

气相色谱-质谱联用法测定诱虫烯混剂中有效成分含量

付振方 董晓莲 顾晓庆 袁钢 殷品品 吴鹏 沈永昕 沈竹军

(通标标准技术服务(常州)有限公司,江苏常州 213022)

摘要 本文采用石英毛细管色谱柱 HP-5 MS(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm)和质谱(EI 离子源)、SIM 模式,建立了一种气相色谱-质谱联用法对含诱虫烯混剂进行分析的方法。结果表明,诱虫烯与异构体分离良好,在质量浓度 0.000 05%~0.100 00% 范围内线性关系良好,相关系数为 0.999 8;平均回收率在 89.8%~101.5% 之间,相对标准偏差为 2.0%。该方法简便、分离效果好、准确性和重现性好,可用于诱虫烯混剂的定量检测。

关键词 气相色谱质谱法;诱虫烯混剂;分析

中图分类号 O657.63 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)11-0101-01

Determination of the Content of Active Ingredients in (Z)-9-Tricosene Products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry
FU Zhen-fang DONG Xiao-lian GU Xiao-qing YUAN Gang YIN Pin-pin WU Peng SHEN Yong-xin SHEN Zhu-jun
 (SGS Standard Technology Service Co., Ltd., Changzhou, Changzhou Jiangsu 213022)

Abstract In this paper, a quartz capillary column HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm) and mass spectrometry(EI ion source) and SIM mode were used to establish a gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of (Z)-9-Tricosene products. The results showed that (Z)-9-Tricosene and isomers were well separated, and the linear relationship was good in the range of 0.000 05%~0.100 00%, and the correlation coefficient was 0.999 8. The average recovery was between 89.8%~101.5% and the relative deviation was 2.0%. The method can be used for the quantitative detection of (Z)-9-Tricosene products for its simple, good separation effect, accuracy and reproducibility.

Key words gas chromatography-mass spectrometry; (Z)-9-Tricosene products; analysis

诱虫烯(Muscalure)化学名为顺-9-二十三烯,最初是由 Carlson 等从雌家蝇体内分离得到,后由瑞士山道士公司开发生产。诱虫烯对人畜毒性低^[1-2],在使用范围上不仅对家蝇具有极大的引诱性,而且还能对蟑螂、蚊虫等进行诱杀;同时其使用量很低便可达到引诱目的,因而诱虫烯是一种重要的昆虫引诱剂^[3]。使用诱虫烯诱杀的方式一般有 2 种,一种是作为性诱剂干扰昆虫交配;另一种是其可与毒物混合,通过诱集昆虫取食达到诱杀目的。

目前,市场上常见的是与毒剂混合使用,如诱虫烯-敌敌畏混剂、诱虫烯灭多威混剂等,效果显著^[4-5]。由于诱虫烯具有异构体且在混剂中的使用量很低(0.6%~0.8%),从而加大了检测难度^[6],使用 GC-MS 定量检测低浓度的诱虫烯混剂尚未见报道。为此,本文介绍了一种使用气相色谱质谱联用、标准曲线定量的分析方法,该方法准确可靠、重现性高,可满足对于含低量诱虫烯混剂的测试。

1 材料与方

1.1 仪器和试剂

7890B-5977B 气相色谱仪(单四极杆, EI 源); AL104 电子天平(瑞士, Mettler Toledo 公司),精确至 0.1 mg。丙酮和二氯甲烷为色谱纯;标准品诱虫烯(85.0%, Dr. Ehrenstorfer GmbH);含诱虫烯 0.03% 的混合毒剂,由国内某药企生产。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 气相色谱条件。HP-5 MS(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口 280 ℃,载气(高纯氦气),流速 1.0 mL/min,分流比 20:1,进样体积 1.0 μL,柱箱 60 ℃(保持 5 min)、以 5 ℃/min 升至 280 ℃(保持 5 min);质谱条件为传输线 250 ℃、离子源 230 ℃、四级杆 150 ℃。

1.2.2 质谱条件。电子轰击源(EI), 70 eV,传输线 250 ℃,离

子源 230 ℃,四级杆 150 ℃,溶剂延迟 4 min,扫描模式 SIM,定量离子 55、69、83、97、111。

1.3 标准溶液、样品溶液及加标试液的配制

准确称取诱虫烯标样 53.6 mg 至 100.0 mL 容量瓶中,用二氯甲烷溶解,定容并摇匀。分别用移液管准确移取 0.01、0.10、0.50、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 至 100.0 mL 容量瓶中,用二氯甲烷定容并摇匀,即为标准溶液。

准确称取试样 0.9 g 至 100.0 mL 容量瓶中,用甲醇溶解,定容并摇匀即为样品溶液。

准确称取试样 0.9 g 至 100.0 mL 容量瓶中,准确加入 0、0、0.204 0、0.464 5、0.555 6、0.589 5 mg 标样,用甲醇溶解,定容并摇匀即为加标试液。

1.4 定性及定量分析

取配制好的标准溶液,首先使用 SCAN 模式进行扫描,取丰度比高的离子作为定量定性离子进行 SIM 模式定量检测标样及样品。

2 结果与分析

2.1 溶剂选择

诱虫烯易溶于烃类及醇类溶剂中,但在试验中发现使用二氯甲烷配制的标液易于储存,而甲醇却具有较二氯甲烷更易于溶解 WDG 剂型的优点,因而使用二氯甲烷配制标液,用甲醇溶解样品。

2.2 色谱分离条件选择

由于诱虫烯气化温度高且具有异构体,故选择弱极性色谱柱,以 60 ℃为起始温度,保持 5 min;再以 5 ℃/min 升至 280 ℃,保持 5 min,达到很好地分离目的。从气相色谱-质谱联用仪得出的诱虫烯标准品气相色谱-质谱图(图 1)可以看出,诱虫烯的保留时间为 39.285 min;响应质谱图中的主要碎片离子如图 2 所示,选择碎片离子 55、69、83、97、111 作为检测对象。

作者简介 付振方(1986-),男,安徽六安人,硕士,工程师,从事农药分析工作。

收稿日期 2019-02-22

(下转第 107 页)

细菌性病害有一定的抑制作用,但浓度为3%时对菇体生长有影响;浓度为1%时对细菌性病害防治效果不明显,病害继续发展。漂白粉浓度为1%、2%、3%时对细菌性病害无抑制作用,病害继续发展,甚至越来越严重;而且漂白粉会影响菇体生长,造成菇体长势差。因此,发生细菌性病害后,可采用2%四环素药水对病株进行喷施,有一定的防治效果。

表1 2种药物处理细菌性病害情况

处理	发展情况	生长情况	菇体颜色
1%四环素	病害继续发展	差	正常
2%四环素	有一定抑制作用	正常	正常
3%四环素	有一定抑制作用	很差	正常
1%漂白粉	病害发展严重	很差	正常
2%漂白粉	病害发展严重	差	不正常
3%漂白粉	病害发展严重	差	不正常
清水	病害发展严重	正常	正常
不处理(CK)	病害继续发展	正常	正常

4 结语

杏鲍菇细菌性病害防治应坚持预防为主、综合防治,

(上接第101页)

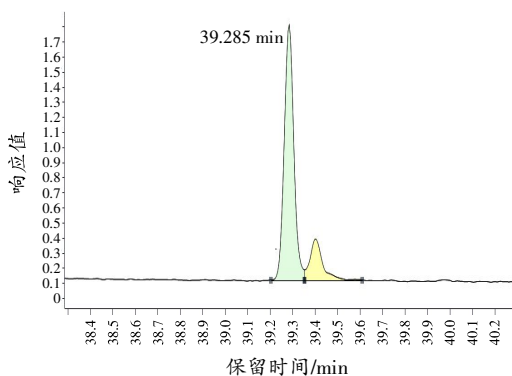


图1 诱虫烯色谱图

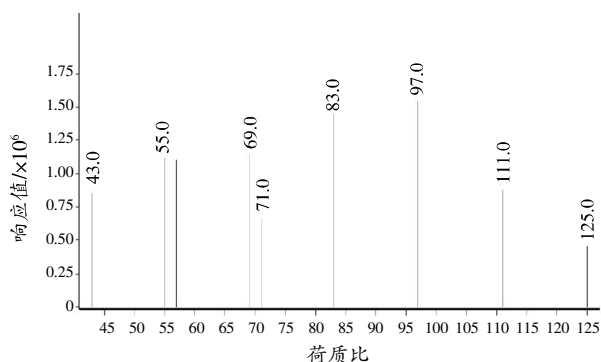


图2 诱虫烯质谱图

2.3 方法考察与性能评价

以质荷比83碎片为定量离子,使用系列浓度标准溶液绘制标准曲线,如图3所示,在该质量浓度范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=731.188x-27.644$ ($R^2=0.9998$),质量浓度范围为0.00005%~0.10000%。在方法精密性($n=6$)和回收率上也达到令人满意的结果,浓度为0.0036 mg/mL时,相对标准偏差为2.0%;从表1可以看出,平均回收率为89.8%~101.5%。

3 结论与讨论

本研究经反复探索,所选用的色谱和质谱条件不仅能

严格控制每个生产环节,严格按操作规程实施。在栽培袋进入出菇培养前彻底消毒出菇房,在温度刺激栽培袋诱导出菇期间保持较低的空间湿度,减少菇体感病几率。若发现细菌性病害,距采收8 d,采用2%四环素药水对病株进行喷施,降低空间相对湿度至85%。不建议采取整间菇房喷药的办法来控制细菌性病害。采收后及时清理残菇、断根,清除菌包,保证菇房清洁,以有效防止杏鲍菇菌袋隐性污染。

5 参考文献

- [1] 张志鸿.杏鲍菇工厂化高效栽培关键技术研究[D].福州:福建农林大学,2013.
- [2] 吴振琴,李峰.浅谈工厂化栽培杏鲍菇细菌病害的防治[J].食用菌,2013,35(6):65-66.
- [3] 黄建春.设施化栽培杏鲍菇的病害控制[J].食用菌,2009,31(3):70.
- [4] 支月娥,黄建春,汪毅,等.杏鲍菇细菌性病害病原菌研究[J].食用菌,2009,31(2):60-61.
- [5] 许红春.食用菌病虫害危害分析与防治关键控制点[J].乡村科技,2017(30):68-69.
- [6] 李宇伟,连瑞丽,刘永录.杏鲍菇生产中常见问题及防范对策[J].郑州牧业工程高等专科学校学报,2009,29(4):30.

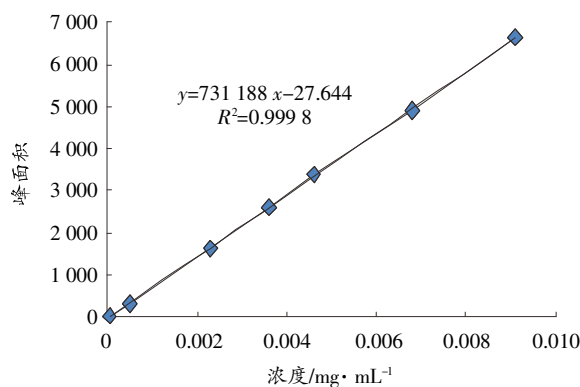


图3 诱虫烯标准曲线

表1 方法的回收率试验($n=3$)

序号	样品量 g	加入量 mg	所测含诱虫烯平均值 mg	平均回收率 %
1	0.8016	0	0.2333	-
2	0.8895	0	0.2633	-
3	0.8148	0.2040	0.4267	89.8
4	0.9160	0.4645	0.7100	93.7
5	0.9207	0.5556	0.8009	94.4
6	0.9055	0.5895	0.8701	101.5

够使诱虫烯异构体分离;同时在诱虫烯的试验检测浓度范围内,线性和回收率均达到令人满意的结果,方法重现性好。这对于诱虫烯混剂的生产及检测研究具有重要的借鉴意义。

4 参考文献

- [1] 周桂东.我国环保型杀虫剂的研究现状与发展方向[J].农家参谋,2017(24):232.
- [2] 沙家俊,张敏恒,姜雅君,等.国外新农药品种手册[M].北京:化学工业出版社,1992.
- [3] 程暄生.家蝇引诱剂的出现及其发展[J].卫生杀虫药械,1997(1):1-4.
- [4] 程运斌,刘育清.蟑螂病毒杀蟑饵剂中诱虫烯的定量分析研究[J].广东化工,2016,43(10):74-75.
- [5] 姜志宽,邵则信.家蝇引诱剂及毒饵的研究进展[J].卫生杀虫药械,2000(2):4-8.
- [6] 朱宏庆,曹红,王静.家蝇引诱剂:诱虫烯的合成研究[J].农药,1999(7):7-8.