

2,4-D 的全分析研究*

李重九 费 菁

(北京农业大学 100094)

〔摘要〕用 GC/MS 法分析了除草剂 2,4-D 原粉,除主成分 2,4-二氯苯氧乙酸外,鉴定出一氯代酚、二氯代酚、三氯代酚及其苯氧乙酸衍生物等 10 种杂质,并研究了它们的质谱特性。

关键词:色质联机法 2,4-D 原粉 全成份分析

2,4-D(2,4-二氯苯氧乙酸)是常用的除草剂,其合成路线为苯酚氯化及酸化。在氯化过程中苯环上除 2,4 位氢原子被氯取代外,其他各种情况(如不同位置的二氯代及一氯代、三氯代)均可能发生。为分析 2,4-D 原粉中的主成份及杂质,我们进行了如下实验研究。

1 材料及方法

供试样品 2,4-D 原粉,从生产厂家采取。

仪器 Finnigan MAT 4510 色质仪。

试验方法 原粉中杂质质量与主成分相比较少,为分析杂质的成份,需将其富集。20g 原粉,于丙酮中重结晶,收集结晶母液,浓缩除去丙酮,将其分成两部分。一部分溶于少量丙酮中,用色质联机直接分析,一部分进行甲酯化反应。将样品溶于 20mL 甲醇中,加入 0.5mL 浓硫酸作为催化剂于 80℃ 回流 10 小时,浓缩除去甲醇,将其溶于 20mL 三氯甲烷中,转移入分液漏斗,用 20mL 蒸馏水清洗数次,直至水层呈中性为止。三氯甲烷层经无水硫酸钠干燥后,浓缩除去三氯甲烷,上机分析。

仪器分析条件 色谱部分:SE54 弹性石英毛细管柱(0.25mm×25m),进样口温度 220℃,柱温 50℃ 保持 0.1min,以 5℃/min 升温至 215℃,保持 15min,载气 He,柱前压 10psi,分流比 20:1。质谱部分:EI 源,70eV。

2 实验结果及讨论

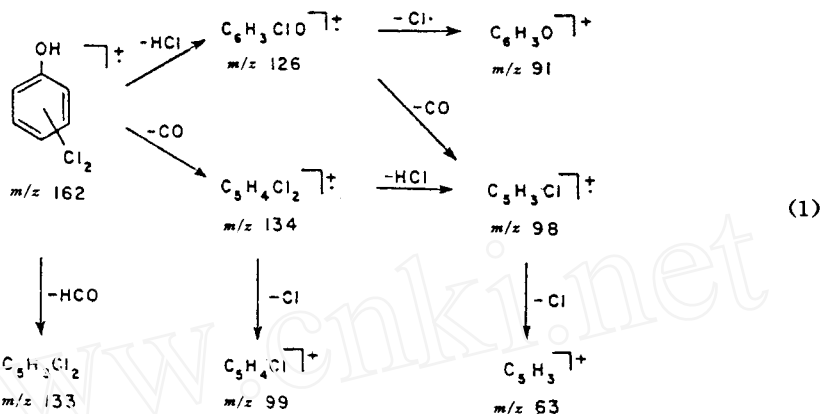
图 1 为未经衍生化样品的总离子流色谱图,除主峰外,还有几处杂质峰。对各峰进行

1994 年 7 月 20 日收

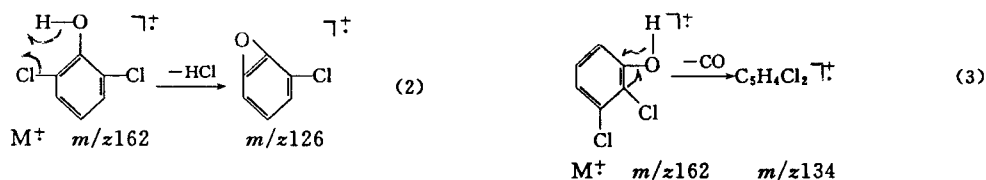
* 第 6 届全国 F 四级质谱学术会议论文

质谱分析,发现它们为各种氯代酚及氯代苯氧乙酸。

图2为No.1、No.2、No.3峰的质谱图,由图可知它们为取代位置不同的二氯苯酚,其质谱裂解主要为脱CO、脱Cl、脱HCl及脱HCO(式1)。



苯酚氯化时,由于酚为邻对位定位基^[1],氯原子的主要取代位置在2,4位及2,6位,另有少部分也可能发生在3,4位、2,3位或2,5位,比较各种异构体的标准质谱图^[2],可知只有当两个氯原子与酚羟基相邻时,如2,6-二氯苯酚或2,3-二氯苯酚的 m/z 126 离子丰度较高。这是因为脱HCl后,另一氯原子的共轭效应有利于稳定生成物的电荷的缘故,如2,6-二氯苯酚(式2)。



2,3-二氯苯酚与2,6-二氯苯酚相比,前者易脱去CO形成 m/z 134 离子,而后者此反应较难进行。由此推测化合物2为2,6-二氯苯酚(式3及图2b)。

根据标准样品的保留时间及图谱检索可知^[2],No.1是2,4-二氯苯酚(图2a),它的 m/z 126 离子较弱,但由于对位氯原子的诱导效应,较易脱去CO,形成 m/z 134 的离子($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot$)。

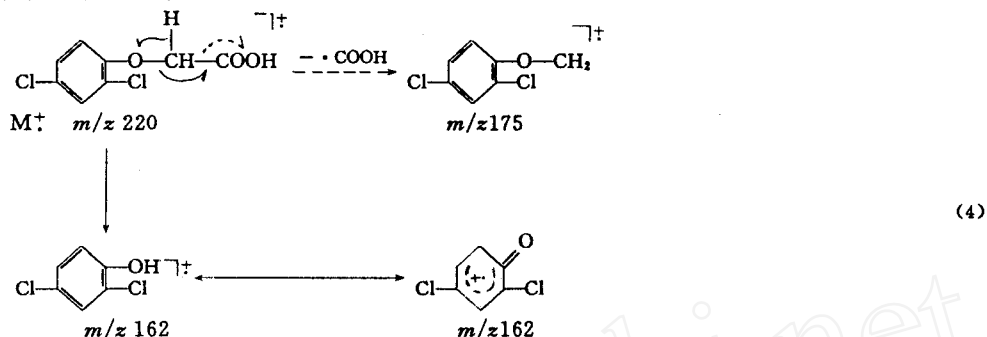
No.3在No.2的拖尾峰上,含量很低,碎片峰的丰度小,很难排除前两个化合物的干扰,由保留时间可确定它为3,4-二氯苯酚。

图3为No.4色谱峰的质谱图,经分析为2,4,6-三氯苯酚,同二氯代酚一样,其主要裂解为脱HCl($\text{C}_6\text{H}_2\text{OCl}_2\cdot$ m/z 160)、脱CO($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\cdot$ m/z 132),继而再脱Cl($\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2\cdot$ m/z 97)。

图4为No.5的质谱图,经检索为2,4-二氯苯氧乙酸甲酯。

图5a为主成份(No.6)的质谱图,其脱羧基(m/z 175)及苯氧基处断裂伴随氢转移的离子很明显,将此化合物用柱层析分离后,质谱图为图5b,经检索及NMR分析为2,4-二

氯苯氧乙酸^[3](式 4)。



图中 m/z 186 及 m/z 196 为杂质峰的离子。做 m/z 186 的质量色谱图,并于此处取质谱图,注意扣除主化合物的影响,得到图 6。此化合物为对氯苯氧乙酸,基峰为苯氧基断裂伴随氢转移而生成(式 5)。 m/z 196 处主化合物干扰太强,难以取图。

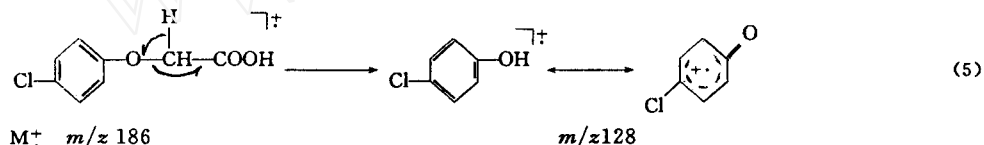


图 7 为 No. 7 的质谱图,经检索为 3,4-二氯苯氧乙酸^[3]。

从上述分析可知,样品中含有 2,6-二氯酚,由此推测总离子流图的主峰中除 2,4-二氯苯氧乙酸外,应还含有 2,6-二氯苯氧乙酸及其他位氯代杂质。为了解决羧酸极性较强,在色谱柱上易拖尾的问题,将样品甲酯化后分析,除色谱柱升温速度改为 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 外,其他条件同前。

图 8 为甲酯样品的总离子流图, No. 1、No. 2 为 2,4 位及 2,6 位氯代苯酚,未见其他氯代酚,可能由于这些杂质本身含量少,并有一定水溶性,在水洗中易丢失。No. 3、No. 4 分别为对氯代苯氧乙酸甲酯(a)及邻氯代苯氧乙酸甲酯(b)(图 9a 及 9b)。由于邻位效应,化合物 4 的 $\text{M}-\text{Cl}$ 峰消失,代之而起的是 $\text{M}-\text{HCl}$ 峰(m/z 164)。No. 5、No. 6、No. 7 分别为 2,6-二氯代、2,4-二氯代及 2,4,6-三氯代苯氧乙酸甲酯(图 9 中 c, d, e)。图 5 中 m/z 196 杂质正是三氯代苯氧乙酸的碎片。甲酯化不但可将杂质与主成份分离开,也证明前面的推断是正确的。

综上所述,原粉中的成份如下:(1)2,4-二氯酚;(2)2,6-二氯酚;(3)3,4-二氯酚;(4)2,4,6-三氯酚;(5)对氯苯氧乙酸;(6)邻氯苯氧乙酸;(7)2,4-二氯苯氧乙酸甲酯;(8)2,4-二氯苯氧乙酸;(9)2,6-二氯苯氧乙酸;(10)2,4,6-三氯苯氧乙酸;(11)3,4-二氯苯氧乙酸。

由此可知,如按常规用 NaOH 滴定法测含量^[4],难以区分主成份与其他杂质,必将使含量偏高,我们建议,2,4-D 原粉分析改用 色质联机法为好,或者在色质联机定性分析的基础上,用气相色谱进行定量分析。

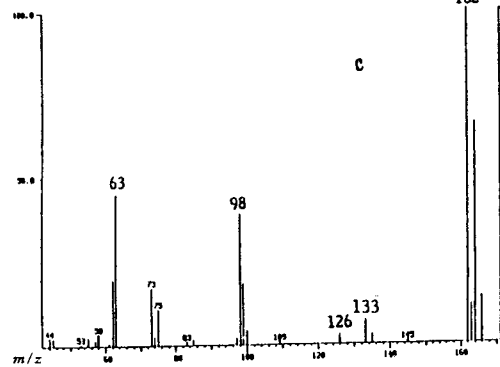
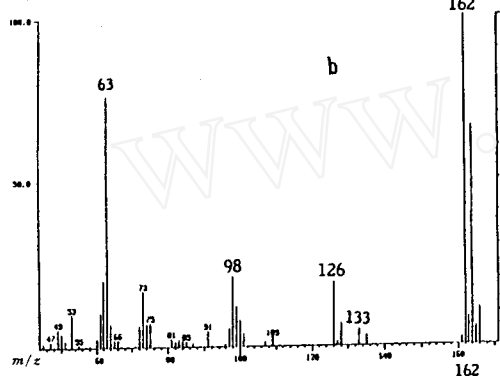
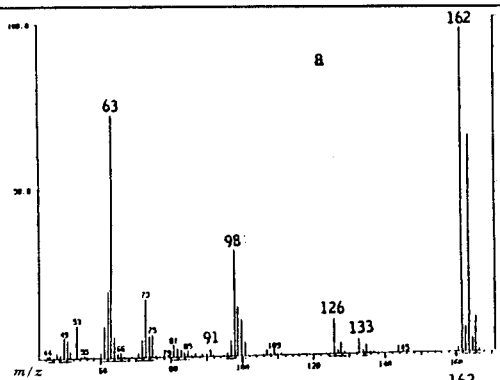


图2 二氯代苯酚质谱图

a. 2,4-二氯酚 b. 2,6-二氯酚 c. 3,4-二氯酚

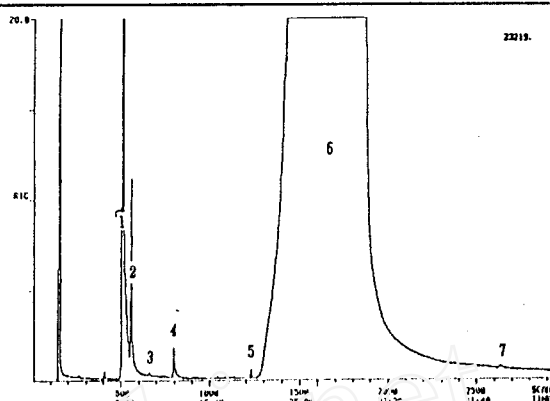


图1 非衍生化样品的总离子流色谱图

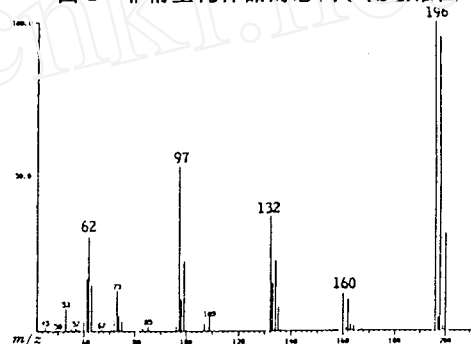


图3 2,4,6-三氯代苯酚质谱图

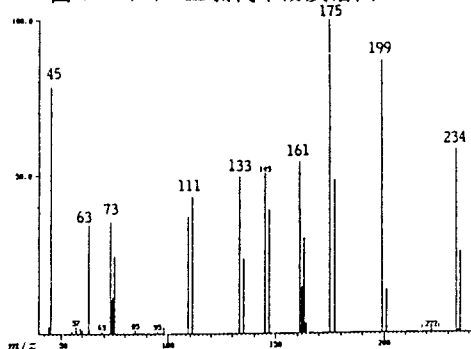


图4 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯质谱图

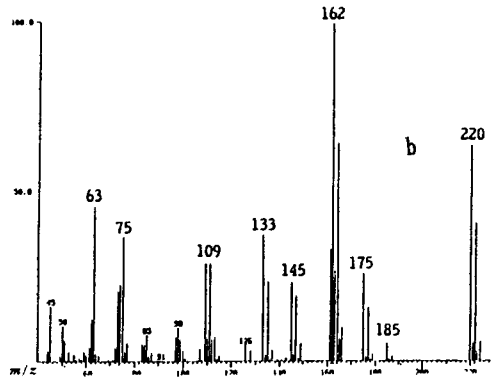
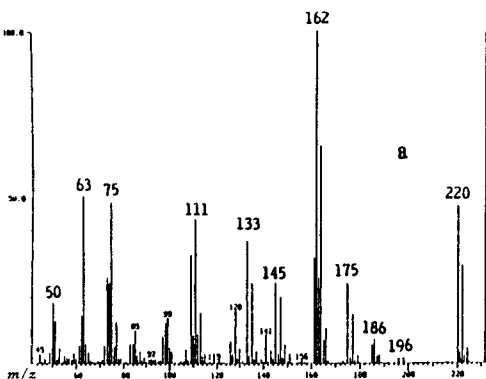


图5 色谱峰 No. 6 的质谱图(a)及 2,4-二氯苯氧乙酸质谱图(b)

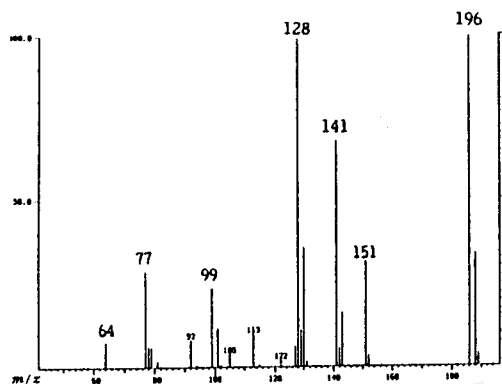


图 6 对氯苯氧乙酸质谱图

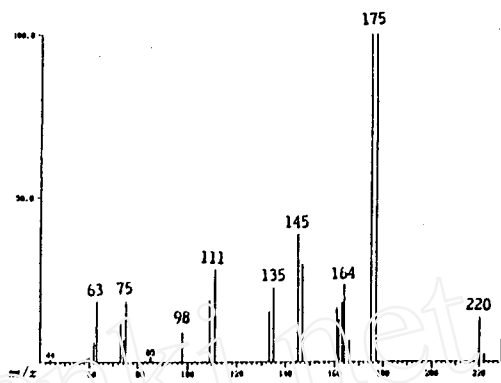


图 7 3,4-二氯苯氧乙酸质谱图

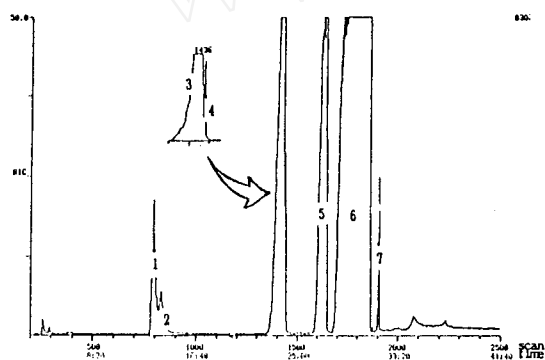


图 8 甲酯化样品的总离子流色谱图

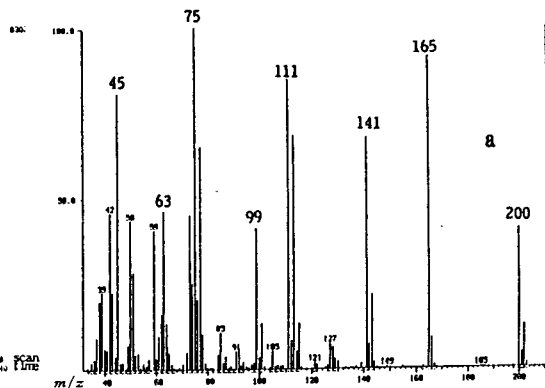


图 9a 对氯代苯氧乙酸甲酯质谱图

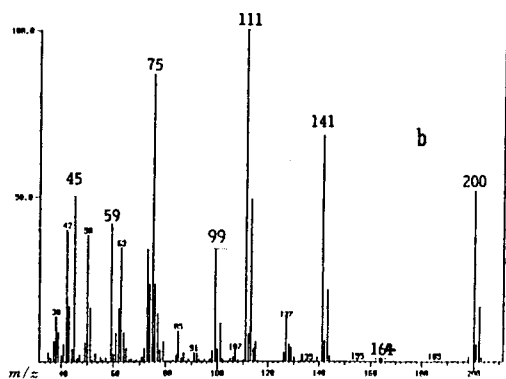


图 9b 邻氯代苯氧乙酸甲酯质谱图

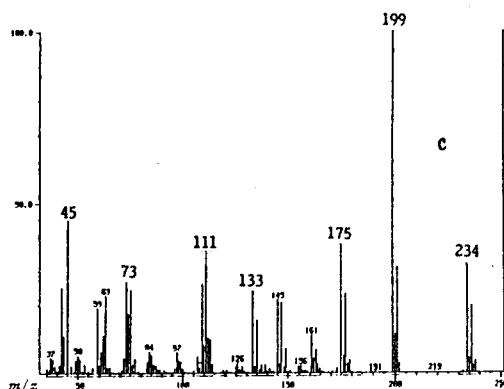


图 9c 2,6-二氯代苯氧乙酸甲酯质谱图

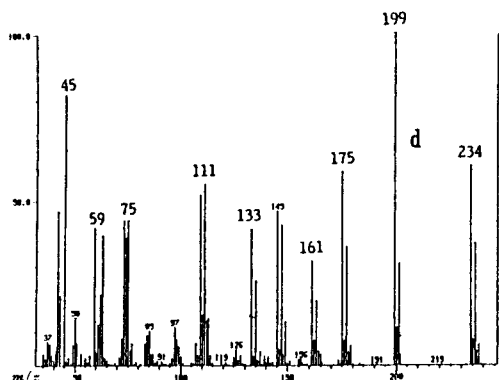


图 9d 2,4-二氯代苯氧乙酸甲酯质谱图

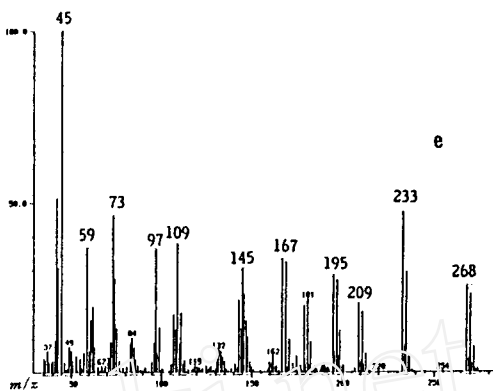


图 9e 2,4,6-三氯代苯氧乙酸甲酯质谱图

参 考 文 献

- 1 邢其毅. 有机化学基础, 北京: 人民教育出版社, 1973
- 2 S Safe. Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants, CRC Press 1973
- 3 贺尊诗, 张振权等. 有机农药质谱手册, 长春: 东北师范大学出版社, 1990
- 4 中国农业科学院植物保护研究所, 农牧渔业部农药检定所, 商业部农业生产资料局合编. 农药分析 (第三版), 北京: 化学工业出版社, 1988

A GC/MS Method for Analysing 2,4-D

Li Chongjiu, Fei Jing

(Beijing Agricultural University, Beijing 100094, China)

Received 1994-07-20

Abstract

2,4-D (herbicide, technical product) was analysed with GC/MS. The main component (2,4 dichlorophenoxy acetic acid) and ten kinds of impurities were identified; their mass spectra characteristic were researched.

Key Words: GC/MS, 2,4-D, total components analysis