

挥发性杀虫剂中四氟甲醚菊酯的气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)测定方法

赵桂平¹, 陈春兵^{2*}

¹鲁西化工集团股份有限公司, 山东 聊城

²山东复盛泉环保科技有限公司, 山东 聊城

收稿日期: 2021年9月3日; 录用日期: 2021年10月4日; 发布日期: 2021年10月11日

摘要

采用美国OSHA70方法对室内空气质量进行采样和采用气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)法进行挥发性杀虫剂中四氟甲醚菊酯的测定。以毒死蜱为内标物, DB-17石英毛细管柱分离, 气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)检测。分析结果表明, 四氟甲醚菊酯的线性相关系数为0.9995, 相对标准偏差为0.007。以甲苯作解析剂, 采样管中四氟甲醚菊酯的回收率在95%以上。在各采样点喷洒杀虫剂后不同时间段内, 空气中的四氟甲醚菊酯的衰减速率逐渐降低。

关键词

四氟甲醚菊酯, 美国OSHA70方法, 气相色谱法 - 电子捕获检测器

GC-ECD Method of Dimefluthrin in Volatile Insecticides

Guiping Zhao¹, Chunbing Chen^{2*}

¹Luxi Chemical Group Co., Ltd., Liaocheng Shandong

²Shandong Fushengquan Environmental Protection Technology Co., Ltd., Liaocheng Shandong

Received: Sep. 3rd, 2021; accepted: Oct. 4th, 2021; published: Oct. 11th, 2021

Abstract

The method of Occupational Safety and Health Administration 70 and GC-ECD method were de-
*通讯作者。

文章引用: 赵桂平, 陈春兵. 挥发性杀虫剂中四氟甲醚菊酯的气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)测定方法[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(5): 914-919. DOI: 10.12677/aep.2021.115110

veloped for determination of dimefluthrin with dursban as internal standard. The sample was separated with DB-17 capillary column, detected with ECD. The linear correlation of dimefluthrin was 0.9955, relative standard deviation was 0.007. Using toluene as analytical agent, the recovery rate of dimefluthrin in the sample tube was above 95%. The decay rate of dimefluthrin in air decreased gradually in different time periods after spraying insecticides at each sampling point.

Keywords

Dimefluthrin, U.S. OSHA70 Method, Gas Chromatography-Electron Trapping (GC-ECD)

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

盘式蚊香是夏季人们用来驱除蚊虫的必不可少的日用品,它是一种传统的卫生杀虫剂,因作用持久而受到欢迎。但是盘式蚊香需要点燃、产生明火以及有或多或少的烟雾,有时候会给人们的生活带来不便。

中国国内大多数蚊香厂家均在使用老式的右旋反式烯丙菊酯和丙炔菊酯[1] [2] [3] [4],这两种产品经过 20 多年的使用,蚊虫的抗药性已经大大提高,想提高产品的杀虫效果,厂家大多采取了增加剂量的方法[5] [6] [7]。

某公司生产的一种电热蚊香液,是一种新型的菊酯类卫生杀虫剂,其有效成分是四氟甲醚菊酯,对丙烯菊酯、炔丙菊酯有抗性的蚊虫有较高的防效[8] [9]。其中四氟甲醚菊酯分子式为化学式为 C₃₈H₄₄F₈O₆, 化学名为 2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸,分子量为 374.37。为了检测电热蚊香液中的四氟甲醚菊酯在房间的残留量,通过向房间内喷洒含有四氟甲醚菊酯后采集空气样品,并且利用 OSHA 多功能采样管中滴加一定量的四氟甲醚菊酯标准溶液,然后用甲苯解析,参考美国 OSHA70 方法[10],结果表明利用气相色谱-电子捕获器(GC-ECD)检测四氟甲醚菊酯有较高的准确度和精密度。

2. 实验部分

2.1. 仪器

气相色谱仪: Agilent 公司, HP7890, 具电子捕获检测器(ECD);

气体采样泵: 美国 SCK 公司, 附带气体流量校准器;

OSHA 多功能采样管: 美国 SCK 公司, 内含吸附树脂和直径为 13 mm 玻璃纤维过滤膜, 用于富集空气中四氟甲醚菊酯;

水浴恒温振荡器: 金坛区白塔新宝仪器厂, SHA-CA。

2.2. 试剂

甲苯: 色谱纯, TEDIA, TA2131-001;

丙酮: 色谱纯, TEDIA, AS-1112-001;

四氟甲醚菊酯标准品: 纯度为 99.8% (质量分数);

杀虫剂: 电热蚊香液, 含量为 1%;

毒死蜱(内标物): 不含干扰色谱分析的杂质。

2.3. 色谱分析条件

色谱柱: DB-17, 0.25 mm × 30 m × 0.25 μm 石英毛细柱;

柱温: 初始温度为 175℃, 以 10℃/min 升温至 255℃, 保持 0 min, 以 20℃/min 升温至 280℃, 保持 5.75 min。ECD 检测室温度 300℃, 进样口温度 200℃。

气体流量: 氮气 75 ml/min;

进样量: 1 μL;

进样方式: 不分流进样;

总运行时间: 15 min;

保留时间: 四氟甲醚菊酯约为 6.097 min, 毒死蜱(内标物)约为 6.599 min。

2.4. 实验方法

2.4.1. 内标使用液的配制

准确称取 0.0280 g 内标物(毒死蜱)于 100 mL 容量瓶中, 加入约 70 mL 的甲苯, 等内标物完全溶解后再加入甲苯至标线, 摇匀。此时溶液的浓度为 280 μg/mL。吸取 1 mL 上述储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 加入甲苯至标线, 摇匀。此时内标液浓度为 2.8 μg/mL。再吸取 5 mL 上述溶液(2.8 μg/mL)于 100 mL 容量瓶中, 加入甲苯至标线, 此时浓度为 140 ng/mL, 即为工作浓度。

2.4.2. 标准溶液的配制

称取 0.0225 g 和 0.0285 g 四氟苯菊酯标准品于 100 mL 容量瓶中, 分别加入丙酮, 至刻度线, 此时的浓度为 225 μg/mL、285 μg/mL。吸取 1 mL 上述储备液于 50 mL 容量瓶中, 加入丙酮至标线, 此时标准液的浓度为 4.5 μg/mL 和 5.7 μg/mL。

2.4.3. 线性关系的测定

在 10 mL 容量瓶中, 配制 5 个四氟甲醚菊酯与内标物不同体积比的标准溶液进行测定。以四氟甲醚菊酯的质量(ng)为横坐标, 四氟甲醚菊酯与内标物的峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线。得线性回归方程为 $y = 0.0013x - 0.0306$, 相关系数为 0.9995。四氟甲醚菊酯与毒死蜱(内标物)具有良好的线性关系。

2.4.4. 样品采集

找一间没有使用过电蚊香液杀虫剂的房间(将四氟甲醚菊酯本底值减小到最小), 在通风良好的条件下, 距离门窗、电风扇、墙壁、杀虫剂(四氟甲醚菊酯溶液)喷洒处 0.5 米、距离地面 1.2 米左右各设置采样点, 分别设置为 1#点位、2#点位、3#点位、4#点位。根据美国的 OSHA70 方法, 采用 OSHA 多功能采样管对空气进行采样。采样管包括了一个玻璃纤维过滤器和 XAD-2 吸附剂两部分。管的后端装满重 140 mg、前端装有重 270 mg 的经过清理的 XAD-2 树脂和直径为 13 mm 的玻璃纤维过滤器。将采样管的小口端连接到与采样泵相连的塑料管上面, 采样管的大端直接暴露在空气中。

采样流量设置为 1.0 L/min, 设置 3 个不同采样时段: 在杀虫剂喷洒 0~1 h、1~2 h、3~5 h 后分别采样, 采样完毕后立即密封采样管, 于 4℃ 冷藏保存。

2.4.5. 样品处理及分析

先在采集管的上端开口处滴入 5 μL 4.5 μg/mL 标准四氟甲醚菊酯溶液, 15 min 后, 用采集泵和该采样管采集空气 30 min, 取下采样管。此管设为对照管将采样管中的第一个泡沫塞去掉, 将 XAD-2 吸附剂转移至 20 mL 棕色带盖小瓶中, 加入 250 μL 内标使用液和 3750 μL 甲苯, 混匀后放入恒温振荡器, 速率 200 r/min 振荡 1 h, 充分萃取样中待测组分。然后用一次性注射器移取约 1~1.5 mL 上述萃取液, 经过

0.45 μm 注射器滤膜过滤后, 转移到 2 mL 的棕色 GC 进样瓶中, 待气相色谱法分析。

按照此步骤, 做 1 个平行样。按照甲苯、对照管标样 1、对照管标样 2、甲苯的顺序进样, 在所得到的图谱中, 有两个明显的图谱峰: 保留时间为 6.097 min 是标准液中的四氟甲醚菊酯和保留时间为 6.599 min 是内标物(毒死蜱), 分别记录它们的峰面积为 A_{i1} 、 A_{i2} 和 A_{S1} 、 A_{S2} 。

3. 结果与讨论

3.1. 方法的精密度

取一只干净的 20 mL 棕色带盖小瓶, 加入 5 μL 5.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的四氟甲醚菊酯标准溶液、250 μL 内标使用液和 3750 μL 甲苯。摇匀后用移液枪分装到 5 个棕色 GC 进样瓶中, 标号为 1、2、3、4、5。在上述色谱条件下, 待仪器基线稳定后连续进两针甲苯溶液, 若两次甲苯的图谱平缓无太大差异, 按照甲苯、1、2、3、4、5、甲苯的顺序进样。保留时间为 6.097 min 是标准液中的四氟甲醚菊酯和保留时间为 6.599 min 是内标物(毒死蜱), 记录它们的峰面积。

Table 1. The determination of precision of dimefluthrin

表 1. 四氟甲醚菊酯精密度的测定

进样瓶	四氟甲醚菊酯峰面积	毒死蜱峰面积	峰面积比值
1	599.30	640.98	0.935
2	599.70	643.60	0.932
3	607.00	650.36	0.933
4	610.52	662.90	0.920
5	605.80	651.78	0.929
平均峰面积	604.64	649.92	
SD	4.85	8.54	
RSD	0.007	0.013	

由表 1 可得出, 5 个进样瓶中四氟甲醚菊酯的峰面积相对标准偏差为 0.7%, 则系统稳定, 该方法的精密度较好。

3.2. 方法的准确度

取一只干净的 20 mL 棕色带盖小瓶, 加入 5 μL 标准四氟苯菊酯溶液、250 μL 内标使用液和 3750 μL 甲苯。然后从小瓶中用一次性注射器移取约 1.5 mL, 经注射器滤膜过滤至 2 mL 的棕色 GC 进样瓶中。做一个平行样。利用气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)进行检测, 得到四氟甲醚菊酯和内标物的峰面积分别为 A'_{i1} 、 A'_{i2} 和 A'_{S1} 、 A'_{S2} 。

$$Ration_1 = \frac{A'i}{A's}$$

在 2.4.4 中, 得到 5 μL 的标准四氟甲醚菊酯峰面积和 250 μL 内标物的峰面积。

$$Ration_2 = \frac{Ai}{As}$$

$$\text{四氟苯菊酯的回收率} = \frac{Ration1}{Ration2}$$

Table 2. The calculation of recovery rate of dimefluthrin**表 2.** 四氟苯菊酯的回收率的计算

	1	2
Ration ₁	0.548	0.539
Ration ₂	0.571	0.555
回收率	95.9%	97.1%

向采集管中滴加 5 μL 四氟甲醚菊酯标准溶液, 然后以甲苯作解析剂, 如表 2, 毒死蜱作内标物检测四氟甲醚菊酯的回收率为 95.9% 和 97.1%, 即利用空气采集泵和采集管吸附到的电蚊香液中的四氟甲醚菊酯的回收率在 95% 以上。

3.3. 各采样点不同时间检测四氟甲醚菊酯的浓度

由表 3 可知, 采用 OSHA 多功能采样管对空气进行采样, 能够有效富集空气中四氟甲醚菊酯。在各采样点喷洒杀虫剂后不同时间段内, 空气中的四氟甲醚菊酯的衰减速率不同, 在喷洒杀虫剂 2 h 内, 其衰减速率较快, 此后衰减速率逐渐降低。

Table 3. Detect the concentration of dimefluthrin at different times and each sampling point (ng/L)**表 3.** 各采样点不同时刻检测四氟甲醚菊酯的浓度(ng/L)

时间(h)	1#点位	2#点位	3#点位	4#点位
0~1	2.855	3.782	3.996	4.257
1~2	1.115	1.233	2.067	2.126
3~5	0.848	0.966	1.335	1.732

4. 结论

采用美国 OSHA70 方法对室内空气质量进行采样和采用气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)法进行挥发性杀虫剂中四氟甲醚菊酯的测定。以毒死蜱为内标物, DB-17 石英毛细管柱分离, 气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)检测。分析结果表明, 四氟甲醚菊酯的线性相关系数为 0.9995, 相对标准偏差为 0.007。以甲苯作解析剂, 采样管中四氟甲醚菊酯的回收率在 95% 以上。另外, 在各采样点喷洒杀虫剂后不同时间段内, 空气中的四氟甲醚菊酯的衰减速率逐渐降低。

综上所述, 利用美国 OSHA70 方法采集空气样品, 能够便捷、高效富集空气中四氟甲醚菊酯的浓度; 样品采集完毕后利用甲苯萃取、气相色谱 - 电子捕获器(GC-ECD)法测定采样管吸附空气中的电蚊香液含有的四氟甲醚菊酯的残留量, 具有较高的准确度和精密度, 而且操作简单, 节省分析时间。因此, 该研究采用空气采样管富集 - 甲苯萃取-GC-ECD 法能够准确检测空气中四氟甲醚菊酯浓度, 对喷洒类和挥发性的杀虫剂产品的质量控制有一定的借鉴作用。

参考文献

- [1] 陈蔚青, 楼东平. 安全高效的拟除虫菊酯类化合物在家用气雾杀虫剂的应用[J]. 中国洗涤用品工业, 2002, 4(1): 23-24+56.
- [2] 翟志雷, 杨义科, 张向兵, 刘吉起. 拟除虫菊酯类杀虫剂分析技术研究进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2013, 19(5): 453-455.
- [3] 安可. 电热蚊香液中拟除虫菊酯成分的气相色谱质谱检测方法[J]. 中华卫生杀虫药械, 2014, 20(5): 462-464.
- [4] 何建国, 程水连, 熊国红. 气质法测定蚊香中 4 种有效成分的研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2015, 21(4): 358-361.

-
- [5] 何上虹, 梁铁麟, 梁箴理. 新拟除虫菊酯杀虫剂-四氟苯菊酯[J]. 上海预防医学杂志, 2000, 12(11): 518-519.
- [6] 何志礼, 卢文成, 徐振声, 等. 蚊香药效与现场预防蚊虫叮咬效果初步研究[J]. 中华卫生杀虫药械, 2002, 8(3): 33-35.
- [7] 董静静, 张明, 赵桂平, 等. 室内空气中四氟苯菊酯的气相色谱-电子捕获器测定法[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(5): 425-426.
- [8] 黄琼辉, 刘秀全, 康文斌. 0.015%四氟甲醚菊酯盘式蚊香气相色谱测定方法[J]. 农药, 2008, 47(5): 350-351.
- [9] 周扬, 方国斌. 盘式蚊香中丙烯菊酯、仲丁威的气相色谱分析研究[J]. 湖北植保, 2002(6): 4-6.
- [10] OSHA Method 70 (1988) Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City.
<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org070/org070.html>