

新型低毒高效合成农药 —杀螟松的GC/MS研究

庞新文 唐学军 侯镜德
(浙江大学中心实验室)

〔摘要〕 本文用GC/MS法探索实验条件,成功地分离了此种农药的所有组份,并通过谱图解析、标样对照、计算机检索、逆检索和标准谱图对照相结合的方法定出了该农药中绝大多数主要的杂质。

杀螟松是一种低毒高效有机磷杀虫剂,为取代“六六六”和DDT的重要品种之一。杀螟松的稻田使用效果明显,副作用甚微,但能否用于粮仓等处,尚需分析研究其中的杂质。

一、实 验

仪器 Finnigan-MAT4510色质联用仪。

实验条件

GC: SE-54毛细管柱,长30米;注射器温度280℃;柱温程序升温 始温 160℃,停0.2分,以10℃/分速率升至260℃,停5分,再以2℃/分升至300℃;分离器温度280℃;柱前压10PSI;分流比40:1;吹扫小于5毫升;进样量0.3微升。

MS: EI源;离子源温度140℃(相当于实际温度200℃);电子能量70电子伏;电子倍增器电压1100伏;灯丝发射电流0.23毫安;扫描时间2秒。

样品: 浙江宁波化工研究所提供样品和标样,样品为黄色油状液体。

二、结 果 与 讨 论

1. 实验条件的探索

为了分析杀螟松中所有的杂质组份,考虑到此农药的热不稳定性(分解、异构化、氧化等),并考虑到仪器中密封垫(硅橡胶)的受热老化、柱容量和离子源污染等因素,实验过程中对注射器温度、柱温及进样量等进行了筛选。

注射器温度 分别选用200℃、240℃、280℃及320℃。当低于280℃时,一个突出的问题是由于样品中高沸点物质严重污染汽化器玻璃内衬而需经常更换器玻璃管,否则使仪器噪声剧烈增加。随着汽化器温度的升高,玻璃内衬污染减小,但当温度高于280℃(即320℃)

1985年6月5日收

时, 由于密封垫迅速老化造成仪器经常严重漏气而无法工作。因此选用的实际汽化温度为 280°C 。

柱温 分别选用初始温度 120°C , 以 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速率升至 240°C , 停 8 分 (见图 1); 初始温度 160°C , 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 260°C , 停 5 分。但二者均未能使所有组份完全流出。又选择始温 160°C , 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 速率升至 260°C , 停 5 分钟后, 再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 300°C (见图 2), 在此温度条件下, 杀螟松中所有杂质组份均可较好分离。

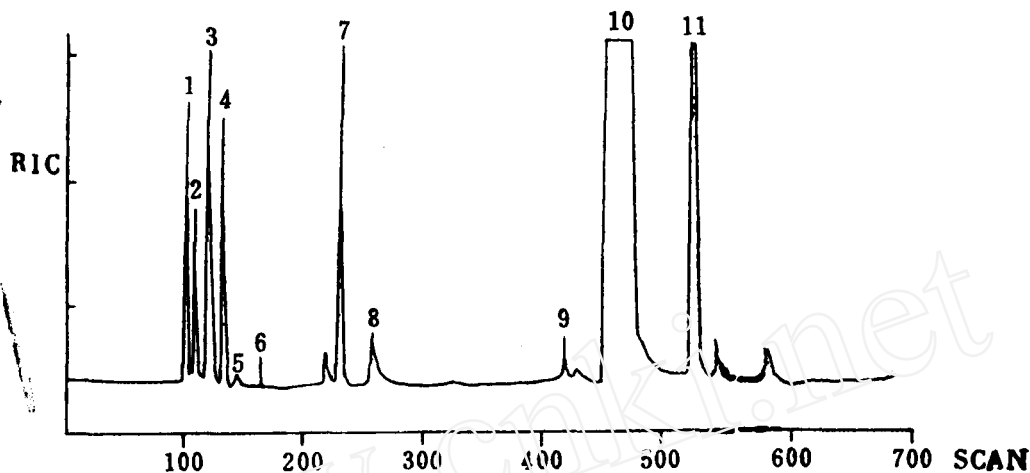


图 1 始温 120°C , 升温速率 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 升至 240°C 后停 8 分得到的 RIC 谱

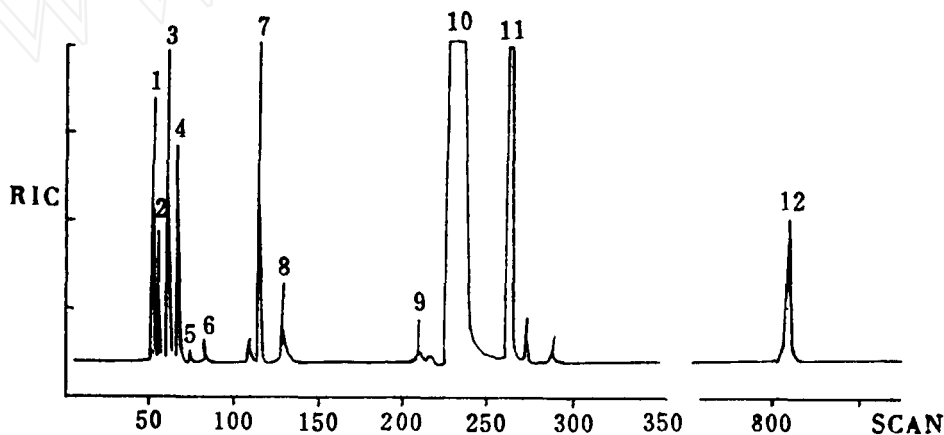


图 2 始温 160°C , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 260°C , 停 5 分钟后再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升至 300°C 得到的 RIC 谱

进样 实验开始时将油状杀螟松原液用各种溶剂 (乙醚、丙酮、苯、氯仿、二氯甲烷等) 稀释 1~5 倍, 由于溶剂中杂质的干扰, 人为增加了原液中组份的复杂性, 使各组份未能满意分离。改用直接吸入一定量的样品注入色谱柱, 进样量分别为 0.05、0.1、0.3、0.5 微升。从峰的大小以及各组份分离情况, 选用进样量为 0.3 微升。

2. 杀螟松中各组份的确定

通过谱图解析、计算机检索、逆检索、谱图对照、标样验证及合成工艺信息相结合, 确定出原液中的各组份。杀螟松中主要杂质成份见表 1。

表1 杀螟松农药的成分鉴定结果

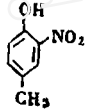
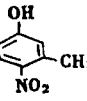
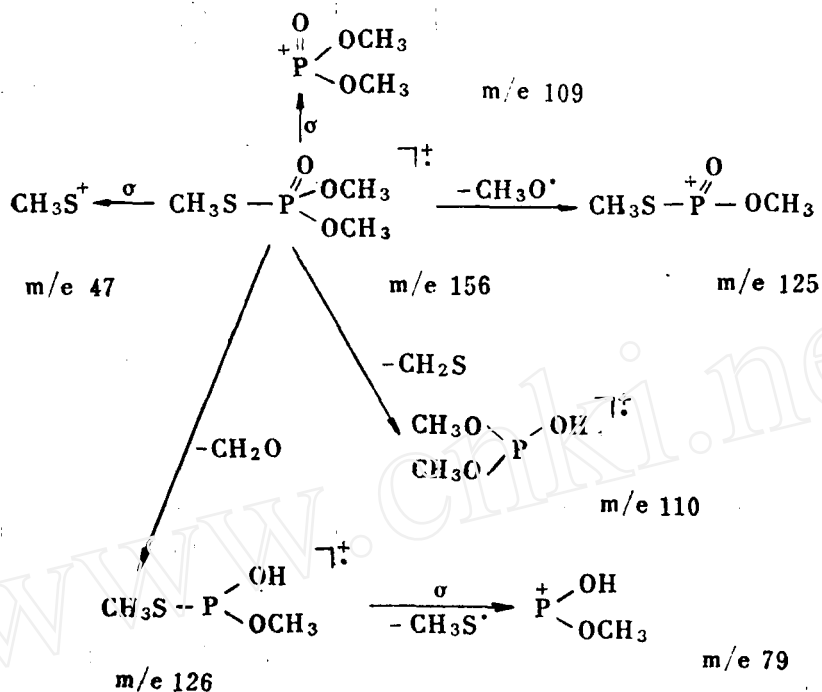
峰号	化合物名称	分子量	结构式	备注
1	甲醇	32	CH_3OH	
2	甲苯	92		
3	O,O,O—三甲基硫代磷酸酯	156	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	
4	O,O,S—三甲基硫代磷酸酯	156	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	标样定性
5	O,O,S—三甲基二硫代磷酸酯	172	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{SCH}_3 \end{array}$	
6	2—硝基, 4—甲基苯酚	153		
7	O,O,O,O—四甲基二硫代磷酸酯	266	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	
8	3—甲基, 4—硝基苯酚	153		标样定性
9	氧代杀螟松	261	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$	标样定性
10	杀螟松	277	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$	
11	S—甲基杀螟松	277	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$	标样定性
12	双硝基杀螟松	398	$\text{CH}_3\text{O}-\text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array} (\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2))_2$	标样定性

图2表明杀螟松原液中所有的杂质组份均被分离和基本确定。除了用标样定性以外的几种主要物质可能的断裂方式如下:

(1) O,O,S-三甲基硫代磷酸酯(图3, 式1)



(1)

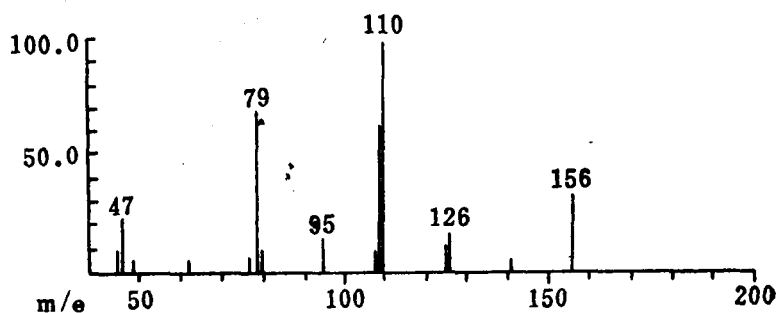
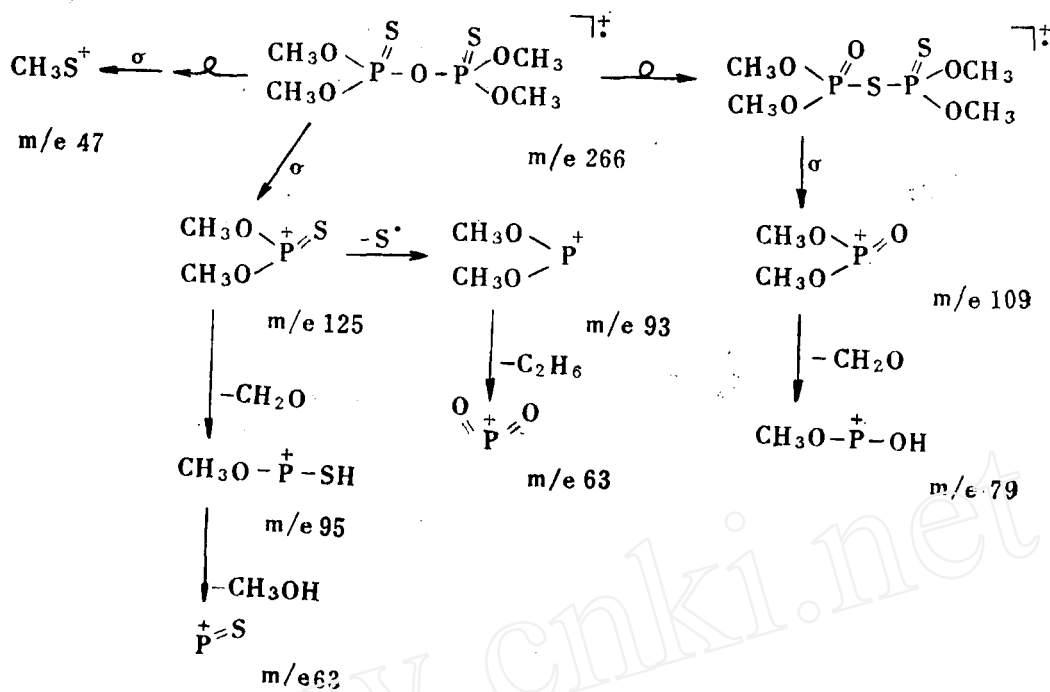


图8 O,O,S-三甲基硫代磷酸酯EI谱

(2) O,O,O,O—四甲基二硫代磷酸酯 (图4, 式2)



(2)

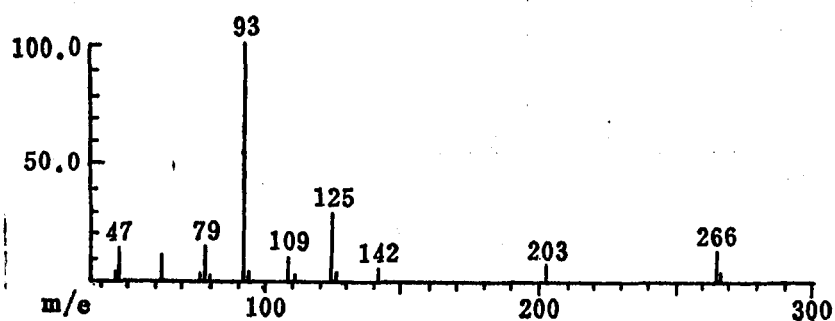


图4 O,O,O,O—四甲基二硫代磷酸酯EI谱

(8) 杀螟松 (图5, 式3)

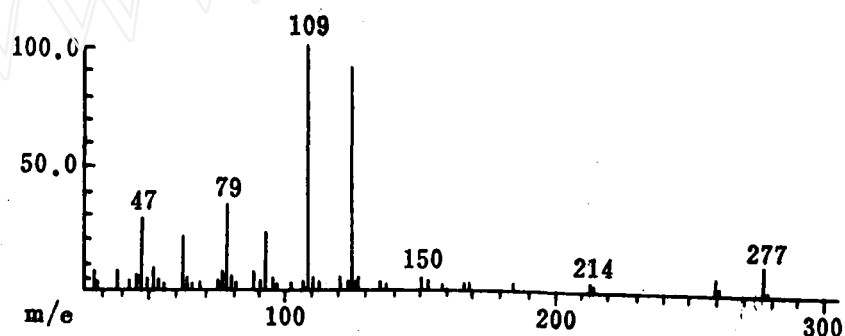
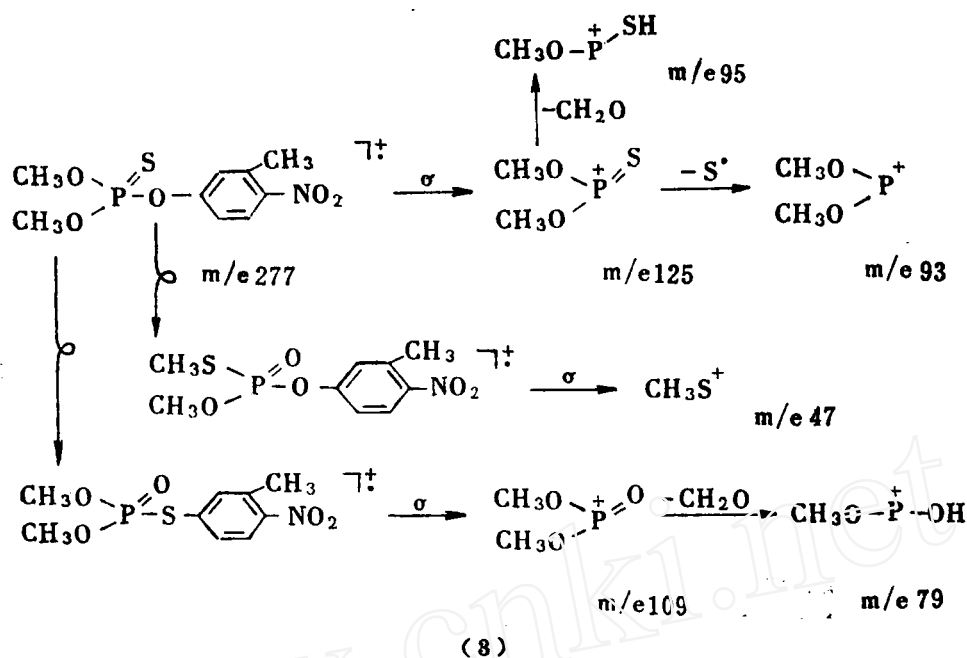


图5 杀螟松EI谱

图3—5和式1—3表明此类化合物EI谱中主要碎片来自简单裂解。由质谱和合成工艺信息定出了峰4和峰7的结构, 其中一直未被认识的峰7正是杀螟松中最主要的杂质之一。

综上所述, 基本上定出了杀螟松中所有的组份, 为该农药用于不同场合的毒性探讨提供了一定的依据。

本文得到陈耀祖教授的指导, 谨致感谢。

参 考 文 献

1. R. Greenhalgh, J. N. Shoolery, A. C., Vol. 50, No14, 2039—2041(1978)
2. F. W. McLafferty, Interpretation of Mass Spectra, 3ed. University Science Books, Mill Valley, California, 304—305(1980)
3. H. J. Stan, Fresenius Z. Anal. Chem., 287, 104—111(1977)
4. H. J. Stan, B. Abraham, J. Junge, M. Kellert and K. Steinland, Fresenius Z. Anal. Chem., 287, 271—285(1977)

Study on Fentrothion—A New Synthetic Pesticide by GC/MS

Pang Xinwen, Tang Xuejun & Hou Jingde
(Central Laboratory of Zhejiang University, Hangzhou)

Received 5, June 1985

Abstract

A study on fentrothion—a new type of organic synthetic phosphoric pesticide with high performance and low poison, by using GC/MS under various experimental conditions is described. In the way the best analytical method has been found, and all the ingredients have been separated successfully. The most of impurities of this pesticide have been identified.