

蚊香中4种新型菊酯类有效成分分析方法

游飞明

(福建省中心检验所, 福州 350002)

摘要:建立蚊香中环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、氯氟醚菊酯、炔咪菊酯4种有效成分分析方法。采用HP-5毛细管柱分离,气相色谱仪-火焰离子化检测器检测,保留时间定性,内标法定量,结果组分间分离效果好,所有组分在0.02~5.00 g/L质量浓度范围内具有良好线性关系,相关系数大于0.9999,回收率在98.1%~101.8%之间,相对标准偏差RSD小于2%,方法检出限在0.001%~0.002%之间。

关键词:蚊香;环戊烯丙菊酯;四氟甲醚菊酯;氯氟醚菊酯;炔咪菊酯;气相色谱

中图分类号:TQ450.7 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2010)11-0819-03

Analysis Method for Four Novel Pyrethroids Effective Components in Mosquito-repellent Incense

YOU Fei-ming

(Fujian Provincial Central Inspection Institute, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A gas chromatography method with hydrogen flame ionization detector for the simultaneous detection and confirmation of four effective components terallethrin, dimefluthrin, meperfluthrin and imiprothrin in mosquito-repellent incense. After separated by HP-5 capillary column, the analytes were qualified by the retention time and quantified by internal standard method. Under the optimized conditions, the limits of detection were in the range of 0.001-0.002% with precisions (RSDs) lower than 2%, and all of the analysis compounds exhibited good linearity over a range of 0.02-5.00 g/L. The linear correlation coefficient was more than 0.9999. The mean recoveries varied between 98.1 and 101.8%.

Key words: mosquito-repellent incense; terallethrin; dimefluthrin; meperfluthrin; imiprothrin; gas chromatography

环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、氯氟醚菊酯、炔咪菊酯对蚊子和苍蝇等卫生害虫具有良好的击倒和杀死活性,毒性较低,对人畜安全,对环境友好,是继烯丙菊酯和炔丙菊酯之后的新一代卫生杀虫剂,它们单独或和烯丙菊酯、炔丙菊酯等其他原药混合使用制成盘式蚊香、电热液体蚊香、电热蚊香片等卫生杀虫剂。对于烯丙菊酯、炔丙菊酯等老一代卫生杀虫剂有效成分分析文献较多^[1-2],而对环戊烯丙菊酯^[2]、四氟甲醚菊酯^[3]、氯氟醚菊酯、炔咪菊酯等新一代卫生杀虫剂有效成分分析文献较少,同时分析蚊香中这4种成分报道尚未见到,建立一种科学、准确、简便的方法同时测定蚊香中这4种成分是必要的。该方法的建立将有利于提高产品质量,对改进生产工艺也能起到指导作用,有利于提高监管手段和监督水平,该方法的建立可为制定标准提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-2010气相色谱仪;配FID检测器;DS-8510超声清洗器;功率800 W、频率40 kHz;FW135粉碎机;标准试验筛:0.154 mm;丙酮:分析纯;葵二酸二丁酯:分析纯;环戊烯丙菊酯,含量≥95%;四氟甲醚菊酯,含量≥92%;氯氟醚

菊酯,含量≥99.5%;炔咪菊酯,含量≥98.5%,均购自江苏扬农化工集团有限公司。

1.2 色谱操作条件

色谱柱:HP-5(5%苯基甲基聚硅氧烷毛细管柱),规格:30 m×0.32 mm×0.25 μm;柱温200 ℃保持8 min,再以15 ℃/min升温到275 ℃保持2 min;气化室温度260 ℃;检测器温度280 ℃;载气为氮气;柱流量:2.2 mL/min;氢气流量30 mL/min;空气流量400 mL/min;尾吹气(氮气)30 mL/min;分流比20:1;进样量1 μL。在此条件下典型的色谱图见图1~3;组分保留时间:环戊烯丙菊酯4.187 min,四氟甲醚菊酯6.557、6.920 min,葵二酸二丁酯(内标物)9.181 min,氯氟醚菊酯10.310 min,炔咪菊酯11.349、11.547 min。

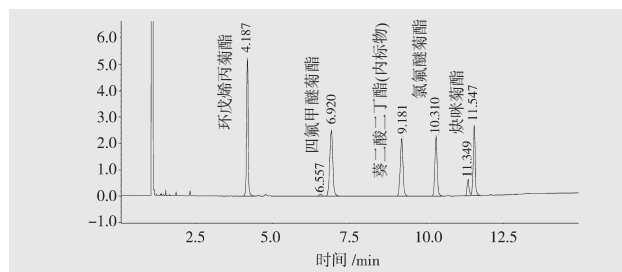


图1 标样色谱图

收稿日期:2010-06-12,修返日期:2010-08-31

作者简介:游飞明(1965—),女,高级工程师,主要从事食品和化工产品质量分析。Tel:0591-83762000,E-mail:youfeiming@163.com。

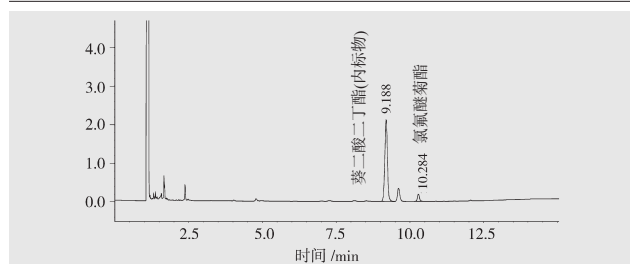


图2 含有氯氟醚菊酯样品色谱图

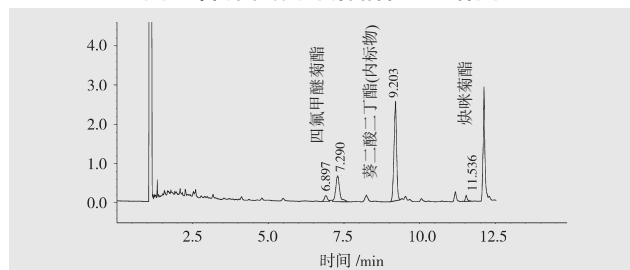


图3 含有四氟甲醚菊酯、呋咪菊酯样品色谱图

1.3 操作步骤

1.3.1 内标溶液的配制

称取葵二酸二丁酯 2 g (精确至 0.0002 g), 置于 100 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 摇匀备用。

1.3.2 标准溶液的配制

分别称取环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、氯氟醚菊酯、呋咪菊酯标准品各 0.02 g (精确至 0.0002 g) 置于 25 mL 容量瓶中, 准确加入 1.00 mL 内标溶液, 用丙酮溶解并定容, 摇匀备用。

1.3.3 样品溶液的配制

样品预处理: 取一盘成品蚊香用粉碎机粉碎后, 过 0.154 mm 标准试验筛, 蚊香粉末待用^[4]。称取蚊香粉末 5 g (精确至 0.0002 g), 置于 50 mL 具塞比色管中, 加入 1.00 mL 内标溶液, 加 25 mL 丙酮, 剧烈振荡 2 min, 再超声提取 30 min, 待静置分层或离心后, 上清液供气相色谱分析。

1.3.4 测定

在上述色谱条件下, 待仪器稳定后, 进行标准溶液和试样溶液气相色谱分析。

1.3.5 计算

试样中待测组分的质量分数 $X_i(\%)$ 按式(1)和式(2)计算校正因子。

$$f_i = \frac{A_{sn} \times m_{si} \times P_i}{A_{si} \times m_{sn}} \quad (1)$$

式(1)中: f_i 为 i 组分的校正因子

A_{sn} 为标样溶液中内标峰面积 ($\mu V \cdot s$)

A_{si} 为标样溶液中 i 组分标准峰面积 ($\mu V \cdot s$)

m_{sn} 为标样溶液中内标物的质量 (g)

m_{si} 为标样溶液中 i 组分标准物质的质量 (g)

P_i 为 i 组分标准物质的含量 (%)

试样中 i 组分的质量分数见式(2):

$$X_i(\%) = \frac{A_i \times m_{sn}}{A_{sn} \times m} \times f_i \times 100 \quad (2)$$

式(2)中: X_i 为样品中 i 组分的百分含量 (%)

A_{sn} 为样品溶液中内标峰面积 ($\mu V \cdot s$)

A_i 为样品溶液中 i 组分峰面积 ($\mu V \cdot s$)

m_{sn} 为样品溶液中内标准物的质量 (g)

m 为样品的质量 (g)

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

根据目标组分性质和参考文献资料, 试验比较了目标组分在 HP-5 和 SE-30 毛细管柱上的分离效果和出峰形态, 结果发现用 SE-30 色谱柱时, 目标物和内标物之间能得到满意的分离效果, 但峰形稍有前伸, 出峰时间稍长, 共需 15.5 min; 用 HP-5 色谱柱时, 目标物峰型尖锐、对称, 分离效果理想, 保留时间稍短, 只需 12.5 min, 故选用 HP-5 色谱柱。

2.2 分离条件的选择

在选定色谱柱的情况下, 组分之间分离效果理想与否柱温和柱流速是最为关键的因素, 在考察单一组分出峰情况的基础上, 选择程序升温的方法分离目标组分, 通过优化柱温升温程序, 结合实际样品出峰情况, 选定柱温升温程序为初始温度 200 °C 保持 8 min, 再以 15 °C/min 升到 275 °C 保持 2 min, 柱流速为 2.2 mL/min; 根据气化室和检测器温度设定原则, 参考文献资料, 选择气化温度 260 °C, 检测器温度为 280 °C。

2.3 提取溶剂选择

根据目标组分溶解性, 参考文献资料, 比较了丙酮和丙酮-甲醇 (体积比 1:1) 提取效果, 结果发现两者提取结果无明显差异, 但丙酮毒性小, 且单一溶剂操作简单, 固选择丙酮作为提取溶剂。

2.4 线性关系和检测限

分别精密称取环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、氯氟醚菊酯、呋咪菊酯标准品适量于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 使溶液中各组分质量浓度为 10 g/L, 再将此溶液逐步稀释成质量浓度为 0.02、0.20、1.00、200、5.00 g/L 标准系列溶液, 且标准系列溶液中内标物质量浓度为 1.00 g/L, 按 1.2 条件进行测定。以标样与内标物的峰面积比为横坐标, 以标样与内标物质量浓度比为纵坐标, 分别进行标准曲线拟合, 得线性回归方程及相关系数, 根据 3 倍的信噪比计算

得方法的最低检出限,结果见表1。

表1 4种组分线性方程、相关系数和检出限

组分名称	线性范围/ (mg·L ⁻¹)	线性方程 y=ax+b	相关系数 r	检出限/ %
环戊烯丙菊酯	0.02~5.00	0.8168x+0.0038	0.99996	0.001
四氟甲醚菊酯	0.02~5.00	0.9368x+0.0023	0.99997	0.002
氯氟醚菊酯	0.02~5.00	1.1772x+0.0036	0.99992	0.002
炔咪菊酯	0.02~5.00	1.1406x+0.0060	0.99990	0.002

2.5 回收率与精密度

取未加农药的蚊香坯粉末为基质,分别在其中加入3个不同质量分数的环戊烯丙菊酯、四氟甲醚菊酯、氯氟醚菊酯、炔咪菊酯标准混合溶液,得添加含量为0.20%、0.10%、0.04%样品进行回收率实验,每个水平进行5次平行测定,计算回收率和相对标准偏差,结果见表2。

表2 4种组分回收率和精密度结果

组分名称	加标0.04%		加标0.10%		加标0.20%	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
环戊烯丙菊酯	98.1	1.7	99.3	1.2	99.9	0.8
四氟甲醚菊酯	99.6	1.9	100.9	0.5	100.3	1.2
氯氟醚菊酯	100.1	1.4	99.7	1.5	100.5	0.9
炔咪菊酯	101.8	1.8	99.1	0.8	99.6	0.6

3 结论

上述实验结果表明:建立的蚊香中氯氟醚菊酯、四氟甲醚菊酯、环戊烯丙菊酯、炔咪菊酯有效成分分析方法,具有良好的分离效果、精密度、准确度和线性关系,本方法具有科学、准确、简便、实用等优点。

参考文献:

[1] 王广成,高立明,吴春先,等. 0.6%胺菊酯·烯丙菊酯·氯菊酯气雾(上接第793页)

3 结论

本文以吡啶-2,3-二羧酸为起始原料,用绿色环保的阳离子交换树脂作为催化剂合成吡啶-2,3-二羧酸二乙酯,通过实验数据得出当催化剂用量(与二羧酸重量比)为80%、醇酸摩尔比为8:1、反应时间为24 h为反应最优条件,并在该条件下进行了验证实验,产品平均数率85.2%,平均含量93.1%。该合成方法的突出优点:用阳离子交换树脂催化酯化方法简便,反应条件温和,产品收率、纯度较高,尤其在“三废”排放方面,该催化酯化路线几乎可以达到“三废”零排放,且催化剂树脂以及反应溶剂均可多次循环使用。该方法符合当今绿色化工和清洁生产的要求,适合工业化生产。

参考文献:

[1] DRABB T W. Method for the Preparation of Certain Pyridine and Quinoline 2,3-Dicarboxylic Anhydrides: US, 4439607[P]. 1984-03-27.

剂的气相色谱分析[J]. 现代农药, 2007, 6(2): 33-35.
[2] 李荣专, 郑曙昭. 毛细管气相色谱法测定霹杀高蚊香母液中丙炔菊酯和环戊烯丙菊酯[J]. 福建分析测试, 2002, 11(2): 1551-1553.
[3] 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.
[4] GB18416—2001.《家用卫生杀虫用品 盘式蚊香》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

责任编辑: 李新

[2] SATYANARAYANA C, RAMANJANEYULU G S, RAO V U, et al. Process for the Preparation of Moxifloxacin Hydrochloride: WO, 2008138759[P]. 2008-11-20.
[3] BLYEHIN D J, SHUE H J. Cyclic Desters of 4-Hydroxy-1,3-benzenedimethano and Compositions and Methods Employ in such Compounds: US, 5011845[P]. 1991-04-30.
[4] MOHAMAD S I M, ABDUL-RAHIM A S, RIDA A K, et al. Synthesis of 2-Aryl-2,3-dihydro-oxazolo[3,2:1,2]pyrrolo[3,4:3,2]pyridin-5-one and 2-Aryl-2,3-dihydro-oxazolo[3,2:1,2]pyrrolo[3,4:2,3]pyridin-5-one[J]. Indian Chem Soc, 1994, 71: 75-79.
[5] 王树清, 高崇. 强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酸辛酯的研究[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(8): 12-14.
[6] 张铁成, 单国荣, 黄志明, 等. 阳离子交换树脂催化合成丙烯酸丁酯[J]. 精细石油化工, 2003(1): 25-28.
[7] 蓝平, 蓝丽红, 吴邦隆, 等. 强酸性阳离子交换树脂催化制备醋酸正丙酯的工艺研究[J]. 广西民族大学学报自然科学版, 2007, 13(1): 85-87.
[8] 龙立平, 杨忠娥, 钟桐生, 等. 强酸性阳离子交换树脂催化合成丁二酸二丁酯[J]. 合成化学, 2004, 12(2): 194-197.

责任编辑: 赵平

欢迎订阅2011年《长江蔬菜》

——种植者致富宝典 管理者决策参谋 经营者生财指南

一本蔬菜专业期刊:报道全国蔬菜种植新技术、新成果、新经验,科学权威、通俗易懂;专为蔬菜技术推广人员、种植专业户和种子经销商提供优质信息服务,读者量居全国同类期刊首位。

一本专业精品期刊:创刊26年,荣获第三届国家期刊奖,全国优秀农业期刊一等奖,被列为全国农家书屋重点期刊。

全国各地邮政局均可订阅,邮发代号:38-129。每月,每册订价4.80元,全年订价57.60元。

邮购地址:武汉市江岸区二七路170号润禾大厦长江蔬菜杂志社 邮编:430012 订阅电话:(027)85776183

邮箱:cjsczss@263.net 网址:www.cjveg.com