

HJ835-2017 土壤和沉积物 有机氯农药的测定 气相色谱质谱法

简介

有机氯农药是第一代农药，是一类对环境构成严重威胁的人工合成环境激素，有机氯农药蒸汽压低，挥发性小，使用后消失缓慢；脂溶性强，水中溶解度大多低于 1 μm 。有机氯农药可以通过皮肤、呼吸道和消化道进入机体，由于其具有高的辛醇系数，脂溶性很强，因此可在体内长时间滞留和蓄积。各种有机氯农药的毒性作用和中毒症状基本相似。主要作用是神经系统的兴奋剂，中毒时中枢神经应激能显著增加。有机氯农药对人的危害更多的是通过食物富集、长期环境暴露而引发的致畸、致癌和致突变作用。环境中有机氯农药，通过生物富集和食物链作用，危害生物。有机氯农药虽禁用 20 多年，农药残留亦不断下降，但近年来，国内外任有报道土壤有 OCPs 检出。水体、沉积物、蔬果及人体中也不同程度检出有机氯农药，且检出量为人乳>动物性食品>土壤>植物性食品>水体和沉积物。

中国环境保护标准 HJ835-2017 规定了土壤和沉积物有机氯农药的测定气质联用方法。该标准适用于土壤和沉积物中 23 种有机氯农药的测定。本文使用 **FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS** 测定土壤和沉积物中 23 种有机氯农药。参考 HJ835-2017 标准处理样品，从有机氯农药的线性，重现性，灵敏度，表明该仪器配置具有优异的检测性能，完全可以满足方法要求。



图 1 FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 外观图

仪器条件

仪器：FULI-CHROMATEC Crystal 9000 GC/MS（浙江福立分析仪器股份有限公司）

色谱柱：DB-5MS，长 30m，内径 0.25mm，膜厚 0.25 μm ，固定相 95%二甲基聚硅氧烷。

气相色谱条件

进样口：250℃，不分流。

进样量：1.0μl，柱流量 1.0ml/min（恒流）。

柱箱温度：120℃（2min）

→12℃/min→180℃(5min)→7℃/min→240℃(1min)→2℃/min→250℃。

柱流量：1.0ml/min

进样量：1.0μl

质谱条件

电子轰击源：EI

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）

扫描范围：40~500amu

离子源温度：230℃

传输线温度：280℃

离子能量：70eV

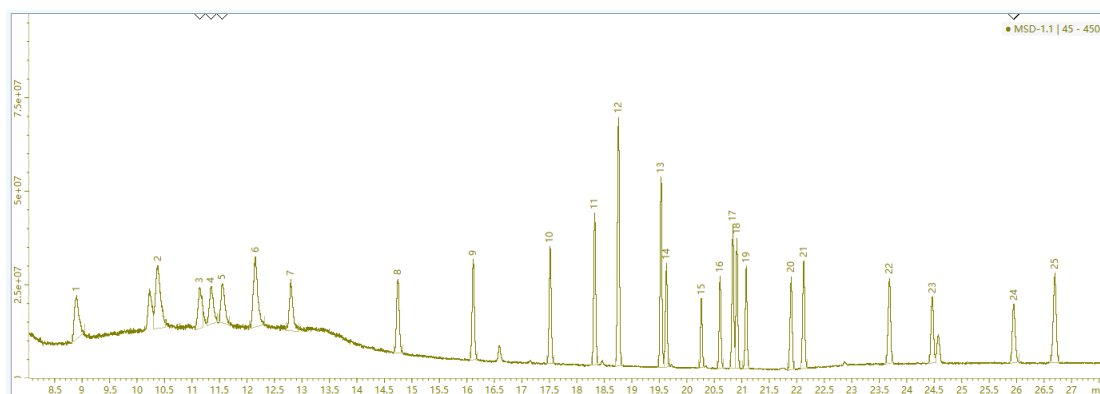
溶剂延迟：7min

校准曲线的绘制

取 6 个 1ml 样品瓶，配置浓度为 0.01ppm、0.025ppm、0.05ppm、0.1ppm、0.2ppm、0.5ppm，添加的内标浓度为 0.5ppm。

结果

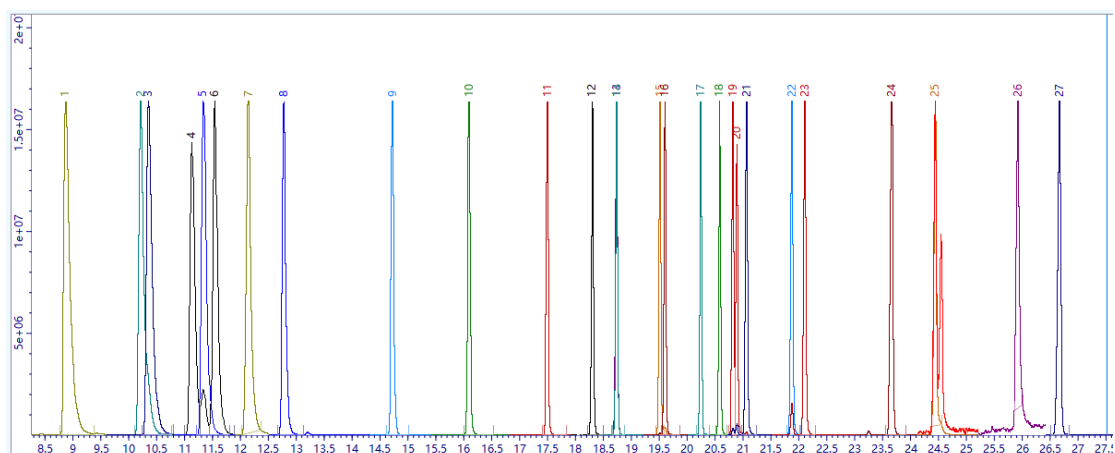
1、根据仪器的运行条件，得到 23 种有机氯在 SCAN 模式下的总离子流图，如图 2 所示。



1-四氯间二甲苯(ss); 2-α-六六六; 3-六氯苯; 4-β-六六六; 5-γ-六六六; 五氯硝基苯; 6-菲-d10; 7-δ-六六六; 8-七氯; 9-艾氏剂; 10-环氧化七氯; 11-α-氯丹; 12-α-硫丹; γ-氯丹; 13-狄氏剂; 14-p,p'-DDE; 15-异狄氏剂; 16-β-硫丹; 17-p,p'-DDD; 18-o,p'-DDT; 19-异狄氏剂醛; 20-硫丹硫酸酯; 21-p,p'-DDT; 22-异狄氏剂酮; 23-甲氧滴滴涕; 24-氯菌酸二丁酯(ss); 25-灭蚁灵

图 2 23 种有机氯农药标准物质在 SCAN 模式下的总离子流图

2、根据仪器的运行条件，得到 23 种有机氯的 SIM 图，如图 3 所示。



1-四氯间二甲苯(ss); 2- α -六六六; 3-六氯苯; 4- β -六六六; 5- γ -六六六; 五氯硝基苯; 6-菲-d10; 7- δ -六六六; 8-七氯; 9-艾氏剂; 10-环氧化七氯; 11- α -氯丹; 12- α -硫丹; γ -氯丹; 13-狄氏剂; 14-p,p'-DDE; 15-异狄氏剂; 16- β -硫丹; 17-p,p'-DDD; 18-o,p'-DDT; 19-异狄氏剂醛; 20-硫丹硫酸酯; 21-p,p'-DDT; 22-异狄氏剂酮; 23-甲氧滴滴涕; 24-氯菌酸二丁酯(ss); 25-灭蚊灵

图 3 23 种有机氯农药标准物质在 SIM 模式下的 TIC 图

3、根据仪器的运行条件，500ppb 有机氯农药标准溶液重复测定 6 次的谱图叠加，如图 4 所示。

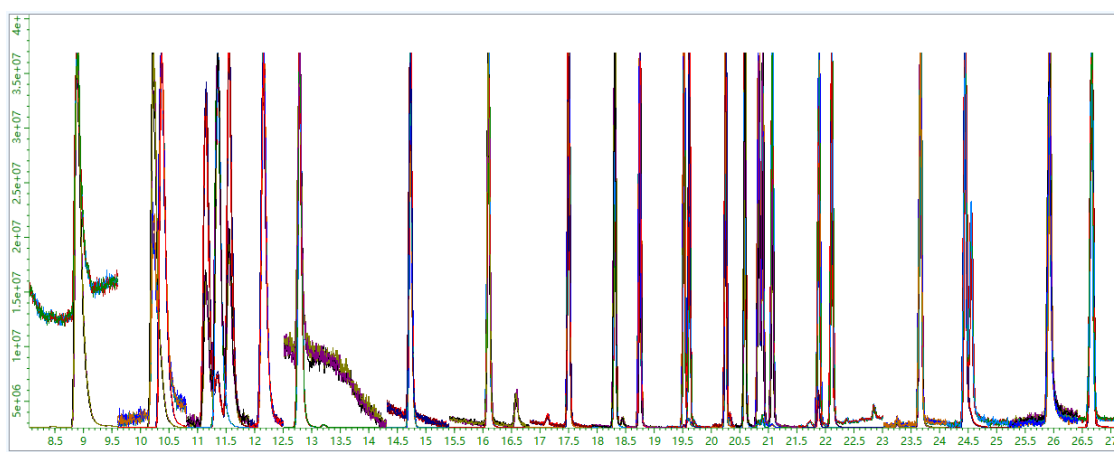


图 4 500ppb 重复测定 6 次的谱图叠加

表 1 20 μ g/mL 标液重复测定数据

组分名	保留时间 RSD/%	峰面积 RSD/%	峰高 RSD/%
四氯间二甲苯（替代物）	0.122	2.579	2.279
α -六六六	0.097	3.017	2.168
六氯苯	0.032	2.760	3.495
β -六六六	0.041	2.862	3.726
γ -六六六	0.065	2.335	2.498
δ -六六六	0.077	2.779	2.993
七氯	0.038	3.980	3.896
艾氏剂	0.038	2.436	4.418
环氧化七氯	0.044	3.621	6.159

α -氯丹	0.047	3.308	3.819
α -硫丹	0.036	3.103	2.805
γ -氯丹	0.036	3.126	2.003
p,p'-DDE	0.043	3.118	5.852
狄氏剂	0.043	3.507	4.793
异狄氏剂	0.050	4.659	5.079
β -硫丹	0.038	3.501	3.056
p,p'-DDD	0.043	2.697	4.383
o,p'-DDT	0.043	4.723	3.065
异狄氏剂醛	0.043	3.051	4.421
硫丹硫酸酯	0.041	3.750	4.570
p,p'-DDT	0.043	3.991	6.014
异狄氏剂酮	0.036	3.552	4.700
甲氧滴滴涕	0.036	4.730	6.131
氯菌酸二丁酯（替代物）	0.043	4.437	6.104
灭蚁灵	0.030	2.998	4.792

4、使用校准溶液依次进样，得到各组分的出峰顺序，标准曲线和线性回归系数如下表 3 所示。

表 2 各组分出峰顺序，标准曲线和线性回归系数

目标化合物	保留时间 (min)	线性方程	标准曲线线性相关 系数（R2）
四氯间二甲苯（替代物）	8.889	$Y=1.772 \cdot X-0.015$	0.999
α -六六六	10.234	$Y=1.164X-0.015$	0.999
六氯苯	10.375	$Y=3.504 \cdot X+0.035$	0.999
β -六六六	11.147	$Y=1.014 \cdot X-0.019$	0.999
γ -六六六	11.559	$Y=1.004 \cdot X-0.006$	0.999
δ -六六六	12.806	$Y=0.847 \cdot X-0.008$	0.999
七氯	14.741	$Y=1.311 \cdot X-0.036$	0.999
艾氏剂	16.114	$Y=0.794 \cdot X-0.003$	0.999
环氧化七氯	17.517	$Y=1.522 \cdot X-0.022$	0.999
α -氯丹	18.329	$Y=2.554 \cdot X-0.019$	0.999
α -硫丹	18.759	$Y=0.309 \cdot X-0.002$	0.999
γ -氯丹	18.762	$Y=1.248 \cdot X+0.001$	0.999
p,p'-DDE	19.537	$Y=1.800 \cdot X+0.015$	0.999
狄氏剂	19.629	$Y=0.646 \cdot X-0.003$	0.999
异狄氏剂	20.271	$Y=0.180 \cdot X-0.005$	0.999
β -硫丹	20.603	$Y=0.105 \cdot X+0.000$	0.999
p,p'-DDD	20.844	$Y=2.482 \cdot X+0.020$	0.999
o,p'-DDT	20.917	$Y=2.330 \cdot X+0.009$	0.999
异狄氏剂醛	21.087	$Y=0.509 \cdot X+0.000$	0.999
硫丹硫酸酯	21.899	$Y=0.451 \cdot X+0.004$	0.999

p,p'-DDT	22.126	$Y=2.147 \cdot X - 0.003$	0.999
异狄氏剂酮	23.685	$Y=0.484 \cdot X$	0.998
甲氧滴滴涕	24.462	$Y=1.738 \cdot X + 0.004$	0.999
氯菌酸二丁酯（替代物）	25.948	$Y=0.567 \cdot X + 0.001$	0.998
灭蚊灵	26.686	$Y=2.021 \cdot X + 0.038$	0.999

5、参照 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》。检出限时采用空白加标，取样量为 20g，加标浓度为 1mg/kg，测定下限为 4 倍检出限。

表 3 各组分检出限、测定下限数据

组分名	检出限/mg/kg	测定下限/mg/kg
四氯间二甲苯（替代物）	0.0012	0.0049
α -六六六	0.0009	0.0036
六氯苯	0.0018	0.0072
β -六六六	0.0009	0.0036
γ -六六六	0.0005	0.0021
δ -六六六	0.0015	0.0059
七氯	0.0013	0.0053
艾氏剂	0.0010	0.0041
环氧化七氯	0.0007	0.0028
α -氯丹	0.0010	0.0040
α -硫丹	0.0013	0.0053
γ -氯丹	0.0013	0.0052
p,p'-DDE	0.0016	0.0063
狄氏剂	0.0016	0.0063
异狄氏剂	0.0014	0.0057
β -硫丹	0.0017	0.0070
p,p'-DDD	0.0024	0.0097
o,p'-DDT	0.0018	0.0070
异狄氏剂醛	0.0025	0.0100
硫丹硫酸酯	0.0010	0.0041
p,p'-DDT	0.0017	0.0069
异狄氏剂酮	0.0027	0.0107
甲氧滴滴涕	0.0020	0.0081
氯菌酸二丁酯（替代物）	0.0212	0.0847
灭蚊灵	0.0013	0.0051

小结

FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS 测定土壤中 23 种有机氯，方法稳定可靠，目标物线性范围良好，灵敏度较高，有很好的重现性，能够对样品进行准确定量分析。