

气相色谱-电子捕获检测法测定海水中十氯酮残留

王艳洁, 那广水, 王震, 姚子伟*

(国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室 国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:通过考察提取溶剂、毛细管柱、净化条件及共溶出干扰物等因素对十氯酮测定的影响,建立了二氯甲烷液-液富集萃取、硫酸净化分离、气相色谱法(GC)-电子捕获检测器(ECD)测定海水介质中有机氯农药类持久性有机污染物十氯酮残留分析方法。1 L海水经50 mL二氯甲烷萃取富集,浓缩后采用硫酸净化,以1%(体积分数)甲醇/正己烷混合溶液转移定容后,采用DB-5非极性毛细管柱进行GC分离,电子捕获检测器可测定其中十氯酮的含量;该方法采用外标法定量,在5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性,线性相关系数为0.9989。低、中、高3个浓度水平的平均加标回收率为81%~108%,相对标准偏差为1.2%~5.1%($n=6$)。方法的检出限为0.6 ng/L。结果表明,该方法灵敏度高,线性关系好,可以满足简便、快速、准确测定海水中十氯酮的要求。

关键词:气相色谱法;电子捕获检测器;十氯酮;海水

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2012)08-0847-04

Determination of kepone residue in seawater by gas chromatography coupled with electron capture detector

WANG Yanjie, NA Guangshui, WANG Zhen, YAO Ziwei*

(Key Laboratory for Ecological Environment in Coastal Areas of State Oceanic Administration, National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: The effects of extraction solvent, capillary column, cleanup method, co-eluted analytes and other influencing factors on the detection of kepone in seawater were investigated. The analytical method of gas chromatography (GC) coupled with electron capture detector (ECD) was established to determine kepone in seawater. In the method, liquid-liquid extraction and sulfuric acid cleanup were used in the sample pre-processing. Chromatographic analysis was performed on a DB-5 capillary column with external standard method. The kepone was extracted from a 1 L seawater sample by 50 mL dichloromethane. Sulfuric acid was used to remove the interference materials co-extracted from the sample. After cleanup, the extract was dissolved in 1% (v/v) methanol/hexane solvent and analyzed by GC-ECD. In the linear range from 5 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$ of kepone, the correlation coefficient was 0.9989. The average spiked recoveries were 81%~108% with the relative standard deviations (RSDs) of 1.2%~5.1% ($n=6$). The detection limit was 0.6 ng/L. This method shows good extraction efficiency, high sensitivity and good reproducibility, and is suitable for the determination of kepone in seawater.

Key words: gas chromatography (GC); electron capture detector (ECD); kepone; seawater

十氯酮(chlordecone),又名开蓬(kepone),属于有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)的一种^[1],具有持久性、生物蓄积性、生物毒性及内分泌干扰性^[2-8],十氯酮于1951年开始被生产并销售,被世界各地用于控制虫害,由于其毒性于20世

纪70年代被禁用并于2009年被斯德哥尔摩公约列入全面禁用持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)^[9-11]名单。

十氯酮的分析方法及环境监测报道^[12-17]多集中于20世纪60至80年代。填充柱气相色谱-电子

*通讯联系人:姚子伟,研究员,主要从事海洋环境监测、评价及应急灾害事故鉴定工作。E-mail: zwyao@nmemc.gov.cn.

基金项目:海洋公益性行业科研专项经费项目(201105013)和国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室开放基金项目(201110)。

收稿日期:2012-04-09

捕获检测器(GC-ECD)对含氯农药特有的选择性使得该技术对检测十氯酮具有较高的灵敏度,优于高效液相色谱(HPLC)及气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)和红外方法;但当时填充柱的低柱效导致十氯酮形成宽峰,从而造成定量及定性分析的不准确。如今毛细管柱的发展解决了这一难题。

我国无十氯酮的使用及生产记录,相关环境监测及研究尚未开展;而十氯酮的持久性及长距离迁徙特性造成其全球分布的可能性。基于此,本文结合现代持久性有机污染物分析技术,从前处理、净化方式及仪器条件选择等几方面进行十氯酮环境残留检测方法的研究,为进一步了解十氯酮的环境分布、环境行为及环境污染防治提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-2010 气相色谱仪,配 ECD(岛津公司,日本);MMV-1000W 振荡器(东京理化,日本);Buchii 浓缩系统(步琪公司,瑞士);N-EVAP 氮吹仪(Organomation 公司,美国)。

二氯甲烷、正己烷、甲醇均为色谱纯,购自美国天地公司。硫酸、无水硫酸钠为分析纯。十氯酮标准品(1 000 mg/L,环己酮相)购于百灵威公司。8 组分有机氯农药混合标准溶液: α -六六六(α -666)、 β -六六六(β -666)、 γ -六六六(γ -666)、 δ -六六六(δ -666)、 p 、 p' -滴滴涕(p 、 p' -DDT)、 p 、 p' -滴滴滴(p 、 p' -DDD)、 p 、 p' -滴滴伊(p 、 p' -DDE)、 o 、 p' -滴滴涕(o 、 p' -DDT),甲醇相,质量浓度均为 50 mg/L,购于国家标准物质研究中心。灭蚊灵(mirex)标准品(100 mg/L,丙酮相)购于百灵威公司。

1.2 标准溶液的配制

用 1%(v/v,下同)甲醇/正己烷溶剂稀释定容十氯酮标准品至 500 μ g/L,配制成标准储备液;精确吸取适量的十氯酮储备液,用 1%的甲醇/正己烷溶剂稀释成 1.0、2.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、250.0 μ g/L 的系列标准工作溶液。

1.3 样品的提取与净化

量取 1 L 经 0.45 μ m 醋酸纤维膜过滤的海水样品,倒入分液漏斗中,加入 50 mL 二氯甲烷,置于振荡器上剧烈振荡 30 min,静置 20 min 分层,下层萃取液经无水硫酸钠脱水收集于离心瓶中。萃取液浓缩至近干,用二氯甲烷全量转移至氮吹管中,氮吹近干,加入 3 mL 正己烷,继续氮吹近干后加入 2 mL 正己烷,待净化。

在氮吹管中加入 10 mL 浓硫酸,涡旋摇匀 3

min 后以 3 000 r/min 高速离心分层 5 min,完全移出下层浓硫酸;氮吹管内净化后的萃取液氮吹近干后用 1%甲醇/正己烷定容至 100 μ L,进样测定。

1.4 气相色谱条件

色谱柱:DB-5 石英毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)(安捷伦公司);进样量 1.0 μ L,不分流进样;高纯氮气(99.999%),柱流量 1.5 mL/min,尾吹气流量 30.0 mL/min,进样口温度 220 $^{\circ}$ C;检测器温度 290 $^{\circ}$ C;柱升温程序:初温 80 $^{\circ}$ C;以 20 $^{\circ}$ C/min 升温到 200 $^{\circ}$ C;然后以 2 $^{\circ}$ C/min 升温到 250 $^{\circ}$ C,保持 2 min;再以 30 $^{\circ}$ C/min 升温到 290 $^{\circ}$ C,保持 5.67 min。

2 结果与讨论

2.1 毛细管柱的选择

十氯酮特有的分子结构使其极性高于其他有机氯农药,这一极性特征,可能造成用于分析其他农药的非极性柱对其吸附解析的能力不显著。考虑到该因素,实验室采用非极性柱 DB-5、弱极性柱 DB-1701 及中等极性柱 DB-17 进行十氯酮的仪器灵敏度试验。

采用 3 种毛细管柱测试相同浓度的十氯酮标准溶液,结果表明 DB-5 毛细管柱对十氯酮具有最佳的灵敏度及很好的分离效果,因此选取 DB-5 毛细管柱进行分析。

2.2 定容溶剂的选择

定容溶剂的极性影响十氯酮分析的灵敏度及分离度,进而影响其定性及定量效果。以正己烷、1%甲醇/正己烷、3%甲醇/正己烷、5%甲醇/正己烷、10%甲醇/正己烷、5%苯/正己烷为定容溶剂分别进行 100 μ g/L 十氯酮标准溶液的分析,比较定容溶剂对分离分析的影响。结果表明,弱极性的正己烷不能完全转移而影响准确定量;而定容溶剂极性越大,保留时间越长;且使用极性大的溶剂会导致非极性柱 DB-5 柱填料的流失,影响色谱柱的稳定性及柱效,导致保留时间的延迟及峰拖尾。实验中还发现甲醇与正己烷不能完全互溶,10%甲醇/正己烷混合溶剂存在分层现象;综合考虑,选取 1%甲醇/正己烷混合溶剂为定容溶剂。

2.3 萃取溶剂的选择

分别用 80 mL 正己烷和二氯甲烷为萃取溶剂对海水加标样品进行十氯酮的回收率试验;考虑到实验室实际样品的测定,同时加入其他类有机氯农药进行萃取溶剂选择及相互干扰性测试。相关信息及结果见表 1。

表 1 有机氯农药的保留时间及不同萃取溶剂的加标回收率结果

Compound	Retention time/min	Recovery/%	
		Dichloromethane	Hexane
α -666	8.176	106	94
β -666	8.672	93	80
γ -666	8.803	88	89
δ -666	9.311	90	78
DDE	14.941	100	90
DDD	16.888	103	96
<i>o</i> , <i>p</i> '-DDT	17.098	95	89
Kepone	17.760	78	33
DDT	18.816	106	106
Mirex	24.673	98	92

结果显示,二氯甲烷与正己烷对于其他有机氯农药的提取效率无显著差别,而对于十氯酮,二氯甲烷的提取效率明显优于正己烷。因此选定二氯甲烷为萃取液。

2.4 萃取溶剂用量的选择

对同一份 100 ng/L 的十氯酮加标海水进行二次萃取,第一次采用 50 mL 二氯甲烷,第二次采用 30 mL 二氯甲烷,对两次的萃取液进行仪器分析。结果显示:50 mL 二氯甲烷萃取得到的回收率为 85%,30 mL 二氯甲烷萃取得到的回收率为 3%,表明 50 mL 萃取液足以完全萃取样品中的十氯酮。

2.5 净化条件的选择

色谱法测定水质中农药残留的净化方式一般有硫酸磺化、层析柱净化两大类方式。硫酸磺化对部分有机氯农药具有降解作用;层析柱净化使用范围广,但存在费用高,步骤繁琐,重复性差的缺点。采用硫酸磺化方式进行净化的结果显示,该方式对十氯酮的回收率高,是高效简便的净化手段。

硫酸净化体积的选取可以根据实际水样的水质情况进行重复净化,直至净化后萃取液无色、透明、易分层为止。且实验表明,硫酸净化方式对 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、DDT、DDD、DDE、十氯酮、灭蚁灵均无降解作用。

2.6 其他共溶出农药的影响

通过对混合有机氯农药与十氯酮的分析测定进行保留时间的比较,考察具有相似理化特性的农药之间的干扰情况。采用本方法的色谱条件(柱程序升温), α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、DDT、DDD、DDE、十氯酮、灭蚁灵之间无相互干扰,可准确定性。色谱图见图 1。

2.7 标准曲线和检出限

标准系列溶液按照 1.4 节色谱条件进行测定。

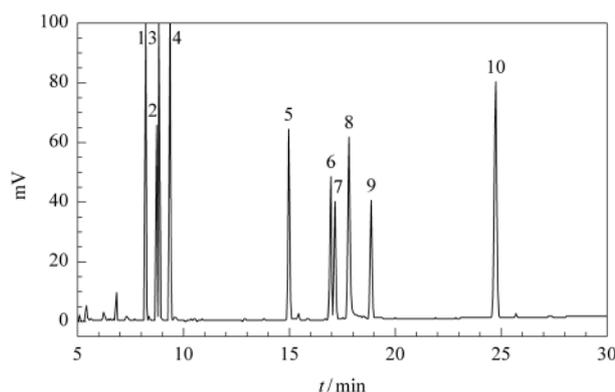


图 1 有机氯农药混合标准溶液在 DB-5 柱上的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a mixture of OCP standards on a DB-5 column

Temperature program: 80 °C, 20 °C/min to 200 °C, 2 °C/min to 250 °C (hold for 2 min), 30 °C/min to 290 °C (hold for 5.67 min); flow rate: 1.5 mL/min; inlet temperature: 220 °C; detector temperature: 290 °C.

1. α -666; 2. β -666; 3. γ -666; 4. δ -666; 5. *p*, *p*'-DDE; 6. *p*, *p*'-DDD; 7. *o*, *p*'-DDT; 8. kepone; 9. *p*, *p*'-DDT; 10. mirex.

结果表明:十氯酮的线性范围为 5.0~100.0 μ g/L;以峰面积 $y(\mu V \cdot s)$ 对质量浓度 $x(\mu g/L)$ 进行线性回归,回归方程为 $y=2425x+3862$;相关系数(r^2)为 0.998;方法的检出限(信噪比为 3)为 0.6 ng/L。

2.8 回收率及精密度

在采集的空白海水中添加不同质量浓度的十氯酮进行加标回收率及精密度试验。高、中、低添加水平分别为 5、25、100 ng/L,每个添加水平平行测定 6 份样品。回收率为 81%~108%,相对标准偏差为 1.2%~5.1%。

2.9 实际样品分析

应用所建立的海水中十氯酮的分析方法于 2011 年 8 月份对辽宁锦州湾 15 个站位的表层海水进行测定;同时采集对应站位的沉积物和该海域的 7 种生物,采用二氯甲烷/丙酮对沉积物和生物样品进行萃取,硫酸净化,使用 1.4 节所述色谱条件进行十氯酮残留测试。结果表明,海水中十氯酮的含量均小于本方法的检出限,而沉积物中十氯酮 100% 检出,6 种生物中也检出了十氯酮。

水体中十氯酮未检出,而该海域沉积物及生物中有十氯酮残留,导致这一现象的原因在于:(1)我国历史上未对十氯酮进行使用及生产,环境中十氯酮的残留低,目前我国环境中十氯酮的残留是历史上使用十氯酮的地区中该污染物的持久性及其长距离迁徙特性所造成的;(2)十氯酮较高的辛醇/水分配系数决定了十氯酮的环境分配,导致锦州湾海水介质中十氯酮未检出,而沉积物中有残留;(3)十氯酮的生物富集特性是生物体内有十氯酮检出的原因

所在。

3 结论

本文建立了海水中十氯酮残留分析的液-液萃取、硫酸净化、气相色谱-电子捕获检测方法。该方法简便快速、高效、经济、重现性好、灵敏度高且线性关系好,无同类物质干扰等优点。经过实验验证,该方法亦适用于其他水域(河口、排污口及邻近海域)中十氯酮的残留测定。

参考文献:

- [1] US Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Chlordecone (Kepone). [2012-04-09]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=178123>
- [2] Borga K, Fisk A T, Hoekstra P F, et al. Environ Toxicol Chem, 2004, 23(10): 2367
- [3] Cabidoche Y M, Achard R, Cattan P, et al. Environ Pollut, 2009, 157: 1697
- [4] Bocquene G, Franco A. Mar Pollut Bull, 2005, 51: 612
- [5] Knishkowsky B, Baker E L. Am J Ind Med, 1986, 9: 543
- [6] Cannon S B, Kimbrough R D. Toxicol Appl Pharmacol, 1979, 47(3): 469
- [7] US Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Mirex and Chlordecone. [2012-04-09]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66-p.pdf>
- [8] International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 43: Chlordecone. [2012-04-09]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc43.htm>
- [9] United Nations Environment Programme. Draft Risk Profile: Chlordecone. UNEP/POPS/POPRC. 2/8. [2012-04-09]. http://www.pops.int/documents/meetings/poprc_2/meeting_docs.htm
- [10] Coat S, Monti D, Legendre P, et al. Environ Pollut, 2011, 159: 1692
- [11] Office of the National Coordination Group for Stockholm Convention Implementation. The Second Meeting of POPRC in Geneva (国家履行斯德哥尔摩公约工作协调组办公室. 斯德哥尔摩公约审查委员会(POPRC)第二次会议在瑞士日内瓦召开). (2007-12-11)[2012-04-09]. http://www.china-pops.org/gycj/newpops/200712/t20071211_4399.htm
- [12] Hodgson D W, Kantor E J, Mann J B. Arch Environm Contam Toxicol, 1978, 7: 99
- [13] Moseman R F, Crist H L, Edgerton T R, et al. Arch Environm Contam Toxicol, 1977, 6: 221
- [14] Loesch J G, Huggett R J, Foell E J, et al. Estuaries, 1982, 5(3): 175
- [15] Uk S, Himel C M, Dirks T F. Bull Environm Contam Toxicol, 1972, 7(4): 207
- [16] Borsetti A P, Roach A G. Bull Environm Contam Toxicol, 1978, 20: 241
- [17] Coat S, Bocquene G, Godard E. Aquat Living Resour, 2006, 19: 181