

嘧啶磷的杂质及其成因探讨

郑 涛¹, 陈璟士², 陈寿庆³

(1. 温州市农产品检测中心, 浙江 温州 325000; 2. 温州市环境监测中心站, 浙江 温州 326000; 3. 温州市工业科学研究院, 浙江 温州 325000)

The Impurities of Pirimiphos-ethyl and the Process of their Formation

Zheng Tao (Wenzhou Agricultural Products Testing Center, Zhejiang, Wenzhou 325000)

Cheng Jingshi (Wenzhou Environmental Central Station, Zhejiang, Wenzhou 326000)

Cheng Shouqing (Wenzhou Research Institute of Science and Technology, Zhejiang Wenzhou 325000)

Abstract: The 10 impurities of pirimiphos-ethyl technicals were identified by GC-MS. The process of their formation was discussed according to the reactions.

Key words: GC-MS; Pirimiphos-ethyl; impurities; process of formation

摘 要: 采用气相色谱-质谱联用技术, 分离和鉴定了嘧啶磷的杂质, 并探讨了其成因。

关键词: 气相色谱-质谱; 嘧啶磷; 杂质; 成因

中图分类号: S482.3; O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2005)02-0012-05

嘧啶磷, 英文通用名: pirimiphos-ethyl, 化学名称为 O,O-二乙基-O-(2-二乙氨基-6-甲基嘧啶-4-基) 硫代磷酸酯, 属广谱、高效、毒性中等有机磷杀虫剂, 具有良好的触杀、内吸和熏蒸作用。对土壤中和地表的翅目和鞘翅目害虫有广谱的杀虫作用。能有效防除水稻、棉花、果树等作物的多种害虫及仓储和地下害虫。可用于防治二化螟、稻飞虱、稻叶蝉, 是替代高毒甲胺磷的药剂。

1 实验

1.1 仪器 HP6890/5973 气相色谱-质谱联用仪。

1.2 气相色谱-质谱条件 色谱柱: HP-5 石英毛细管柱, 30m×0.25mm (内径)×0.25 (膜厚)。操作条件: 进样口温度 250℃; 色谱-质谱接口温度 280℃; 色谱柱温度: 程序升温,

收稿日期: 2004-10-11

100℃保留 2min, 以 10℃/min 速率升至 250℃; 载气: 氦气, 流速 1.0mL/min; 电离方式: EI; 电离能量: 70eV; 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 测定方式: 全扫描离子监测方式; 扫描质量范围: 15~550AMU (m/z); 进样量: 0.4μL; 进样方式: 手动分流进样; 分流比: GC 1/100, GC/MS 1/20; 溶剂延迟: 2min。

1.3 样品处理 0.5mL 乙酸乙酯与 0.5mL 嘧啶磷原油混合均匀, 配制成样液供气相色谱-质谱鉴定。

1.4 试剂及样品 乙酸乙酯: 分析纯; 嘧啶磷原油 (温州某农药厂, 纯度≥98%)。

2 结果与讨论

2.1 杂质成分及其相对含量 对所得到的嘧啶磷气相色谱-质谱总离子流图 (图 1) 中的

各个色谱峰，分别按其质谱图进行鉴定，并由气相色谱氢火焰离子化检测器 (GC-FID)

所得到的啶啉磷气相色谱图 (图 2) 采用面积归一法确定各组分峰的相对百分含量 (表 1)。

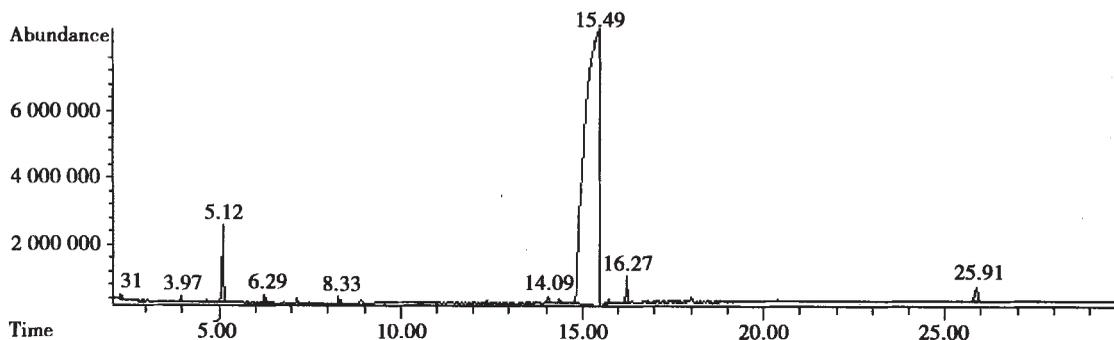


图 1 啶啉磷气相色谱-质谱总离子流图

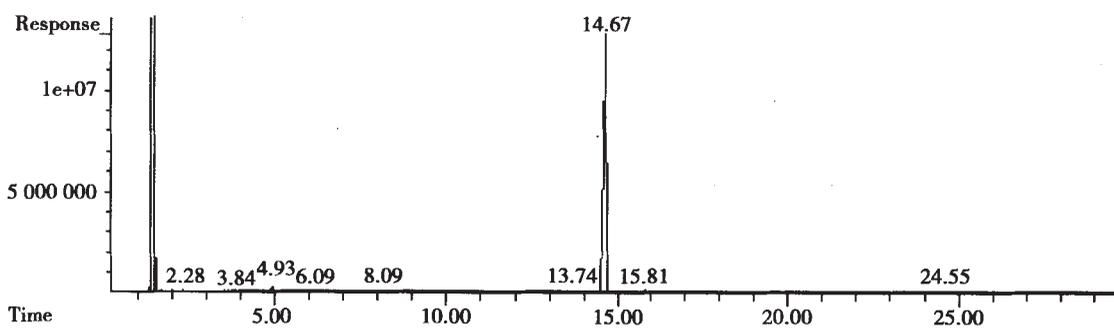
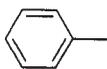
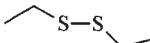
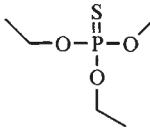
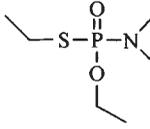
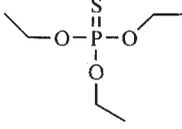


图 2 啶啉磷气相色谱图

表 1 啶啉磷样品的组成及其相对含量

编号	GC/MS R. T.	GC(FID) R. T.	分子量	化学结构	GC 归一法相对含量/%
1	1.63	1.65	92		0.08
2	2.31	2.28	122		0.05
3	3.97	3.84	184		0.04
4	5.12	4.93	197		0.67
5	6.29	6.09	198		0.06

(续)

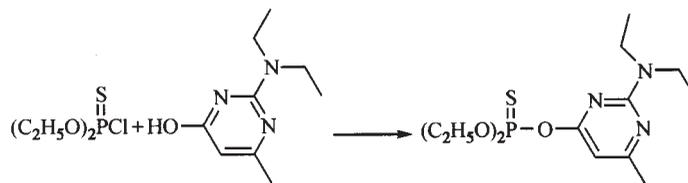
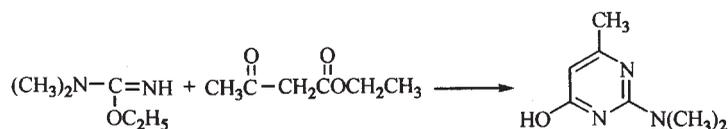
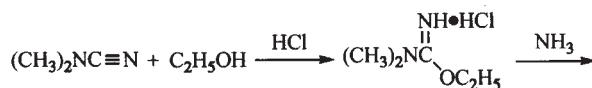
编号	GC/MS R. T.	GC(FID) R. T.	分子量	化学结构	GC归一法相对含量/%
6	7.18	6.96	2.14		0.03
7	8.33	8.08	209		0.06
8	14.08	13.74	305		0.14
9	15.50	14.68	333		98.21
10	16.27	15.81	333	9之异构物	0.27
11	25.91	24.55	468		0.39

2.2 杂质成因探讨

O,O-二乙基硫代磷酰氯同羟基嘧啶经缩合反应制备:

2.2.1 嘧啶磷的合成工艺路线 嘧啶磷由

反应制备:

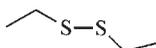


2.2 杂质成因 按对嘧啶磷的 GC/MS、GC-FID 的检测结果, 对该合成工艺路线的研究, 现对其杂质成因探讨如下。

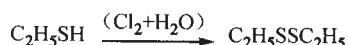
(1) 化合物 1 甲苯系溶剂



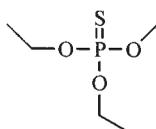
(2) 化合物 2 二乙基二硫化物



系由于在硫化反应中少量生成的乙硫醇的进一步氧化作用 (特别是在潮湿的条件下):

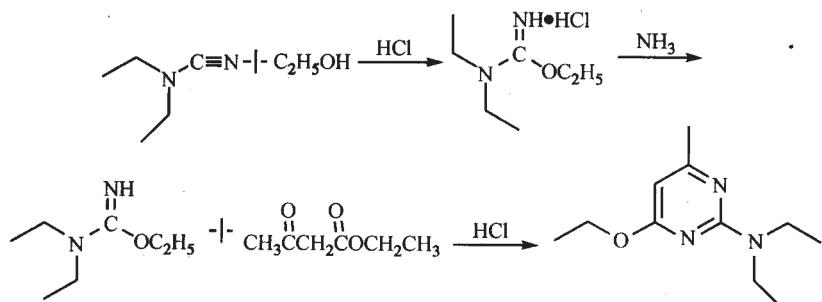
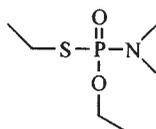


(3) 化合物 3 O-甲基-O,O-二乙基硫代磷酸酯



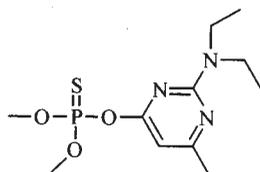
系在合成原料中间体二硫代磷酸二乙酯时副反应生成的杂质。

(4) 化合物 4 O,O-二乙基-N,N-二甲基硫代磷酸酰胺



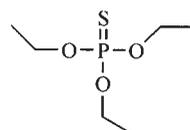
系原料羟基嘧啶中所含杂质

(8) 化合物 8 O,O-二甲基-O-(2-二乙氨基-6-甲基嘧啶-4-基) 硫代磷酸酯



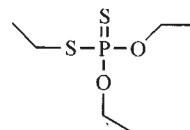
系原料中间体二硫代磷酸二乙酯与原料中杂质甲胺反应生成的杂质。

(5) 化合物 5 O,O,O-三乙基硫代磷酸三酯



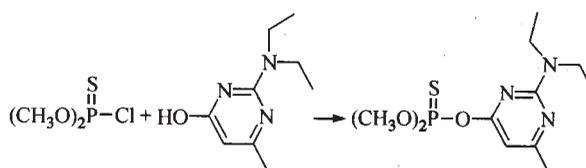
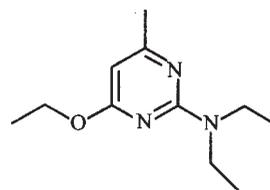
系在合成原料中间体二硫代磷酸二乙酯时副反应生成的杂质。

(6) 化合物 6 O,O-二乙基-S-乙基二硫代磷酸酯



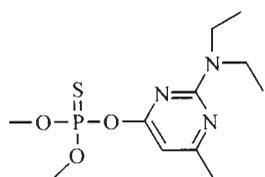
系在合成原料中间体二硫代磷酸二乙酯时副反应时生成的杂质。

(7) 化合物 7 2-二乙氨基-4-乙氧基-6-甲基嘧啶



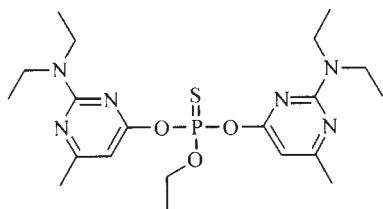
系原料羟基嘧啶与原料 O,O-乙基硫代磷酸氯中杂质反应生成的杂质。

(9) 化合物 9 嘧啶磷主产品



(10) 化合物 10 主产品异构体
系主产品异构体化产物

(11) 化合物 11 O-乙基-O,O-二(2-二
乙氨基-6-甲基嘧啶-4-基) 硫代磷酸酯



系在制备硫代磷酰氯反应中的少量副产物硫
代磷酰二氯同羟基嘧啶的双缩合反应或由于

已生成的嘧啶磷同羟基嘧啶的进一步酯交换
作用而生成。

参考文献

- [1] Farm Chemicals Handbook.C110, 1992
- [2] 国外农药品种手册.1981, 173~176
- [3] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学.第二版,
2000
- [4] U.S.5, 231, 180 (1990)
- [5] 唐除痴等.农药化学, 1998, 56~57
- [6] 胡笑彤.中间体市场与生产工艺技术调查报告.中国农
药原料, 1993, 181
- [7] 杨石先, 等.农药工业, 1966, 1:28
- [8] C.费斯特.有机磷农药化学, 1977, 48
- [9] C.费斯特.有机磷农药化学, 1977, 112
- [10] U.S.4, 496, 728, 1985

本刊讯 农业部农药检定所于1月12~14日在海南省海口市组织召开了“中国农药出口发展战略论坛”。来自国务院有关部委、各省药检所、农药生产企业、进出口贸易公司等单位的领导、专家、代表,以及美国、巴基斯坦、越南等国农药管理的专家和政府官员近300人参加了本次论坛会。本次论坛围绕“适应形势,把握机遇、增强中国农药的整体竞争力,推动中国农药出口实现从数量增长型向质量效益型的根本转变”为主题,进行了“中国农药工业发展规划趋势分析”、“国际贸易壁垒政策新研究”、“2004年中国农药进出口情况及分析”、“国际农药市场分析”、“全球农药登记与策略”、“全球农药市场情况及趋势”、“巴基斯坦农药登记管理及市场情况”、“越南农药登记管理及市场分析”等专题报告和研讨,并就如何开拓农药国际市场及农药进出口的热点问题等进行了交流。

农业部副部长范小建出席开幕式并做了重要讲话。他提出中国农药要实现四个转变的观点:农药产品向高效安全转变,农药市场向规范有序转变,农药出口向质量效益转变,农药使用向科学合理转变。并希望农药界人士紧紧

抓住经济全球化和国内经济持续较快发展这一机遇,坚持和落实科学发展观,不断提高农药科技进步和管理水平,全面提升农药竞争力。范小建部长指出:尽管近10年来,我国农药生产和出口取得了长足的发展,但是一定要看到存在的问题。这些问题主要表现在:农药产品结构不合理,高毒农药比重较大;企业规模小,竞争能力不强;市场秩序不规范,标签和质量问题比较突出;使用不合理,作物药害和农药残留量超标问题时有发生;出口产品技术水平偏低,经济效益增长缓慢。近年来,农业部加大了对农药市场、产品质量、残留监控、安全使用和进出口监督等环节的管理力度,取得了明显成效。范小建副部长强调,今后一个时期,要根据农业和国民经济发展对农药工业和农药管理提出的新要求,进一步健全管理法规,完善登记制度,强化监督管理,提高服务质量,加强与有关部门的协作配合。

本次论坛是在中国经济发展步入重要战略机遇期和农业发展进入新阶段的形势下举行的,会议对全面提升我国农药在国际竞争能力起到促进作用。