

Exploratory Study on Rapid Determination Method of 23 Organochlorine Pesticides in Soil

Xiaofeng Du Zhijun Cao

Changzhou Ecological Environment Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu, 213000, China

Abstract

This article establishes a rapid determination method for analyzing 23 organochlorine pesticides in soil using gas chromatography-mass spectrometry. This method can efficiently, rapidly, and accurately analyze 23 organochlorine pesticides in soil. When using this method to determine 23 organochlorine pesticides in soil, the analysis cycle can be shortened to 14.6 minutes, greatly improving the efficiency of analysis. At the same time, when the sampling amount is 20.0g and the volume is fixed at 1.0mL after concentration, using full scan mode for determination, the method detection limit is 0.001~0.027mg/kg, the relative standard deviation is 0.8%~8.6%, and the recovery rate is 69.0%~82.6%.

Keywords

Soil organochlorine pesticides high efficiency rapid accurate

土壤中 23 种有机氯农药的快速测定方法探讨研究

杜晓锋 曹志俊

常州市生态环境监控中心, 中国·江苏常州 213000

摘要

本文章建立了气相色谱-质谱联用仪分析土壤中23种有机氯农药的快速测定方法, 该方法能够高效、快速、准确分析土壤中23种有机氯农药, 当采用该方法测定土壤中23种有机氯农药时可以将分析周期缩短至14.6min, 极大的提高了分析的效率, 同时, 当取样量为20.0g, 浓缩后定容体积为1.0mL时, 采用全扫描方式测定, 方法检出限为0.001~0.027mg/kg, 相对标准偏差为0.8%~8.6%, 加标回收率为69.0%~82.6%。

关键词

土壤; 有机氯农药; 高效; 快速; 准确

1 引言

有机氯农药具有高稳定性、脂溶性强、难降解、易在生物体内蓄积、长期残留于环境中、可通过食物链放大等性质。有机氯农药的化学性质决定了其对环境的持久影响。首先, 其分子结构中含有稳定的 C-Cl 键, 难以被光解、水解或微生物分解, 导致高稳定性和难降解性。其次, 这类农药具有较高的脂溶性, 易溶于脂肪组织, 能在生物体内蓄积, 并通过食物链逐级放大, 威胁高层生物。此外, 它们挥发性较低, 容易长期残留在土壤和水体中, 造成持久性污染。这些特性共同导致有机氯农药对生态系统和人类健康的长期风险。因此, 寻找高效快速准确的分析方法对于当下土壤中有机氯农药的测定显得尤为重要和迫切。

2 实验原理

目前, 现有的土壤中有机氯农药的分析方法为《土壤

和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835-2017), 该方法样品的分析周期为 40 分钟, 分析周期较长, 在此, 就将该标准方法的分析条件进行优化, 通过使用柱长更短、内径更细、固定相厚度更薄且极性同样为弱极性的色谱柱, 调整气相色谱柱温箱程序升温的条件、调整流量比与压力, 可以将原本样品分析周期时长为 40min 的分析周期优化为 14.6min 的分析周期, 便能完整的获得土壤中 23 种有机氯农药的总离子流图和质谱图, 同时, 对优化后的方法条件进行检出限、精密度及正确度的验证, 对土壤中的有机氯农药采用加压流体萃取仪萃取方法提取, 对提取液净化, 浓缩、定容, 经气相色谱分离、质谱检测。根据标准物质质谱图、出峰时间、质荷比及其相对丰度定性。内标法定量。

3 实验准备

3.1 仪器和试剂

3.1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪(型号: 赛默飞 TRACE1310/ISQ7000);

色谱柱型号: TG-5SiIMS; 色谱柱参数: 10m×0.10mm×

【作者简介】杜晓锋(1991-), 男, 中国江苏苏州人, 本科, 工程师, 从事环境监测研究。

0.10μm 膜厚;

加速溶剂萃取仪 (型号: 赛默飞 ASE350);
定量浓缩仪 (型号: 天津恒奥 HAC-A)。

3.1.2 试剂

标准溶液: 正己烷 / 丙酮中 23 种有机氯农药混标; 内标标准溶液: 正己烷 / 丙酮中 2 种内标物混标; 替代物标准溶液: 正己烷 / 丙酮中 2 种替代物混标。

3.2 仪器程序升温条件设置

进样口温度: 300℃; 进样方式: 分流进样 (分流比 20 : 1); 程序升温: 50℃ (0min) → 50℃ /min → 180℃ (0min) → 5℃ /min → 220℃ (0min) → 40℃ /min → 300℃ (2min); 载气: 氮气, 流量: 0.3ml/min。

3.3 MS 检测器条件设置

70eV 的 EI 离子源, 传输线温度 300℃、离子源温

度 300℃, 扫描方式: 全扫描 (SCAN)。扫描范围: 35~450amu; 溶剂延迟: 3.0min。

4 校准曲线及检出限、精密度、正确度

将正己烷 / 丙酮中 23 种有机氯农药混标和正己烷 / 丙酮中 2 种替代物混标配置成 1.00mg/L、2.50mg/L、5.00mg/L、10.0mg/L、20.0mg/L、30.0mg/L、50.0mg/L 的校准曲线, 添加的正己烷 / 丙酮中 2 种内标物混标浓度为 40.0mg/L; 同时对实验室空白进行加标做该方法的检出限测试验证, 选择曲线中间点做精密度测试验证, 对样品进行加标再加标做正确度测试验证, 根据快速分析方法条件统计如下: 23 种有机氯农药的检出限分析结果详见表 1, 23 种有机氯农药的校准曲线相关性分析结果、精密度及正确度分析结果详见表 2。

表 1: 23 种有机氯农药的检出限分析结果表 (单位: mg/kg)

序号	化合物名称	检出限 -1	检出限 -2	检出限 -3	检出限 -4	检出限 -5	检出限 -6	检出限 -7	检出限结果
1	α - 六六六	0.089	0.090	0.089	0.092	0.091	0.088	0.092	0.005
2	六氯苯	0.067	0.070	0.072	0.072	0.071	0.071	0.074	0.007
3	β - 六六六	0.103	0.100	0.101	0.101	0.104	0.100	0.101	0.004
4	γ - 六六六	0.102	0.098	0.098	0.098	0.102	0.099	0.098	0.005
5	δ - 六六六	0.085	0.085	0.084	0.087	0.087	0.086	0.090	0.006
6	七氯	0.134	0.139	0.138	0.134	0.137	0.135	0.134	0.006
7	艾氏剂	0.084	0.084	0.084	0.085	0.085	0.088	0.086	0.004
8	环氧化七氯	0.099	0.098	0.098	0.099	0.095	0.100	0.096	0.005
9	α - 氯丹	0.103	0.103	0.104	0.104	0.103	0.102	0.108	0.006
10	α - 硫丹	0.093	0.095	0.093	0.094	0.096	0.096	0.099	0.007
11	γ - 氯丹	0.084	0.083	0.082	0.085	0.087	0.084	0.087	0.006
12	p,p' -DDE	0.088	0.088	0.089	0.087	0.089	0.088	0.090	0.003
13	狄氏剂	0.097	0.097	0.096	0.096	0.095	0.098	0.098	0.004
14	异狄氏剂	0.096	0.103	0.098	0.098	0.101	0.104	0.096	0.010
15	β - 硫丹	0.125	0.134	0.122	0.128	0.106	0.122	0.124	0.027
16	P,P' -DDD	0.137	0.136	0.136	0.136	0.137	0.137	0.136	0.002
17	o,p' -DDT	0.125	0.124	0.125	0.124	0.125	0.126	0.128	0.004
18	异狄氏剂醛	0.121	0.122	0.121	0.122	0.121	0.122	0.128	0.008
19	硫丹硫酸酯	0.122	0.118	0.120	0.127	0.120	0.126	0.126	0.012
20	P,P' -DDT	0.173	0.171	0.171	0.170	0.171	0.173	0.172	0.003
21	异狄氏剂酮	0.144	0.143	0.141	0.140	0.142	0.142	0.142	0.004
22	甲氧滴滴涕	0.172	0.171	0.172	0.173	0.172	0.173	0.173	0.001
23	灭蚁灵	0.116	0.115	0.118	0.117	0.115	0.118	0.117	0.004

表 2: 23 种有机氯农药的校准曲线相关性分析结果、精密度及正确度分析结果表

序号	化合物名称	相关性	斜率	截距	校准曲线	SD (mg/kg)	RSD (%)	原样量 (μg)	加入量 (μg)	加标量 (μg)	回收率 (%)
1	α - 六六六	R=0.9994	9.7687	-9.9708	y = 9.7687x - 9.9708	0.089	1.0	4.301	20.000	19.419	75.6
2	六氯苯	R=0.9995	13.553	4.1841	y = 13.553x + 4.1841	0.161	1.7	4.342	20.000	18.800	72.3
3	β - 六六六	R=0.9992	7.7314	-10.425	y = 7.7314x - 10.425	0.148	1.6	4.437	20.000	19.595	75.8
4	γ - 六六六	R=0.998	7.8269	-9.5881	y = 7.8269x - 9.5881	0.083	0.9	4.515	20.000	19.650	75.7
5	δ - 六六六	R=0.9993	7.9192	-7.5241	y = 7.9192x - 7.5241	0.144	1.5	4.356	20.000	19.996	78.2

序号	化合物名称	相关性	斜率	截距	校准曲线	SD (mg/kg)	RSD (%)	原样量 (μg)	加入量 (μg)	加标量 (μg)	回收率 (%)
6	七氯	R=0.997	4.3421	-9.096	$y = 4.3421x - 9.096$	0.182	2.0	4.857	20.000	19.608	73.8
7	艾氏剂	R=0.9994	8.8309	7.9153	$y = 8.8309x - 7.9153$	0.086	0.9	4.364	20.000	19.886	77.6
8	环氧化七氯	R=0.9992	2.4777	-3.1497	$y = 2.4777x - 3.1497$	0.151	1.6	4.485	20.000	19.996	77.6
9	α -氯丹	R=0.9991	4.2629	-5.9263	$y = 4.2629x - 5.9263$	0.114	1.2	4.654	20.000	19.009	71.8
10	α -硫丹	R=0.9991	2.498	-2.8622	$y = 2.498x - 2.8622$	0.206	2.2	4.420	20.000	20.038	78.1
11	γ -氯丹	R=0.998	3.6972	-3.6759	$y = 3.6972x - 3.6759$	0.260	2.8	4.466	20.000	19.321	74.3
12	p,p'-DDE	R=0.9995	17.008	-17.322	$y = 17.008x - 17.322$	0.222	2.4	4.509	20.000	19.261	73.8
13	狄氏剂	R=0.9992	11.806	-14.321	$y = 11.806x - 14.321$	0.131	1.4	4.533	20.000	19.805	76.4
14	异狄氏剂	R=0.9990	0.8691	-1.0924	$y = 0.8691x - 1.0924$	0.392	4.5	4.609	20.000	18.844	71.2
15	β -硫丹	R=0.997	0.1899	-0.3667	$y = 0.1899x - 0.3667$	0.803	8.6	4.583	20.000	20.926	81.7
16	P,P'-DDD	R=0.997	19.879	-45.249	$y = 19.879x - 45.249$	0.114	1.3	4.632	20.000	18.440	69.0
17	α ,p'-DDT	R=0.997	7.4764	-15.094	$y = 7.4764x - 15.094$	0.207	2.2	4.663	20.000	21.192	82.6
18	异狄氏剂醛	R=0.998	6.2594	-11.544	$y = 6.2594x - 11.544$	0.118	1.2	4.669	20.000	20.111	77.2
19	硫丹硫酸酯	R=0.998	2.9393	-5.8883	$y = 2.9393x - 5.8883$	0.076	0.8	4.618	20.000	19.408	73.9
20	P,P'-DDT	R=0.992	7.4418	-22.608	$y = 7.4418x - 22.608$	0.071	0.8	4.987	20.000	18.804	69.1
21	异狄氏剂酮	R=0.996	3.9353	-8.9975	$y = 3.9353x - 8.9975$	0.120	1.2	4.988	20.000	20.591	78.0
22	甲氧滴滴涕	R=0.992	11.975	-37.187	$y = 11.975x - 37.187$	0.119	1.4	4.920	20.000	19.030	70.6
23	灭蚁灵	R=0.998	9.9338	-17.847	$y = 9.9338x - 17.847$	0.077	0.8	4.435	20.000	19.578	75.7

5 分析比较结论

由表 1 至表 2 可知:发现通过使用快速分析的方法条件对土壤中 23 种有机氯农药进行方法验证,该方法检出限为 0.001~0.027mg/kg,相对标准偏差为 0.8%~8.6%,加标回收率为 69.0%~82.6%,通过快速分析条件的方法验证可知:方法的检出限、精密性及正确度能够满足环境类土壤和沉积物中有机氯农药的快速测定,同时在应对突发性的环境监测类的事件时也能快速、有效、准确地提供分析数据,为后续环境管理和环境决策提供依据。

6 结果论证

本研究发现在《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835-2017)分析方法的基础上使用快速色谱柱,调整气相色谱柱温箱程序升温的条件、调整流量比与压力,将分析周期从 40min 缩短到 14.6min,该分析方法经过验证后,其检出限、精密度和正确度依然能够满足方法标准的要求,并且在应对突发环境监测事件时,实验室也

可以高效、快速、准确分析土壤中 23 种有机氯农药的含量,为应急环境管理提供技术支撑。

参考文献

- [1] 《土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 835-2017)。
- [2] 《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)。
- [3] 杨翠萍,连进军,谭培功等. 环境污染事故中挥发性有机物快速定量方法[J]. 化学分析计量, 2006, 15(6): 35-37.
- [4] 王红蕾. 基于土壤中挥发性有机物的快速测定方法应用策略研究[J]. 黑龙江环境通报, 2023, 36(02): 16-18.
- [5] 张凤菊,曹方方,由希华. 快速溶剂萃取-气质联用技术测定土壤中的 23 种有机氯农药[C]//中国环境科学学会(Chinese Society for Environmental Sciences). 中国环境科学学会 2021 年科学技术年会论文集(二). 山东省生态环境监测中心, 2021: 609-613.
- [6] 刁佳琦. 重点行业企业用地土壤中 28 种挥发性有机物的测定[J]. 新疆有色金属, 2022, 45(04): 1-2. DOI: 10.16206/j.cnki.65-1136/tg.2022.04.001.