

·研究简报·

单嘧磺酯的 HPLC/MS/MS 研究

蔡 飞*, 陈建宇, 王海英, 李正名

(国家农药工程研究中心(天津),天津 300071;南开大学 元素有机化学国家重点实验室,天津 300071)

摘 要:采用反相高效液相色谱和质谱联用技术(HPLC/MS),以电喷雾电离质谱(ESI/MS)和大气压化学电离质谱(APCI/MS),研究了单嘧磺酯的质谱特征。单嘧磺酯的ESI/MS正离子模式主要形成 $[M+H]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 、 $[2M+Na]^+$ 、 $[2M+K]^+$ 等准分子离子峰和金属离子加合离子峰及二聚离子峰;ESI/MS负离子模式主要形成 $[M-H]^-$ 和 $[2M-2H+Na]^-$;单嘧磺酯质谱裂解形成的碎片离子得到了ESI多级质谱的证实。而APCI/MS主要形成 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ 及与单嘧磺酯结构有关的碎片离子峰(m/z : 110.31, 136.24, 168.18, 244.19)。ESI/MS和APCI/MS负离子模式扫描形成明显的准分子离子峰且干扰小,可用于单嘧磺酯的结构表征和定性分析。APCI/MS正离子模式则有助于分析单嘧磺酯的碎片离子裂解方式。

关键词:单嘧磺酯;电喷雾电离质谱;大气压化学电离质谱

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2009.03.018

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)03-0388-04

Study on the Analysis of Monosulfuron-ester by HPLC/MS/MS

CAI Fei*, CHEN Jian-yu, WANG Hai-ying, LI Zheng-ming

(National Pesticide Engineering Research Center (Tianjin), State Key Laboratory of Element-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: MS characteristics of monosulfuron-ester were analyzed by comparison between reversed-phase HPLC/ESI/MS and HPLC/APCI/MS. Monosulfuron-ester gave positive-ion ESI/MS spectra with major $[M+H]^+$ and $[M+Na]^+$, $[2M+Na]^+$, $[2M+K]^+$ ion and negative-ion ESI/MS spectra with dominant $[M-H]^-$ and $[2M-2H+Na]^-$ ions. Fragments and structurally informative spectra such as $[M+H]^+$, $[M-H]^-$ and m/z of 110.31, 136.24, 168.18, 244.19 were found in APCI/MS with $[M+H]^+$ ion in positive-ion mode as predominant and $[M-H]^-$ ion in negative-ion mode as preferential. Accordingly, negative-ion of ESI/MS and APCI/MS could be utilized to identify monosulfuron ester by its molecular ions; whereas positive-ion of APCI/MS could be used for its identification study by the succeeding cleavage of the specific ions in multi MS/MS environment.

Key words: monosulfuron-ester; electrospray ionization mass spectrometry; atmosphere pressure chemical ionization mass spectrometry

单嘧磺酯是南开大学根据磺酰脲类除草剂构效关系理论创制开发的又一个具有自主知识产权的新型超高效磺酰脲类除草剂^[1-3],其生物活性

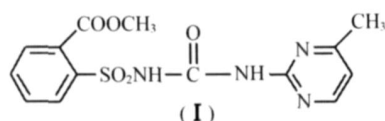
高,施药量少(22.5 g/hm²),对作物安全^[4]、对温血动物和环境非靶标生物体安全^[5-7],正在产业化进程中。单嘧磺酯已取得我国新农药临时登记

收稿日期: 2009-05-03;修回日期: 2009-07-08

作者简介: *蔡飞(1963-),女,湖北人,通讯作者(Author for correspondence),工程师,主要从事有机结构分析及农药分析的研究。

E-mail: caifei@nankai.edu.cn

(登记证号 PD20070369, 生产批准证号 HNP12049-C1876, 企业标准号 Q/12NY0218-2008)。作为专用除草剂,可用于小麦田防除一年生及越年生阔叶杂草,累计推广面积已达 120 多万公顷。单噻磺酯原药的有效成分是 N-[2-(4-甲基)嘞啶基]-2-甲酸甲酯基苯磺酰脲(结构式 I),分子式: $C_{14}H_{14}N_4O_5S$, 分子量: 350.07; 该药易溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO),微溶于甲醇,不溶于水,能溶于氢氧化钠水溶液。



笔者研究了单噻磺酯的电喷雾电离质谱(ESI/MS)和大气压化学电离质谱(APCI/MS),比较了不同离子化方式对检测结果的影响,研究了单噻磺酯在不同离子源下的质谱裂解规律,旨在为未知样本中单噻磺酯的定性和定量分析,尤其是单噻磺酯的纯度监控、在环境中的降解过程和残留分析研究提供参考。

1 试验部分

1.1 主要仪器与装置

美国 Thermo Finnigan 公司 LCQ Advantage 离子阱质谱联用仪,配置有 ESI 离子源和 APCI 离子源、直接进样泵、离子阱质量分析器以及 Xcalibur 1.2 数据处理系统。PDA 全波长紫外检测器。

1.2 药剂与试剂

单噻磺酯(monosulfuron-ester)标准品(纯度 99.5%),南开大学农药工程中心分析室提供;甲醇(光谱纯),天津市康科德科技有限公司产品;质量分数为 0.1%的乙酸水溶液和三重蒸馏水(自制)。

1.3 试验条件

1.3.1 ESI/MS 条件 扫描范围 50~800,喷雾电压 4.5 kV,喷雾电流 3.12 μ A,壳气流速 40 单位,毛细管温度 300 。

1.3.2 APCI/MS 条件 扫描范围 50~800,壳气流速 80 单位,毛细管温度 200 。

1.3.3 HPLC 色谱条件 Finnigan 公司的 C_{18} 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm \times 4 μ m),流动相为甲

醇水(含 0.1%的乙酸水溶液),体积比为 58:42,流速为 0.8 mL/min,紫外吸收波长为 239 nm。柱温 35 。

2 结果与讨论

2.1 HPLC-ESI/MS 与 APCI/MS 一级质谱的比较研究

单噻磺酯的 ESI/MS 和 APCI/MS 一级质谱见图 1,单噻磺酯的 ESI/MS 和 APCI/MS 都形成了准分子离子峰,但都不是基峰。ESI/MS 负离子模式扫描中主要形成 $m/z = 349$ 的 $[M - H]^-$, $m/z = 721.03$ 的 $[2M - 2H + Na]^-$ 等离子峰(图 1A)。ESI/MS 正离子模式扫描主要形成 $m/z = 351.16$ 的 $[M + H]^+$ 准分子离子峰及 $m/z = 373.09$ 的 $[M + Na]^+$, $m/z = 722.81$ 的 $[2M + Na]^+$, $m/z = 738.87$ 的 $[2M + K]^+$ 等金属加合离子峰(图 1B)。APCI/MS 质谱中负离子模式下形成 $[M - H]^-$ 准分子离子峰以及 $m/z = 182.24$ 的碎片离子峰(图 1C)。APCI/MS 正离子模式下形成 $[M + H]^+$ 准分子离子峰以及与结构有关的碎片离子 $m/z = 110.31, 136.24, 168.18, 244.19$ 等(图 1D)。

因此,在 ESI/MS 中基本没有明显的碎片离子峰,但易形成金属加合离子峰及二聚体离子峰;与负离子模式比较,正离子模式更易形成金属加合离子峰及二聚体离子峰。 $[M + Na]^+$ 金属加合离子峰或 $[2M - 2H + Na]^-$ 二聚体的离子峰往往是基峰。测定结果表明,这类加合物的正离子容易形成,且比较稳定。而 APCI/MS 中有较强的碎片离子,尤其是 APCI/MS 的正离子模式以碎片为主,这主要是由于 ESI 与 APCI 两者的离子化方式不同所致。由于 APCI 有气化加热的过程,离子形成过程中有可能会发生化学电离,使得离子所带的能量较高,所以 APCI 的碎片离子强度较大。对于 ESI 溶液中的离子会对分子离子的稳定性产生很大影响。通常所配的溶液以及仪器环境中都有微量 Na^+ 离子的存在, H^+ 、 Na^+ 能与化合物形成更稳定的加合离子,所以在 ESI 中容易形成 $[M + Na]^+$,这说明 ESI/MS 对比 APCI/MS 更趋于软电离,ESI 是更柔和的一种电离方式。

上述分析表明,ESI/MS 和 APCI/MS 负离子扫描模式下形成了明显的准分子离子峰,其他峰的干扰小,可方便地用于单噻磺酯的结构表征和

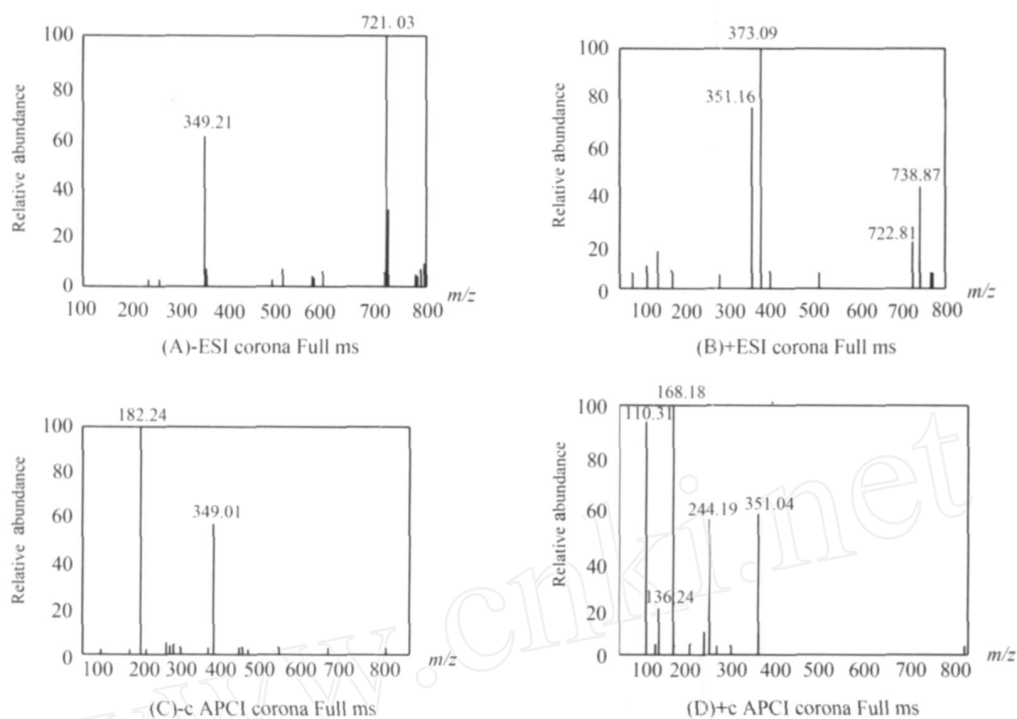


图 1 单嘧磺酯 HPLC-ESI/MS 与 APCI/MS 的一级质谱比较研究

Fig 1 Comparative HPLC-ESI/MS and APCI/MS studies on the first order mass spectra of monosulfuron-ester

定性分析。根据磺酰脲类化合物的分子结构特点,该方法可以推广到其他磺酰脲类化合物的结构表征和定性分析。APCI/MS 正离子模式则有助于分析磺酰脲类化合物的碎片离子裂解方式,可用于单嘧磺酯在未知样本如环境样本中的降解以及残留分析,也可用于其他磺酰脲类化合物的分析。由于质子的载体方式不同,酰胺键断裂的方式不同,裂解的路径有所不同。图 2 为推测的单嘧磺酯分子在质谱条件下的可能的裂解方式。

研究奠定基础^[8],采用 ESI/MS 的直接进样方式,用 MSⁿ 的方法进行了各离子裂解途径的验证。单嘧磺酯在正离子模式下的电喷雾 ms⁴ 质谱即 m/z 351.16, 318.93, 136.07 的多级质谱如图 3 所示,图 3(a) 是单嘧磺酯准分子离子的二级质谱图,轰击能量为 20%,可观察到 m/z 318.93 和 136.12 的碎片峰。若把能量从 20% 加到 35% 时, m/z 351 在 35% 的能量轰击下产生碎片 m/z 318.90, 244.06, 168.11, 136.12, 110 等,这与 APCI/MS 的正离子模式的测定结果一致。图 3(b) 是碎片离子 m/z 318.90 的 MS³ 质谱图,碎片离子 m/z 318.90 在 25% 的能量轰击下进一步裂解产生碎片 m/z 136.10, m/z 136.10 在 20% 的能量轰击下产生碎片 m/z 110.97 (图 3c)。因此,对准分子离子峰 m/z 351.16 进行的 MS⁴ 分析表明,其裂解途径为: 351.16 → 318.93 → 136.10 → 110.97。

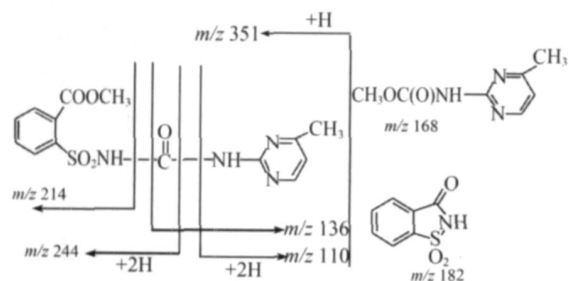


图 2 单嘧磺酯碎片离子裂解方式及碎片离子推测

Fig 2 Extrapolation of the fragmentation pathway of monosulfuron-ester and its fragments

2.2 ESI/MS 的多级质谱分析

为了探讨碎片离子裂解路径,为药剂的降解

图 4 是单嘧磺酯在负离子模式下的电喷雾 MS³ 质谱图,即准分子离子 m/z 349.21 的三级质谱图。准分子离子 m/z 349 在 25% 的能量轰击下产生 m/z 213.87, 182.18 等碎片离子 (图 4a); 碎片离子 m/z 213.87 在 25% 的能量轰击下进一步裂解产生碎片 m/z 182.07 (图 4b); 对准分子离子

峰 m/z 349. 21 进行的三级质谱分析 MS^3 结果证实了 349. 21 213. 87 182. 07 的裂解路径。

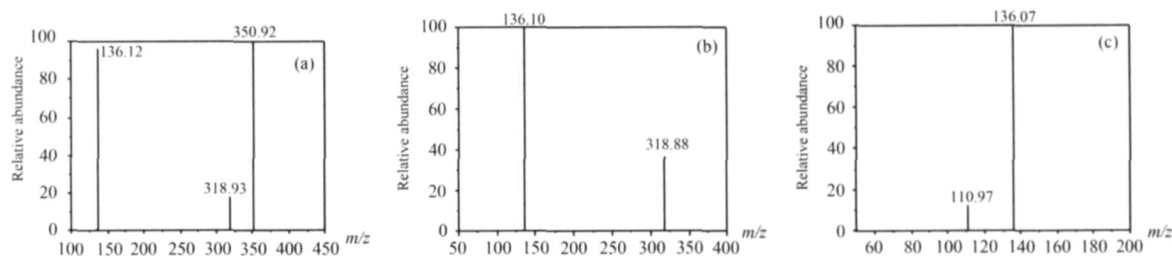


图 3 单噁磺酯在正离子模式下的电喷雾二级 (a)、三级 (b)、四级 (c) 质谱图

Fig. 3 ESIMS² (a), MS³ (b) and MS⁴ (c) of monosulfuron-ester in positive ion mode

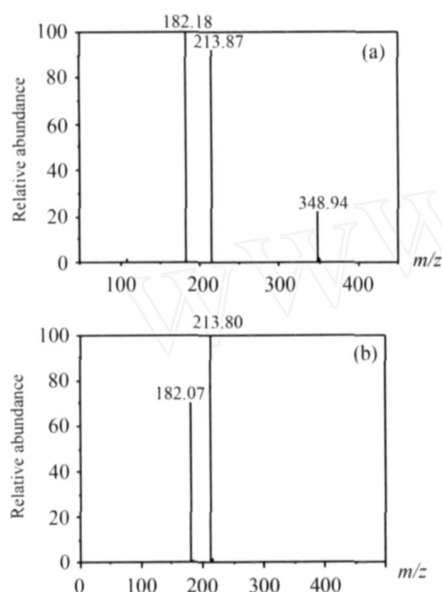


图 4 单噁磺酯在负离子模式下的电喷雾二级 (a) 和三级 (b) 质谱图

Fig. 4 ESIMS² (a) and MS³ (b) of monosulfuron-ester in negative ion mode

3 结论

对单噁磺酯的 APCI/MS 和 ESIMS 的对比试验及质谱裂解机制的研究结果表明, ESIMS 和 APCI/MS 负离子模式扫描形成明显的准分子离子峰, 可方便地用于单噁磺酯的结构表征和定性分析。而 APCI/MS 正离子模式则有助于分析单噁磺酯的碎片离子裂解方式, 可用于单噁磺酯在未知样本纯度、环境样本中降解以及残留分析等研究。

参考文献:

- [1] LI Zheng-ming (李正名), JIA Guo-feng (贾国峰), WANG Ling-xiu (王玲秀), et al 新型磺酰胺类化合物除草剂: CN1106393A [P]. 1994-12-07.
- [2] National Pesticide Engineering Research Center, Nankai University (南开大学农药国家工程研究中心). 单取代磺酰胺类超高效创制除草剂——单噁磺隆与单噁磺酯 [J]. World Pesticide (世界农药), 2006, 35 (1): 49-50.
- [3] WANG Mei-yi (王美怡), GUO Wan-cheng (郭万成), LAN Feng (兰峰), et al N-(4-取代噁啶-2-基)-2-甲氧羰基-5-(取代)苯甲酰胺基苯磺酰胺化合物的合成及除草活性研究 [J]. Chin J Org Chem (有机化学), 2008, 28 (4): 649-656.
- [4] FAN Zhi-jin (范志金), CHEN Jun-peng (陈俊鹏), AI Ying-wei (艾应伟), et al 单噁磺酯的除草活性及其对玉米的安全性初探 [J]. Journal of Safety and Environment (安全与环境学报), 2004, 4 (1): 22-25.
- [5] WANG Jing (王静), ZHANG Jing (张静), JIANG Shu-qing (姜树卿), et al 新型除草剂单噁磺酯亚慢性毒性研究 [J]. Chinese Journal of Public Health (中国公共卫生), 2006, 22 (8): 988-989.
- [6] PEI Hong-yan (裴红艳), XUE Wei-na (薛维纳), DU Zhi-xiang (杜志香), et al 新型农药单噁磺隆、单噁磺酯对鱼腥藻光合作用的影响 [J]. J Shanghai Normal Univ (Nat Sci) (上海师范大学学报, 自然科学版), 2006, 35 (1): 105-110.
- [7] YAN Dong-wen (严东文), TIAN Qing-ling (田庆玲), ZHENG Zhan-ying (郑占英), et al 单噁磺酯对原动物群落的毒性 [J]. Chin J Pestic (农药), 2008, (1): 61-63.
- [8] FAN Zhi-jin (范志金), QIAN Chuan-fan (钱传范), HU Ji-ye (胡继业) et al 磺酰胺类除草剂的化学水解 [J]. J Sichuan Normal Univ (Nat Sci) (四川师范大学学报, 自然科学版), 2003, 26 (1): 69-73.

(Ed. JIN S H)