

农药分析

氧乐果原药中主要杂质的GC/MS定性分析

汪丽萍, 田芹, 周志强
(中国农业大学理学院应用化学系, 北京100094)

摘要 利用气相色谱-质谱联用仪对氧乐果原药中所含主要杂质进行了定性分析, 据GC/MS结果和氧乐果生产工艺推断其两种主要杂质为*O,O*-二甲基亚磷酸酯和*O,O*-二甲基-S-(甲氧基羰基甲基)硫代磷酸酯, 合成杂质标样, 由保留时间及质谱图确证了推断的杂质组成和结构, 推测其质谱裂解途径, 为氧乐果的分析及生产提供依据。

关键词 氧乐果, 气相色谱-质谱, 定性分析, 质谱, 裂解途径

中图分类号: TQ450.7 **文献标识码**: A **文章编号**: 1006-0413(2005)07-319-03

Identification of the Primary Impurities in Omethoate Technical by GC/MS

WANG Li-Ping, TIAN Qin, ZHOU Zhi-Qiang

(College of Sciences, Department of Applied Chemistry, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: The primary impurities contained in omethoate technical were identified by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). From GC/MS results along with the process used to manufacture omethoate, it was concluded that the two main impurities were dimethyl phosphite and *O,O*-dimethyl-S-(methoxycarbonylmethyl) phosphorothioate. Samples of the impurities were synthesized and their composition and structure confirmed by retention time and the mass spectra output. A possible mass spectra fragmentation pathway is proposed. These results provide a basis for omethoate production and analysis.

Key words: omethoate, gas chromatography-mass spectrometry, qualitative research, mass spectrum, fragmentation pathway

氧乐果^[1]英文通用名 omethoate, 化学名称为 *O,O*-二甲基 *S*-甲基氨基甲酰基甲基硫代磷酸酯。该药 1957 年由 Danterman 等首先报道, 1965 年由拜耳公司生产, 是一种高效、广谱性有机磷杀虫、杀螨剂。具有较强的内吸、触杀和胃毒作用, 对抗性蚜虫有很强的活性, 对飞虱、叶蝉、介壳虫及其他刺吸式口器害虫都有很强的杀灭效果。本文采用气相色谱-质谱联用技术对氧乐果原药中主要杂质进行定性分析^[2,3], 并探讨了其质谱裂解途径, 对氧乐果的分析及生产提供有效、实用的帮助。

1 试验部分

1.1 试剂

丙酮: 分析纯; 氧乐果原药样本 (纯度 $\geq 93.0\%$); 杂质标样: 实验室合成。

1.2 仪器及操作条件

气相色谱-质谱联用仪, Thermo Finigan 气相色谱-质谱 2000。

气相色谱条件: 色谱柱 DB-5 (30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m); 柱初温 60 $^{\circ}$ C, 保留 1.5min, 然后 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C, 16 $^{\circ}$ C/min 升温至 300 $^{\circ}$ C 保留 2min 完成分析。载气为高纯 He (99.999%); 载气流速 1ml/min; 进样口

温度为 250 $^{\circ}$ C; 进样量 1 μ l。

质谱操作条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度 240 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 电子能量 70eV; 质量范围 41~340u; 扫描速度 1.0sec/scan。

1.3 试验步骤

(1) 对氧乐果原药进行 GC/MS 分析, 推断主要杂质结构;

(2) 根据所推断结构合成标样, 进行红外光谱、核磁共振、质谱检测, 证明所合成化合物为目标物;

(3) 将合成标样在同样条件下进行 GC/MS 分析, 与原药中杂质的保留时间 t_R 及质谱图进行对比, 确认所推断结构。

2 结果与讨论

氧乐果原药经气相色谱分离, 质谱检测, 得到氧乐果及杂质的总离子流色谱图, 见图 1。

一般农药原药中杂质的结构大多与该农药的结构有或多或少的相似之处, 所以, 根据氧乐果的质谱数据 (见表 1) 了解其分子裂解过程, 有助于杂质的结构分析^[4]。在氧乐果的质谱图中, 有 m/z 47、58、79、80、95、109、110、141、156、183。由于氧乐果属于有机磷农药, 易分解, 因此在质谱图中其分子离子峰

收稿日期: 2004-11-10, 修返日期: 2005-02-21

作者简介: 汪丽萍 (1978-), 女, 土家族, 湖北建始人, 博士研究生, 从事农药分析研究。

通讯作者: 周志强, 电话: 010-62732937, E-mail: zqzhou@cau.edu.cn

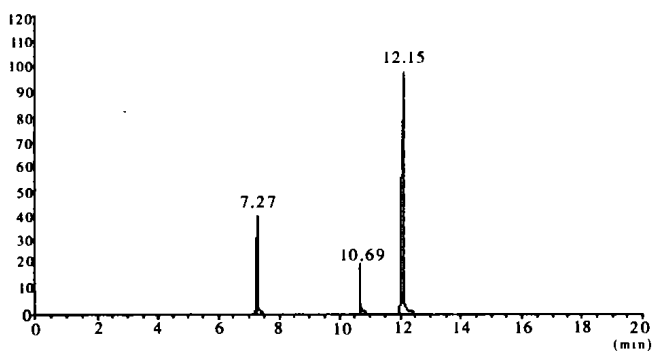


图 1 氧乐果原药的气相色谱-质谱在线总离子流

79、80、93、95、109、110 (见表 1)。分子离子峰为 m/z 110。结合生产工艺,推断杂质 1 为 *O,O*-二甲基亚磷酸酯。氧乐果质谱图中的主要碎片离子的裂解途径见图 2。

表 1 氧乐果原药 GC/MS 分析数据

t_R /min	质谱数据	化合物
7.27	110(M), 109, 95, 93, 80, 79, 47	杂质 I
7.26	110(M), 109, 95, 93, 80, 79, 47	<i>O,O</i> -二甲基亚磷酸酯
10.68	214(M), 183, 182, 155, 154, 125, 109, 93, 79, 47	杂质 II
10.69	214(M), 183, 182, 155, 154, 125, 109, 93, 79, 47	<i>O,O</i> -二甲基- <i>S</i> -(甲氧基羰基甲基)硫代磷酸酯
12.15	213(M), 183, 156, 141, 110, 109, 95, 80, 79, 58, 47	氧乐果

(m/z 213) 很低;质量数为奇数,符合氮规则。杂质 1 (保留时间 $t_R=7.27$) 的质谱图中的主要碎片离子 m/z 47、

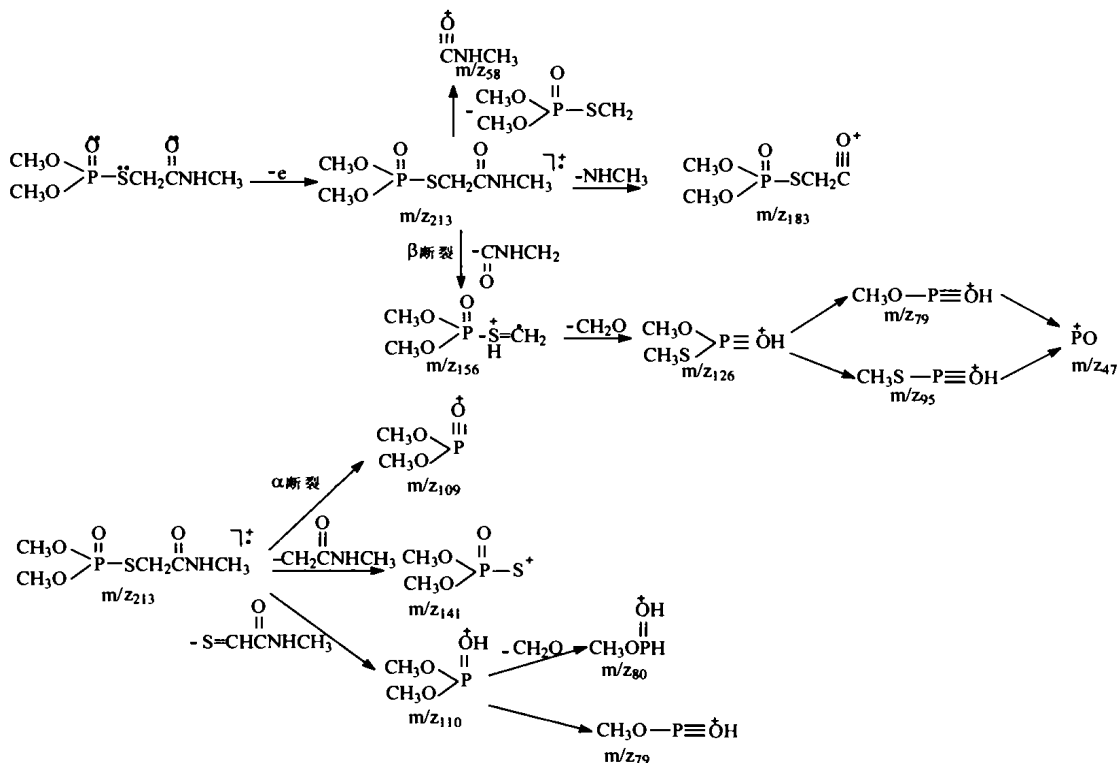


图 2 氧乐果主要碎片离子的裂解途径

合成 *O,O*-二甲基亚磷酸酯经红外光谱、核磁共振谱、质谱检测确认结构后,在相同条件下进 GC/MS 分析,得到总离子流色谱图和质谱图,与原药的总离子

流色谱图和杂质 1 质谱图对比,保留时间 t_R 和特征离子是相同的 (见表 1),可以推断杂质 1 为 *O,O*-二甲基亚磷酸酯。*O,O*-二甲基亚磷酸酯特征离子裂解途径见图 3。

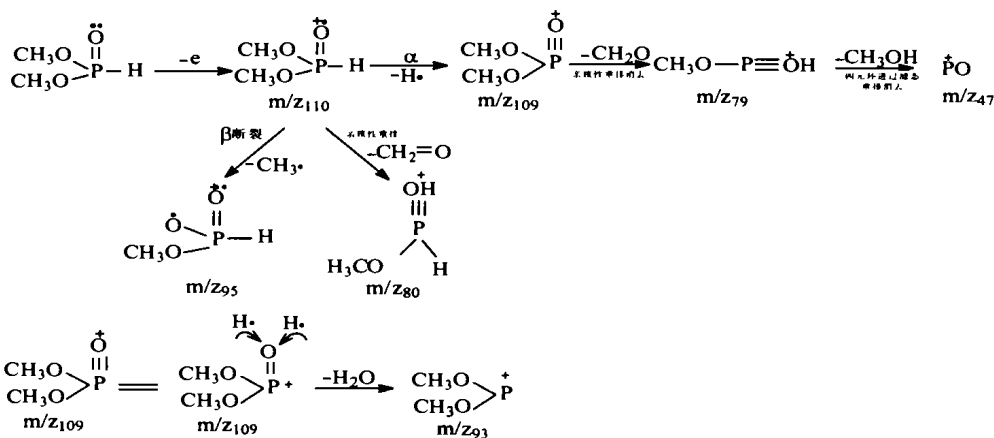


图 3 *O,O*-二甲基亚磷酸酯特征离子裂解途径

应用同样的方法, 推断杂质 2 (保留时间 $t_R=10.68$) 在 MS 中的裂解过程见图 4。为 *O,O*-二甲基-*S*-(甲氧基羰基甲基)硫代磷酸酯, 其

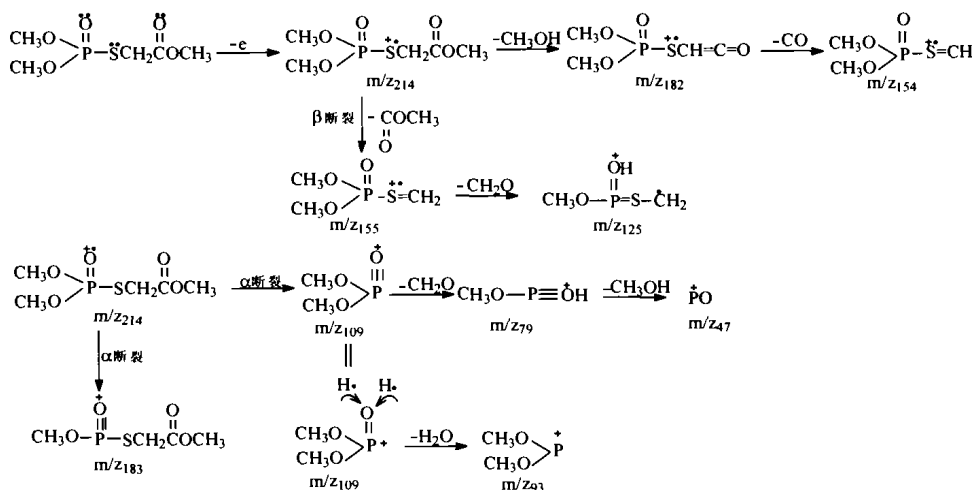


图 4 *O,O*-二甲基-*S*-(甲氧基羰基甲基)硫代磷酸酯在 MS 中的裂解途径

3 结论

利用 GC/MS 测量技术, 并与合成该化合物的标样对比, 成功地确认出了氧乐果原药中的主要杂质是 *O,O*-二甲基亚磷酸酯和 *O,O*-二甲基-*S*-(甲氧基羰基甲基)硫代磷酸酯, 并推断和确认出相应的结构。

参考文献

- [1] 中国标准出版社编. 中国农业标准汇编: 植保与农药卷/上册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1998. 580-583
- [2] 王险, 林吉柏, 宋芳, 等. 三唑酮原药中主要杂质的 GC-MS 定性研究[J]. 农药, 2004, 43(5): 212-213
- [3] 张永忠, 林吉柏, 王志忠, 等. 溴苯腈样品中杂质的定性定量研究[J]. 农药, 2001, 40(11): 20-21
- [4] 常建华. 波谱原理及解析[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 300-318

责任编辑: 夏彩云

4 月份全国农药进出口统计

据海关总署统计, 全国 4 月份进口农药 4733 吨, 同比增长 45.3%, 用汇 2367 万美元, 同比增长 27.1%。全国 4 月份出口农药 39699 吨, 同比增长 7.6%, 创汇 12947 万美元, 同比增长 24.3%。(李建辉)

2005 年 04 月份全国农药进出口统计 (吨、万美元)

品名	4月进口		累计		4月出口		累计	
	进口量	进口额	进口量	进口额	出口量	出口额	出口量	出口额
零售包装杀虫剂	167	27	407	81	1160	314	3852	1041
非零售包装杀虫剂	682	445	1805	1222	12154	4397	39803	15517
零售包装杀菌剂	90	28	182	71	509	94	1344	296
非零售包装杀菌剂	1081	587	3159	1752	5520	2521	22819	9849
零售包装除草剂	1354	362	6443	1702	1189	297	3893	1041
非零售包装除草剂	1236	862	4557	2616	15767	4464	73920	21815
零售包装抗萌剂及植物生长调节剂	0	5	0	5	33	10	74	21
非零售包装抗萌剂及植物生长调节剂	0	1	0	3	1658	610	3897	1729
消毒剂	100	41	343	155	232	39	822	120
零售包装的杀鼠剂及类似产品	0	0	0	0	7	4	40	26
非零售包装的杀鼠剂及类似产品	20	6	46	10	50	17	316	105
其他农药小计	3	3	7	7	1420	180	4413	581
合计	4733	2367	16949	7624	39699	12947	155193	52141

注: 1 吨以下未计, 1 万美元以下未计。进口额按到岸价 (CIF) 计算; 出口额按离岸价 (FOB) 计算。