

# 土壤和沉积物中农药气相色谱-质谱法方法验证

赵 欢

(天津市环科检测技术有限公司 天津 300191)

**摘 要:** 随着社会不断地进步和发展农药类物质日益增多, 日常所见的农药物质一般分为很多种, 其中有机农药是众多农药中品种最多的一类。这些农药成分会在自然环境中不断地降解产物, 这样就会在环境中或者农作物上造成农药类的污染。其中有些农药在环境降解中会释放难以忍受的气味, 甚至还有一些毒性含量高且是剧毒品, 对人体的伤害特别大, 例如有机磷农药它对人体的毒性主要体现在它能抑制胆碱酯酶活性, 让酶活性中心丝氨酸的羟基被氨基甲酰化的同时能失去酶对乙酰胆碱的水解能力。当然有一些也是易溶于水的如敌百虫、磷胺、甲胺磷、乙酰甲胺磷等, 这些物质会在自然界中降解, 也会随着一些外在因素加速降解。菊酯类农药是一种人工合成的农药其杀虫面积大、使用效果好、残留含量低、不易积存等优点, 由于这种杀虫剂优点多且使用方便, 近些年被广泛使用, 这类农药不易溶于水且难溶于水, 但是易于溶于多种有机溶剂, 对酸稳定, 对碱易分解。

**关键词:** 有机磷农药种类多; 降解产物易造成污染; 菊酯类优点多。

## 1 方法验证过程

### 1.1 验证内容包括

按方法要求绘制标准曲线;按照方法要求计算检出限;精密密度、准确度:为了验证在不同情况下不同基质的精密度的数,实验室参考方法编制说明选择了实验室自备土壤和沉积物样品、受污染的土壤和沉积物真实样品共四种基质进行加标试验,试验过程为取样-加标-加压流体萃取-浓缩-净化-定容-进样分析。实验室自备样品加标浓度分别为 1.00mg/kg、5.00mg/kg 和 10.0mg/kg, 受污染实际样品加标浓度分别为 1.00mg/kg。通过比对其相对标准偏差来验证其精密密度、比对回收率来验证其准确度。

### 1.2 试剂和材料

名称	规格	纯化处理
正己烷	国产色谱纯	无, 经试剂空白验证合格
丙酮	国产色谱纯	无, 经试剂空白验证合格
甲苯	国产色谱纯	无, 经试剂空白验证合格
乙腈	国产色谱纯	无, 经试剂空白验证合格
二氯甲烷	国产色谱纯	无, 经试剂空白验证合格
盐酸	优级纯	无
铜粒	纯度为 99.5%	用盐酸去除表面氧化物, 用水去酸, 再用丙酮冲洗, 氮气吹干待用
无水硫酸钠	优级纯	使用前马弗炉中 450 度烘烤 4h
硅藻土	0.6mm~0.9mm	使用前马弗炉中 450 度烘烤 4h
石英砂	150~830 μm	使用前马弗炉中 450 度烘烤 4h
10 种菊酯类农药标液	有证标液	无, 标液证书号: C2640065R
37 种有机磷类农药标液	有证标液	无, 标液证书号: B2020050-1-4
石墨化碳黑固相萃取柱	500mg/6ml	无
氨基键合硅胶固相萃取柱	500mg/3ml	无

## 2 仪器和设备

### 2.1 气相色谱-质谱仪

TRACE 1300 与标准要求一致, 已校准, 由天津市计量监督检测科学研究院校准, 有效期至 2020.4.29。石英毛细管色谱柱: TR-5,

30m × 0.32mm × 0.25 μm, 固定相为二甲基聚硅氧烷(与标准色谱柱等效)。

### 2.2 萃取装置

赛默飞 ASE 350 加压流体仪器。

### 2.3 浓缩设备

Multi Vap10 多通道平行浓缩仪。

### 2.4 马弗炉

室温~800°C, 本实验室马弗炉室温~1200°C, 仪器满足要求, 已校准。

## 3 仪器条件

### 3.1 加压流体萃取装置

按照方法要求设置好需要的条件, 100%循环萃取模式, 反复萃取 3 次。

### 3.2 气相色谱

进样口: 270°C; 分流进样分流比 10: 1; 进样量 1.0 mL; 柱温: 40°C (1 min)  $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$  130°C  $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$  250°C  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$  280°C (8 min); 载气: 氦气; 流量 1.4 mL/min。

### 3.3 离子源

EI 源; 按照要求设置好条件进行扫描; 溶剂延迟: 4.3 min。

### 3.4 谱图

10 种菊酯类色谱图见图 1, 37 种有机磷色谱图见图 2

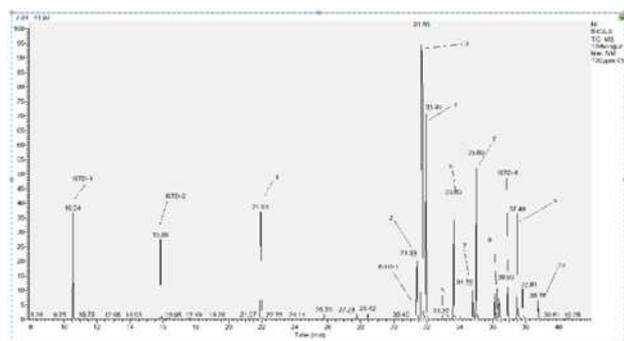


图 1 10 种菊酯类色谱图

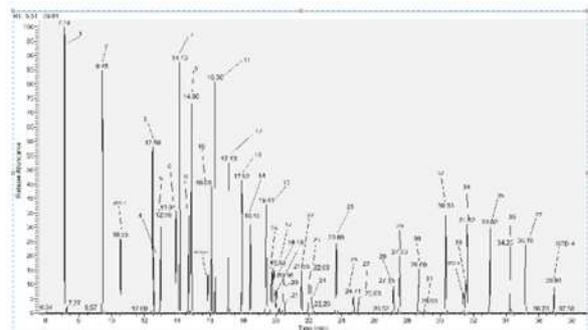


图2 37种有机磷色谱图

#### 4 绘制标准曲线

##### 4.1 如何绘制标准系列工作曲线

取6个2ml进样瓶向各瓶中分别加入一定量的正己烷溶剂、标准使用液和内标溶液,立即密封混匀。37种有机磷和10种菊酯类均配置6点不同浓度系列的工作曲线。工作曲线上6个点的浓度分别为0 mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L、75mg/L和100mg/L。将配

##### 6 检出限数据汇总(表1)

化合物名称	方法要求	实验测得
	检出限 (mg/kg)	检出限 (mg/kg)
反式丙烯菊酯	0.2	0.1
胺菊酯	0.2	0.1
联苯菊酯	0.2	0.1
甲氧菊酯	0.2	0.1
除虫菊酯	0.8	0.1
顺式氯氟氰菊酯	0.2	0.1
氯菊酯	0.2	0.1
氯氰菊酯	0.5	0.1

##### 7 土壤样品精密度与准确度汇总(表2)

化合物名称	加标量 (μg/L)	土壤样品加标			标准方法要求		
		平均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率范围 (%)	含量(mg/kg)	相对标准偏差 (%)	加标回收率范围 (%)
反式丙烯菊酯	1.00	1.0	2.4	99.4~106	1.2	2.3~6.0	110~134
	5.00	5.3	2.3	102~109	5.4	2.9~6.6	100~115
	10.0	10.6	1.2	104~107	10.0	2.5~.86	90.1~107
胺菊酯	1.00	1.1	1.1	107~110	1.1	2.9~6.0	105~113
	5.00	4.8	1.8	94.4~99.4	5.0	2.7~7.5	94.4~103
	10.0	10.0	2.5	96.2~102	9.7	2.8~8.7	89.6~104
联苯菊酯	1.00	1.1	2.1	109~115	1.1	2.7~7.0	103~120
	5.00	5.4	1.7	105~109	5.3	2.8~6.9	100~109
	10.0	10.4	3.9	98.8~107	10.2	2.8~7.4	94.8~107
甲氧菊酯	1.00	1.1	0.9	105~107	1.1	3.1~6.8	103~116
	5.00	5.1	1.5	98.9~103	5.1	2.7~8.4	98.0~106
	10.0	10.3	1.5	101~105	10.1	2.6~6.6	94.3~106
除虫菊酯	1.00	1.0	1.5	94.6~98.2	1.2	3.3~22	113~130
	5.00	5.2	2.6	98.7~106	5.4	4.2~7.7	97.8~113
	10.0	10.1	2.5	98.2~105	10.1	4.1~6.7	92.7~107
顺式氯氟氰菊酯	1.00	1.0	1.6	101~106	1.1	3.3~6.2	100~123
	5.00	5.1	0.5	100~102	5.3	3.0~6.6	96.6~110
	10.0	10.6	1.3	104~107	10.0	2.7~8.2	91.0~109
氯菊酯	1.00	1.1	1.7	105~109	1.1	2.8~5.7	103~118
	5.00	4.7	0.9	93.2~95.7	5.3	3.1~6.5	101~110
	10.0	10.4	1.9	101~106	10.4	3.0~7.8	96.2~112
氯氰菊酯	1.00	1.1	1.4	103~107	1.2	2.8~15	107~123
	5.00	5.6	2.0	109~115	5.5	2.6~5.0	103~116
	10.0	10.3	2.6	99.4~106	10.3	3.3~7.1	99.2~107

##### 8 沉积物样品精密度与准确度汇总(表3)

化合物名称	加标量 (μg/L)	土壤样品加标			标准方法要求		
		平均值 (mg/kg)	相对标准偏差	加标回收率范	含量 (mg/kg)	相对标准偏差	加标回收率范

好的标准样品统一放在进样器上,从低到高检测,以浓度(mg/L)为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标,绘制曲线。

#### 5 样品前处理

##### 5.1 加压流体萃取

取出实验室自备样品采样瓶,称取10g(精确至0.01g)样品置于ASE350加压流体萃取仪专用萃取池中,按照方法提供的参考条件采用正己烷-丙酮混合液提取样品。待提取液冷却后,将提取液浓缩定容至5ml,待净化。

##### 5.2 加压流体萃取

先加入1g无水硫酸钠,然后在下面串接氨基键合硅胶固相萃取柱。准备开始前先用4ml甲苯-乙腈混合溶液进行淋洗。然后将样品提取液浓缩至1ml后转移至净化柱上,再用25ml甲苯-乙腈混合液淋洗。收集淋洗液并将其浓缩至1ml以下,加入内标溶液后定容至1.0ml,待分析。

			(%)	围 (%)		(%)	围 (%)
反式丙烯菊酯	1.00	1.0	3.6	90.9~100	1.2	2.5~6.9	106~133
	5.00	5.5	1.9	106~111	5.4	2.8~6.7	98.9~115
	10.0	9.8	3.2	93.2~102	10.2	3.5~6.9	92.2~107
胺菊酯	1.00	1.1	1.6	105~110	1.1	3.0~7.3	103~113
	5.00	5.0	2.3	95.9~103	5.0	1.9~10	93.9~103
	10.0	10.1	1.3	99.7~103	9.8	1.9~6.6	92.2~105
联苯菊酯	1.00	0.9	2.1	91.5~96.6	1.1	2.5~7.7	101~119
	5.00	5.4	1.2	107~110	5.3	2.4~7.5	99.1~111
	10.0	10.3	3.1	99.2~106	10.3	2.7~7.4	97.3~106
甲氰菊酯	1.00	1.0	1.6	93.6~97.9	1.1	2.7~6.0	100~115
	5.00	5.3	1.1	104~107	5.1	2.7~9.8	97.1~108
	10.0	10.5	0.8	103~105	10.1	1.7~7.0	96.5~106
除虫菊酯	1.00	1.1	2.1	104~111	1.2	1.8~16	111~130
	5.00	5.2	2.7	101~109	5.4	4.8~10	99.6~114
	10.0	10.0	2.9	95.2~104	10.2	3.4~7.3	94.3~106
顺式氯氟氰菊酯	1.00	1.0	1.5	101~105	1.1	3.2~8.2	100~123
	5.00	5.1	0.6	102~104	5.3	2.4~7.7	98.9~110
	10.0	10.7	0.8	106~108	10.1	2.8~7.4	96.4~104
氯菊酯	1.00	1.0	1.7	94.7~99.5	1.1	2.6~8.3	103~118
	5.00	4.9	1.0	97.4~100	5.3	2.5~8.4	99.8~111
	10.0	10.5	1.1	104~106	10.4	2.9~6.9	98.9~111
氯氟菊酯	1.00	1.0	1.7	94.0~98.6	1.2	2.4~12	107~123
	5.00	4.9	2.6	94.0~101	5.5	3.0~6.6	103~117
	10.0	10.5	1.7	103~108	10.5	2.3~7.6	102~108

9 受污染土壤样品回收率汇总 (表 4)

化合物	原样浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围	
			方法要求	实际测得
反式丙烯菊酯	ND	1.00	101~117	102~108
胺菊酯	ND	1.00	90.4~106	102~104
联苯菊酯	ND	1.00	100~107	96.3~102
甲氰菊酯	ND	1.00	93.4~107	99.1~102
除虫菊酯	ND	1.00	101~124	102~104
顺式氯氟氰菊酯	ND	1.00	97.7~121	107~111
氯菊酯	ND	1.00	98.6~107	102~104
氯氟菊酯	ND	1.00	99.7~120	100~103

10 受污染沉积物样品回收率汇总 (表 5)

化合物	原样浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围	
			方法要求	实际测得
反式丙烯菊酯	ND	1.00	100~116	108~116
胺菊酯	ND	1.00	87.8~103	95.1~99.3
联苯菊酯	ND	1.00	95.3~103	91.6~101
甲氰菊酯	ND	1.00	91.2~105	102~105
除虫菊酯	ND	1.00	99.2~122	100~108
顺式氯氟氰菊酯	ND	1.00	95.3~118	100~104
氯菊酯	ND	1.00	93.3~104	94.7~98.8
氯氟菊酯	ND	1.00	96.9~115	104~107

### 结论

表 1 表明土壤沉积物的检出限在 0.1~0.2mg/kg 之间, 检测下限为四倍检出限以此类推表 2~表 5 表明实验室测得土壤样品相对标准偏差范围与标准方法要求对比均在标准方法范围之内; 实验室测定样品加标 1.00mg/kg、5.00mg/kg 和 10.0mg/kg 的样品, 每个水平按照样品分析全过程平行测定六次, 计算方法精密性。验证结果表明实验测定结果能满足方法要求。

### 参考文献:

- 1 谭松林, 袁娟, 邓泽, 钱一凡, 张海军, 黄杉, 权秋梅. 化工管理. 2022(31)
- 2 《气相色谱法测定有机磷农药》EPA8141-2007.
- 3 《水、土中有机磷农药测定气相色谱法》GB/T14552-2003.
- 4 《水质有机磷农药的测定气相色谱法》GB/T13192-91.