

室内空气中四氟苯菊酯的气相色谱-电子捕获器测定法

董静静, 张明, 赵桂平, 刘斌

华东师范大学环境科学系 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200062

摘要:目的 采用气相色谱-电子捕获器(GC-ECD)法测定使用气雾杀虫剂后室内空气中残留的四氟苯菊酯。方法 在实验房间内布置 4 个采样泵, 设定门窗开启和关闭两种实验条件。用 OVS-2 吸附管采集室内空气中的气雾杀虫剂样品, 经甲苯萃取后, 利用 GC-ECD 法检测。结果 四氟苯菊酯的保留时间为 4.944 min, 内标物毒死蜱的保留时间为 6.608 min。该方法检测空气中四氟苯菊酯的线性范围为 0.22~4.53 ng/L, 萃取回收率为 90.3%~112%。无论空气交换率的大小, 空气中四氟苯菊酯浓度的衰减速率在喷洒杀虫剂后的不同时间段有所不同。结论 采用 GC-ECD 法对不同通风条件下使用气雾杀虫剂后室内空气中残留的四氟苯菊酯进行检测, 重现性好, 空气交换率对四氟苯菊酯的残留的影响随时间和位置的不同而变化。

关键词: 空气污染; 室内; 杀虫剂; 四氟苯菊酯; 空气交换率; 气相色谱-电子捕获器

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-5914(2011)05-0425-02

Determination of Transfluthrin in Indoor Air under Different Ventilated Conditions DONG Jing-jing, ZHANG Ming, ZHAO Gui-ping, et al. Department of Environmental and Science, Shanghai Key Laboratory of Urbanization Ecological Process and Restoration, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Corresponding author: ZHANG Ming, E-mail: mzhang@des.ecnu.edu.cn

Abstract: Objective To determine the concentration of transfluthrin in indoor air after use of aerosol pesticide with GC-ECD. **Methods** Four air samplers were set in the experimental room and the samples were collected by OVS-2 tubes, which was followed by extracting transfluthrin with toluene and analyzing by GC using an electron capture detector. **Results** The retention time of transfluthrin and chlopyrifos (internal standard) was 4.944 min and 6.608 min respectively. The linear concentration range of transfluthrin was 0.22~4.53 ng/L and the rate of recovery was 90.3%~112%. The declining rates of air transfluthrin at the different period changed sharply no matter what the air exchange rates were. **Conclusion** This method is effective with good reproducibility and accuracy. The effect of air exchange rate on transfluthrin residual will change at different sampling time and sampling site.

Keywords: Air pollution, indoor; Pesticide; Transfluthrin; Air change rate; GC-ECD

液体杀虫剂是室内用于防治蚊蝇等害虫的常用剂型。在害虫普遍对有机磷杀虫剂产生抗药性的情况下, 拟除虫聚酯类化合物成为首选替代杀虫剂^[1]。其中四氟苯菊酯具有良好的击倒和致死药效, 优于右旋丙烯菊酯、丙炔菊酯等^[2], 已广泛用于各类气雾杀虫剂产品中。四氟苯菊酯分子式为 $C_{15}H_{12}Cl_2F_4O_2$, 化学名为 2,3,5,6-四氟苄基 (1R,3S)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯, 分子量为 371.15。目前, 室内空气中四氟苯菊酯的检测在国内还未见报道。本研究参考 OSHA70^[3]对空气中除虫菊的检测方法, 在喷洒含四氟苯菊酯类杀虫剂后采集空气样品, 首次采用气相色谱-电子捕获器(GC-ECD)法检测空气中四氟苯菊酯浓度。

1 材料与方

1.1 仪器与试剂 XR5MUL 型气体采样泵(美国 SKC 公司), 510 Medium 型气体流量校准器(美国 SKC 公司), OVS-2 空气吸附管(美国 SKC 公司), HWF-1 型红外线 CO_2 分析仪(江苏),

DKY-II 型恒温调速回转式摇床(上海), GC-7890A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司), ECD 检测器(美国 Agilent 公司)。OVS-2 空气吸附管的 270 mg XAD-2 树脂和直径为 13 mm 的玻璃纤维过滤膜, 用于收集空气中的四氟苯菊酯。

杀虫剂(液体, 四氟苯菊酯含量为 1.0%)。丙酮(色谱纯, 美国天地公司), 甲苯(色谱纯, 美国天地公司), 内标物选择毒死蜱(色谱纯, 上海市农药研究所提供), 四氟苯菊酯标准品(纯度 98.37%)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 内标物使用液: 准确称取毒死蜱 28.0 mg, 用甲苯溶解配制成 280 mg/L 的内标物储备液, 此储备液稀释 2 000 倍得到 0.140 mg/L 内标物使用液。四氟苯菊酯标准溶液: 准确称取四氟苯菊酯标准品 27.6 mg, 用丙酮溶解定容至 100 ml 制成储备液, 此储备液稀释 50 倍得到 5.52 mg/L 的四氟苯菊酯标准溶液。

1.2.2 样品采集 在实验室内, 距离窗、风扇、杀虫剂喷洒处和门各 0.5 m 处设置采样点, 分别标记为 A、B、C 和 D, 采样高度为 1.7 m。在各采样点布置气体采样泵, 连接好 OVS-2 空气吸附管, 采气流量设为 1.0 L/min, 设定门窗开启和关闭两种实验条件, 分别采集不同通风条件下杀虫剂喷洒 0~1 h、1~2 h 和 4~5 h 后 3 个不同时段样品; 采样后 OVS-2 空气吸附管立即密封于

基金项目: 上海市重大科技专项基金(08dz1900407); 上海市科技创新行动计划项目(09DZ1200901)

作者简介: 董静静(1987-), 女, 硕士研究生, 从事环境微生物技术与应用研究。

通讯作者: 张明, E-mail: mzhang@des.ecnu.edu.cn

4℃冷藏保存。在未喷洒杀虫剂的洁净室内,连接 OVS-2 空气吸附管和采样泵,将 5.0 μl 四氟苯菊酯标准溶液直接加至 OVS-2 管的玻璃纤维滤膜上,待丙酮挥发后开启采样泵以 1.0 L/min 流量抽气 30 min,取下 OVS-2 空气吸附管密封,4℃冷藏,此即为校准样。为保证实验的准确性,每采集一批样品,至少做 1 个校准样。

1.2.3 样品处理及分析检测 取出 OVS-2 管中 270 mg XAD-2 和玻璃纤维滤膜,置于 20 ml 棕色样品瓶中,用移液枪加入 3 750 μl 甲苯和 250 μl 内标物使用液,混匀后放入摇床震荡 200 r/min 1 h,充分萃取出样品中的待测组分。然后用 0.45 μm 的 PTFE 过滤膜过滤萃取液 1~1.5 ml 至 2 ml 棕色 GC 进样瓶中,待气相色谱分析。

GC 检测条件为:Agilent DB-17 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。温度:起始柱温为 175℃,先以 10℃/min 的速度升至 255℃,后以 20℃/min 升至 280℃,保持 5.75 min;进样口温度 200℃;检测器温度 325℃。气体流量:氮气 75 ml/min。进样量为 1 μl,不分流进样。GC 分析时,样品与标样交替进行。

1.2.4 萃取回收率测定 取一个洁净的 20 ml 棕色样品瓶,分别加入 3 750 μl 甲苯、250 μl 内标物使用液和 5 μl 四氟苯菊酯标准溶液,充分混匀后取 1 ml,用 0.45 μm 的 PTFE 过滤膜过滤至 2 ml 棕色 GC 进样瓶,此样品为标样,用于测定回收率[公式(1)]。

$$\text{萃取回收率} = \frac{At_{\text{校准}} \times Ac_{\text{标}}}{Ac_{\text{校准}} \times At_{\text{标}}} \quad (1)$$

式中:At_{校准}—校准样中四氟苯菊酯的峰面积;Ac_{校准}—校准样中内标物毒死蜱的峰面积;At_标—标样中四氟苯菊酯的峰面积;Ac_标—标样中内标物毒死蜱的峰面积。

1.2.5 线性范围 分别取 5.52 mg/L 的四氟苯菊酯标准溶液 2.5、5、10、20、50 μl 四氟苯菊酯标准溶液直接加至 OVS-2 管的玻璃纤维滤膜上,以下操作同 1.2.2 和 1.2.3。以四氟苯菊酯与内标物毒死蜱的峰面积比为纵坐标,质量比为横坐标,绘制标准曲线以确定该方法的线性检测范围。

1.2.6 四氟苯菊酯含量计算 见公式(2)。

$$C = Ct \times 5 \times 10^{-6} \times W\% \times Ac_{\text{标准}} \times At_{\text{样}} / (At_{\text{校准}} \times Ac_{\text{样}} \times V) \quad (2)$$

式中:C—空气中四氟苯菊酯浓度,ng/L(空气);Ct—四氟苯菊酯标准溶液浓度,mg/L;V—校准样中加入标准溶液的体积,μl;W%—四氟苯菊酯纯度 98.37%;At_样—待测样品中四氟苯菊酯的峰面积;Ac_样—待测样品中内标物毒死蜱的峰面积;V—抽取空气的体积,L。

1.3 空气交换率的测定 根据 GB/T 18204.24—2000 中的公共场所室内换气率测定方法,以 CO₂ 作为示踪气体测定。每种条件下采样开始前和全部采样结束后各测 1 次空气交换率,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 方法的可靠性分析 在本实验给出的色谱条件下,标样的色谱图见图 1,各组分峰型对称、稳定,内标物毒死蜱与待测组分四氟苯菊酯可分离完全,其中四氟苯菊酯的保留时间为 4.944 min,内标物毒死蜱的保留时间为 6.608 min。空气中四氟苯菊酯浓度的线性范围为 0.22~4.53 ng/L,线性回归方程为 y=1.113x+0.278,相关系数为 0.999 1。

实验测得萃取回收率为 90.3%~112%(表 1)。四氟苯菊酯标准溶液重复进样 5 次,测定结果相对标准偏差为 1.89%。因此,本检测方法的准确度与精密度均可满足 OSHA 70 的要求。

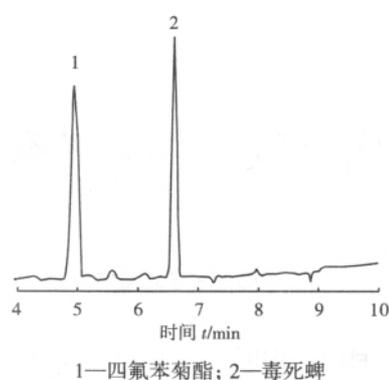


图 1 四氟苯菊酯与毒死蜱的 GC 谱图

表 1 空气中四氟苯菊酯的 GC-ECD 检测法萃取

样品	回收率测定结果				回收率(%)
	At _{校准}	Ac _{校准}	At _标	Ac _标	
样品 1	339.03	486.52	397.02	535.47	93.99
样品 2	368.74	547.46	294.70	467.60	106.87
样品 3	378.84	571.83	341.02	506.30	98.36
样品 4	350.60	545.38	352.27	614.13	112.07
样品 5	329.75	559.92	294.70	451.91	90.31

2.2 空气交换率的测定结果及影响分析 按照 GB/T 18204.24—2000 的方法,测得本实验中门窗关闭条件下的平均空气交换率为 1.486/h(喷洒量 1.15 g),门窗开启条件下的空气交换率为 3.292/h(喷洒量 1.25 g)。表 2 给出了两种不同空气交换率下测得的不同时间和采样点的空气中四氟苯菊酯浓度。

表 2 不同空气交换率下各采样点四氟苯菊酯浓度 (ng/L)

时间(h)	1.486/h				3.292/h			
	A	B	C	D	A	B	C	D
0~1	2.707	4.141	3.986	4.020	2.851	3.726	3.332	3.593
1~2	0.985	1.136	1.104	0.964	1.113	1.017	1.284	1.003
4~5	0.848	0.956	0.949	0.909	0.717	0.684	0.765	0.712

由表 2 可知,采用气泵-OVS-2 空气吸附管可有效采集空气中的四氟苯菊酯。无论空气交换率的大小,在喷洒杀虫剂后的不同时间段,空气中四氟苯菊酯浓度的衰减速率不同。在起始 2 h 中四氟苯菊酯减少较快,此后 3 h 衰减趋势较慢。不同采样点在不同通风条件下,四氟苯菊酯的浓度变化均有不同。

3 小结

本研究首次采用 OVS-2 空气吸附管采样-甲苯萃取-GC-ECD 检测的方法检测了空气中的四氟苯菊酯浓度,方法有效可行,重现性好。经检测,不同采样点在不同通风条件下,四氟苯菊酯的浓度变化均有不同。

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中的应用[J].中国洗涤用品工业,2002,4(1):23-24.
- [2] 何上虹,梁铁麟,梁葳理.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.
- [3] OSHA Method 70. Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City [EB/OL].http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org070/org070.html. 1988.

(收稿日期 2010-11-24 修回日期 2011-01-24)

(本文编辑 黄丽媛)