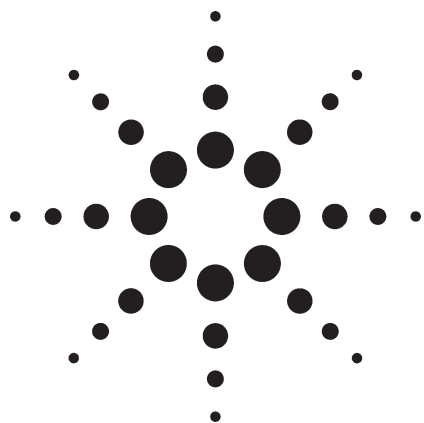




气-质和液-质联用分析杀菌剂配方的组成、污染物及杂质

——农业化学应用

James D. McCurry and Paul Zavitsanos
Agilent Technologies, Inc. 2850 Centerville Road, Wilmington, DE
19808-1610

摘要

利用气-质和液相/电喷雾-质谱联用仪对商用杀菌剂进行了分析。其中，气-质联用可用于分析杀菌剂中的挥发性化合物，但是对于活性化合物，如噁嗪灵，却不能分析。电喷雾/液质联用可以分析噁嗪灵和不挥发的表面活性剂及污染物。本文介绍了气-质和液相/电喷雾-质谱联用仪用于分析商用杀菌剂，结果表明，两种技术具有互补性。

前言

在化学工业中，气-质联用对于复杂化合物的分析起着非常重要的作用。这种快速而有效的技术不仅可以提供目标化合物的详细信息，而且可以提供有关杂质的

信息。然而，气-质只能分析挥发性，非离子型及热稳定性和小分子化合物。而液相色谱则适合分析不挥发性，离子型，极性，热不稳定及大分子化合物。这类化合物占有有机物的 80% 左右[1]。当大气压化学电离技术与质谱联用时，液-质联用在化学分析实验室中，作为气-质联用的互补发挥了重要的作用。

一般商业农药配方含有一种或几种对产量的高低起作用的活化合物和助剂。这些非活性助剂一般由溶剂和表面活性剂组成，有了这些助剂使得农药喷洒更有效。实验中的样品是从家用品店购买而来。活性组分是 N,N-[1,4-piperazinediylbis(2,2,2-trichloroethylidene)] bisformate，重量含量为 6.5%。上述化合物也叫噁嗪灵(CAS 注册号为 26644-46-2)，其结构如图 1 所示。配方中的非活性物质是环己酮，N-甲基-2-吡咯烷和 Alttox 3406-F。Alttox 3406-F 是一种农用分散剂，它由离子型和非离子型表面活性剂和芳香溶剂组成。



Agilent Technologies

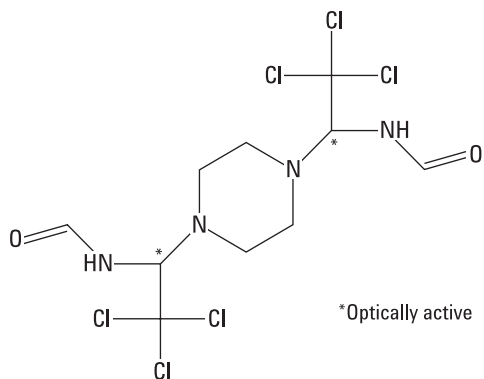


图1. 噻嗪灵的化学结构，是杀菌剂中的活性成份。分子量是 432，结构含有两个光活性碳原子

上述杀菌剂的全分析需要气－质联用和液－质两种技术。气质用于分析挥发性有机物而液质联用于分析表面活性剂及极性化合物。对于噻嗪灵的分析，如何分离是一个挑战。有研究利用气相进行噻嗪灵的分离[2]。但是噻嗪灵的熔点是155℃，因此，对于气相分析，只能使用柱上进样技术(on-column)。

实验部分

气相色谱 / 质谱联用(GC/MS)

制备1% (v/v) 噻嗪灵的乙腈溶液用于气质分析。气－质采用 5973N GC/MS，它由 6890N 气相色谱，7683 自动进样器和 5973N 质谱仪组成。采用冷柱头进样方式进样，以防止噻嗪灵分解。气－质联用仪的分析条件如表 1 所示。

表 1. 气 - 质联用仪的分析条件

气相色谱条件	
色谱柱:	30 m x 0.25 mm, HP-5MS, 0.25 μ m(p/n 19091S-433)
载气:	氦气: 13 psi
流速:	恒流模式, 1.6 ml/min
进样口:	冷柱头进样, 50℃, 柱温箱跟随模式
程序升温:	50℃ 3 分钟, 10℃/min 至 275℃, 恒定 4 分钟
气 - 质传输线温度:	280℃
进样体积:	1 μ L

质谱条件	
电子倍增器:	1400 V
溶剂延迟:	3 分钟
扫描范围:	30-800 (m/z)
扫描域值:	50 counts
A/D 采样速率:	2
扫描速率:	1.95 扫描数 / 秒

电喷雾 - 液相 / 质谱联用(ESI-LC/MS)

同样的样品用 1100 液相 / 质谱进行分析。整个系统包括真空脱气机，二元泵，自动进样器，柱温箱和 SL 型四极杆液 / 质。液 / 质的分析条件如表 2 所示。

结果与讨论

气相色谱 / 质谱(GC/MS)

从气 / 质的数据可以看出，杀菌剂的配方非常复杂。图 2 为杀菌剂分析总离子流色谱图。

表 2. 液/质分析条件

液相色谱条件

色谱柱:	ZORBAX Eclipse XDB-C8, 150mm x 4.6 mm (p/n 993967-906)
流动相:	A= 水, 0.1% 甲酸 B= 乙腈, 0.1% 甲酸
梯度:	0 分钟 30%B; 7 分钟 50% B; 10 分钟 95%B
停止时间:	10 分钟
主流量:	1 mL/min
进样体积:	1 微升
柱温:	30°C

质谱条件

离子源:	电喷雾
干燥气流速:	12 L/min
雾化器压力:	40 psig
干燥气温度:	350°C
毛细管电压:	3500 V (正离子模式); 3000V (负离子模式)
步长(stepsize):	0.1 amu
峰宽(peakwidth):	0.1 分钟
扫描范围:	120 - 1200 amu (<i>m/z</i>)
碰撞解离电压:	60 V

配方中的挥发性化合物可以从质谱图中鉴定出来。主峰是环己酮和N-甲基-2-吡咯烷, 另外, 还有少量的C9 和 C10 的芳烃及萘的取代物。

在总离子流色谱图中, 未发现噻氨灵的标准质谱图 (Wiley 库)。用 203 的萃取离子流图也未发现噻氨灵。这可能是因为噻氨灵没有被洗脱出来。但是从 18 分钟及 20 分钟的两个峰的质谱图来看, 两个峰都含有氯原子, 如图 3A 所示。因为配方中, 除了噻氨灵之外, 没有任何含卤素的化合物, 而 20 分钟的峰的质谱图表明, 该峰含有 2 个氯原子, 如图 3B 所示。这个峰可能是降解产物或者是污染物。

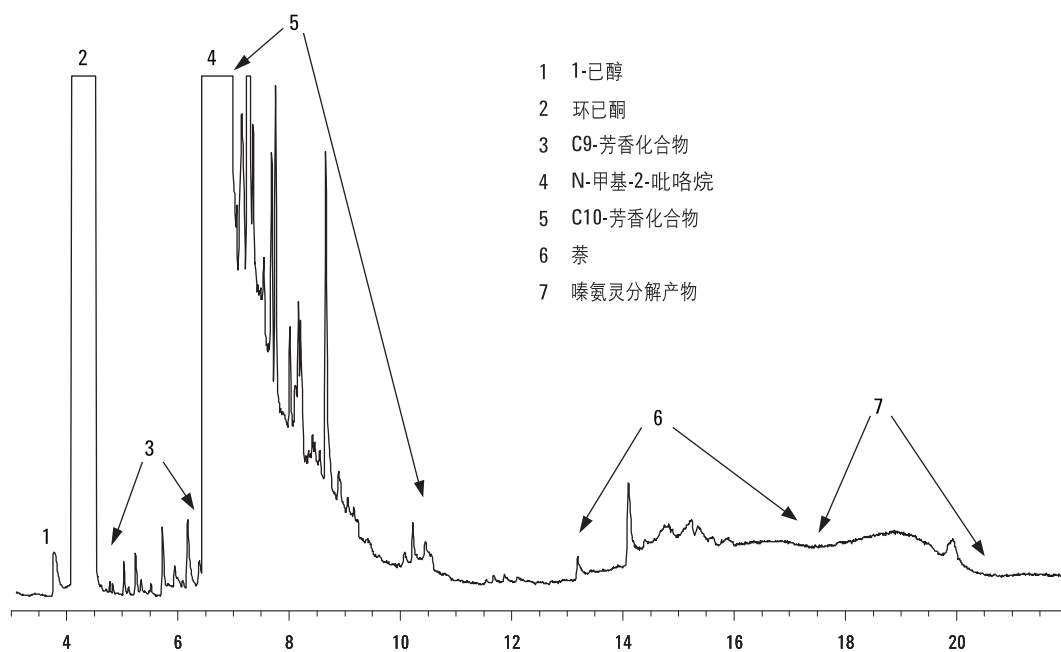


图 2. 气/质分析杀菌剂中挥发性化合物的总离子流色谱图

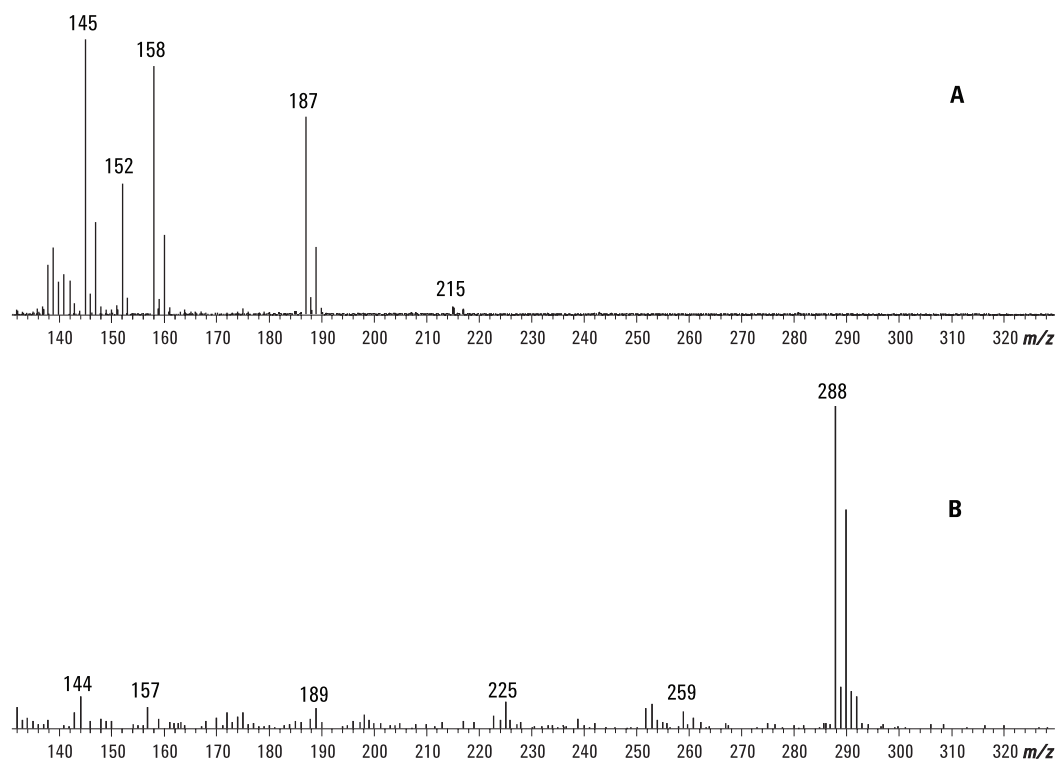


图3. (A)总离子色谱图中18-20分钟峰的平均质谱图。 m/z 145, 158及187峰的分布,说明,含有一个氯原子。(B)在20分钟的峰的平均质谱图,说明结构中含有两个氯原子

电喷雾-液相/质谱(ESI-LC/MS)

图4为正离子模式下的电喷雾-液/质的总离子流色谱图。如图5所示为在0-2分钟内的三个峰的质谱图。因为电喷雾是软电离技术,所以没有产生用来结构解析的碎片离子。但是,峰2的质谱图表明,它含有两个

氯原子。这个化合物可能是与生成噻氮灵有关的杂质或是噻氮灵降解产物。图6为保留时间在10.5分钟至13分钟的三个峰的质谱图。结果表明,这些峰是表面活性剂。

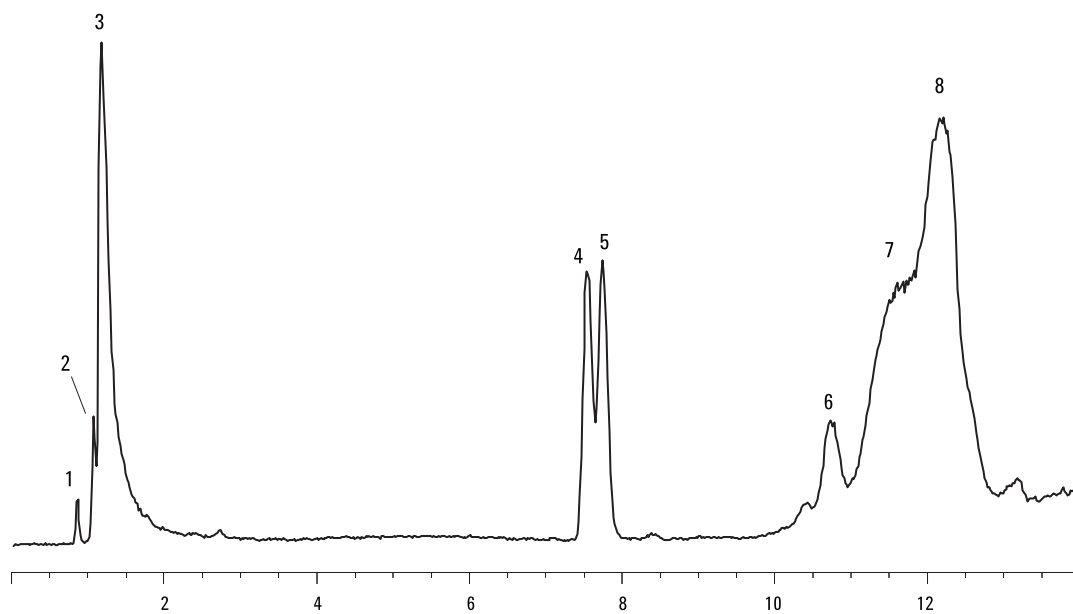


图 4. 电喷雾-液相/质谱(ESI-LC/MS)分析杀菌剂的总离子流色谱图

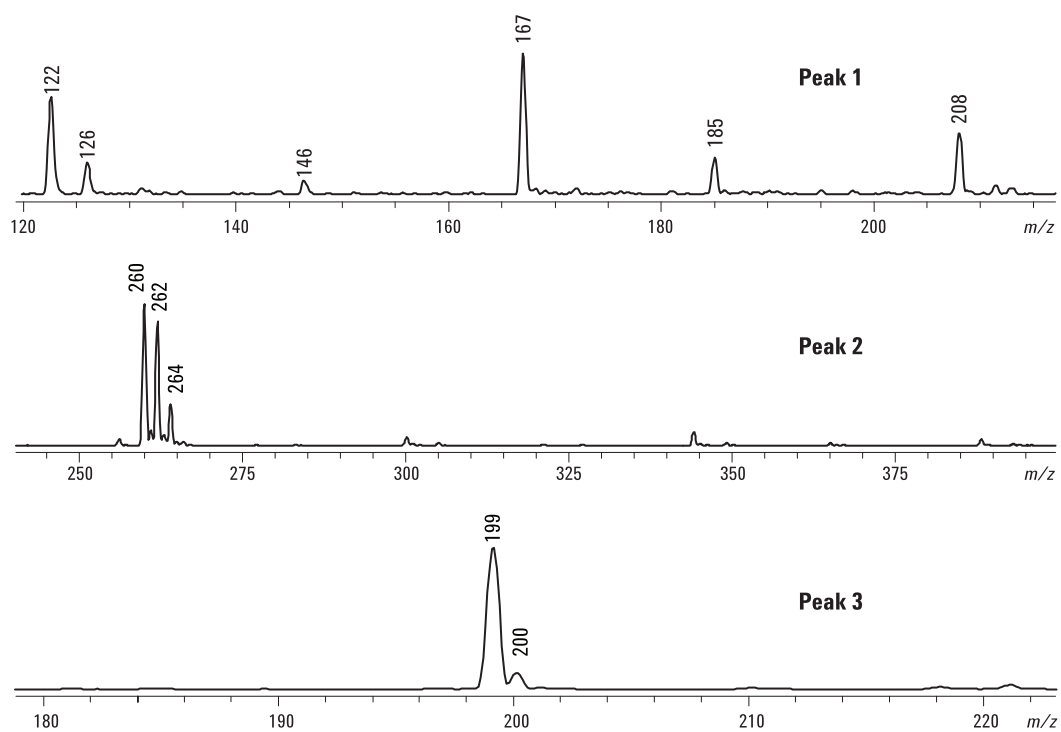


图 5. 峰 1, 2 及 3 的质谱图。峰 2 的质谱图说明该结构含有两个氯原子。这个化合物可能是与生成噻氮灵有关的杂质或是噻氮灵降解产物

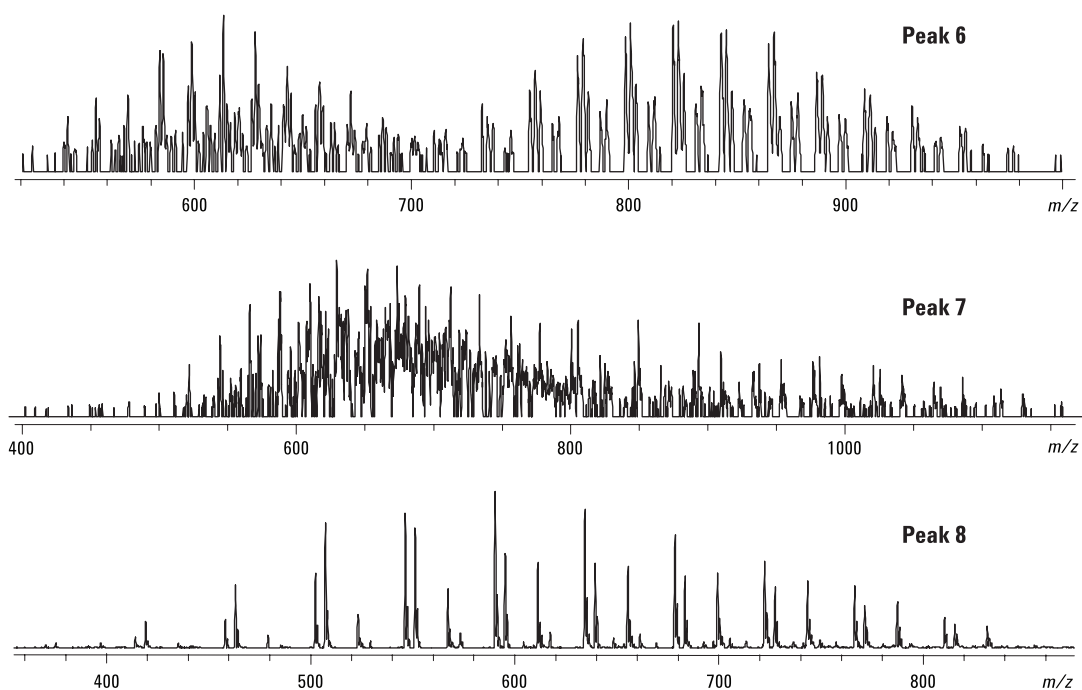


图6. 图4中峰6, 7及8的质谱图。这些化合物是表面活性剂

如图7所示, 峰4和峰5的质谱图是完全一样的, 而且这两个化合物是噁氮灵的活性组分。质子化的分子离子峰 m/z 433 和加钠离子的分子离子峰 m/z 455。 m/z 433–439和 m/z 455–461的多重峰说明含有氯原子的同位素峰。 m/z 388 是由于 m/z 433 的离子重排然后失去一个甲酰胺生成的。这一点可以从 m/z 388–396 的多重峰分布得到确认(含有六个氯原子)。

图4中的两个峰可以从结构的立体化学来解释。噁氮灵的两个光活性碳原子, 有四个结构, 即两对互为镜像的

非对应异构体。S,R和R,S结构是镜像重叠的, 形成无光活性而物理性质不同的内消旋化合物。因此, 由于S,R和R,S结构是一样的, 所以, 在色谱上是作为一个峰共流出的。第二组, 镜像为R,R和S,S结构。他们不能镜像重叠, 所以对应异构体具有不同的光活性, 但是物理性质一样。一般, 常规的反相色谱也无法分离这类化合物。但是, 这些对应体与内消旋化合物不为镜像, 而且可以在色谱上进行分离。这就是为什么只有两个噁氮灵峰, 一个是内消旋化合物, 而另一个则是对应体。若没有标样, 就不能确认色谱上的两个峰。

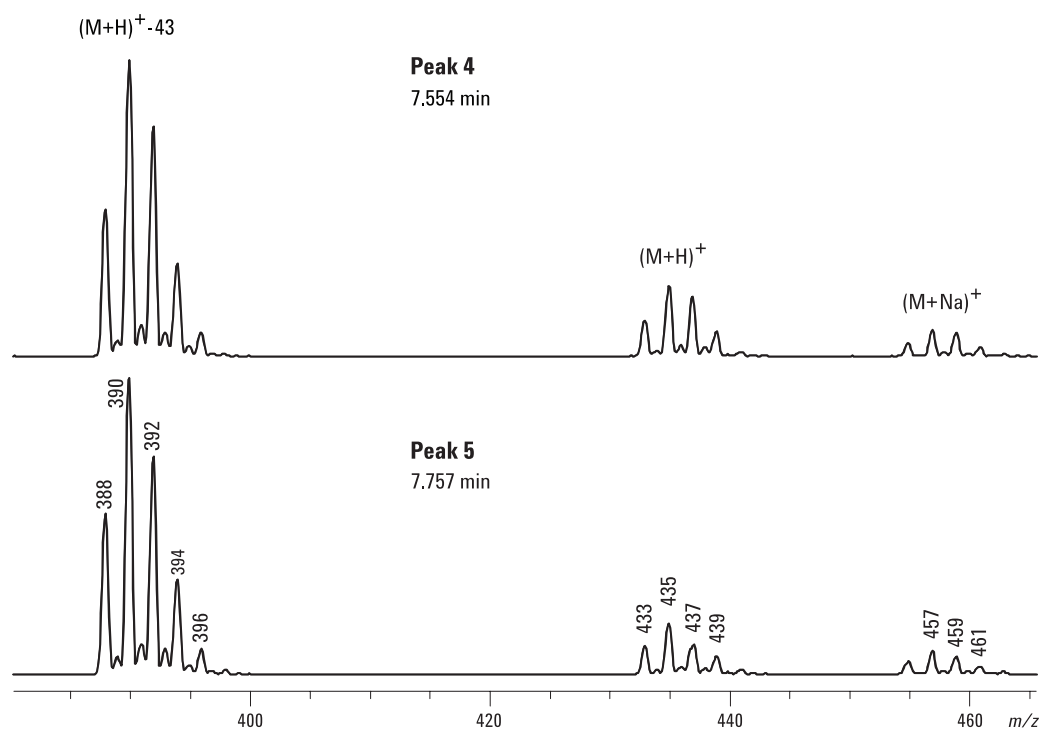


图 7. 图 4 中的峰 4 和峰 5 的电喷雾质谱图。两个峰都是活性组分的质子化的分子离子峰和加钠离子的分子离子峰。
 m/z 388-396 的多冲峰是质子化的分子离子峰经重排和去甲酰胺而形成的

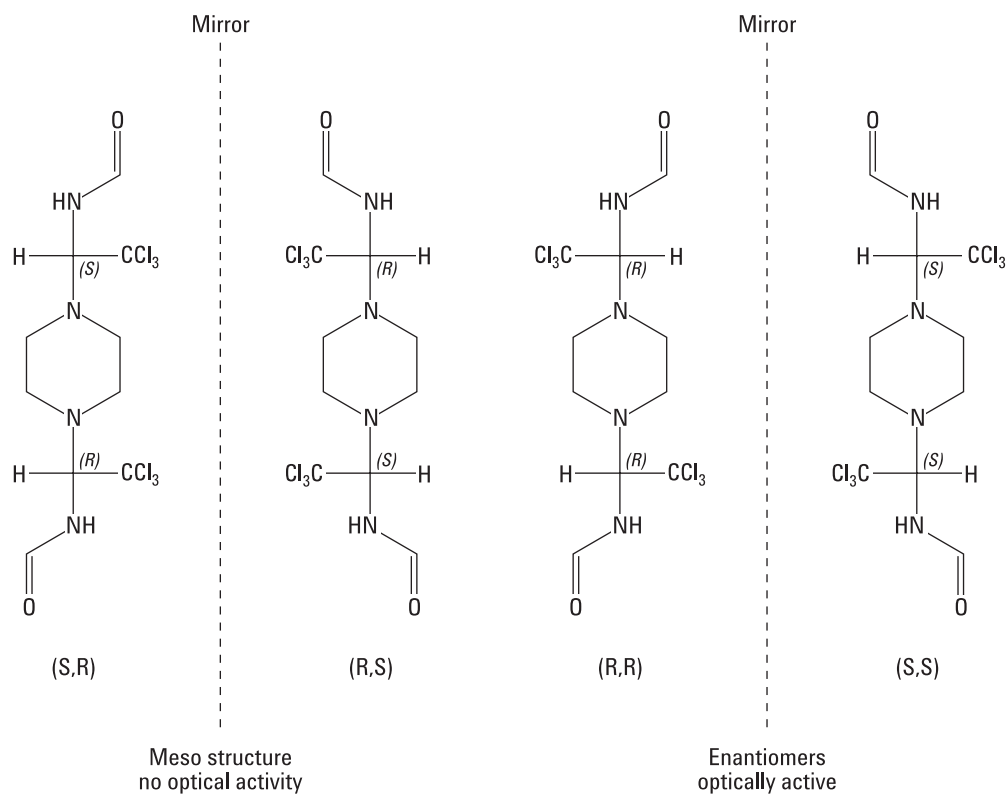


图 8. 由于两个手性碳原子而产生的四个噻唑灵立体结构。两组镜像结构产生了如图 4 所示的两个色谱峰

在电喷雾-负离子模式的条件下，对杀菌剂进行了分析。分析结果如图9所示。图9中两个峰的质谱图如图10所示。对两个峰，最稳定的是加氯离子生成的分子离子峰(467)。但是，第一个峰还产生了去质子及加甲

酸根的离子，而第二个峰则没有产生类似的离子，这可能是因为立体结构的原因，由于没有标样，所以，无法确定那一个结构具有上述的特征。

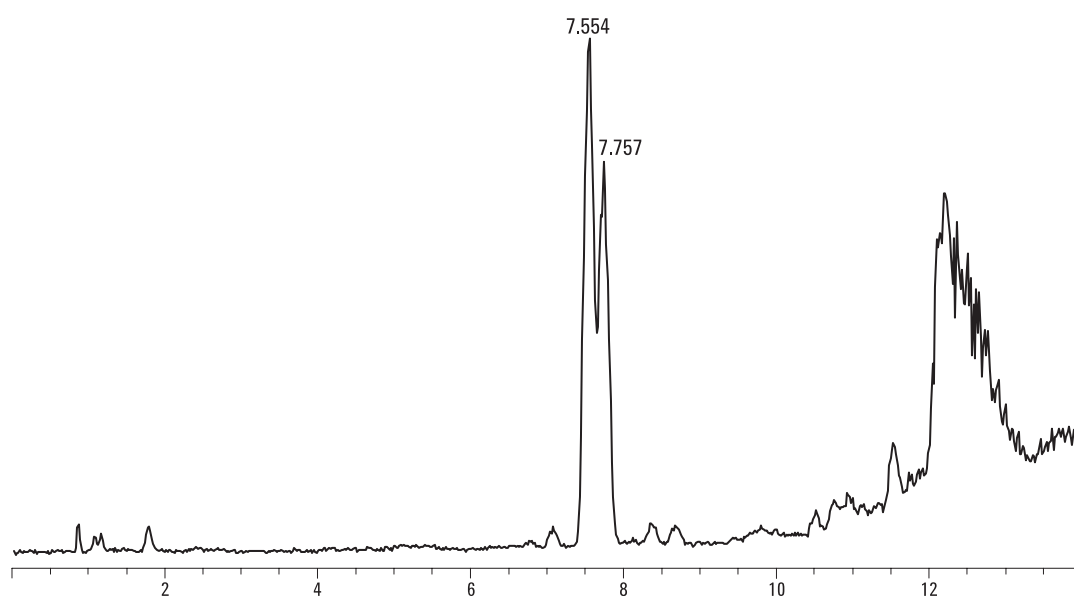


图9. 杀菌剂的电喷雾-液相/质谱的负离子模式的总离子流图

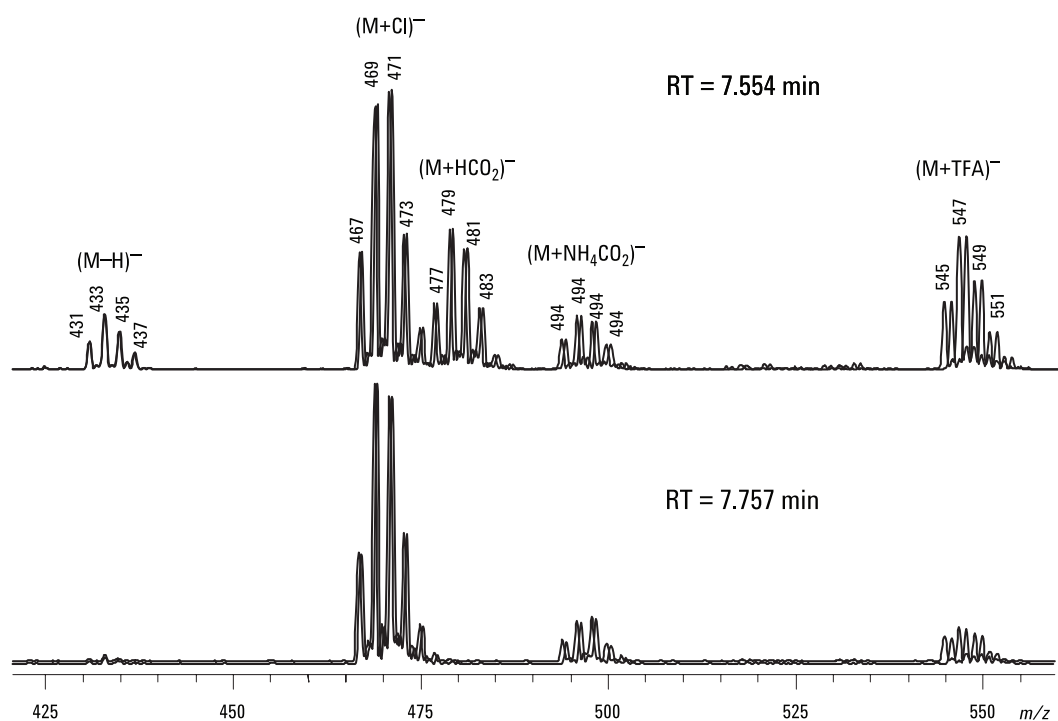


图10. 两个峰对应的质谱图。保留时间为7.554分钟的峰产生去质子(m/z 431)及加甲酸根(m/z 477)的离子，而后面的峰(保留时间为7.757分钟)则没有

结论

本文介绍了在分析含有多种不同的化合物的配方时，气 / 质和液 / 质两种技术的互补特点。其中挥发性化合物可以很容易地通过气 / 质联用进行分离鉴定。而液 / 质联用则用于分析极性溶剂，如环己酮和 N- 甲基 -2- 吡咯烷，及一些杂质或次要化合物如，1- 环己酮，C9，C10 芳香化合物。在本实验中，气 / 质没有提供任何有关噁氮灵活性物质(六氯代化合物)的信息。这是因为这些化合物在气 / 质分析是，产生了热分解。上述结论从色谱图中含有氯原子的宽峰得到证明。

杀菌剂中的不挥发的化合物可以利用电喷雾 - 液相 / 质谱技术进行分析。对几个极性杂质分析结果得出，那些含氯的化合物可能是噁氮灵的副产物或是降解产物。同时确认了几个作为扩散剂使用的表面活性剂。通过液 / 质分析结果，获得了有关噁氮灵活性物质重要的信息，即在配方中，活性化合物立体结构的分布信息。

参考文献

1. Willoughby, R., Sheehan, E, and Mitrovich, S. A.,
Global View of LC/MS: How to Solve your Most
Challenging Problems, P. 80, Global View
Publishing, 1998.
2. The Pesticide Manual 9th Edition, Worthing, C.R.
and Hance R.J. eds., P. 853, The British Crop
Protection Council, 1991.

For More Information

For more information on our products and services, visit our
Web site at www.agilent.com/chem.

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有 ©, 2002

2002 月 10 月 14 日中国印刷
出版号: 5968-6085 CHCN



Agilent Technologies