



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109917062 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910227906.X

(22)申请日 2019.03.25

(71)申请人 江苏扬农化工集团有限公司

地址 225009 江苏省扬州市文峰路39号

申请人 江苏瑞祥化工有限公司

宁夏瑞泰科技股份有限公司

(72)发明人 陶文波 孟颖 王彬 丁克鸿

徐林 王根林 李杰 赵洁

徐业庆

(74)专利代理机构 北京恒和顿知识产权代理有

限公司 11014

代理人 揭玉斌

(51)Int.Cl.

G01N 30/88(2006.01)

G01N 30/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种液质联用分析吡虫啉合成中间体含量的方法

(57)摘要

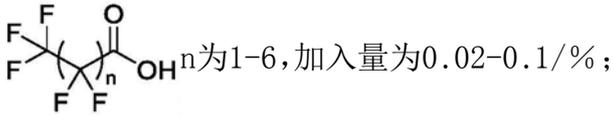
本发明涉及分析技术领域,具体涉及一种液质联用分析吡虫啉合成中间体含量的方法。本发明选择一种全氟代有机酸作为离子对试剂,在该离子对色谱条件下上述所有中间体均可达到基线分离,实现定量检测的目的。同时,该离子对试剂与质谱系统兼容,可以用于液质联用(LC/MS)系统完成有效分离和定性定量检测。

1. 一种吡虫啉合成中间体液质联用分析检测方法,其特征在于,包括如下步骤:

(一) 色谱与质谱条件

(1) 所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为十八烷基硅烷键合硅胶填充柱;

(2) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为含有离子对试剂的醋酸铵水溶液;离子对试剂为全氟代有机酸



(3) 质谱条件:定量离子:硝酸胍, $m/z=60.02(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2+\text{H})$ 硝基胍, $m/z=104.92$

(M+H);咪唑烷, $m/z=130.95$ (M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=161.95$ (M+H);吡虫啉 $m/z=$

256.06 (M+H);定性离子:硝酸胍, $m/z=60.02(\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2+\text{H})$; 硝基胍, $m/z=126.95$ (M+

Na), $m/z=208.79$ (2M+H);咪唑烷, $m/z=152.99$ (M+Na), $m/z=260.76$ (2M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶 $m/z=183.95$ (M+Na);吡虫啉 $m/z=278.12$ (M+Na), $m/z=510.79$ (2M+H);

(二) 溶样溶剂的配制

用量筒分别量取色谱甲醇和醋酸盐缓冲溶液,混合超声,色谱甲醇和醋酸缓冲溶液体积比为2:8;

(三) 标准曲线的绘制

分别称取硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及吡虫啉标准样品各100mg于50mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,得到硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及吡虫啉浓度均为2000mg/mL的标准溶液,再将标准溶液用溶样溶剂进行稀释,配制梯度浓度的标准溶液,然后在上述的色谱和质谱条件下进行测定,分别提取各组分定量离子峰,记录各组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时对提取离子峰面积与不同待测物的浓度进行回归分析,得到线性回归方程;

(四) 待测样品检测

取待测样品于100mL容量瓶中,加入配样溶剂,超声溶解后,定容,采用规格为0.22 μm 滤膜过滤后获待测样品溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对待测样品溶液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入步骤(三)中的峰面积-浓度标准曲线得到待测样品溶液中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶的浓度,采用公式 $W=100*x/m$, (W—待测样品中待检组分的含量,单位mg/kg或%;x—标准曲线查得到洗脱液中的待测组分浓度,单位mg/L);即可得到待测样品中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉的含量。

2. 根据权利要求1所述的吡虫啉合成中间体液质联用分析检测方法,其特征在于,所述的全氟代有机酸为全氟戊酸,全氟庚酸,全氟辛酸。

3. 据权利要求1所述的吡虫啉合成中间体液质联用分析检测方法,其特征在于,液相条件为流速为0.2-0.5mL/min,梯度洗脱程序为0-5min:A:10-40%,其余组分为B;5.1-15min:A:40-80%,其余组分为B;20.1-25min:A:20-80%,其余组分为B;柱温为20-35 $^{\circ}\text{C}$,进样量5-

20 μ L;醋酸铵缓冲溶液浓度为0.005-0.02mol/L。

4. 根据权利要求1所述的吡虫啉合成中间体液质联用分析检测方法,其特征在于,质谱条件为ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度300-400 $^{\circ}$ C,鞘气流量25-50arb,辅助气流量10-20arb,喷雾电压3.0-4.0kV,离子传输管温度300-450 $^{\circ}$ C,离子传输管电压7-10V,透镜电压:75-90V。

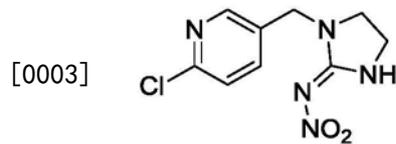
一种液质联用分析吡虫啉合成中间体含量的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分析技术领域,具体涉及一种液质联用分析吡虫啉合成中间体含量的方法。

背景技术

[0002] 吡虫啉是一种新型超高效内吸性广谱烟碱类杀虫剂,具有高效、高选择性、低毒和低污染等特点,在卫生害虫防治领域具有广阔的应用前景。吡虫啉分子式为 $C_9H_{10}ClN_5O_2$,化学名为1-(6-氯-3-吡啶甲基)-N硝基咪唑-2-亚胺,结构式为:



[0004] 吡虫啉是由咪唑烷与2-氯-5-氯甲基吡啶缩合反应制得,在反应液和成品中会存在或残留咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及咪唑烷中杂质硝基胍和硝酸胍,这些中间体的定性定量检测对反应机理研究和工艺参数优化至关重要,同时对成品吡虫啉的质量控制也有重要意义。目前,检测方法多集中在对产品吡虫啉的分析,专利CN201710001220保护了一种基于近红外光谱分析吡虫啉原药主成分含量的测定方法,但无法同时分离检测残留的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷和2-氯-5-氯甲基吡啶这些吡虫啉合成中间体,不能够满足吡虫啉工艺优化及相关研究工作的要求。因此,有必要开发一种高效、可快速定性定量检测吡虫啉及合成中间体的分析检测方法。有机中间体的定性定量分析多是基于色谱和质谱技术,然而上述吡虫啉中间体在普通色谱条件下几乎不保留,无法实现分离、检测的目的。基于以上背景,我们选择了一种全氟代有机酸作为离子对试剂,在该离子对色谱条件下上述所有中间体均可达到基线分离,实现定量检测的目的。同时,该离子对试剂与质谱系统兼容,可以用于液质联用(LC/MS)系统完成有效分离和定性定量检测。目前,尚无使用该类离子对试剂和LC/MS分析手段用于吡虫啉合成中间体含量分析的报道。

发明内容

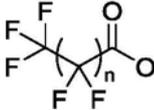
[0005] 本发明所述吡虫啉合成中间体液质联用分析检测方法,包括如下步骤:

[0006] (一) 色谱与质谱条件

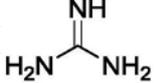
[0007] (1) 所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为十八烷基硅烷键合硅胶填充柱;

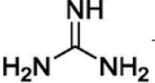
[0008] (2) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为含有离子对试剂的醋酸铵水溶液;流速为0.2-0.5mL/min,梯度洗脱程序为0-5min:A:10-40%,其余组分为B;5.1-15min:A:40-80%,其余组分为B;20.1-25min:A:20-80%,其余组分为B;柱温为20-35℃,进样量5-20μL;

[0009] 上述醋酸铵缓冲溶液浓度为0.005-0.02mol/L;离子对试剂为全氟代有机酸

[0010]  n为1-6,加入量为0.02-0.1/%。

[0011] (3) 质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度300-400℃,鞘气流量25-50arb,辅助气流量10-20arb,喷雾电压3.0-4.0kV,离子传输管温度300-450℃,离子传输管

电压7-10V,透镜电压:75-90V,定量离子:硝酸胍, $m/z=60.02$ ( +H) 硝基胍, $m/z=104.92$ (M+H);咪唑烷, $m/z=130.95$ (M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=161.95$ (M+H);吡虫

啉 $m/z=256.06$ (M+H);定性离子:硝酸胍, $m/z=60.02$ ( +H);硝基胍, $m/z=126.95$ (M+Na), $m/z=208.79$ (2M+H);咪唑烷, $m/z=152.99$ (M+Na), $m/z=260.76$ (2M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶 $m/z=183.95$ (M+Na);吡虫啉 $m/z=278.12$ (M+Na), $m/z=510.79$ (2M+H);

[0012] (二) 溶样溶剂的配制

[0013] 用量筒分别量取色谱甲醇和醋酸盐缓冲溶液,混合超声,色谱甲醇和醋酸缓冲溶液体积比为2:8;

[0014] (三) 标准曲线的绘制

[0015] 分别称取硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及吡虫啉标准样品各100mg于50mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,得到硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及吡虫啉浓度均为2000mg/mL的标准溶液,再将标准溶液用溶样溶剂进行稀释,配制梯度浓度的标准溶液,然后在上述的色谱和质谱条件下进行测定,分别提取各组分定量离子峰,记录各组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时对提取离子峰面积与不同待测物的浓度进行回归分析,得到线性回归方程;

[0016] (四) 待测样品检测

[0017] 取待测样品于100mL容量瓶中,加入配样溶剂,超声溶解后,定容,采用规格为0.22 μ m滤膜过滤后获待测样品溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对待测样品溶液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入步骤(三)中的峰面积-浓度标准曲线得到待测样品溶液中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶的浓度,采用公式 $W=100*x/m$, (W—待测样品中待检组分的含量,单位mg/kg或%;x—标准曲线查得到洗脱液中的待测组分浓度,单位mg/L);即可得到待测样品中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉的含量。

附图说明

[0018] 图1为实施例4流动相中添加0.1/%七氟丁酸条件下各标样提取离子流图。

[0019] 图2为实施例4流动相中未添加七氟丁酸条件下各标样提取离子流图。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] (一) 实验仪器与试剂

[0022] (1) 实验仪器:所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为安捷

伦Eclipse PluC18液相色谱柱(4.6×100mm,3.5μm);针筒式微孔有机滤膜(0.22μm);

[0023] (2) 实验试剂:甲醇、屈臣氏蒸馏水、醋酸铵、全氟戊酸,硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉标准品;

[0024] (二) 色谱与质谱条件

[0025] (3) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为0.02mol/L醋酸铵水溶液(含0.04/%全氟戊酸);流速为0.3mL/min,梯度洗脱程序:0-5min:A:15%,其余组分为B;5.1-15min:A:75%,其余组分为B;20.1-25min:A:20%,其余组分为B;柱温为30℃,进样量5μL;

[0026] (4) 质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度300℃,鞘气流量25rb,辅助气流量15arb,喷雾电压3.0kV,离子传输管温度350℃,离子传输管电压7V,透镜电压:

75V,定量离子:硝酸胍, $m/z=60.02$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2 + \text{H}$);硝基胍, $m/z=104.92$ (M+H);咪唑烷, $m/z=130.95$ (M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=161.95$ (M+H);吡虫啉 $m/z=256.06$ (M+H);定

性离子:硝酸胍, $m/z=60.02$ ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2 + \text{H}$);硝基胍, $m/z=126.95$ (M+Na), $m/z=208.79$ (2M+H);咪唑烷, $m/z=152.99$ (M+Na), $m/z=260.76$ (2M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶 $m/z=183.95$ (M+Na);吡虫啉 $m/z=278.12$ (M+Na), $m/z=510.79$ (2M+H);

[0027] (三) 标准曲线的绘制

[0028] 分别称取硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉标准样品各100mg于50ml容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,得到硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉五种组分浓度均为2000mg/L的标准溶,分别吸取10、25、50、100、250、500μL上述标准使用液,用溶样溶剂分别定容至50mL,得到0.4、1、2、4、10、20mg/L的系列标准溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对不同浓度的标准溶液液进行测定,分别提取各组分定量离子峰,记录各组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时根据定量离子对应的提取离子峰面积与三种不同待测物的浓度进行回归分析,得到线性方程见表1:

[0029] 表1

[0030]

分析物	线性方程	相关系数 r^2
硝酸胍	$Y=97890X+34520$	0.9998
硝基胍	$Y=367890X+23901$	0.9994
咪唑烷	$Y=456271X+12345$	0.9993
2-氯-5-氯甲基吡啶	$Y=131330X+17055$	0.9992
吡虫啉	$Y=105463X+22156$	0.9999

[0031] (四) 待测样品检测

[0032] 取0.8523g吡虫啉合成反应1液于100mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解,后定

容,采用规格为0.22 μ m滤膜过滤后获得待测样品溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对洗脱液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入步骤(三)中的峰面积-浓度标准曲线,得到待测样品中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉的浓度,单位mg/L,采用公式 $W_{\text{待测组分}}=100*x/m$,单位mg/kg或%,即可得到待测反应液中硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶、吡虫啉的含量为5mg/kg、65mg/kg、850mg/kg、985mg/kg、35.68%。

[0033] 实施例2

[0034] (一) 实验仪器与试剂

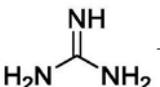
[0035] (1) 实验仪器:所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为安捷伦Eclipse PluC18液相色谱柱(4.6 \times 100mm,3.5 μ m);针筒式微孔有机滤膜(0.22 μ m);

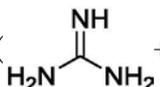
[0036] (2) 实验试剂:甲醇、屈臣氏蒸馏水、醋酸铵、全氟庚酸,硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉标准品;

[0037] (二) 色谱与质谱条件

[0038] (3) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为0.01mol/L醋酸铵水溶液(含0.06/%全氟庚酸);流速为0.5mL/min,梯度洗脱程序:0-5min:A:10%,其余组分为B;5.1-15min:A:80%,其余组分为B;20.1-25min:A:10%,其余组分为B;柱温为35 $^{\circ}$ C,进样量10 μ L;

[0039] (4) 质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度350 $^{\circ}$ C,鞘气流量40rb,辅助气流量4arb,喷雾电压3.5kV,离子传输管温度300 $^{\circ}$ C,离子传输管电压8V,透镜电压:80V,定量离子:质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度300 $^{\circ}$ C,鞘气流量25rb,辅助气流量15arb,喷雾电压3.0kV,离子传输管温度350 $^{\circ}$ C,离子传输管电压7V,透镜电压:75V,

定量离子:硝酸胍, $m/z=60.02$ ( +H);硝基胍, $m/z=104.92$ (M+H);咪唑烷, $m/z=130.95$ (M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=161.95$ (M+H);吡虫啉 $m/z=256.06$ (M+H);定性离子:

硝酸胍, $m/z=60.02$ ( +H);硝基胍, $m/z=126.95$ (M+Na), $m/z=208.79$ (2M+H);咪唑烷, $m/z=152.99$ (M+Na), $m/z=260.76$ (2M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=183.95$ (M+Na);吡虫啉, $m/z=278.12$ (M+Na), $m/z=510.79$ (2M+H);

[0040] (三) 标准曲线的绘制

[0041] 分别称取硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶,吡虫啉标准样品各100mg于50mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,得到硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶、吡虫啉五种组分浓度均为2000mg/L的标准溶液,分别吸取10、25、50、100、250、500 μ L上述标准使用液,用溶样溶剂分别定容至50mL,得到0.4、1、2、4、10、20mg/L的系列标准溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对不同浓度的标准溶液液进行测定,分别提取各组分定量离子峰,记录各组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时根据定量离子对应的提取离子峰面积与三种不同待测物的浓度进行回归分析,得到线性方程见表2:

[0042] 表2

[0043]

分析物	线性回归方程	相关系数 R ²
硝酸胍	Y=97890X+34520	0.9998
硝基胍	Y=367890X+23901	0.9994
咪唑烷	Y=456271X+12345	0.9993

[0044]

2-氯-5-氯甲基吡啶	Y=131330X+17055	0.9992
吡虫啉	Y=105463X+22156	0.9999

[0045] (四) 待测样品检测

[0046] 取1.5869g吡虫啉合成反应液2于100mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,采用规格为0.22μm滤膜过滤后获得待测样品溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对洗脱液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入步骤(三)中的峰面积-浓度标准曲线,得到待测样品中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶及吡虫啉的浓度,单位mg/L,采用公式W待测组分=100*x/m,单位mg/kg或%,即可得到待测反应液中硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶、吡虫啉的含量为6mg/kg、32mg/kg、567mg/kg、421mg/kg、46.25%。

[0047] 实施例3

[0048] (一) 实验仪器与试剂

[0049] (1) 实验仪器:所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为安捷伦Eclipse Plus C18液相色谱柱(4.6×100mm,3.5μm);针筒式微孔有机滤膜(0.22μm);

[0050] (2) 实验试剂:甲醇、屈臣氏蒸馏水、醋酸铵、全氟辛酸,硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉标准品

[0051] (二) 色谱与质谱条件

[0052] (3) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为0.015mol/L醋酸铵水溶液(含0.1/%全氟辛酸);流速为0.3mL/min,梯度洗脱程序:0-5min:A:25%,其余组分为B;5.1-15min:A:70%,其余组分为B;20.1-25min:A:25%,其余组分为B;柱温为25℃,进样量15μL;

[0053] (4) 质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度400℃,鞘气流量30rb,辅助气流量10arb,喷雾电压4kV,离子传输管温度300℃,离子传输管电压10V,透镜电压:90V,

定量离子:硝酸胍, m/z=60.02 ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}-\text{NH}_2$ +H); 硝基胍, m/z=104.92 (M+H); 咪唑烷, m/z=130.95 (M+H); 2-氯-5-氯甲基吡啶, m/z=161.95 (M+H); 吡虫啉 m/z=256.06 (M+H); 定性离子:

硝酸胍, m/z=60.02 ($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}-\text{NH}_2$ +H); 硝基胍, m/z=126.95 (M+Na), m/z=208.79 (2M+H); 咪唑烷, m/z=152.99 (M+Na), m/z=260.76 (2M+H); 2-氯-5-氯甲基吡啶 m/z=183.95 (M+Na); 吡虫啉 m/z=278.12 (M+Na), m/z=510.79 (2M+H);

[0054] (三) 标准曲线的绘制

[0055] 分别称取硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉标准样品各100mg于50mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解后定容,得到硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉五种组分浓度均为2000mg/L的标准溶液,分别吸取10、25、50、100、250、500 μ L上述标准使用液,用溶样溶剂分别定容至50mL,得到0.4、1、2、4、10、20mg/L的系列标准溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对不同浓度的标准溶液液进行测定,分别提取各组分定量离子峰,记录各组分的定量离子的峰面积,绘制峰面积-浓度标准曲线;同时根据定量离子对应的提取离子峰面积与三种不同待测物的浓度进行回归分析,得到线性方程见表3:

[0056] 表3

[0057]

分析物	线性回归方程	相关系数 R^2
硝酸胍	$Y=97890X+34520$	0.9998
硝基胍	$Y=367890X+23901$	0.9994

[0058]

咪唑烷	$Y=456271X+12345$	0.9993
2-氯-5-氯甲基吡啶	$Y=131330X+17055$	0.9992
吡虫啉	$Y=105463X+22156$	0.9999

[0059] (四) 待测样品检测

[0060] 取0.5360g吡虫啉合成反应液3于100mL容量瓶中,加入溶样溶剂,超声溶解,后定容,采用规格为0.22 μ m滤膜过滤后获得待测样品溶液,采用上述的色谱和质谱条件下对洗脱液进行测定,记录定量离子的峰面积;代入步骤(三)中的峰面积-浓度标准曲线,得到待测样品中的硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉的浓度,单位mg/L或%,采用公式 $W_{\text{待测组分}}=100 \times x/m$,单位mg/kg,即可得到待测反应液中硝酸胍、硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶和吡虫啉的含量为8mg/kg、65mg/kg、324mg/kg、231mg/kg、72.35%。

[0061] 实施例4

[0062] (一) 实验仪器与试剂

[0063] (1) 实验仪器:所用仪器为赛默飞超高效液相色谱-离子阱质谱仪,色谱柱为安捷伦Eclipse Plus C18液相色谱柱(4.6 \times 100mm,3.5 μ m);针筒式微孔有机滤膜(0.22 μ m);

[0064] (2) 实验试剂:甲醇、屈臣氏蒸馏水、醋酸铵、七氟丁酸,硝基胍、咪唑烷、2-氯-5-氯甲基吡啶标准品

[0065] (二) 色谱与质谱条件

[0066] (3) 液相条件:流动相A为甲醇;流动相B为0.015mol/L醋酸铵水溶液(分别添加0.1/%七氟丁酸和不添加七氟丁酸);流速为0.3mL/min,梯度洗脱程序:0-5min:A:10%,其

余组分为B;5.1-15min:A:60%,其余组分为B;20.1-25min:A:10%,其余组分为B;柱温为35℃,进样量5μL;

[0067] (4) 质谱条件:ESI电离源,正离子检测模式,离子源温度400℃,鞘气流量30rb,辅助气流量10arb,喷雾电压4kV,离子传输管温度300℃,离子传输管电压10V,透镜电压:90V,定量离子:硝基胍, $m/z=104.92$ (M+H);咪唑烷, $m/z=130.95$ (M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=161.95$ (M+H);定性离子:硝基胍, $m/z=126.95$ (M+Na), $m/z=208.79$ (2M+H);咪唑烷, $m/z=152.99$ (M+Na), $m/z=260.76$ (2M+H);2-氯-5-氯甲基吡啶, $m/z=183.95$ (M+Na)。

[0068] 本发明所述内容并不仅限于本发明所述实施例内容。

[0069] 本文中应用了具体个例对本发明结构及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

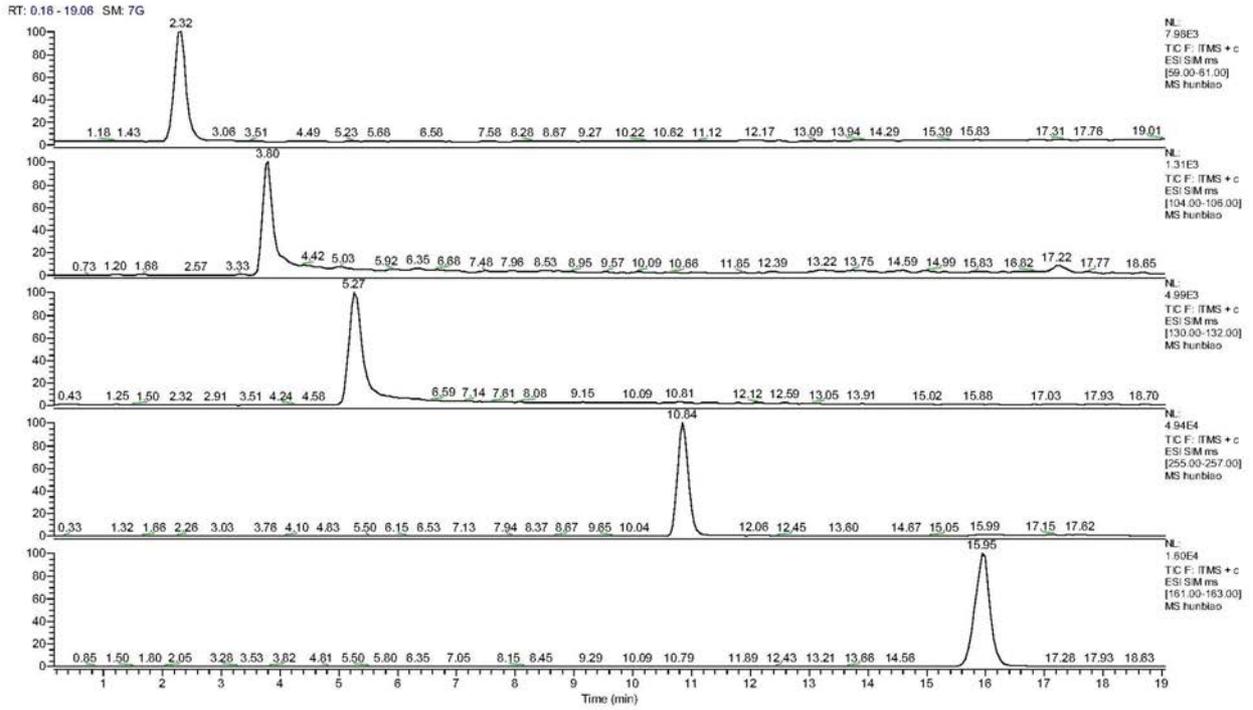


图1

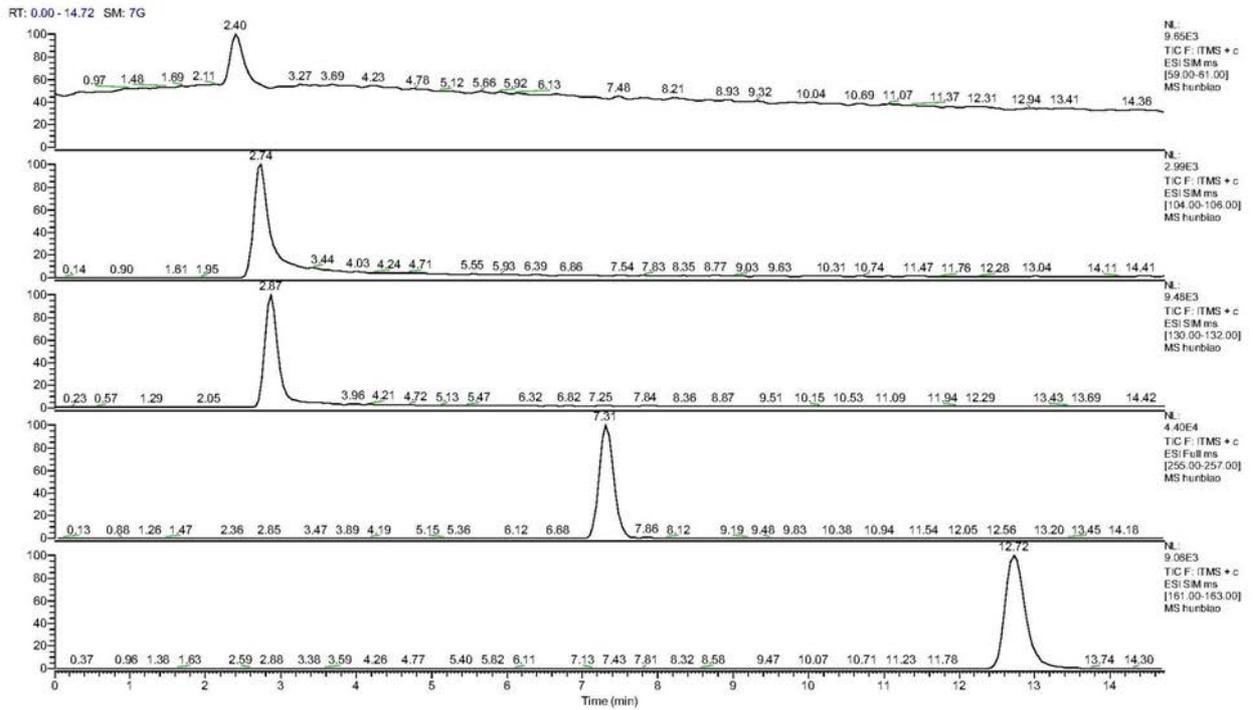


图2