

二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯合成样品中 化合物的质谱特征、碎裂机理及其鉴定

张兰波, 裴承新, 刘景全

(国民核生化灾害防化国家重点实验室, 北京 102205)

摘要:为了掌握二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯的质谱特征,开展了该化合物合成样品的气相色谱-质谱(GC/MS)和串联质谱(MS/MS)分析鉴定研究。利用GC/MS联用技术对混合物进行分析,得到10个组分的电子电离(ED)和化学电离(CI)全扫描质谱信息。根据CI谱图中的同位素比值,推测化合物可能的元素组成;通过EI谱图与数据库谱图比对,鉴定了其中6个组分的结构。然后,对二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯和4个未知化合物采用MS/MS模式获得各自的裂解碎片,通过分析不同的裂解碎片,推测未知化合物可能的结构,并解释其可能的碎裂途径。实验共鉴定出合成样品中10个化合物,并总结了不同化合物的质谱特征,可为相关化合物的分析和鉴定提供参考。

关键词:二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯;质谱特征;碎裂机理

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2014)01-0016-08

doi:10.7538/zpxb.2014.35.01.0016

Mass Spectral Characteristics, Fragmentation Mechanism and Identification of Chemical Compounds in Synthesis Sample of Dimethyl Dimethylpyrophosphonodithionate

ZHANG Lan-bo¹, PEI Cheng-xin, LIU Jing-quan

(The State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China)

Abstract: In order to understand the mass spectral characteristics of dimethyl dimethylpyrophosphonodithionate, synthesis sample including dimethyl dimethylpyrophosphonodithionate was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and tandem mass spectrometry (MS/MS). The spectra of ten chemicals in synthesis sample were obtained by GC/MS in full-scan mode of electron impact (EI) and chemical ionization (CI). According to isotopic abundances in CI spectra, elemental compositions of chemicals were deduced. Among of them, six chemicals structures were identified by comparing EI spectra with library spectra. Then the dimethyl dimethylpyrophosphonodithionate and four unknown chemicals were analyzed by MS/MS. Through the analysis of different cleavage fragments of these chemicals, mass spectrometric fragmentation pathways were discussed and unknown chemicals structures were deduced. Ten chemicals were identification in synthesis chemicals, and the spectra characteristic of different chemicals were conclusion, which

收稿日期:2013-03-25;修回日期:2013-06-20

作者简介:张兰波(1979~),女(汉族),河南洛阳人,博士研究生,从事分析化学研究。E-mail:zlb0317@163.com

could provide reference for analysis and identification of this kind of compounds.

Key words: dimethyl dimethylpyrophosphonodithionate; mass spectral characteristics; fragmentation mechanism

1997 年 4 月 29 日生效的《化学武器公约》(CWC)^[1]在其附表中列出了禁止生产、储存和使用的化学武器和相关化合物,其中不仅包含毒剂原体^[2](如:沙林、梭曼、VX 等),还包含它们的前体、降解产物、反应产物等。国际禁止化学武器组织(OPCW)^[3]执行该公约,进行质疑核查,并将采集的样品进行现场分析^[4]或者送给两个以上世界范围内指定的实验室进行分析鉴定^[5-6],指认是否曾生产、储存或使用化学武器。指定实验室是通过参加 OPCW 组织的官方水平考试^[7],达到相关要求^[8-10]后获得的。在 OPCW 组织的第 19 次官方水平考试^[11]中添加了新型化合物二甲基焦磷酸二频哪酯,自此开始出现对二烷基焦磷酸二烷基酯类化合物的研究报道^[12]。但是,关于烷基硫逐焦磷酸酯类化合物的分析还未见相关文献报道。

二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯是烷基硫逐焦磷酸酯类最基本的一个化合物。该类化合物是 VX 合成过程中的副产物或降解产物,属 CWC 附表 2. B. 04 中定义的“所有含有一个磷原子并有一个甲基、乙基或正/异丙基原子团与该磷原子结合的化学品”一类化合物。本工作采用气相色谱-质谱(GC/MS)和气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)联用技术^[13-16]对二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯的合成样品进行分析检测,鉴定样品中化合物的结构,并解释异构体的质谱特征和烷基硫逐焦磷酸酯化合物电子轰击质谱图(EI-MS)中主要离子的碎裂过程,为相关化合物的分析和鉴定提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Ultrac GC & TSQ Quantumn XLS GC-MS/MS:美国 Thermo Fisher 公司产品。

二氯甲烷(农残级):迪马公司产品;二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯样品:由实验室合成。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱:Agilent J&W DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:初始温度 50 °C,保持 2 min,以 20

°C/min 升至 280 °C,保持 5 min;载气(He)流速 1.2 mL/min;进样口温度 250 °C;进样量 1 μL;不分流进样,进样时间 0.7 min。

1.2.2 质谱条件 离化方式:电子电离(EI)、化学电离(CI);离子化电压:70 eV;离子化电流:50 μA;扫描范围: m/z 33~550(EI), m/z 80~600(CI);CI 反应气:异丁烷;离子源温度:200 °C(EI),150 °C(CI);MS/MS: product 和 parent;扫描时间间隔:0.5 s;碰撞气体:氦气;碰撞气压力:0.1 Pa;碰撞能量:10 V。

1.3 实验方法

首先,配制合成样品的二氯甲烷溶液,对其进行 GC-EI/MS 和 GC-CI/MS 全扫描分析检测,获得各化合物的碎片离子和分子质量等信息;然后对未知化合物 EI 谱图中不同碎片离子进行母离子和子离子扫描分析,确定碎片离子间的关系,进一步推断未知化合物的结构。

2 结果和讨论

2.1 结果

对样品进行 GC-EI/MS、GC-CI/MS 和 GC-EI/MS² 分析,该样品 GC-EI/MS 的 TIC 图示于图 1,化合物 1~4 的质谱图示于图 2,化合物 6~10 的质谱图示于图 3。通过 CI 谱图中[M+1]、[M+2]、[M+3]相对丰度比值,推测每个化合物可能的元素组成;通过与数据库谱图比对^[17]和串联质谱分析研究,推断化合物的结构。样品中检测到的化合物保留时间(t_R)、结构、相对分子质量、可能的元素组成等信息列于表 1。

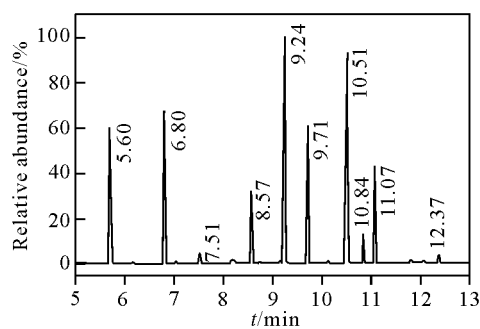


图 1 样品 GC-EI/MS 的 TIC 图

Fig. 1 TIC of synthesis sample by GC-EI/MS

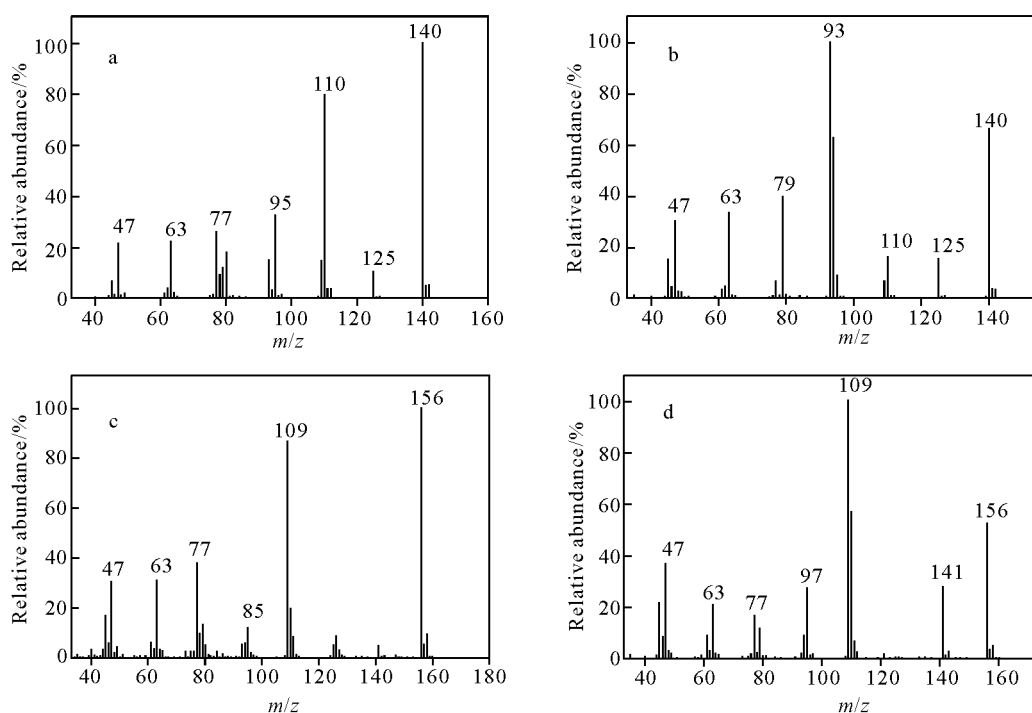


图 2 化合物 1~4 的质谱图

Fig. 2 EI-MS of chemical 1—4

表 1 样品中化合物的信息

Table 1 Information of chemicals in the sample

序号	t_R/min	化合物结构	相对分子质量	CI 相对强度 [M+1]/[M+2]/[M+3]	元素组成	结构鉴定
1	5.69		140	100/4.7/4.2	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PSO}_2$	谱图比对
2	6.80		140	100/4.4/3.95	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PSO}_2$	谱图比对
3	7.51		156	100/6.8/9.8	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PS}_2\text{O}$	谱图比对
4	8.57		156	100/6.2/9.4	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PS}_2\text{O}$	谱图比对
5	9.24		172	100/6.3/13.2	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PS}_3$	谱图比对
6	9.71		234	100/6.8/9.6	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_3$	谱图比对
7	10.51		234	100/6.9/9.7	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_3$	结构解析
8	10.84		204	100/9.2/18	$\text{C}_3\text{H}_9\text{PS}_4$	结构解析
9	11.07		250	100/8.5/14.2	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_2$	结构解析
10	12.37		266	100/8.8/19.8	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}$	结构解析

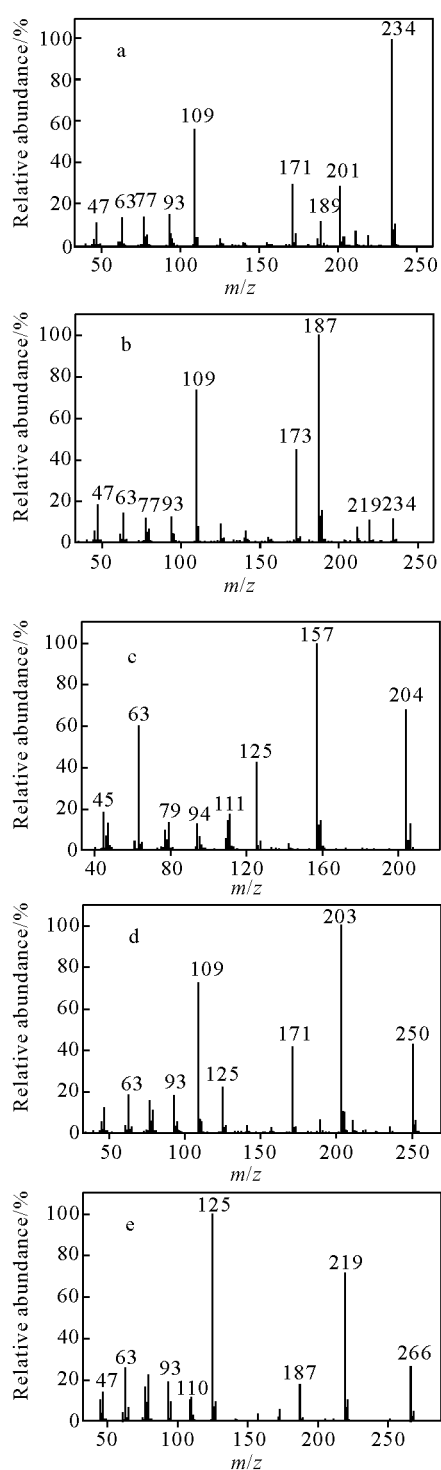


图 3 化合物 6~10 的 EI-MS 谱图

Fig. 3 EI-MS of chemical 6—10

2.2 化合物结构鉴定和碎片解释

通过与数据库中标准谱图比对,确定化合物 1~6 的结构;采用 GC-MS/MS 技术^[18-19]分别对

化合物 6~10 的 EI 质谱图中的离子进行母离子和子离子研究,确定各离子之间的相互关系。结合烷基磷酸酯的质谱特点^[20-21],应用质谱裂解理论^[22-23],通过与相关结构化合物谱图比对,再结合串联质谱研究,推断未知化合物的结构。

化合物 6 的元素组成为 $C_4H_{12}P_2S_2O_3$,通过与谱库中标准谱图比对,确定其结构为合成的目标化合物二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯。通过对其 EI 质谱中的碎片离子进行串联质谱分析发现:分子离子 m/z 234 与碎片离子 m/z 219、204、201 为母子关系,质量数分别相差 15、30、33,说明该化合物中存在丢失 CH_3 、 CH_3O 、 SH 的碎裂反应;碎片离子 m/z 219 与 m/z 187、173 为母子关系,说明存在丢失 S 和 SCH_2 基团的碎裂反应;碎片离子 m/z 204 与 m/z 189、171 为母子关系,说明存在丢失 CH_3 和 SCH_2 基团的碎裂反应;碎片离子 m/z 201 与 m/z 155 为母子关系,说明存在丢失 SCH_2 基团的碎裂反应;碎片离子 m/z 219 和 m/z 201 还产生子离子 m/z 125;碎片离子 m/z 189、171、125 还产生子离子 m/z 109,该离子进一步碎裂产生 m/z 79、77、63 等离子。化合物 6 的碎裂过程示于图 4。

化合物 7 与化合物 6 互为同分异构体,分子离子 m/z 234 的强度较低,产生子离子 m/z 219 和 m/z 187 碎片离子,说明该化合物中存在丢失 CH_3 和 CH_3S 的碎裂反应;另外,该化合物的 EI-MS 谱图中存在强度较低的 m/z 203 碎片离子,说明其中含有 CH_3O 基团;同时,结合该化合物的元素组成和样品中化合物 1~4 的含量,推测其结构可能为二甲基硫赶硫逐焦磷酸二甲酯,主要离子的碎裂过程示于图 5,低质量数碎片离子的结构与化合物 6 相同。

化合物 8 的元素组成为 $C_3H_9PS_4$,分子离子 m/z 204 的子离子主要为 m/z 157, m/z 157 的子离子为 m/z 111, m/z 111 的子离子为 m/z 63,这 3 对离子质量数分别相差 47、46、48,说明该化合物存在 3 个 CH_3S 基团;另外,离子 m/z 172 与 m/z 125 也为母子关系,进一步说明该化合物存在丢失 SCH_3 基团的碎裂反应。因此,推测该化合物的结构为硫赶硫逐焦磷酸三甲酯,其主要离子的碎裂过程示于图 6。

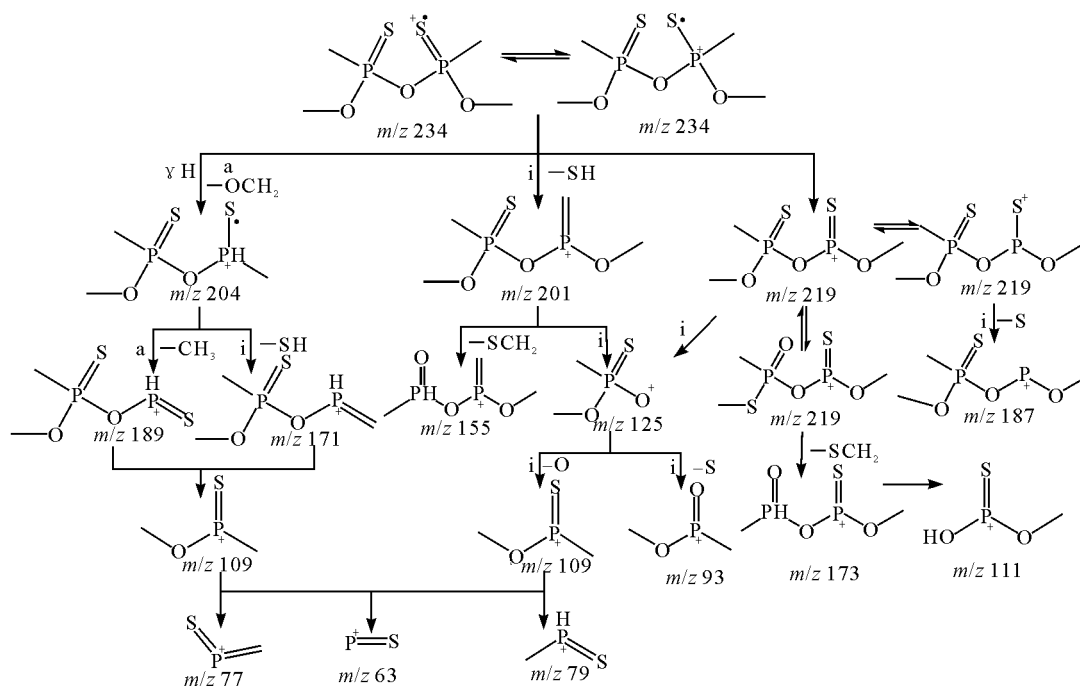


图 4 化合物 6 的主要碎裂过程

Fig. 4 The probable fragment pathway of chemical 6

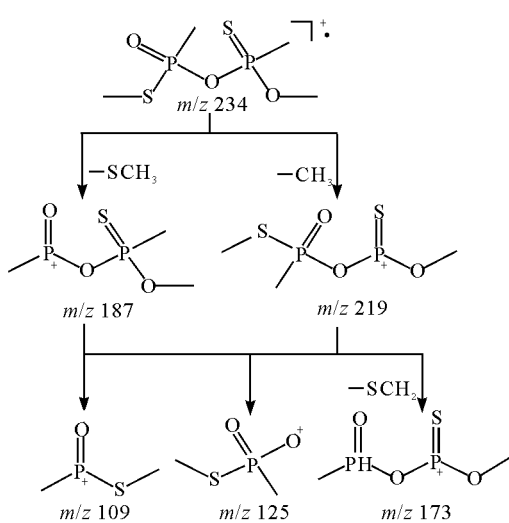


图 5 化合物 7 的主要碎裂过程

Fig. 5 The probable fragment pathway of chemical 7

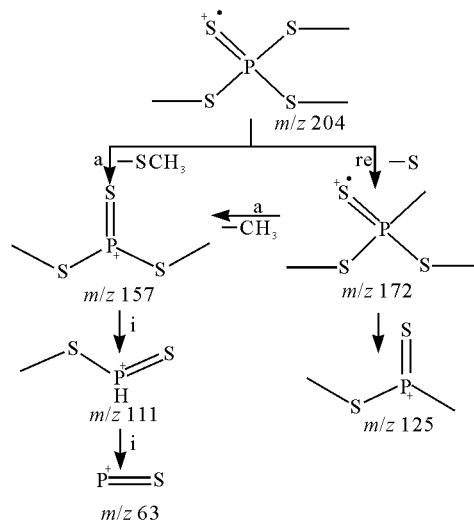


图 6 化合物 8 的主要碎裂过程

Fig. 6 The probable fragment pathway of chemical 8

化合物 9 的元素组成为 $C_4H_{12}P_2S_3O_2$, 分子离子 m/z 250 的子离子为 m/z 203(基峰)和 m/z 219, 说明该化合物存在丢失 47 (CH_3S) 和 31 (CH_3O) 的碎裂反应; 同时, 结合 m/z 203 的子离子为 m/z 125、109, 推断该化合物的结构可能为 *O*-甲基-*S*-甲基二甲基硫赶二硫逐焦磷酸酯, 其主要离子碎裂过程示于图 7。

化合物 10 的元素组成为 $C_4H_{12}P_2S_4O$, 分子离子 m/z 266 的子离子为 m/z 219, 说明存在丢失 CH_3S 基团的碎裂反应; 碎片离子 m/z 219 的子离子为 m/z 125, 说明化合物中存在 (CH_3S) $PS(CH_3)$ 基团; 另外, 与化合物 9 的 EI 质谱图对比, 化合物 10 的主要碎片离子 m/z 266、219、187、125 均比化合物 9 相应的碎片离子 m/z

250、203、171、109 大 16 u, 但该化合物无[M-31]碎片离子。因此, 推测该化合物的结构可能为二甲基硫赶二硫逐焦磷酸二甲酯, 其主要离子的碎裂过程示于图 8。

2.3 化合物的谱图特征

在该样品中存在 3 对同分异构体化合物, 分别为化合物 1 和 2, 3 和 4, 6 和 7, 通过对谱图研究, 发现它们具有以下特征:

1) 化合物 1 和 2, 3 和 4, 6 和 7, 它们均为硫逐硫赶同分异构体。

2) 对比同分异构体的色谱保留行为发现, 化合物 1 和 2 相差 1.11 min, 化合物 3 和 4 相差 1.06 min, 化合物 6 和 7 相差 0.8 min, 硫赶同分异构体比硫逐同分异构体的色谱保留时间长, 差距大致相同, 但呈现随分子质量增大而减小趋势。

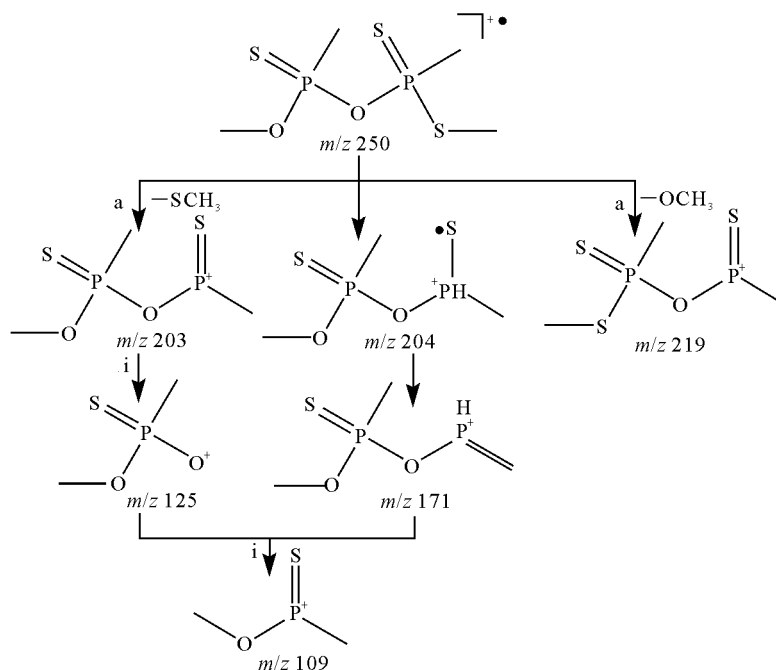


图 7 化合物 9 的主要碎裂过程

Fig. 7 The probable fragment pathway of chemical 9

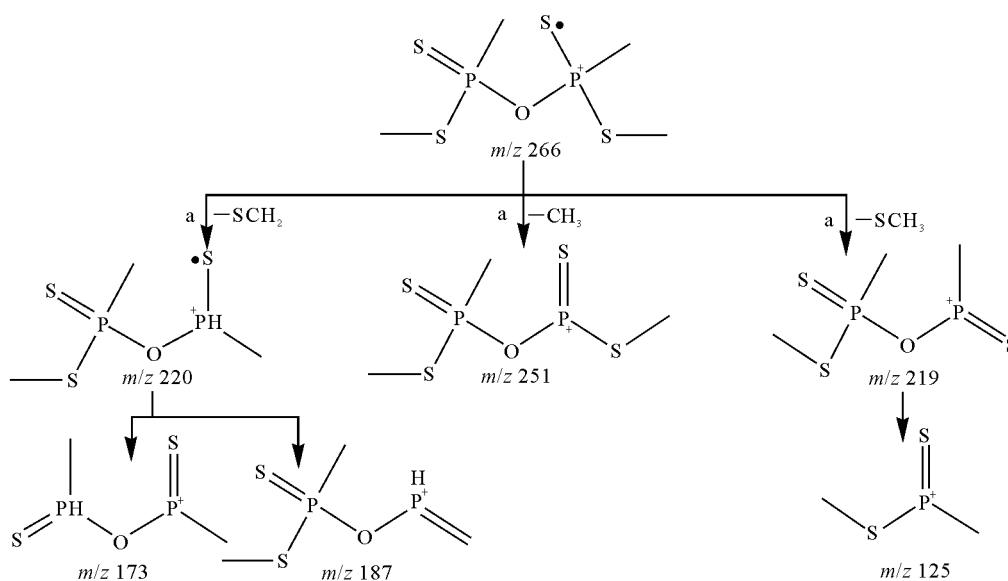


图 8 化合物 10 的主要碎裂过程

Fig. 8 The probable fragment pathway of chemical 10

3) 对于化合物 1 和 2, 3 和 4, 6 和 7 的 EI-MS 谱图碎片离子大致相同, 化合物 1, 3 和 6 的分子离子峰为基峰, 化合物 2, 4 和 7 产生中等强度的分子离子峰; 化合物 1 产生特征的 m/z 80, 还产生较强的 m/z 110 离子和较弱的 m/z 93、94 离子, 化合物 2 则相反; 化合物 3 产生特征, 但强度不高的 m/z 125、126 碎片离子, 区别于化合物 4; 化合物 6 产生较强的 m/z 201、189、171, 而化合物 7 则产生较强的 m/z 187、173。

4) 从质谱裂解角度研究化合物 1 和 2, 3 和 4, 6 和 7 的 EI-MS 碎裂发现, 化合物 1 碎裂丢失 OCH_3 基团, 同时单氢重排产生 m/z 110 的 $[\text{M} - \text{OCH}_2]^+$ 离子(相对丰度 77%), 该离子继续丢失基团 OCH_2 , 产生 m/z 80 碎片离子; 而化合物 2 丢失 SCH_3 和 SCH_2 基团分别产生基峰 m/z 93 $[\text{M} - \text{SCH}_3]^+$ 和 m/z 94 (相对强度 64%) 碎片离子; 化合物 1 发生硫逐硫赶重排后丢失 SCH_3 基团产生的碎片离子 m/z 93 难度较大, 强度相对较低。对于化合物 3 丢失 OCH_3 和 OCH_2 基团分别产生基峰 m/z 125、126 碎片离子, 而化合物 4 从结构上决定了不能产生该离子, 但由于丢失该基团难度较大, 因此这两个特征碎片离子的强度均不大。化合物 6 丢失 SH 基团产生特征 m/z 201 碎片离子, 化合物 7 丢失 SCH_3 基团产生特征 m/z 187 碎片离子。

3 结论

采用气相色谱-质谱和串联质谱技术鉴定了二甲基二硫逐焦磷酸二甲酯合成样品中化合物的结构。通过研究发现, 对于含有硫赶/硫逐键化合物的 EI-MS 谱图存在以下特点:

1) 对于同分异构体化合物, 含硫逐化合物的保留时间比含硫赶化合物的保留时间小。

2) 含有 $\text{P}=\text{S}$ 基团化合物的分子离子峰强度较大, 而含 $\text{P}=\text{O}$ 基团化合物的分子离子峰强度相对较低。

3) 含有 $\text{P}=\text{S}$ 基团化合物的 EI-MS 谱图中产生丢失 HS 的碎片离子; 含有 $\text{CH}_3\text{O}-\text{P}=\text{S}$ 基团的化合物发生分子内 S 和 O 的重排, 产生丢失 SCH_3 及其单氢重排的碎片离子。

根据这些化合物的特征, 可为相关化合物的分析和鉴定提供参考。

参考文献:

- [1] Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling and use of chemical weapons and on their destruction [R]. The Hague: Technical Secretariat of the Organization for Prohibition of Chemical Weapons. 1997.
- [2] SZINICA L. History of chemical and biological warfare agents [J]. *Toxicology*, 2005, 214(3): 167-181.
- [3] DUBEY V, VELIKELOTH S, SLIWAKOWSKI M, et al. Official proficiency tests of the organization for the prohibition of chemical weapons: Current status and future directions [J]. *Accred Qual Assur*, 2009, 14: 431-437.
- [4] VANNINEN P. Recommended operating procedures for sampling and analysis in the verification of chemical disarmament [R]. Helsinki: Ministry for Foreign Affairs of Finland, 2011.
- [5] MESILAAKSO M. Chemical weapons convention chemicals analysis. Finland: University of Helsinki, 2004.
- [6] AGOSTINO P A D. Handbook of analytical separations: Chemical warfare agents [M]. Elsevier B V, 2008, 6 (25): 839-872.
- [7] MACIEJ S, HUGH G, HENRY D C. Standard operating procedure for the organisation of OPCW proficiency tests [R]. The Hague, 2013.
- [8] MARC M B, HUGH G, HENRY D C. Work instruction for the evaluation of the result of OPCW proficiency tests [R]. The Hague, 2013.
- [9] MARC M B, HUGH G, HENRY D C. Work instruction for the preparation of samples for PCW proficiency tests [R]. The Hague, 2013.
- [10] MARC M B, HUGH G, HENRY D C. Work instruction for the reporting of the result of OPCW proficiency tests [R]. The Hague, 2013.
- [11] Technical secretariat of OPCW. Evaluation of results: The nineteenth OPCW Official Proficiency Test [R]. The Hague, 2006.
- [12] RAJESH K, DEEPAK P, AVIKM, et al. Microwave induced synthesis of O,O-dialkyl dialkylpyrophosphonates under solvent free conditions: markers of nerve agents [J]. *Aust J Chem*, 2008, 61: 476-480.
- [13] JOHNSTONE R A W, ROSE M E. Mass spectrometry for chemists and biochemists [M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1996.

- [14] HOWE I, WILLIAMS D H, BOWEN R D. Mass spectrometry, principles and applications [M]. NY: McGraw-hill Inc., 1981.
- [15] CLERC J T, PRETSCH E, SEIBE J. Structural analysis of organic compounds by combined application of spectroscopic methods [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- [16] HUBSCHMANN H J. Handbook of GC/MS: Fundamentals and applications [M]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [17] Technical secretariat of OPCW. OPCW central analytical database [M]. Hague, 2012.
- [18] ROBERT K B. Linked-scan techniques for MS/MS using tandem-in-space instruments[J]. Mass Spectrometry Reviews, 1984, 13: 359-410.
- [19] RICHARD A Y, DEAN D F. Tandem mass spectrometry instrumentation[J]. Mass Spectrometry Reviews, 1983, 2: 1-45.
- [20] 张兰波,刘景全,周世坤. VX 和 Amiton 的质谱裂解机理研究[J]. 防化研究,2012, 1:17-21. ZHANG Lanbo, LIU Jingquan, ZHOU Shikun. Study on fragmental pathway of VX and Amiton [J]. Fanghuayanjiu, 2012, 1: 17-21 (in Chinese).
- [21] 刘景全,张兰波,钟近艺,等. 烷基磷酸酯的 MS 裂解机理研究[J]. 防化研究,2008, 2: 16-18. LIU Jingquan, ZHANG Lanbo, ZHONG Jinyi, et al. Study on fragmental pathway of alkylphosphonate[J]. Fanghuayanjiu, 2008, 2: 16-18 (in Chinese).
- [22] MCLAFFETY F W. Interpretation of mass spectra [M]. California: University Science Books, 1957.
- [23] BUDZIKIEWICZ H, DJERASSI C, WILLIAMS D H. Mass spectrometry of organic compounds [M]. California: Holden-Day, Inc, 1967.