

# 溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱 测定电热蚊香中的有效成分

王东新

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用新型高效耐高温溶胶-凝胶气相色谱柱对电热蚊香片中的有效成分丙炔菊酯进行定量分析, 以邻苯二甲酸二丁酯为内标, 回收率为 100.5%, 相对标准偏差(变异系数)是 0.92%, 本方法简单而又准确可靠。

[关键词] 丙炔菊酯, 溶胶-凝胶, 气相色谱

[中图分类号] O675.8; [文献标识码] B; [文章编号] 1672-1292(2002)03-0070-04

## 0 引言

溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱是一类新型的色谱柱。与传统的色谱柱相比较, 此类色谱柱柱容量大, 约为传统柱的 2~3 倍<sup>[1]</sup>; 而且热稳定性好, 以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为固定相的溶胶-凝胶柱可在高达超过 400 的温度下正常工作<sup>[1]</sup>, 而 PDMS 传统柱的最高使用温度仅为 350; 此外, 溶胶-凝胶柱对各类有机化合物, 特别是游离的脂肪酸等极性化合物, 都有很好的分离效果<sup>[2,3]</sup>, 而这些极性化合物在传统柱上通常得到较宽的拖尾峰, 甚至不能出峰。但是到目前为止, 溶胶-凝胶柱在色谱分析中还没有得到推广和应用。

丙炔菊酯(Prallethrin)是一种拟除虫菊酯类杀虫剂, 其驱灭蚊虫的效果优于丙烯菊酯(Allethrin), 因而丙炔菊酯近年来常被用来制作无烟、低污染、高效电热蚊香片。然而, 目前丙炔菊酯还没有标准检验方法, 在有限的分析方法中, 也只见到对电热蚊香液有一些报道<sup>[4,5]</sup>。

在本研究中, 将高效溶胶-凝胶气相色谱柱应用于电热蚊香片中的丙炔菊酯的分析, 在较短的分析时间内, 有效成分、内标物及蚊香片中的其它杂质得到很好的分离, 且此方法有很好的准确性和重复性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和药品

HP4890D 气相色谱仪(Agilent Technologies), 配有 FID 检测器; KQ218 超声波清洗器, 昆山超声仪器有限公司; 10 L 微量注射器; 丙炔菊酯标准品(92%), 由扬农化工集团提供; 邻苯二甲酸二丁酯(分析纯), 上海曹杨第二试剂厂; 丙酮(分析纯), 南京化学试剂厂; 市售必扑(广州, 利高曼有限公司)、金鹿(福建, 金鹿日化股份有限公司)、全无敌(江苏同大气雾股份有限公司)、枪手(B片, 河北康达有限公司)等品牌电热蚊香片。

### 1.2 色谱条件

色谱柱: 自制溶胶-凝胶(sol-gel)毛细管色谱柱(固定相为聚二甲基硅氧烷), 9 m 0.25 mm i.d.; 载气 N<sub>2</sub> 流速 14 mL/min; 空气流速 385 mL/min; H<sub>2</sub> 流速 30 mL/min; 柱温 210; 进样口温度 250; 检测

收稿日期: 2002-08-14

作者简介: 王东新, 1949-, 博士, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 从事气相色谱柱的开发和应用研究。

基金项目: 南京师范大学留学回国人员启动基金(项目编号: 2001HXXXGQB912)

器温度 280 ; 分流比 5 : 1; 进样量 1  $\mu$ L.

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 内标溶液的配制

准确称取内标物邻苯二甲酸二丁酯约 0.8 g 于 200 mL 容量瓶中并用丙酮稀释至刻度.

#### 1.3.2 标准溶液的配制

准确称取约 0.02 g 丙炔菊酯标准品于 10 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 上述内标溶液, 再用丙酮稀释至刻度.

#### 1.3.3 样品溶液的配制

从 必扑 电热蚊香片随机选取 10 片(约 10 g), 将其剪碎后准确称量并放入烧杯, 加入 25 mL 上述内标溶液, 再加 25 mL 丙酮, 用表面皿盖好, 超声振荡 10 min, 然后浸泡 10 min, 再超声振荡 10 min, 过滤后将蓝色滤液盖好备用.

#### 1.3.4 峰面积的测量

在本实验的色谱条件下, 取 1  $\mu$ L 标准溶液和 1  $\mu$ L 样品溶液分别注入气相色谱仪, 测量丙炔菊酯和内标的峰面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性测量

称取不同重量的丙炔菊酯标准品, 加入 5 mL 内标溶液, 再加入 5 mL 丙酮配制成溶液. 进样 1  $\mu$ L, 根据所得数据绘制成曲线, 如图 1 所示. 由图可见, 线性关系良好, 线性回归方程为  $y = 1.1596x + 0.0079$ , 线性相关系数为 1.

### 2.2 色谱分析

在 1.2 的色谱条件下, 分别取 1  $\mu$ L 标准溶液(1.3.2)和 1  $\mu$ L 必扑 电热蚊香片样品溶液(1.3.3)进样, 得色谱图如图 2、图 3 所示.

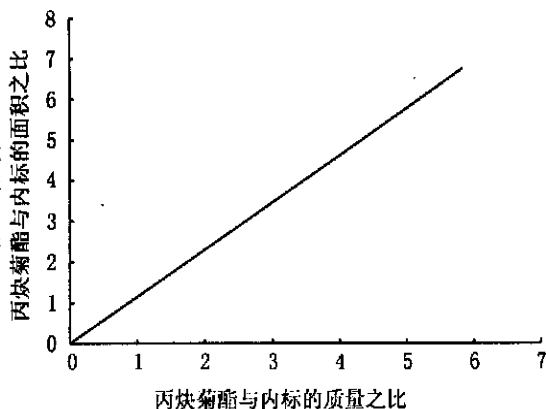
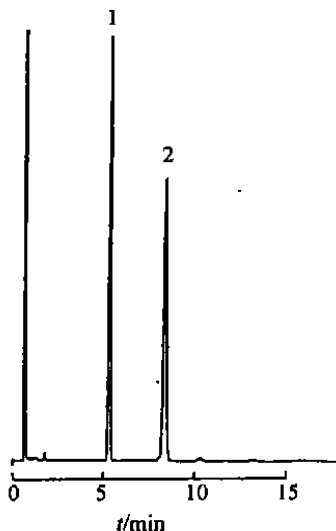
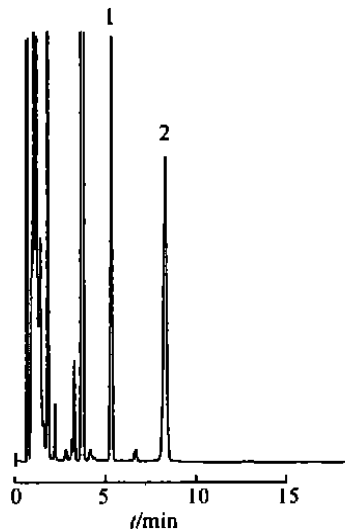


图1 丙炔菊酯线性关系图



1. 邻苯二甲酸二丁酯  $t_R$ : 5.47 min; 2. 丙炔菊酯  $t_R$ : 8.52 min

图2 丙炔菊酯标准品及内标物气相色谱图



1. 邻苯二甲酸二丁酯  $t_R$ : 5.47 min; 2. 丙炔菊酯  $t_R$ : 8.51 min

图3 必扑 电热蚊香片气相色谱图

2.3 蚊香片中丙炔菊酯的含量

上述 必扑 蚊香片样品中丙炔菊酯的含量可按下式计算:

丙炔菊酯的含量(%) =  $\frac{W_i - P - A_i A_s}{(W_i - A_i A_s)} 100$

上式中:  $W_i$  是标准样品的质量;  $P$  是标准样品的纯度;  $W_i$  是样品的质量;  $A_i$  为样品溶液中丙炔菊酯的峰面积;  $A_s$  为样品溶液中内标邻苯二甲酸二丁酯的峰面积;  $A_i$  是标准溶液中丙炔菊酯的峰面积;  $A_s$  是标准溶液中内标邻苯二甲酸二丁酯的峰面积.

2.4 精密度的测定

对 必扑 电热蚊香片, 重复测定 10 次, 其丙炔菊酯的百分含量如表 1 所示.

表 1 丙炔菊酯的精密度测量

蚊香片中丙炔菊酯的百分含量										平均百分含量	标准偏差	变异系数(%)
1.06	1.03	1.04	1.04	1.05	1.05	1.04	1.06	1.04	1.05	1.05	0.00966	0.92

2.5 准确度的测定

对上述 必扑 蚊香片, 加入不同量的丙炔菊酯标准品, 测定其回收率, 结果如表 2 所示.

表 2 丙炔菊酯的回收率

蚊香片重量 g	加标准品前丙炔菊酯含量 g	加标准品后丙炔菊酯含量 g	加入的标准品中含丙炔菊酯重量 g	回收率 %	平均回收率 %
0.9874	0.0104	0.0733	0.0616	102.0	100.5
1.0180	0.0107	0.0397	0.0287	101.0	
0.9752	0.0102	0.0546	0.0451	98.5	

2.6 几种市售电热蚊香片的检测

利用溶胶-凝胶色谱柱对几种品牌的电热蚊香片进行检测, 其丙炔菊酯含量的检测结果列于表 3.

表 3 蚊香片中丙炔菊酯的含量

品种	1	2(甲片)	2(乙片)	3	4
商品标识量 (mg/片)	10	10	10	9	10
实测值 %	1.05	1.85	1.45	1.27	1.54

\* 每片质量: 1 g

3 结论

热稳定性、分离性能俱佳的溶胶-凝胶气相色谱柱首次被用来分析电热蚊香片中的有效成分丙炔菊酯. 色谱图显示分离效果好; 变异系数(相对标准偏差) 仅为 0.92% 说明测量的精密度高; 100.5% 的回收率证明分析结果准确; 整个实验操作简便易行. 此法为分析丙炔菊酯及同类化合物提供了一个新的方法, 同时也是高效溶胶-凝胶柱在色谱分析领域中的实际使用的一次有意义的探索. 为溶胶-凝胶色谱柱的应用开辟了一条新的途径.

实验过程中得到了扬农化工集团王怀明先生的大力支持, 在此一并致谢.

[参考文献]

[1] Wang Dongxin. Sol-Gel Chemistry-Mediated Novel Approach to Column Technology for High-Resolution Capillary Gas Chromatography [Ph D Dissertation][D]. Tampa, Florida: University of South Florida, 2000.

[2] Wang D, Chong S L, Malik A. Sol-Gel Column Technology for Single-Step Deactivation, Coating, and Stationary-Phase Immobilization in High-Resolution Capillary Gas Chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69: 4566~ 4576.

[3] 王东新, Malik A. 溶胶凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱[J]. 色谱, 2002, 20(3): 279~ 282.

[4] 明九雪, 钱传范. 电热蚊香液中右旋炔丙菊酯的气相色谱分析方法[J]. 农药科学与管理, 1998, 67(3): 5.

- [5] 郑曙昭, 李荣专, 黄宗平. 毛细管气相色谱法测定电热蚊香液中的丙炔菊酯[J]. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(1): 45~47.

## Determination of Prallethrin in Electrothermal Mosquito repellent Incense by Adopting Sol-Gel Capillary Gas Chromatography

Wang Dongxin

(College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, RPC)

**Abstract:** A gas chromatographic method with sol-gel capillary PDMS column for quantitative determination of prallethrin is reported. Dibutyl phthalate is used as the internal standard. The average recovery is 100.5% and the relative standard deviation is 0.92%. This method is simple and accurate.

**Key words:** prallethrin, sol-gel, gas chromatography

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 10 页)

- [6] W C Chew, Y M Wang. A fast algorithm for solution of a scattering problem using a recursive aggregate tau matrix method [J]. Microwave Opt. Tech. Lett., 1990, 3: 164~169.
- [7] L Gurel, W C Chew. A recursive T-matrix algorithm for strips and patches[J]. Radio Science, 1992, Vol 27(Num 3): 387~401.
- [8] Levent Gurel, W C Chew. Recursive T-matrix algorithms for the solution of electromagnetic scattering from and patch geometries[J]. IEEE Transaction on Propagation, 1993, VOL 41( NO 1): 91~99.
- [9] S K Chang, K K Mei. Application of the unimoment method to electromagnetic scattering of dielectric cylinders[J]. IEEE Trans. Antennas Propagation, 1976, VOL 24: 35~42.

## RATMA Algorithm Used to Analyse the EM Scattering of Multiple Cylinders

Cheng Tangbai, Zhou Jianjiang, Yu Zhendong, Shu Yongze

(College of Information, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 210016, Nanjing, PRC)

**Abstract:** In the paper, the new EM scattering algorithm has been introduced - Recursive Aggregate T-Matrix Algorithm (RATMA) and the derivation of the algorithm has been given. The numerical results of the algorithm have demonstrated that the algorithm is precise and efficient and has advantages over conventional method of moment in computational speed and requirement for storage space. Therefore it can be used to compute EM scattering of electrically large object and multiple objects.

**Key words:** addition theorem, RATMA, electrically large

[责任编辑: 刘健]