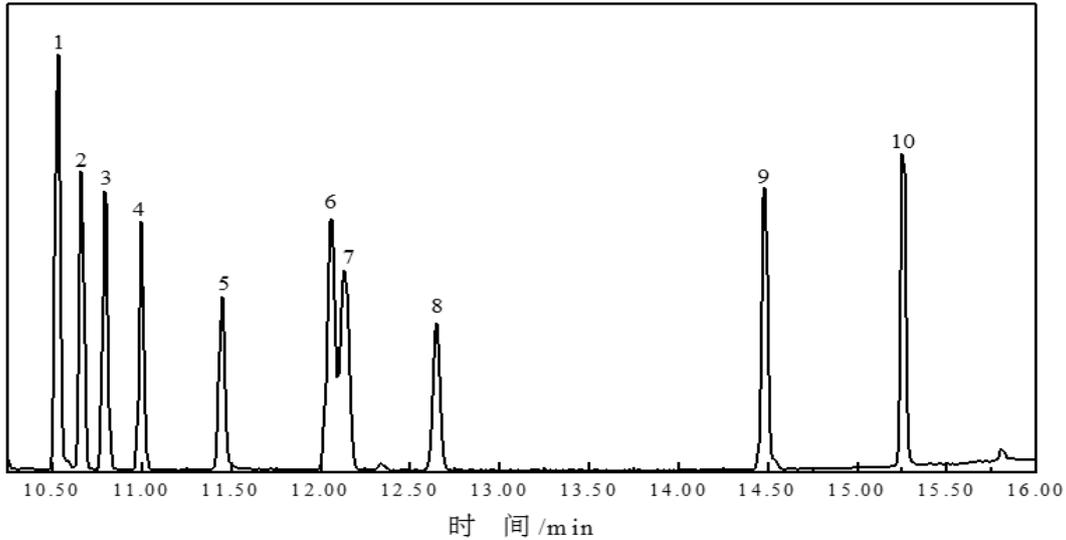
#### 7.3 校准

##### 7.3.1 校准系列的配制及测定

分别取一定量酰胺类农药标准使用液 I（4.12）或酰胺类农药标准使用液 II（4.13）和替代物标准溶液（4.14）于进样小瓶中，加入 20.0  $\mu$ l 内标物使用液（4.16），用丙酮-正己烷混合溶剂（4.9）稀释并定容至 1000  $\mu$ l，使酰胺类农药和替代物的质量浓度分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L。也可根据仪器灵敏度或线性范围配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准系列。

按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析，得到不同浓度目标物的质谱图，记录各目标物的保留时间和定量离子质谱峰的峰面积或峰高。

在本标准推荐的仪器参考条件下，目标物的总离子流图见图 1。



1.乙草胺-d<sub>11</sub>（替代物）；2.乙草胺；3.异丙草胺；4.甲草胺；5.敌稗；6.异丙甲草胺-d<sub>6</sub>（内标物）；7.异丙甲草胺；8.杀草丹；9.丁草胺；10.丙草胺

图 1 酰胺类农药的总离子流图

### 7.3.2 平均相对响应因子的计算

标准系列第  $i$  点目标物的相对响应因子 ( $RRF_i$ )，按公式 (1) 进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \rho_i} \quad (1)$$

式中： $RRF_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标物的相对响应因子；

$A_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标物定量离子的响应值；

$A_{IS}$ ——标准系列中内标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——标准系列中内标物的含量，mg/L；

$\rho_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标物的含量，mg/L。

目标物的平均相对响应因子，按照公式 (2) 进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

$RRF_i$ ——标准系列中第  $i$  点目标物的相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

RRF 的标准偏差 (SD)，按照公式 (3) 进行计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差 (RSD)，按照公式 (4) 进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{RRF} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 20\%$ 。

### 7.3.3 用最小二乘法建立校准曲线

以目标物浓度为横坐标，以其目标物的响应值和内标物浓度乘积与内标物响应值的比值为纵坐标，用最小二乘法拟合建立校准曲线，曲线的相关系数应 $\geq 0.995$ 。

### 7.4 试样测定

按照与校准曲线（7.3）相同的仪器条件进行试样（6.4）的测定。若试样中目标物浓度超出校准曲线范围，样品需要重新提取，分取适量提取液后按步骤 6.4 重新处理后测定。

### 7.5 空白试验

空白试样（6.5）按照与试样测定（7.4）相同的分析步骤进行测定。

## 8 结果计算与表示

### 8.1 定性分析

通过样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标物进行定性。应多次分析标准溶液得到目标物的保留时间均值，以平均保留时间 $\pm 3$  倍的标准偏差为保留时间窗口，样品中目标物的保留时间应在其范围内。

样品中目标物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与最近获得的标准样品的相对丰度比较，其相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

### 8.2 定量分析

#### 8.2.1 试样中目标物的质量浓度 $\rho_x$ 的计算

##### 8.2.1.1 用平均相对响应因子计算

当采用平均相对响应因子进行校准时，试样中目标物的质量浓度  $\rho_x$  按公式（5）进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中： $\rho_x$ ——试样中目标物的质量浓度，mg/L；

$A_x$ ——试样中目标物定量离子的响应值；

$\rho_{IS}$ ——试样中内标物的质量浓度，mg/L；

$A_{IS}$ ——试样中内标物定量离子的响应值；

$\overline{RRF}$ ——目标物平均相对响应因子。

### 8.2.1.2 用校准曲线计算

当目标物采用线性校准曲线进行校准时，试样中目标物质量浓度  $\rho_x$  通过相应的校准曲线计算。

### 8.2.2 结果计算

土壤样品中酰胺类农药的质量浓度按式（6）计算：

$$w_i = \frac{\rho_{xi} \times V_i \times V_0}{m_i \times w_{dm} \times V} \quad (6)$$

式中： $w_i$ ——样品中目标物  $i$  的质量浓度，mg/kg；

$\rho_{xi}$ ——试样中目标物  $i$  的质量浓度，mg/L；

$V_i$ ——试样定容体积，ml；

$m_i$ ——称取样品的质量，g；

$w_{dm}$ ——样品的干物质含量，%；

$V_0$ ——总提取液体积，ml；

$V$ ——分析时所用提取液体积，ml。

沉积物样品中酰胺类农药的质量浓度按式（7）计算：

$$w_j = \frac{\rho_{xj} \times V_j \times V_0}{m_j \times (1 - w_{H_2O}) \times V} \quad (7)$$

式中： $w_j$ ——样品中目标物  $j$  的质量浓度，mg/kg；

$\rho_{xj}$ ——试样中目标物  $j$  的质量浓度，mg/L；

$V_j$ ——试样定容体积，ml；

$m_j$ ——称取样品的质量，g；

$w_{H_2O}$ ——样品的含水率，%；

$V_0$ ——总提取液体积，ml；

$V$ ——分析时所用提取液体积，ml。

## 8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.050 mg/kg、0.500 mg/kg、2.00 mg/kg 的空白石英砂进行了 6 次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差范围分别为：5.1%~29%，2.8%~21%，2.5%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为：9.1%~17%，5.4%~15%，7.1%~12%；重复性限分别为：0.01~0.02 mg/kg，0.08~0.15 mg/kg，0.18~0.25 mg/kg；再现性限分别为：0.02~

0.03 mg/kg, 0.10~0.20 mg/kg, 0.34~0.50 mg/kg。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.050 mg/kg 的砂土型土壤、0.500 mg/kg 的壤土型土壤、2.00 mg/kg 的黏土型土壤实际样品进行了 6 次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为：1.8%~20%，1.6%~7.6%，0.7%~16%；实验室间相对标准偏差分别为：5.7%~16%，4.5%~19%，4.9%~13%；重复性限分别为：0.01~0.02 mg/kg, 0.04~0.06 mg/kg, 0.25~0.35 mg/kg, 再现性限分别为：0.01~0.02 mg/kg, 0.06~0.21 mg/kg, 0.37~0.56 mg/kg。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.500 mg/kg 的湖库型沉积物、2.00 mg/kg 河流型沉积物实际样品进行了 6 次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为：1.2%~14%，2.8%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：4.9%~13%，8.7%~16%；重复性限分别为：0.04~0.08 mg/kg, 0.28~0.38 mg/kg, 再现性限分别为：0.06~0.13 mg/kg, 0.45~0.78 mg/kg。

## 9.2 准确度

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.050 mg/kg、0.500 mg/kg、2.00 mg/kg 的空白石英砂进行了 6 次重复测定和统计。加标回收率范围分别为：64%~116%，56%~98%，64%~89%；加标回收率最终值：81%±28%~103%±29%，74%±20%~87%±14%，71%±16%~78%±14%。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.050 mg/kg 的砂土型土壤、0.500 mg/kg 的壤土型土壤、2.00 mg/kg 的黏土型土壤实际样品进行了 6 次重复测定和统计。加标回收率范围分别为 68%~114%，64%~112%，59%~87%；加标回收率最终值：83%±20%~101%±33%，72%±6.6%~90%±24%，67%±11%~74%±6.6%。

六家实验室对加标质量浓度分别为 0.500 mg/kg 的湖库型沉积物、2.00 mg/kg 河流型沉积物实际样品进行了 6 次重复测定和统计。加标回收率范围分别为 52%~82%，58%~103%；加标回收率最终值：64%±17%~75%±11%，65%±12%~80%±24%。

精密度和准确度汇总表参见附录 C。

## 10 质量保证和质量控制

### 10.1 空白试验

每批样品（不超过 20 个）应至少分析 2 个空白，测定结果中目标物浓度不应超过方法检出限。否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

### 10.2 校准

目标物的相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ 。或校准曲线的相关系数应 $\geq 0.995$ 。

每批样品（不超过 20 个）需用校准曲线的中间浓度点进行 1 次校准。校准的相对误差应在 $\pm 15\%$ 之内。

### 10.3 平行样

每批样品（不超过 20 个）应至少测定一个平行样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 35\%$ 。

#### 10.4 基体加标

每批样品（不超过 20 个）应至少测定一个基体加标样。土壤和沉积物样品中目标物的基体加标回收率范围为 50%~120%。

#### 10.5 替代物的回收率

样品中替代物加标回收率应在 50%~120%之间。

### 11 废物处理

实验中产生的所有废液和废物应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托具有资质的单位处置。

附录 A  
(规范性附录)  
方法检出限和测定下限

当取样量为 10 g，定容体积为 1.0 ml，采用选择离子扫描方式定量时，8 种酰胺类农药的方法检出限、测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	选择离子扫描	
		方法检出限 (mg/kg)	测定下限 (mg/kg)
1	乙草胺	0.02	0.08
2	异丙草胺	0.01	0.04
3	甲草胺	0.02	0.08
4	敌稗	0.01	0.04
5	异丙甲草胺	0.01	0.04
6	杀草丹	0.02	0.08
7	丁草胺	0.01	0.04
8	丙草胺	0.01	0.04

附录 B  
(资料性附录)  
质谱参考条件

表 B.1 目标物的测定参考参数

序号	化合物名称	CAS	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙草胺-d <sub>11</sub> (替代物)	1189897-44-6	173	157、233
2	乙草胺	34256-82-1	146	223、162
3	异丙草胺	86763-47-5	162	223、146
4	甲草胺	15972-60-8	160	188、146
5	敌稗	709-98-8	161	163、217
6	异丙甲草胺-d <sub>6</sub> (内标物)	1219803-97-0	166	242、244
7	异丙甲草胺	51218-45-2	162	238、146
8	杀草丹	28249-77-6	100	72、125
9	丁草胺	23184-66-9	176	160、188
10	丙草胺	51218-49-6	162	176、238

附录 C  
(资料性附录)  
方法的精密度和准确度

表 C.1 精密度汇总表

序号	化合物名称	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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
1	乙草胺	0.050	空白石英砂	8.7~25	15	0.02	0.03
			砂土型土壤	2.2~10	10	0.01	0.02
		0.500	空白石英砂	3.2~21	13	0.15	0.20
			壤土型土壤	2.5~5.4	4.6	0.04	0.06
			湖库型沉积物	2.7~8.9	13	0.06	0.13
		2.00	空白石英砂	3.4~5.9	11	0.19	0.48
			黏土型土壤	5.8~7.8	7.8	0.27	0.39
			河流型沉积物	5.3~12	9.4	0.34	0.46
		2	异丙草胺	0.050	空白石英砂	7.9~29	17
砂土型土壤	2.0~20				15	0.01	0.02
0.500	空白石英砂			4.5~12	7.7	0.09	0.12
	壤土型土壤			2.3~5.4	5.1	0.04	0.07
	湖库型沉积物			3.2~12	4.9	0.06	0.07
2.00	空白石英砂			2.8~6.7	12	0.19	0.50
	黏土型土壤			4.8~11	11	0.30	0.53
	河流型沉积物			6.6~12	8.7	0.36	0.47
3	甲草胺			0.050	空白石英砂	8.7~23	10
		砂土型土壤	2.0~10		16	0.01	0.02
		0.500	空白石英砂	5.3~12	5.4	0.09	0.10
			壤土型土壤	2.2~4.9	4.5	0.04	0.06
			湖库型沉积物	3.3~8.4	5.1	0.05	0.07
		2.00	空白石英砂	3.2~6.3	7.5	0.19	0.34
			黏土型土壤	0.7~8.7	8.1	0.26	0.39
			河流型沉积物	5.9~12	9.4	0.37	0.49
		4	敌稗	0.050	空白石英砂	5.1~11	14
砂土型土壤	1.8~5.3				16	0.01	0.03
0.500	空白石英砂			4.1~16	14	0.10	0.17
	壤土型土壤			2.3~6.6	11	0.05	0.13
	湖库型沉积物			1.6~14	7.1	0.06	0.09
2.00	空白石英砂			4.2~9.4	7.1	0.25	0.37
	黏土型土壤			5.9~16	4.9	0.35	0.37
	河流型沉积物			5.1~11	9.2	0.32	0.49

续表

序号	化合物名称	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 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
5	异丙甲草胺	0.050	空白石英砂	10~28	9.1	0.02	0.02
			砂土型土壤	2.0~15	13	0.01	0.02
		0.500	空白石英砂	4.3~12	13	0.08	0.16
			壤土型土壤	1.8~7.6	12	0.05	0.14
			湖库型沉积物	1.9~7.4	5.3	0.04	0.06
		2.00	空白石英砂	3.3~5.4	8.3	0.21	0.39
			黏土型土壤	5.7~7.8	7.5	0.27	0.38
			河流型沉积物	4.5~9.8	11	0.28	0.56
		6	杀草丹	0.050	空白石英砂	7.0~14	17
砂土型土壤	2.2~12				12	0.01	0.02
0.500	空白石英砂			4.0~14	15	0.10	0.18
	壤土型土壤			1.6~5.3	19	0.04	0.21
	湖库型沉积物			3.1~8.5	7.7	0.05	0.09
2.00	空白石英砂			2.5~8.8	9.3	0.24	0.44
	黏土型土壤			4.3~7.5	13	0.25	0.56
	河流型沉积物			2.8~14	16	0.38	0.78
7	丁草胺			0.050	空白石英砂	9.5~21	13
		砂土型土壤	2.1~19		5.7	0.02	0.02
		0.500	空白石英砂	3.2~10	9.6	0.09	0.14
			壤土型土壤	2.8~5.1	11	0.05	0.14
			湖库型沉积物	1.2~14	6.0	0.06	0.08
		2.00	空白石英砂	3.0~9.4	9.0	0.24	0.44
			黏土型土壤	5.4~7.3	9.3	0.26	0.44
河流型沉积物	3.8~10	8.8	0.30	0.45			
8	丙草胺	0.050	空白石英砂	10~21	11	0.02	0.03
			砂土型土壤	2.0~10	6.4	0.01	0.02
		0.500	空白石英砂	2.8~13	8.3	0.11	0.14
			壤土型土壤	2.7~5.6	14	0.06	0.18
			湖库型沉积物	3.8~14	6.0	0.08	0.09
		2.00	空白石英砂	3.0~5.5	9.2	0.18	0.43
			黏土型土壤	4.8~7.0	10	0.25	0.48
河流型沉积物	5.3~11	10	0.35	0.52			

表 C.2 准确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	样品类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率平均值 (%)	$S_p^-$ (%)	加标回收率最终值 (%)
1	乙草胺	0.050	空白石英砂	66~102	86	13	86±26
			砂土型土壤	80~96	86	8.8	86±18
		0.500	空白石英砂	64~90	76	9.8	76±20
			壤土型土壤	68~76	72	3.3	72±6.6
			湖库型沉积物	52~76	64	8.4	64±17
		2.00	空白石英砂	64~82	71	8.1	71±16
			黏土型土壤	62~76	67	5.3	67±11
			河流型沉积物	58~74	65	6.1	65±12
		2	异丙草胺	0.050	空白石英砂	66~104	83
砂土型土壤	74~102				86	12	86±24
0.500	空白石英砂			66~82	76	5.9	76±12
	壤土型土壤			70~80	76	3.9	76±7.8
	湖库型沉积物			62~72	68	3.3	68±6.6
2.00	空白石英砂			65~89	73	5.9	73±12
	黏土型土壤			64~85	72	8.1	72±16
	河流型沉积物			61~76	69	6.0	69±12
3	甲草胺			0.050	空白石英砂	78~102	89
		砂土型土壤	72~110		91	14	91±28
		0.500	空白石英砂	70~80	74	4.0	74±8.0
			壤土型土壤	68~78	74	3.3	74±6.6
			湖库型沉积物	66~74	69	3.5	69±7.0
		2.00	空白石英砂	66~81	71	5.3	71±11
			黏土型土壤	62~78	74	3.3	74±6.6
			河流型沉积物	60~76	68	6.4	68±13
		4	敌稗	0.050	空白石英砂	78~116	103
砂土型土壤	78~114				101	16	101±32
0.500	空白石英砂			56~86	74	10	74±20
	壤土型土壤			64~88	79	8.6	79±17
	湖库型沉积物			66~82	75	5.3	75±11
2.00	空白石英砂			69~81	73	10	73±20
	黏土型土壤			64~73	68	3.3	68±6.6
	河流型沉积物			70~89	76	7.0	76±14

续表

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	样品类型	加标回收率范围 (%)	加标回收率平均值 (%)	$S_p^-$ (%)	加标回收率最终值 (%)
5	异丙甲草胺	0.050	空白石英砂	76~98	90	8.1	90±16
			砂土型土壤	72~102	92	12	92±24
		0.500	空白石英砂	62~90	78	9.8	78±20
			壤土型土壤	68~96	80	9.2	80±18
			湖库型沉积物	66~76	72	3.8	72±7.6
		2.00	空白石英砂	68~79	75	6.2	75±12
			黏土型土壤	64~78	70	5.2	70±10
			河流型沉积物	68~88	77	8.9	77±18
		6	杀草丹	0.050	空白石英砂	64~102	81
砂土型土壤	68~92				83	10	83±20
0.500	空白石英砂			66~98	76	12	76±24
	壤土型土壤			70~110	80	15	80±30
	湖库型沉积物			66~80	72	5.6	72±11
2.00	空白石英砂			66~81	74	6.9	74±13
	黏土型土壤			59~74	68	9.2	68±18
	河流型沉积物			69~103	80	12	80±24
7	丁草胺			0.050	空白石英砂	66~98	84
		砂土型土壤	82~96		92	5.3	92±11
		0.500	空白石英砂	76~98	82	7.9	82±16
			壤土型土壤	74~102	85	9.4	85±19
			湖库型沉积物	62~74	69	4.1	69±8.2
		2.00	空白石英砂	71~86	77	6.9	77±14
			黏土型土壤	66~83	72	6.6	72±13
			河流型沉积物	64~82	72	6.3	72±13
		8	丙草胺	0.050	空白石英砂	76~102	90
砂土型土壤	86~100				96	6.1	96±12
0.500	空白石英砂			78~98	87	7.2	87±14
	壤土型土壤			80~112	90	12	90±24
	湖库型沉积物			64~76	69	4.1	69±8.2
2.00	空白石英砂			71~87	78	7.2	78±14
	黏土型土壤			67~87	73	7.5	73±15
	河流型沉积物			61~82	70	7.2	70±14