

苯丁锡原药杂质的 GC-MS 分析

蒋可志,黄巧巧,陈关喜,冯建跃

(浙江大学 分析测试中心,浙江 杭州 310027)

摘要:采用甲醇做溶剂萃取苯丁锡原药中杂质,进行 GC-MS 分析,采用 NIST 谱库检索和人工解谱方法共鉴定出其中 10 个杂质,包括二(2-甲基-2-苯基丙基)锡等。

关键词:苯丁锡;杂质;GC-MS

中图分类号:0658

文献标识码:A

文章编号:1671-8798(2003)S0-0032-02

苯丁锡(英文名 Fenbutatin oxide, $[(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$, fw1051.86)是高效的感温型杀螨剂,残效期长^[1],在国内已经实现了工业化生产。苯丁锡是有机锡的氧化物,沸点高不能直接做气相色谱分析。对苯丁锡进行测定主要是通过化学反应将有机锡转化成无机锡,再进行测定^[2,3],但不能对原药中的杂质进行分析。笔者曾在研究采用 HPLC 方法进行主成分定量分析时,发现在 LC-UV 图上出现了两个杂质峰,但由于流动相体系比较复杂,并且带有缓冲盐,不宜对它进行 LC-ESI+/MS 杂质分析。由于苯丁锡不溶于甲醇,本文采用甲醇作溶剂对苯丁锡原药进行萃取,用 GC-MS 方法对其杂质进行了结构分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace GC2000/Trace MS 气质联用仪(菲尼根公司,配有 NIST Mass Search V2.0 谱库)

苯丁锡原药(浙江禾本农药化学有限公司提供,纯度 96.12%)

甲醇(分析纯,杭州化学试剂有限公司)

1.2 色/质分析条件

气化室温度 260℃;HP-5 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),恒流流速(He):1.0 mL/min,柱温:50℃→3 min→15℃/min→240℃→10 min,EI 源,70eV,200℃,检测器电压 350 V,扫描频率 2 次/s,摩尔质量范围:35~650。

1.3 杂质的分析测定

称取苯丁锡原药约 20g,置于 250 mL 的锥形瓶,加甲醇(分析纯)50 mL 浸泡过夜,备用。经滤纸过滤,将所得的清液在高纯氮的吹脱下浓缩,进行 GC-MS 分析,结果见图 1。

2 结果与讨论

2.1 杂质的定性分析

在苯丁锡原药甲醇萃取物的 GC-MS 总离子流图上可检测出信号比(N/S)大于 1 的共有 13 个峰,包括 13.85 min 和 17.99 min 两个进样垫片峰。经 NIST 谱库可确定出 7 个化合物,见表 1 中 1~7 号峰。对保留时

收稿日期:2003-09-25

作者简介:蒋可志(1979—),男,在校研究生,浙江人,从事色谱分析研究。

间为 13.56 min、13.99 min、14.50 min 和 23.62 min 峰,进行了人工解谱,确定了 3 个化合物(见表 1),其中保留时间为 13.99 min 峰尚无法确定。

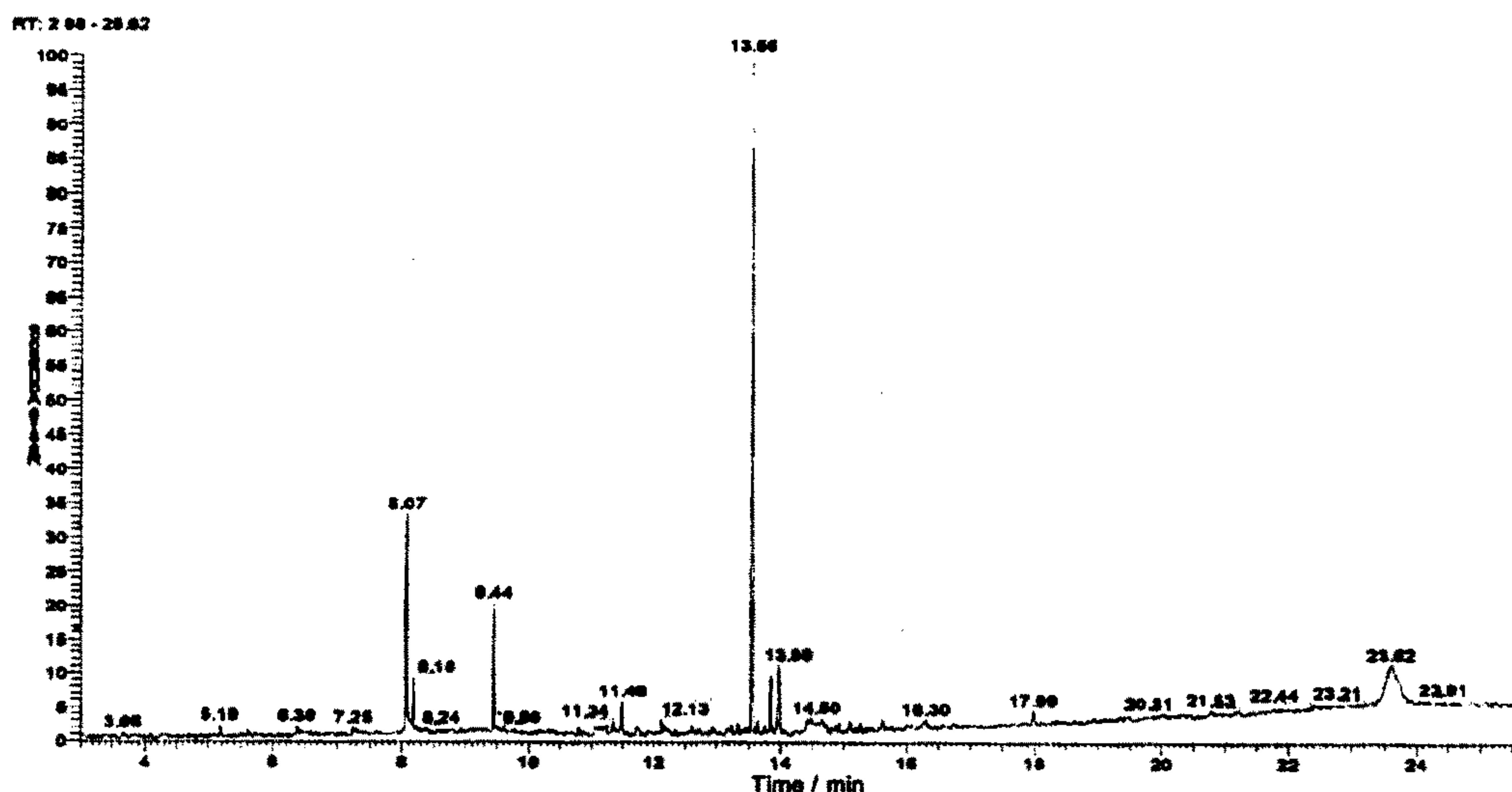


图 1 苯丁锡原药甲醇萃取物的 GC-MS 总离子流图

表 1 苯丁锡原药甲醇萃取物的 GC-MS 总离子流图上可检出的化合物

序号	保留时间 min	化 合 物	英 文 名	相似度	反相似度	含 量 %
1	5.19	叔丁基苯	Benzene, ter-butyl	876	900	0.033
2	6.38	2-甲基丙烯基苯	Benzene, [2-methyl-2-propenyl]	896	917	0.031
3	7.25	2,2-二甲基苯乙醇	Benzeneethanol, 2,2-dimethyl	648	862	0.020
4	8.07	2-乙基苯乙醇	β -ethyl phenethylalcohol	852	854	0.439
5	8.18	1,1-二甲基-2-氯-乙苯	chloro-2-methyl-2-phenylpropane	926	931	0.086
6	9.44	联苯	Biphenyl	944	944	0.205
7	11.48	2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷	Benzene, 1,1'-[1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-ethanediyl]bis	882	890	0.060
8	13.56	2,5-二甲基-2,5-二苯基己烷	Benzene, 1,1'-[1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-tetranediyl]bis	-	-	1.394
9	13.99	未知	unkown	-	-	0.152
10	14.50	双(2-甲基-2-苯基丙基)锡	Dia(2-methyl-2-phenylpropyl)tin	-	-	0.298
12	23.62	二(2-甲基-2-苯基丙基)-叔丁基-氢化锡	Dia(2-methyl-2-phenylpropyl)-ter-butyl-tin-hydride	-	-	0.922

2.2 杂质定量

由于缺少杂质标样,本文采用萃取液以计算杂质的相对含量,再通过浓缩因子等进行定量,测定各杂质含量如表 1。

3 小 结

本文使用甲醇萃取杂质,并进行 GC-MS 分析,可以确认 10 个杂质。这对苯丁锡原药的质量检查,合成方法的改进,以及寻找更好的有机锡杀螨剂新品种有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Home C, US Pat.3 657 451, 1972.
- [2] 杨 姝,李 晨,李 冰等.有机锡中锡含量的测定[J].化学与粘合,1998,(4):220-221.
- [3] 王 仪,郑斐能.硫磺苯丁锡混合悬浮剂中苯丁锡含量的测定[J].农药科学与管理,1996,17(4):2-4,6.

(下转第 25 页)