

# 溴苯腈辛酸酯原药中主要杂质的GC/MS定性研究

林吉柏, 母灿先, 王志忠

(中国农科院植保所新农药组, 北京 100094)

**摘要:** 利用气相色谱-质谱联用仪对除草剂溴苯腈辛酸酯原药中所含主要杂质进行了定性研究, 通过质谱图推断出主要杂质及其结构, 合成杂质标样, 由保留时间及质谱图确认了所推断的杂质组成和结构。

**关键词:** 质谱学; 溴苯腈辛酸酯原药杂质定性鉴定; 气相色谱-质谱联用(GC/MS); 除草剂; 特征离子; 裂解途径

中图分类号: O 657. 63; S482. 4 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2003)01-278-05

气相色谱-质谱(GC/MS)已被广泛应用于检测、研究和工业生产领域, 国内使用的GC/MS仪器的数量在快速增长, GC/MS技术在农药领域的应用也越来越多, 除了农药分析外, 农药的合成研究及生产控制也开始使用此类仪器和技术, 对提高实验效率, 改善生产工艺, 提高产品质量, 都起到了非常重要的作用。

溴苯腈辛酸酯<sup>[1, 2]</sup>是一种有一定内吸活性的触杀型除草剂, 本工作拟对其原药中的主要杂质利用GC/MS进行定性研究, 对溴苯腈辛酸酯的分析及生产提供有效、实用的帮助。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

质谱仪器: HP 6890/5973 GC/MSD, 电子电离(EI)源; 色谱柱: HP-5MS, 30 m × 0.25 μm × 0.25 mm。

### 1.2 试剂

溴苯腈辛酸酯: 工业纯; 杂质标样: 实验室合成; 丙酮: 分析纯。

### 1.3 实验条件

(1) GC 条件: 载气: 氦气; 进样口温度 250 °C, 柱温 50 °C, 保持 1 min, 10 °C/min 程序升温

至 230 °C 并保持 10 min; 接口温度 280 °C; 载气流速 1.0 mL/min, 进样量 1 μL; 进样方式: 分流; 分流比: 10 : 1。

(2) MS 条件: 离子源 EI; 检测方式: 电子能量 70 eV; 扫描范围  $m/z$  30~450, 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 检测方式: 总离子流(TIC)和特征碎片离子。

### 1.4 实验步骤

(1) 对溴苯腈辛酸酯原药进行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

溴苯腈辛酸酯原药经气相色谱分离, 质谱检测, 得到溴苯腈辛酸酯及杂质的总离子流色谱图示于图 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, 根据溴苯

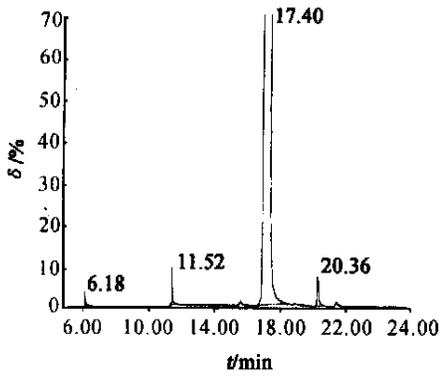


图 1 溴苯腈辛酸酯原药的总离子流图

Fig 1 TIC chromatogram of bromoxynil octanoate

腈辛酸酯的质谱数据(列于表 1)了解其分子裂解过程, 有助于杂质的结构分析。在溴苯腈辛酸酯的质谱图中, 有  $m/z$  43、57、88、127、275、277、279、401、403、405。由于溴苯腈辛酸酯是较长链的酯类, 而且苯环上基位置较易断裂, 所以, 分子

离子峰  $m/z$  401 丰度较低; 质量数为奇数, 符合氮规则。溴同位素峰  $m/z$  403 ( $M + 2$ ), 405 ( $M + 4$ ) 的特征很明显:  $M : M + 2 : M + 4 = 1 : 2 : 1$ 。杂质 1 (保留时间  $t_R = 6.18$  min) 的质谱图中的主要碎片离子  $m/z$  41、43、55、57、74、87、101、115、127 (列于表 1)。分子离子峰为  $m/z$  158。由溴苯腈辛酸酯的裂解过程可推测  $m/z$  127 为辛酰基碎片,  $m/z$  74 是脂肪甲酯的特征碎片离子, 结合生产工艺, 推断杂质 1 为辛酸甲酯。溴苯腈辛酸酯质谱图中主要碎片离子的裂解途径示于图 2。

合成辛酸甲酯经红外光谱、核磁共振谱、质谱检测确认结构后, 在相同条件进行 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(列于表 1), 可以推断杂质 1 为辛酸甲酯。辛酸甲酯特征离子裂解途径<sup>[3]</sup>示于图 3。

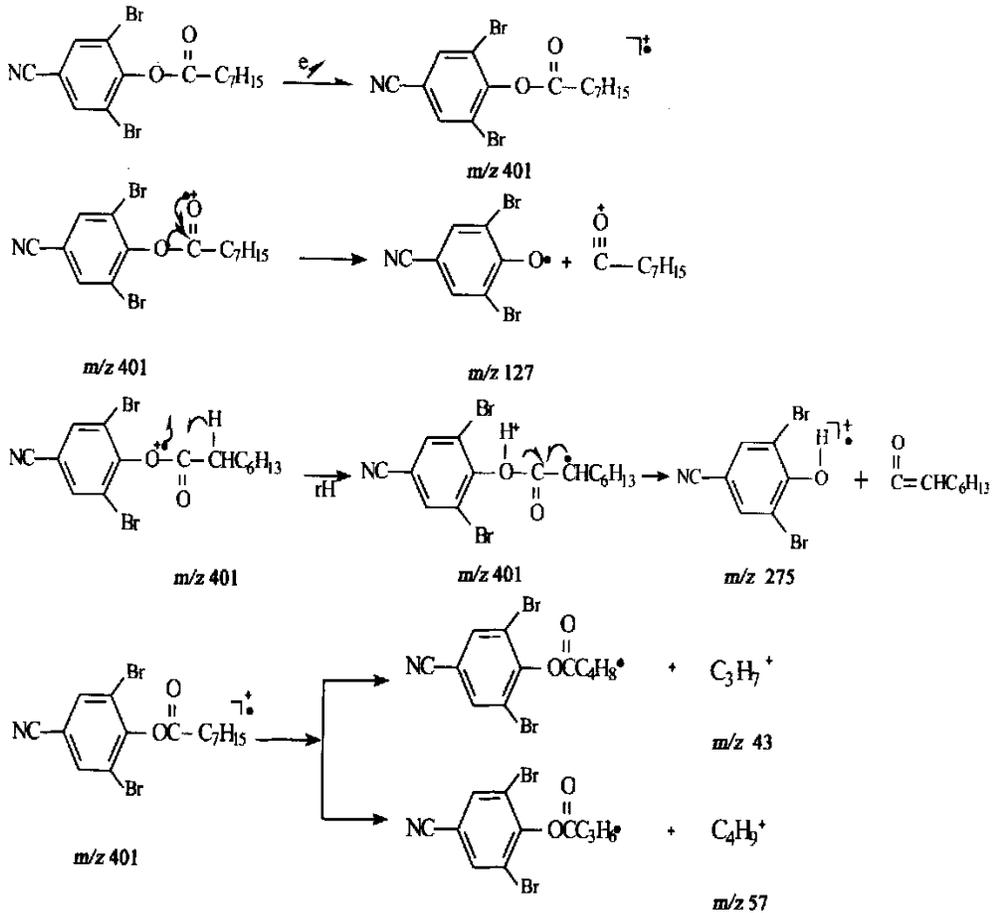


图 2 溴苯腈辛酸酯主要碎片离子的裂解途径

Fig 2 Fragment pathways of main ions of bromoxynil octanoate

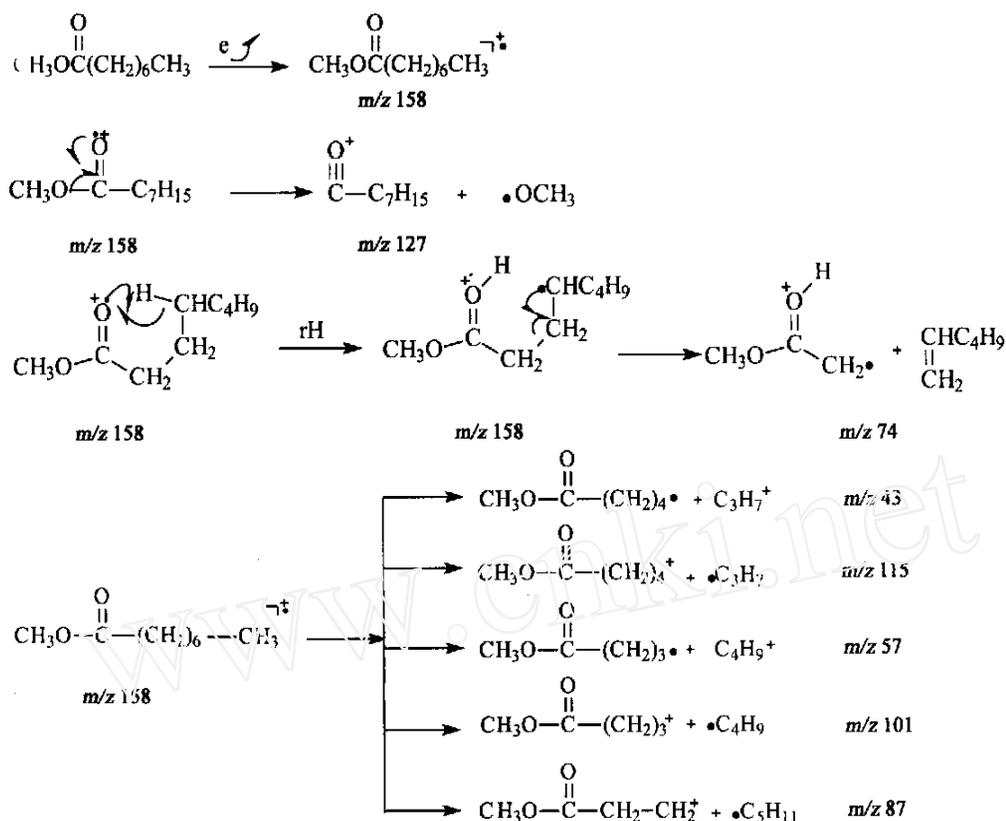


图 3 辛酸甲酯特征离子裂解途径

Fig 3 Fragment pathways of characteristic ions of methyl caprylate

表 1 溴苯腈辛酸酯原药 GC/MS 分析数据

Table 1 Analytical data of bromoxynil octanoate by GC/MS

$t_R/m$ in	质谱数据 (Data of spectra)	化合物 (Compound)
6.18	43, 57, 74 (B), 87, 101, 115, 127, 158 (M)	杂质 1
6.19	43, 57, 74 (B), 87, 101, 115, 127, 158 (M)	辛酸甲酯
11.52	43 (B), 88, 275, 277, 279, 317 (M), 319 (M+2), 321 (M+4) r	杂质 2
11.51	43 (B), 88, 275, 277, 279, 317 (M), 319 (M+2), 321 (M+4)	溴苯腈乙酸酯
17.40	43, 57, 127 (B), 275, 277, 279, 401 (M), 403 (M+2), 405 (M+4)	溴苯腈辛酸酯
20.36	43, 57, 127 (B), 277, 279, 281, 308, 310, 312, 434 (M), 436 (M+2), 438 (M+4)	杂质 3
20.33	43, 57, 127 (B), 277, 279, 281, 308, 310, 312, 434 (M), 436 (M+2), 438 (M+4)	4-甲氧基羰基-3,5-二溴苯辛酸酯

应用同样的方法,推断杂质 2(保留时间  $t_R = 11.52$  m in)、杂质 3(保留时间  $t_R = 20.36$  m in)分别为溴苯腈乙酸酯和 4-甲氧基羰基-3,5-二溴苯辛酸酯。溴苯腈乙酸酯在 MS 中的裂解过程示于图 4。

甲氧基羰基溴苯辛酸酯在 MS 中的裂解途径示于图 5。

### 3 结论

利用 GC/MS 测量技术,并与合成该化合物的标样对比,成功地确认出了溴苯腈辛酸酯原药中的主要杂质是辛酸甲酯、溴苯腈辛酸酯和甲氧基羰基二溴苯辛酸酯,并推断图和确认出相应的结构。

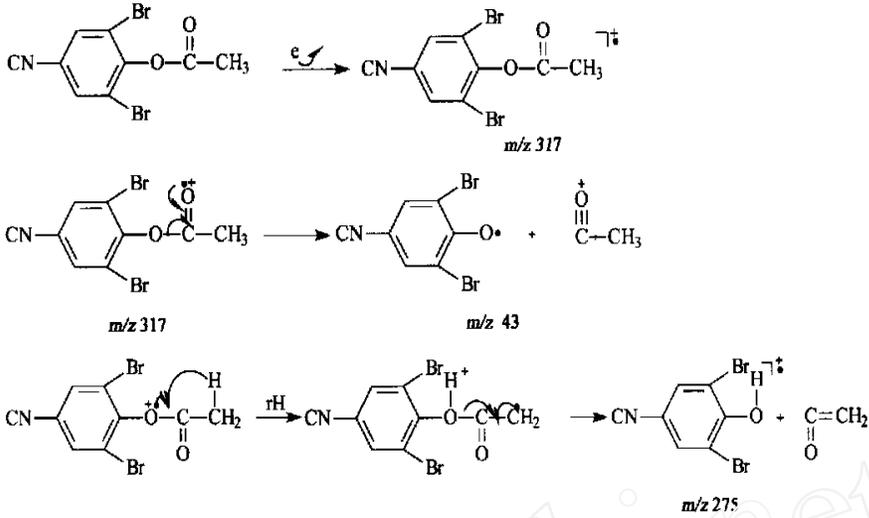


图 4 溴苯腈乙酸酯在MS中的裂解途径

Fig 4 Fragment pathways of characteristic ions of 2,6-dibromo-4-cyanophenyl acetate

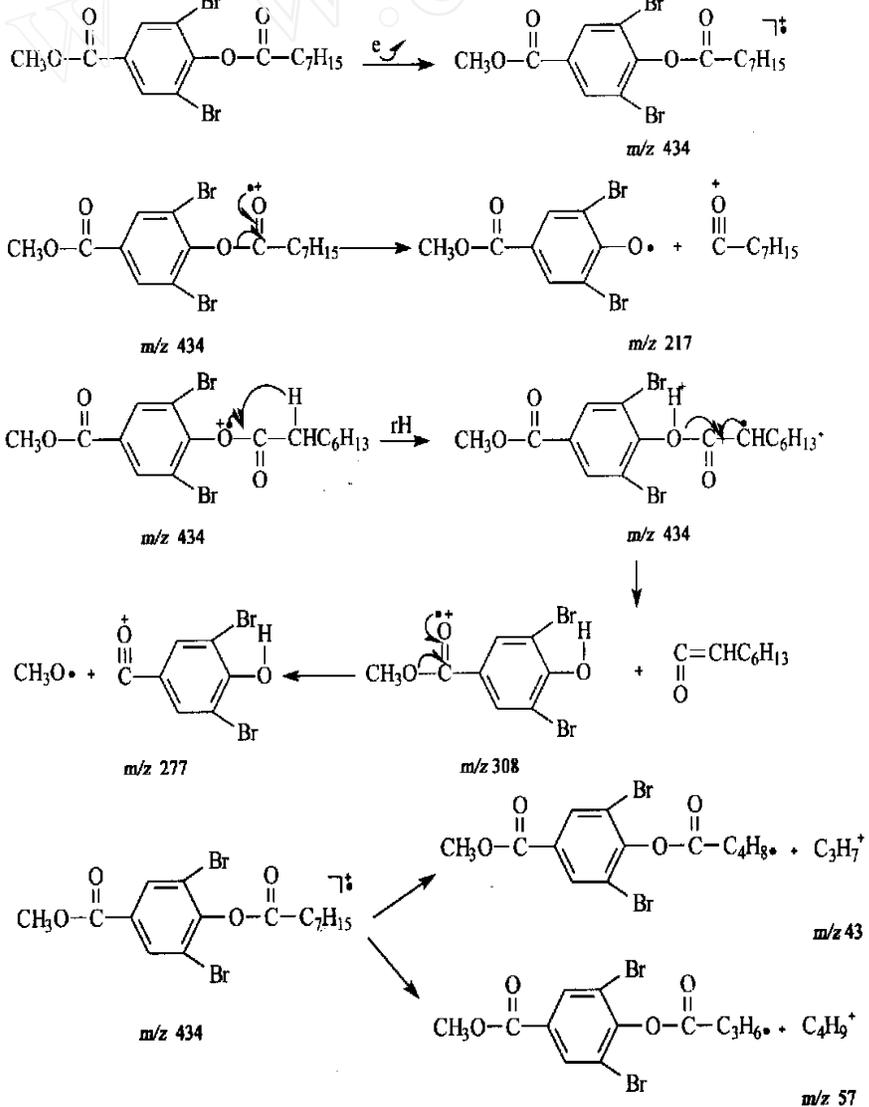


图 5 甲氧基羰基二溴苯辛酸酯在MS中的裂解过程

Fig 5 Fragment pathways of 2,6-dibromo-4-methoxycarbonylphenyl octanoate

## 参考文献:

- [1] 化工部农药信息总站 国外农药品种手册[M] 沈阳化工研究院内部参考资料 北京: 化学工业出版社, 1 039~ 1 040
- [2] Tomlin CDS The Pesticide Manual (Twelfth Edition) [M], British Crop, 110~ 112
- [3] McClafferty FW 著, 王光辉, 蒋龙飞, 汪聪慧, 译 质谱解析[M] 1987, 217~ 218

## Research on the Identification for Main Impurities in Bromoxynil Octanoate by GC/MS

L N Ji-bo, MU Can-xian, WANG Zhi-zhong

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China)

**Abstract** The original bromoxynil octanoate and its main impurities are identified by GC/MS. Original bromoxynil octanoate sample are dissolved in acetone, injecting the solution and separates on HP-5MS 30 m  $\times$  0.25  $\mu$ m  $\times$  0.25 mm column coupled with GC. The peak information of significant impurities is captured by mass detector. The compounds are qualitatively confirmed by comparing with retention time and MS spectrum of the standards. Under above GC/MS conditions, all components are fully separated, impurity I is measured to be  $m/z$  158; impurity II is  $m/z$  317; impurity III is  $m/z$  434. The result indicates that impurity I, II and III is methyl caprylate, 2,6-dibromo-4-cyanophenyl acetate, 2,6-dibromo-4-methoxycarbonyl phenyl octanoate, respectively.

**Key words** mass spectrometry; identification of main impurities in bromoxynil octanoate; GC/MS; weedicide; characteristic ion; fragment pathway

### 新书推荐

#### 离子色谱的原理及应用

#### (Principles and Application of Ion Chromatography)

【编者】丁明玉, 田松柏. 2001年3月清华大学出版社出版

【ISBN】7-302-04116-4/O. 253

【摘要】目前, 色谱技术已经成为应用领域最为广泛, 对复杂样品的分离测定最有效的分析技术之一。本书系统地论述了离子色谱的基本原理、实验技术和应用。内容包括: 1) 基础理论(基本概念如保留时间与容量因子、峰的对称性、分离度、选择系数、色谱过程及热力学原理); 2) 仪器装置; 3) 分离模式(离子交换色谱(IEC)、离子排斥色谱(IEC)、离子对色谱(IPC)和金属离子配合物色谱(MCIC)); 4) 检测技术。详细介绍电导检测技术、紫外-可见检测技术、安培检测技术及荧光检测法, 并简要介绍离子色谱与质谱联用技术研究; 5) 样品预处理。详细介绍沉淀法、基体匹配、燃烧分离、离子交换、膜分离、溶剂萃取、超临界萃取、固相萃取等多种预处理方法; 6) 定性定量分析。重点讨论定性分析、定量分析及定量方法, 并详细阐述数据及方法的评价; 7) 离子色谱的应用。介绍离子色谱(IC)在环境、农业、医药、工业及食品分析等领域的应用实例。书中同时介绍了近年来IC法的最新进展, 也介绍了作者在这一领域的研究成果。

本书可供化学、化工、环境保护、食品和材料等领域的研究人员和分析人员阅读, 也可为高等院校有关专业高年级本科生、研究生和教师提供参考。