

气相色谱法分析气雾型杀虫剂产品中的硫酰氟和环氧乙烷

王玉芹, 刘 利, 张卫东

(中国广州分析测试中心 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要:建立了用气相色谱校正归一法分析气雾杀虫剂产品中硫酰氟、环氧乙烷的方法。色谱条件:色谱柱为 Porapak QS(2.0 m × 3 mm), 检测器为热导检测器。在 Porapak QS 色谱柱上硫酰氟、环氧乙烷能与其他组分很好地分离, 分离度大于 2.0。硫酰氟含量(质量分数)为 0.341% ~ 54.6%、环氧乙烷含量为 0.341% ~ 34.1% 时, 目标化合物的含量与其峰面积呈现良好的线性关系, 硫酰氟检测限为 0.010 3%, 环氧乙烷检测限为 0.061 4%。精密实验结果表明, 在线性范围内, 峰面积的相对标准偏差(RSD)小于 3.0%。该法操作简便、快速, 准确性高, 重复性好, 对同一样品的 6 次平行测定的 RSD 小于 2%, 可作为该类产品的质量评价方法。

关键词:气相色谱法(GC); 硫酰氟(sulfuryl fluoride); 环氧乙烷(ethyleneoxide); 气雾杀虫剂(aerosol pesticide)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2007)02-0290-02 栏目类别: 技术与应用

硫酰氟也叫熏灭净, 是一种优良的广谱性熏蒸杀虫剂, 具有杀虫谱广、渗透力强、用药量少、解吸快、不燃不爆、对熏蒸物安全, 尤其适合低温使用的特点。环氧乙烷(ethylene oxide, EO)也是一种熏蒸剂, 在杀虫上主要用于灭虱^[1, 2], 但在本文所测的产品中主要起杀菌作用。另外, 本文所测产品中还含有少量的杀虫剂, 与硫酰氟和 EO 一起来杀死蚂蚁、老鼠、蟑螂等害虫, 这三种物质按一定的配比灌装到钢瓶中, 主要用来对进口的集装箱进行杀虫消毒。所以建立准确的测试产品中硫酰氟、环氧乙烷含量的方法对产品的质量评价是非常必要的。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

色谱仪为岛津 17A 气相色谱仪, 配热导检测器, 硫酰氟、环氧乙烷标准气体的纯度均为 99%; 气袋(由铝箔制成的密封性良好、能够盛装 2 L 气体的装置, 有一个开关自如的阀门、一个可多次取样的硅胶垫, 大连光明化工研究设计院产品)。

1.2 色谱条件

色谱柱: Porapak QS(多孔聚合物, 80 ~ 100 目, 2.0 m × 3 mm); 柱温升温程序: 初始温度为 80 °C, 保持 1 min 后以 12 °C/min 的速率升温至 200 °C, 保持 15 min; 汽化室温度 200 °C; 检测器温度 200 °C; 进样方式: 不分流进样; 进样量为 1 mL; 载气: 高纯氢气, 流量为 25 mL/min。

1.3 样品的采集

打开装试样气瓶的阀门, 缓慢放气于体积为 2 L 的气袋中, 进样 1 mL 分析。环氧乙烷的沸点是 10.5 °C, 如果气流太大, 会造成环氧乙烷液化, 使环氧乙烷的检测结果不准。

1.4 系统专属性实验

观察基线, 并进空气分析。结果显示, 空气中的物质在硫酰氟、环氧乙烷出峰位置没有干扰杂质峰出现。采用 Porapak QS 柱分离, 硫酰氟、环氧乙烷峰形对称, 能有效地与其他组分分离, 分离度大于 2.0, 对硫酰氟、环氧乙烷的检测没有干扰(见图 1)。其中 0.531 min 峰是二氧化碳, 1.005 min 峰是硫酰氟, 5.461 min 峰是环氧乙烷。由于产品中含有的其他杀虫剂的含量很低且沸点较高, 在此条件下不出峰。

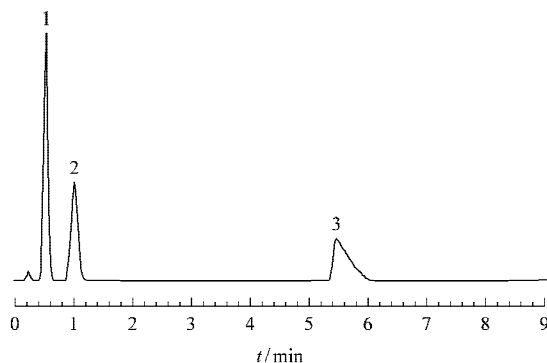


图 1 标准气的色谱图

1. CO₂; 2. 硫酰氟; 3. 环氧乙烷。

2 结果与讨论

2.1 标准贮备气的制备

分别打开装硫酰氟、环氧乙烷标准气气瓶的阀门, 缓慢放气于体积为 2 L 的两个气袋中(充装前气袋均要抽真空, 下同), 作为标准贮备气。

2.2 标准曲线

分别抽取硫酰氟标准贮备气 0.5, 1, 5, 20, 50, 80 mL 于不同的 145 mL 瓶中, 用空气配制成硫酰氟

含量为 0.341% ,0.683% ,3.41% ,13.7% ,34.1% ,54.6% 的标准气体。分别抽取环氧乙烷标准贮备气 0.5 ,1 ,5 ,20 ,50 mL 于不同的 145 mL 瓶中,用空气配制成环氧乙烷含量为 0.341% ,0.683% ,3.41% ,13.7% ,34.1% 的标准气体。每个标准气体连续进样 3 次,以峰面积的平均值 y 对含量 x (%) 作线性回归,硫酰氟的线性方程为 $y = 12\ 123x - 89.575$ ($r = 0.999\ 8$),环氧乙烷的线性方程 $y = 8\ 528.6x + 1\ 365.6$ ($r = 0.999\ 9$)。说明当硫酰氟含量为 0.341% ~ 54.6%、环氧乙烷含量为 0.341% ~ 34.1% 时,其峰面积与含量的线性关系良好。

2.3 检测限和定量限

取标准气体逐级稀释后进样测定,测得硫酰氟的检测限($S/N = 3$)为 0.010 3%,定量限($S/N = 10$)为 0.020 7%;环氧乙烷的检测限为 0.061 4%,定量限为 0.123%。

2.4 回收率

用标准气体配制瓶中硫酰氟和环氧乙烷含量分别为 44.8% ,20.0%,按“1.3”节中的采样方法采集样品,按“1.2”节条件进行测定,其回收率分别为 96.1% ~ 100.6% 和 97.0% ~ 98.9%。

2.5 精密度

打开装试样气瓶的阀门,缓慢放气于体积为 2 L 的气袋中,连续进样 6 次,记录峰面积,硫酰氟和环氧乙烷的相对标准偏差(RSD)分别为 1.24% 和 1.02%。

2.6 实际样品的测定

由于产品是灌装在有一定压力的气瓶中,且只有 3 种气体,含量都是常量,所以采用峰面积校正归一化法^[3]计算。因硫酰氟、环氧乙烷是产品的有效成分,二氧化碳是载体,因此,以二氧化碳为标准物,测出硫酰氟、环氧乙烷相对于二氧化碳的质量校正因子。为此,模拟产品状态,按一定的配比灌装两瓶

气体:1#瓶气体为硫酰氟 826.7 g,环氧乙烷 376 g,二氧化碳 644.7 g;2#瓶气体为硫酰氟 726.5 g,环氧乙烷 372.7 g,二氧化碳 678.2 g。然后用气袋取样,每个样品进样 6 次,计算出 12 次平均的相对校正因子,硫酰氟为 0.625,环氧乙烷为 1.35。

按“1.3”节中的采样方法,分别采集 A、B、C、D、E 5 个试样于 5 个气袋中,进样 1 mL 进行分析及计算,结果见表 1。

表 1 样品分析结果($n = 6$)

样品	硫酰氟		环氧乙烷	
	含量	RSD	含量	RSD
A	44.8	1.61	20.0	1.58
B	44.9	1.63	19.8	1.27
C	44.7	2.67	19.8	2.66
D	45.1	2.79	19.8	2.83
E	43.1	1.32	19.4	1.68

3 小结

硫酰氟、环氧乙烷在常压下以气态存在,采用高压灌装到气瓶中时以液态存在。但在放出来时又变为气态,而且配比也发生了变化(厂家是按质量比灌装气体的,而相同体积的这 3 种气体质量是不同的),所以进样时要准确地配制 3 种混合气体的标准气体较困难,而且通常用外标法测定常量的样品偏差也会较大。而采用质量校正因子法计算,方法简便,结果准确,对其他类似样品的检测也有很大的参考价值。

参考文献:

- [1] 蒋国民. 卫生杀虫药剂、器械及应用手册. 上海: 百家出版社, 1997: 79
- [2] 邹钦. 中华卫生杀虫药械, 2005, 11(1): 16
- [3] 彭图治等. 分析化学手册. 第四分册: 色谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1984: 226