

◆ 农药分析 ◆

梨小性迷向素原药气相色谱分析方法研究

徐成辰,唐慧敏,杨淑娴,王 坤

(江苏省农产品质量检验检测中心,南京 210036)

摘要:采用气相色谱法分析梨小性迷向素原药,选用DB-210毛细管柱和氢火焰离子化检测器,以正十八烷为内标物对有效成分进行分离和定量分析。结果表明,梨小性迷向素3个有效成分和内标物能够很好分离,且保留时间适宜。(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的线性相关系数均为0.999 7,标准偏差分别为0.021、0.019和0.130,变异系数分别为2.58%、0.23%和0.15%,平均回收率分别为102.61%、99.01%和99.55%。

关键词:梨小性迷向素;原药;气相色谱;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.04.011

Analysis Method of *Grapholitha molesta* Sex Pheromone TC by GC

Xu Cheng-chen, Tang Hui-min, Yang Shu-xian, Wang Kun

(Jiangsu Agro-product Quality Test Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: A method was developed for determination of *Grapholitha molesta* sex pheromone TC by GC on DB-210 capillary column with FID, and positive eighteen alkane was selected as internal standard substance. The results showed that the chromatographic peaks of *Grapholitha molesta* sex pheromone and internal standard substance could be well separated, and the retention time was suitable. The linear correlation coefficients of (Z)-8-dodecenol, (E)-8-dodecen-1-yl acetate and (Z)-8-dodecen-1-yl acetate were 0.999 7, the standard deviations were 0.021, 0.019 and 0.130, the variation coefficients were 2.58%, 0.23% and 0.15%, the average recoveries were 102.61%, 99.01% and 99.55%, respectively.

Key words: *Grapholitha molesta* sex pheromone; TC; GC; analysis

梨小性迷向素是一种昆虫性信息素,有效成分包括(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯和(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯3个组分。其为生物防治产品,有效成分与自然界中梨小食心虫分泌的性信息素结构相似,通过有效阻断昆虫间的信息交流,影响雄蛾对雌蛾位置的辨别,从而干扰昆虫雌雄虫的交配,从根本上压低和控制梨小食心虫的种群发展,达到防治梨小食心虫的目的^[1]。梨小性迷向素是一种低毒产品,现已在世界多个国家和地区广泛使用,具有持效期长,无防治盲区,绿色环保等优点。

经文献检索,国内尚未见梨小性迷向素色谱分析方法的相关报道。本文采用气相色谱法,对梨小性迷向素原药中的有效成分进行定量测定。该方法操作简便、准确、快速,分离效果较好,可以作为企

业生产过程质量控制和质检机构分析检测的参考方法。

1 试验部分

1.1 试剂和溶液

三氯甲烷:色谱纯;梨小性迷向素标样:已知质量分数99.2%[(Z)-8-十二碳烯-1-醇0.9%、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯8.0%、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯90.3%],常州宁录生物科技有限公司提供;(Z)-8-十二碳烯-1-醇标样:已知质量分数96.8%[(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯标样:已知质量分数98.0%];(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯标样:已知质量分数98.6%;正十八烷(内标物):分析纯,不含干扰分析的杂质,梨小性迷向素原药,常州宁录生物科技有限公司提供。

收稿日期:2018-03-12;修回日期:2018-05-04

作者简介:徐成辰(1988—),男,江苏省兴化市人,农艺师,主要从事农药质量检测工作。E-mail:wasp_123@163.com

1.2 仪器

Agilent 7890A气相色谱仪,具氢火焰离子化检测器,进样系统,具有分流装置和石英内衬装置,色谱工作站,色谱柱:DB-210石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm)。

1.3 色谱操作条件

温度:柱温80℃,以5℃/min升至180℃,保持2 min,并设置后运行温度240℃,保持10 min,进样口温度240℃,检测器温度260℃。气体流量(mL/min)载气(N₂)1.0、氢气35、空气350、尾吹(N₂)25。分流比:30:1。进样量:1.0 μL。保留时间:(Z)-8-十二碳烯-1-醇约为11.8 min,内标物约为14.2 min,(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯约为15.3 min,(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯约为15.6 min。

梨小性迷向素原药与内标物气相色谱图见图1。

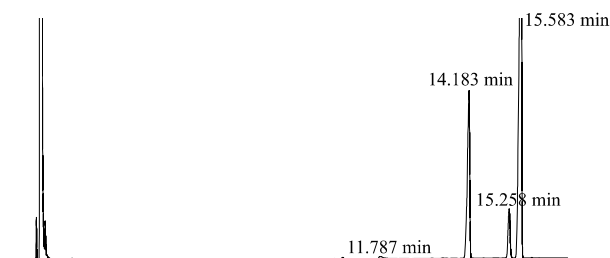


图1 梨小性迷向素原药与内标物的气相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 内标溶液的配制

准确称取3.0 g(精确至0.000 2 g)正十八烷,置于1 000 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀备用。

1.4.2 标样溶液的配制

准确称取梨小性迷向素标样0.1 g(精确至0.000 2 g),置于25 mL容量瓶中,移液管准确移入10 mL内标溶液,三氯甲烷稀释至刻度,摇匀备用。

1.4.3 试样溶液的配制

准确称取梨小性迷向素原药0.1 g(精确至0.000 2 g),置于25 mL容量瓶中,移液管准确移入10 mL内标溶液,三氯甲烷稀释至刻度,摇匀备用。

1.4.4 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针中有效成分与内标物峰面积之比的相对变化小于1.5%,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序进行测定。

1.4.5 计算

将测得的2针试样溶液以及前后2针标样溶液

中(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯与内标物峰面积之比分别进行平均。试样中(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯和(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w = \frac{\gamma_2 \cdot m_1 \cdot P}{\gamma_1 \cdot m_2} \times 100$$

式中: γ_1 —标样中(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯与内标物峰面积之比的平均值; γ_2 —试样中(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯与内标物峰面积之比的平均值; m_1 —梨小性迷向素标样的质量/g; m_2 —试样的质量/g; P —梨小性迷向素标样中(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的质量分数/%。

2 结果与分析

2.1 三组分鉴定和内标物的选择

配制(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯和(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯3种标样溶液,在1.3色谱条件下分别进样,确定3种组分保留时间。同样色谱条件下,对正十七烷、正十八烷、正十九烷和正二十烷等内标物进行选择,最终选定与梨小性迷向素3个组分能够很好分离,且保留时间适宜的正十八烷为内标物。

2.2 色谱条件的选择

根据梨小性迷向素3个组分的分子结构和极性,选择几种不同极性的毛细管柱进行测试,最终确定对顺反异构组分分离情况较好的DB-210为色谱柱。根据组分、杂质和内标物的分离情况以及DB-210色谱柱的特性,优化柱温条件。确定采用初始柱温80℃,以5℃/min升至180℃,保持2 min,设置后运行温度为240℃,保持10 min的程序升温进行分离和测定。因(Z)-8-十二碳烯-1-醇与另2个组分在DB-210毛细管柱上响应因子不同,所以分别对3个组分进行线性关系、精密度和准确度试验。

2.3 分析方法的线性关系试验

配制系列质量浓度的标样溶液。准确称取梨小性迷向素标样0.04、0.07、0.1、0.12、0.15 g(精确至0.000 2 g),分别置于25 mL容量瓶中,移液管准确移入10 mL内标溶液,三氯甲烷稀释至刻度,摇匀。按上述色谱条件进行测定,以(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯、(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯与内标物质量之比为横坐标,以峰面积之比为纵坐标,建立坐标系进行线性分析。(Z)-8-十二碳烯-1-醇

线性方程为 $y=0.7676x-0.00196$ 相关系数为0.9997; (E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯线性方程为 $y=0.8172x+0.00057$ 相关系数为0.9997; (Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯线性方程为 $y=0.7971x+0.01031$ 相关系数为0.9997。结果表明,梨小性迷向素在1 528~5 813 mg/L质量浓度范围内线性关系良好。

2.4 分析方法的精密度试验

从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱条件下进行测定,其结果经统计分析。(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯和(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的标准偏差分别为0.021、0.019和0.130,变异系数分别为2.58%、0.23%和0.15%(见表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
(Z)-8-十二碳烯-1-醇	0.82	0.82	0.021	2.58
	0.78			
	0.81			
	0.83			
	0.84			
(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	8.19	8.19	0.019	0.23
	8.20			
	8.22			
	8.17			
	8.18			
(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	87.80	87.73	0.130	0.15
	87.89			
	87.76			
	87.55			
	87.66			

2.5 分析方法的准确度试验

从已知质量分数的梨小性迷向素原药[(Z)-8-十二碳烯-1-醇0.82%、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯8.19%、

(上接第32页)

密度,线性关系良好,操作简便、快速,是进行产品质量检测较理想的分析方法。

表3 方法回收率测定结果

有效成分	序号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
噁霉灵	1	10.2	10.1	99.0	99.4
	2	14.7	14.6	99.3	
	3	21.1	21.0	99.5	
	4	26.2	26.1	99.6	
	5	31.2	31.1	99.7	
噻呋酰胺	1	10.3	10.3	100.0	99.4
	2	15.2	15.1	99.3	
	3	20.3	20.1	99.0	
	4	25.8	25.6	99.2	
	5	30.7	30.5	99.3	

(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯87.73%]中称取5个试样,分别添加一定质量标样,在上述色谱操作条件下进行测定。测得(Z)-8-十二碳烯-1-醇的平均回收率为102.61%,(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的平均回收率为99.01%,(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的平均回收率为99.55%(见表2)。

表2 分析方法的准确度试验结果

有效成分	理论加入量/ mg	实际测得量/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
(Z)-8-十二碳烯-1-醇	0.449	0.462	102.90	102.61
	0.433	0.446	103.00	
	0.468	0.468	100.00	
	0.509	0.529	103.93	
	0.496	0.512	103.23	
(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	4.391	4.439	101.09	99.01
	4.234	4.164	98.35	
	4.578	4.492	98.12	
	4.979	4.944	99.28	
	4.851	4.764	98.21	
(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	45.245	45.640	100.87	99.55
	43.554	42.944	98.60	
	47.129	47.079	99.89	
	51.252	51.072	99.65	
	49.914	49.284	98.74	

3 结论

本方法能够测定梨小性迷向素原药中的有效成分。方法线性关系良好,精密度、准确度高,分离效果好,且操作简便、快速,是产品检测较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 周慧. 梨小食心虫性迷向素[J]. 农业知识: 致富与农资, 2017(1): 53. (责任编辑: 顾林玲)

参考文献

- [1] 李秋梅, 王艳梅, 黄培鑫, 等. 3%甲霜·噁霉灵水剂的气相色谱分析[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 37-39.
 [2] 许允成, 崔丽丽, 王燕, 等. 噁霉灵在人参和土壤中的残留动态及最终残留量研究[J]. 现代农药, 2015, 14(1): 29-31.
 [3] 李秋梅, 王艳梅, 黄培鑫, 等. 30%噁霉灵水剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2017, 56(11): 805-806; 814.
 [4] 郭利丰, 丁佩, 徐永. 噻呋酰胺原药的高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2014, 13(4): 28-29.
 [5] 韦利娜, 张静静, 汪芙蓉, 等. 水稻田样品中噻呋酰胺残留检测方法研究[J]. 农药学报, 2013, 15(3): 311-315.
 [6] 李彦飞, 范东升, 黄华树, 等. 20%噻呋·吡唑啉酮悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2017, 16(5): 27-28; 52.

(责任编辑: 顾林玲)