

# 烯啶虫胺原药及其杂质液相色谱-质谱联用法分析研究

石隆平<sup>1</sup>, 王吉顺<sup>1</sup>, 于 荣<sup>2</sup>, 姜宜飞<sup>2</sup>, 王胜翔<sup>2</sup>, 税 融<sup>3</sup>

(1.山东省农药研究所, 山东 济南 250100; 2.农业部农药检定所, 北京 100125;

3.中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

## Analysis of Nitenpyram and Its Impurities in Technical Material by HPLC-MS

*Shi Longping, Wang Jishun* (Shandong Pesticide Research Institute, Jinan 250100, China)

*Yu Rong, Jiang Yifei, Wang Shengxiang* (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

*Shui Rong* (Plant Protection Institute of CAAS, Beijing 100193, China)

**Abstract:** A HPLC-MS method for the separation and determination of nitenpyram and its 4 impurities in technical material was developed. The molecular structures of the 4 impurities were identified and confirmed. The results showed that the method employed had a good repeatability and productivity.

**Key words:** nitenpyram; impurities; HPLC-MS; analysis

**摘 要:** 采用高效液相色谱-质谱联用法对烯啶虫胺原药中有效成分及其杂质进行分离分析, 得到烯啶虫胺及其4种杂质的质谱谱图, 并根据生产工艺推断出各杂质的结构, 从而有助于烯啶虫胺的质量控制、残留分析, 有利于控制烯啶虫胺原药的杂质, 提高产品质量。

**关键词:** 烯啶虫胺; 杂质; 液质联用; 质谱解析

中图分类号: S482; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2011) 02-42-03

## 1 概论

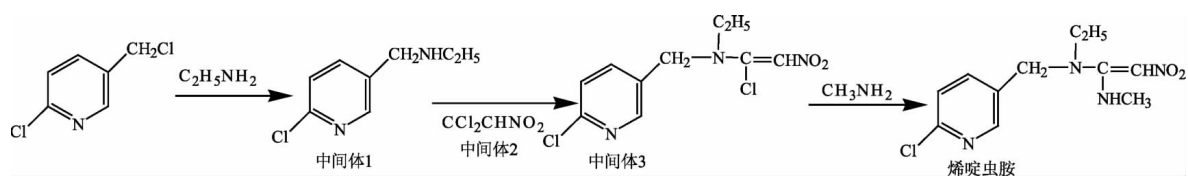
烯啶虫胺是新烟碱类杀虫剂, 英文通用名称: nitenpyram, 化学名称为:(E)N-(6-氯-3-吡啶基甲基)-N-乙基-N'-甲基-2-硝基亚乙烯基二胺。烯啶虫胺对害虫的突触受体具有神经阻断作用。烯啶虫胺杀虫谱广, 对各种蚜虫、飞虱、水稻叶蝉和蓟马显示了卓越的活性。目前,

在国内已有8家农药企业取得了烯啶虫胺原药登记, 含量为95%。

烯啶虫胺的合成路线有4条, 目前烯啶虫胺的生产工艺主要以下述路线为主。由2-氯-5-氯甲基吡啶与乙胺胺化, 得到N-(6-氯-3-氯甲基吡啶)-N-乙胺, 再与1,1-二氯-2-硝基乙烯、甲胺在碱性条件下缩合, 合成烯啶虫胺原药。

收稿日期: 2010-11-06

作者简介: 石隆平(1979-), 男, 山东龙口人, 工程师, 主要从事农药合成与分析方面的研究。联系电话: 0531-88631855; E-mail: 8620514slp@163.com。



本文采用高效液相色谱-质谱联用法对烯啶虫胺原药及杂质进行定性分析,对监控烯啶虫胺原药质量,减少药害,保护农业生产和生态环境,提高合成收率,减低成本具有重要的意义。

## 2 实验部分

2.1 仪器 Agilent公司 1100 Series, LC/MSD Trap XCT. 液相色谱/质谱联用仪。

2.2 试剂 甲醇 (HPLC纯); 甲酸 (分析纯); 水 (自制高纯水); 烯啶虫胺原药 (实验室合成)。

2.3 分析条件 色谱条件 色谱柱: Zorbax SB-C<sub>18</sub>反相柱, 150mm×2.1mm(i.d.)×5μm; 流动相: 0%甲醇、100%水(含0.1%甲酸)在20min梯度洗脱变为50%甲醇、50%水(含0.1%甲酸),保持28min; 流速: 0.2mL/min。

2.4 质谱条件 电离方式: ESI; 检测离子: Positive; MS Range: 50~800m/z; 毛细管电压: 3 500V; 雾化气压力: 氮气, 35.0Psi; 干燥气流速: 9.0L/min; 干燥温度: 350℃。

## 3 结果与讨论

### 3.1 烯啶虫胺定性

3.2 杂质定性 对总离子流图(TIC图)及质谱图进行分析,并根据生产工艺推断出各杂质的结构。典型TIC图(图1)和质谱图(图2~5)

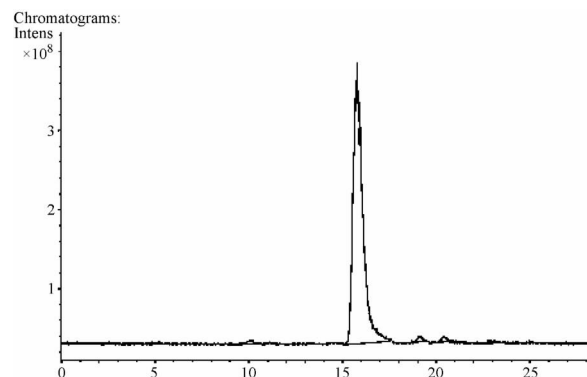


图1 烯啶虫胺原药总离子流图

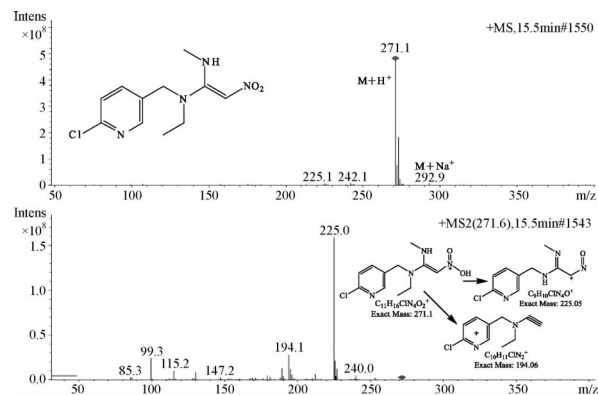


图2 烯啶虫胺一、二级质谱图 (T=15.5min)

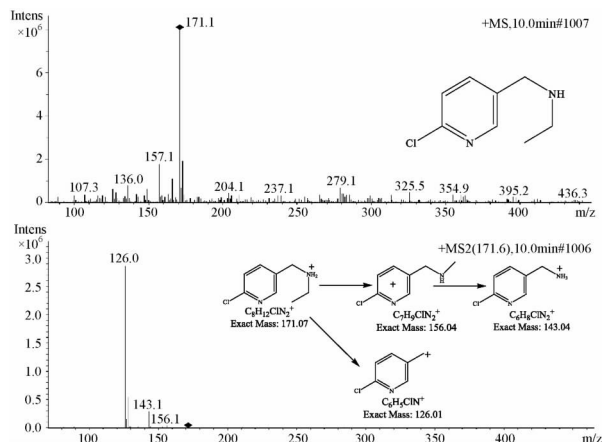


图3 杂质1一、二级质谱图 (T=10.0min)

及谱图解析

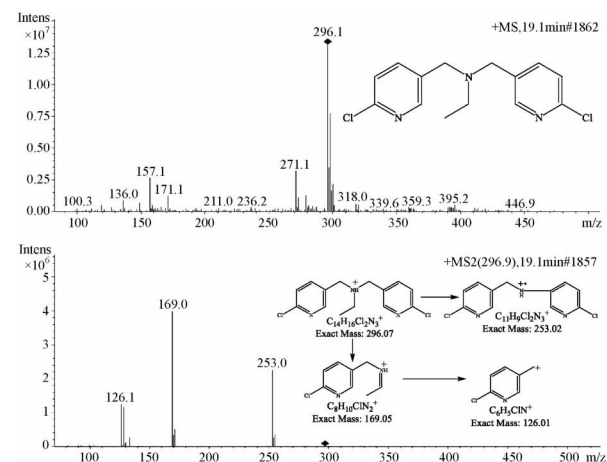


图4 杂质2一、二级质谱图 (t=19.1min)

及谱图解析

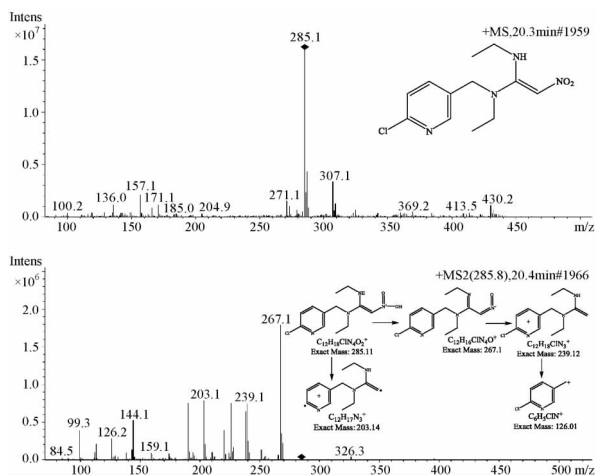


图5 杂质3一、二级质谱图 (T=20.3min) 及谱图解析

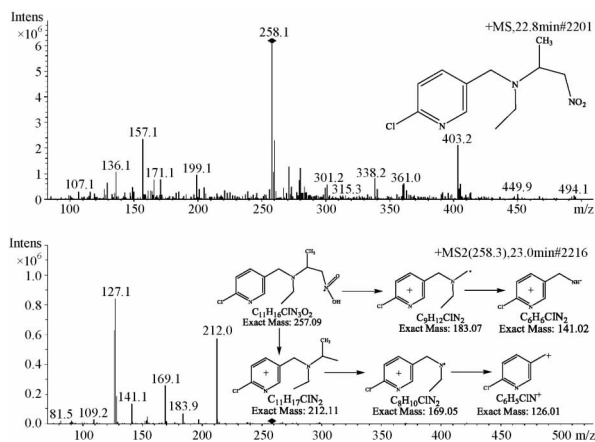
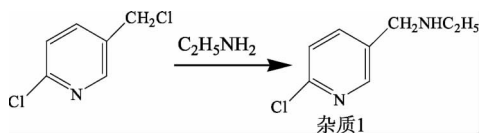


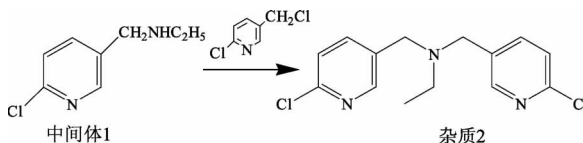
图6 杂质4一、二级质谱图 (t=22.8min) 及谱图解析

### 3.3 由反应路线推测杂质

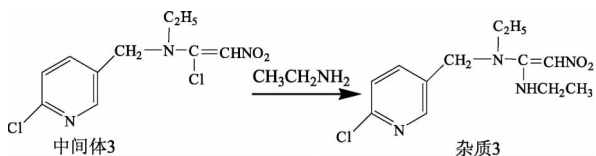
3.3.1 杂质1 由于中间体1在反应过程中未转化完全。



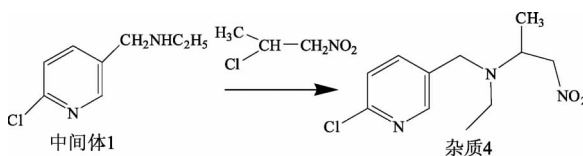
3.3.2 杂质2 由中间体1与2-氯-5-氯甲基吡啶反应生成的杂质。



3.3.3 杂质3 由中间体3与甲



3.3.4 杂质4 由于中间体2中含有少量杂质1-硝基-2-氯丙烷，与中间体1反应而得。



## 4 结论

使用HPLC-MS分析烯啶虫胺结构，方法准确可靠。分析杂质产生过程，易于分析和掌握合成过程中遇到的问题，可以完善生产工艺，提高产率及产品质量，降低合成成本。

### 参考文献

- 1 The E-Pesticide Manual; Version 2.0.
- 2 王党生. 烯啶虫胺的合成路线. 农药, 2001, 41(10): 43~44.
- 3 王志敏. 烯啶虫胺的高效液相色谱分析. 现代农药, 2007, 6(1): 29~31.