

有机磷农药的质谱研究

郭杭州 曹金鸿

(军事医学科学院毒物药物研究所)

〔摘要〕本文在亚稳态测定和高分辨精确质量计算的基础上,研究了十五种国内常用的有机磷农药的质谱及不同类型化合物的质谱特征。

有机磷农药目前仍是使用比较广泛的一类农药,关于这类化合物的分析鉴定,过去大多是用化学方法,近年来由于分析技术的迅速发展,高灵敏度仪器的日益完善,分析日趋微量。

关于用质谱法鉴定有机磷农药的研究,国内报道不多,国外在这方面虽进行较早^[1,2],但从文献看,一般都比较零散。1977年H. J. Stan等^[3]对欧洲生产的几十种有机磷农药进行了质谱研究,但作者对每一化合物只简单分析了几种离子,因此作为探讨这类化合物的常规质谱特点,为分析鉴定提供比较可靠的依据仍感不足。

我国目前生产的有机磷农药约有三十余种^[4],使用较多的约有十七八种。我们对表1中的十五种化合物的质谱进行了比较系统的研究。在B/E和B²/E联动扫描及高分辨精确质量计算的基础上,给出了典型化合物的主要质谱裂解过程图,从中得出了一些裂解规律和特点,为类似化合物的分析鉴定提供参考。

表1 各有机磷农药名称结构及分子量

N ₂	名 称	结 构 式	MW	N ₂	名 称	结 构 式	MW
1	氧化乐果	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{Me}$	213	9	3911	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2\text{SEt}$	260
2	稻瘟净	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	260	10	敌敌畏	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$	220
3	异稻瘟净	$(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	288	11	磷胺	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}=\overset{\text{Me}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NEt}_2$	299
4	甲基对硫磷	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{S}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	263	12	久效磷	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}=\overset{\text{Me}}{\text{C}}\text{CH}(\text{NH}-\text{Me})$	223
5	1605	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	291	13	敌百虫	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CCl}_3$	256
6	辛硫磷	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{O}-\text{N}=\overset{\text{CN}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	298	14	甲胺磷	$\text{MeS}-\text{P}(=\text{O})(\text{MeO})-\text{NH}_2$	141
7	治螟磷	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})_2$	322	15	乙酰甲胺磷	$\text{MeS}-\text{P}(=\text{O})(\text{MeO})-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Me}$	183
8	乐果	$(\text{MeO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{Me}$	229				

1986年2月4日收

实 验 部 分

所有样品的低分辨及高分辨EI质谱都在70eV的条件下由MAT44S四极质谱仪和MAT711双聚焦质谱仪测定。样品由进样杆直接进样,少数纯度较低的样品由GC分离后进入MS。GC条件:OV-101毛细管柱,直径0.5mm,长25m;程序升温60—250℃,升温速率10℃/分。样品由国内有关生产厂家提供。亚稳态在VG-ZAB2F质谱仪上测试,条件同MAT711。

结 果 与 讨 论

表1中化合物1-3为硫赶磷酸酯,图1a为氧化乐果质谱图,其中分子峰 m/e 213很明显,基峰 m/e 110由重排而来。从裂解过程(见图1b)可以看到磷原子上的甲氧基主要以失去 CH_2O 的形式裂解。稻瘟净和异稻瘟净也都有明显的分子峰: m/e 260(25)和 m/e 288(5),基峰都是 m/e 91 $C_6H_5-CH_2^+$,所不同的是一个分子中含乙氧基,在裂解中主要以失去乙烯和乙基为主,另一个含异丙氧基,以失去 C_3H_7 和 C_3H_6 的形式裂解。一般说, O,O -二烷基硫赶磷酸酯 $(RO)_2P(O)-S-Z$ ($R=Me, Et, Z=$ 不同取代基,下同)除了随 R 的不同可以失去 CH_2 、 CH_2O 和 C_2H_4 等外,其它重要的裂解主要是断开 $P-S$ 和 $S-Z$ 键,分别形成 $(RO)_2P^+$ 或 $(RO)_2P^+-OH$, S^+-Z 和 Z^+ 离子。有时 S^+-Z 和 Z^+ 离子进一步裂解所形成的离子很强时,由 $(RO)_2P^+=O$ 裂解来的各特征离子往往不明显。

化合物4-7为硫逐磷酸酯类化合物。这类化合物的质谱行为,其烷氧基的裂解与前相似,重要的是这类化合物在质谱中大多能发生明显的氧硫异构,并且,异构化后的分子离子能形成主要的裂解过程。在图2a中,1605质谱的基峰 m/e 109,就是这种异构化后的裂解离子(见图2b)。甲基对硫磷的基峰 m/e 109也属这种情况。红外表明,原样品中无 $P=O$ 吸收峰,说明这种异构是在样品进入质谱仪后由高温和电子轰击所致。但并非所有的硫逐磷酸酯都有这种现象,如化合物6,7就无此异构。至于异构机理^[5]及何种结构的硫逐磷酸酯在质谱中不易发生异构还有待进一步探讨。甲基对硫磷的主要质谱峰有: m/e 263 (M^+ 60), m/e 125(90), m/e 109(100), m/e 93(30), m/e 79(60)。辛硫磷有: m/e 298 (M^+ 10), m/e 169(25), m/e 157(90), m/e 153 (20), m/e 129 (85), m/e 125 (80), m/e 97 (85), m/e 79 (100)。治螟磷有: m/e 332 (M^+ 80), m/e 294 (10), m/e 266 (20), m/e 238 (40), m/e 202 (60), m/e 153 (10), m/e 121 (55), m/e 97 (100)。

乐果和3911属 O,O -二烷基二硫代磷酸酯,这类化合物在质谱中一般都产生明显的 $(RO)_2P^+=S$ 和 $(RO)_2P^+$ 离子。图3a和图3b为3911的质谱及裂解图。乐果的主要质谱峰有: m/e 299 (M^+ 14), m/e 125 (80), m/e 93 (60), m/e 87 (100), m/e 79 (12)。化合物10-13为 $(RO)_2P(O)-O-Z$ 类化合物,它们在裂解上与前几类无大差别。磷胺与久效磷的基峰都是 m/e 127, $(MeO)_2P^+(OH)_2$ 。敌敌畏与敌百虫在分子结构上只差一个HCl,两者的质谱裂解十分相似,基峰都是: m/e 109 $(MeO)_2P^+$,都有 $(M-Cl)^+$, m/e 145 $(MeO)_2-P^+Cl(OH)$,和 m/e 79 $MeO-P^+-OH$ 离子。在有机磷农药中,分子中含卤素不仅通过同位素峰

步研究, 仍有丰富的资料可供参考。对于分析者来说是未知的化合物, 如无条件与标准图谱对比检索, 根据其裂解特点进行解析也可获得大致的结构信息。从以上分析看O,O-二烷基磷酸酯或硫代磷酸酯化合物 $(RO)_2P(X)-Y-Z$ ($X=O, S$; $Y=O, S$; $Z=$ 不同取代基), 除了能直接断开磷氧和磷硫单键形成 $(RO)_2P^+X$ 和 $Y-Z^+$ 离子外, 对于烷氧基的裂解也各不相同, R为甲基时, 其主要裂解表现为失去甲醛, 同时伴有少量的失去 CH_2^+ 和 CH_3O^+ 的过程; 在质谱中有特征峰 $(CH_3O)_2P^+X$ (m/e 109, $X=O$; m/e 153, $X=S$), 和 CH_3O-P^+-OH m/e 79。R为乙基时主要以失去乙烯的形式裂解, 有特征峰 $(EtO)_2P^+X$ (m/e 137, $X=O$; m/e 153, $X=S$), $(EtO)_2P^+$ m/e 121, $EtO-P^+-OH$ m/e 93 和 $P(OH)_2^+$ m/e 65。可以想象R为丙基或丁基时, 将有失去丙烯和丁烯的过程。

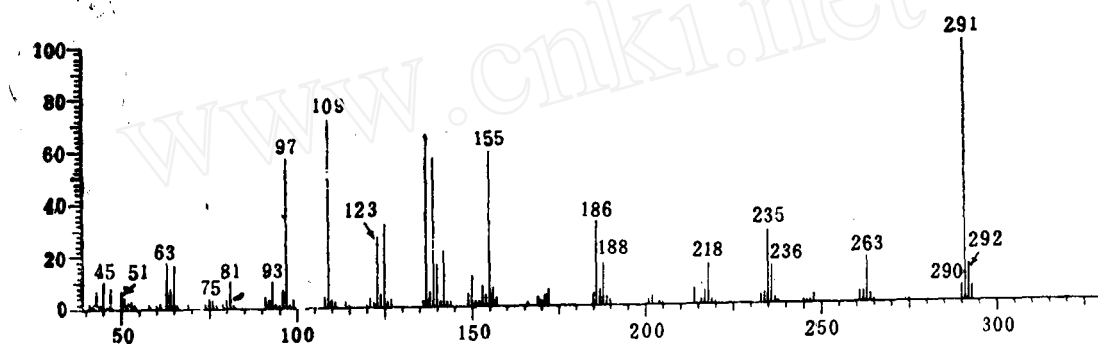


图2a 1605质谱图

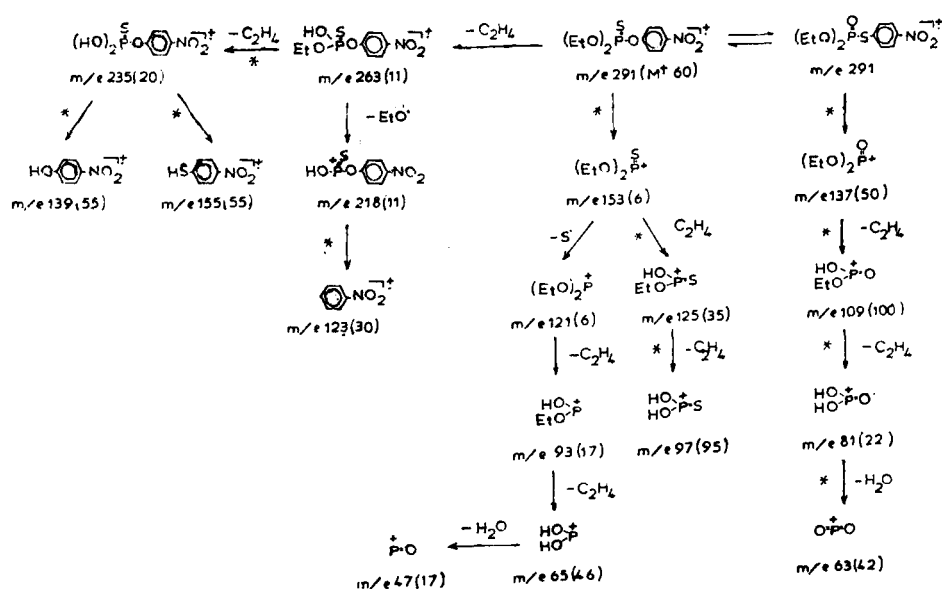


图2b 1605质谱裂解图

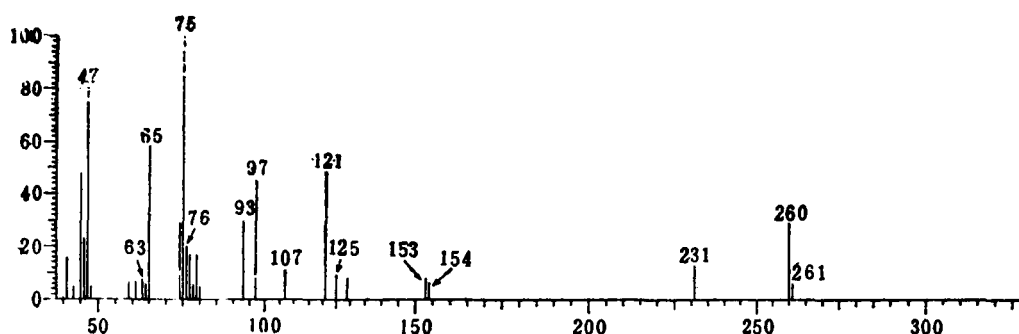


图3a 3911质谱图

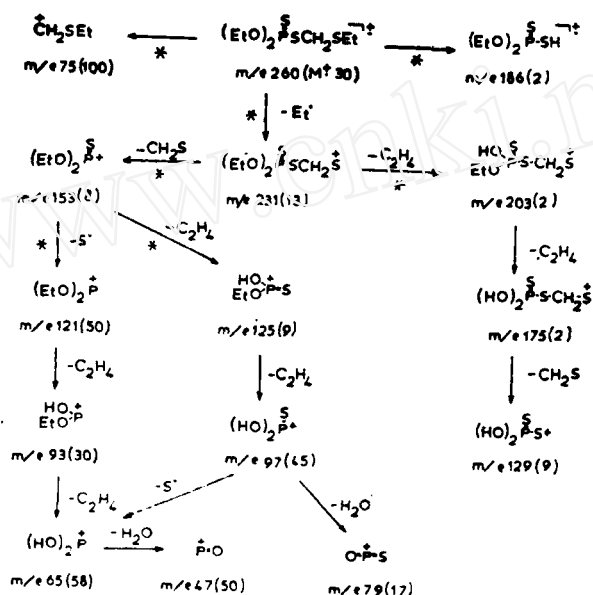


图3b 3911质谱裂解图

参 考 文 献

1. Brian J. Willard, Quantitative Mass Spectrometry, London, 1978
2. H. Walther, U. P. Schlunger and F. Friedli. Org. Mass Spectrom. 18, 572(1983)
3. H. J. Stan, B. Araham et al., Fresenius Z. Anal. Chem., Band 287-85(1977)
4. 国内农药品种手册, 农药工业编辑部, 1978
5. Guo Hangzhou et al., Org. Mass Spectrom., 21, 283(1986)

Mass Spectrometric Studies of Organophosphorus Pesticides

Guo Hangzhou and Cao Jinghong

(Institute of Pharmacology and Toxicology,
Academy of Military Medical Sciences, Beijing)

Received 4, Feb. 1986

Abstract

The EI mass spectra of fifteen commonly used organophosphorus pesticides were studied based on the metastable determination and precise mass calculation. The characteristic fragmentation among different kinds of the pesticides were reported.