

GC/MS 和 LC/MS 检测壬基酚的氯化产物

司 晶¹, 周海云², 何建国¹

(1. 中山大学生命科学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

Determination of Chlorination Products of Nonylphenol by GC/MS and LC/MS

SI Jing¹, ZHOU Hai-yun², HE Jian-guo¹

(1. School of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The products of aqueous chlorination of nonylphenol were analyzed by GC/MS and LC/MS. Two kinds of products including monochloro-nonylphenol and dichloro-nonylphenol were found. Comparing with the methods of GC/MS and LC-ESI/MS (including direct injection mode), the latter provides a simple and clear information of the products.

Keywords: nonylphenol; chlorination products; GC/MS; LC/MS

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-34-02

漂白粉等含氯消毒剂在水产养殖过程中常用于防治细菌性疾病, 消毒剂的残留危害较少, 但对水质的影响比较大, 除了对水产动植物的生长有影响外, 产生的氯也有可能与水总有机物反应生成其他的或许有毒性的有机化合物。已有不少文献报道, 水体中的腐殖质与氯起反应生成氯仿、氯酸类等具有毒性的化合物。壬基酚 (nonylphenol, NP) 是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NP_nEO) 在环境中的生物降解产物, 是具有雌激素活性的内分泌干扰物^[1-2]。目前, 我国的河流、自来水、饮用水及各类食品中都检测到了浓度较高的壬基酚存在, 而苯酚类物质一般很容易和包括次氯酸在内的消毒剂进行反应^[3-4]。为了解壬基酚在水消毒过程中的环境行为, 本实验在含壬基酚的水样中加入次氯酸钠进行反应, 然后采用 GC/MS 和 LC/MS 两种技术检测壬基酚的氯化反应产物, 并对两种方法的结果进行比较。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

壬基酚 (技术级, SIGMA-ALDRICH); 甲醇 (色谱纯); 三氯甲烷、次氯酸钠 (有效氯 ≥ 10%)、无水硫酸钠和盐酸等均为国产分析纯试剂。DPD 余氯快速检测管: 购于广州市莱特高科技实业公司, 检测范围: 0~10 mg·L⁻¹; 氮气吹干装置; Voyager 气相色谱-质谱联用仪: Finnigan 公司产品; LCQ DECA XP 液相色谱-质谱联用仪: Thermo 公司产品。

1.2 GC/MS 和 LC/ESI 检测条件

GC/MS 条件: 气相色谱分析柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度为 250 °C; 程序升温: 70 °C 开始, 以 20 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 260 °C 保留 2 min 结束; 延迟 5 min 采集数据。

LC/ESI 条件: Diamond C₈ 分析柱; 流动相为甲醇和水溶液, V (甲醇) : V (水) = 95: 5;

流速 $0.10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 柱温为室温; 进样量 $10 \mu\text{L}$ 。质谱条件: 离子化方式为 (-) ESI, 喷雾电压: -4 kV ; 鞘气流速: 40 流量单位 (arbitrary units); 加热毛细管温度: $270 \text{ }^\circ\text{C}$; 同时采用一级全扫描及二级质谱 MS/MS 两种方式检测, 扫描范围 $m/z 50\sim 1000$ 。测定 (-) ESI-MS/MS 谱时, 相对碰撞能 $30\%\sim 40\%$ 。

2 结果与讨论

在含 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 壬基酚的水样加入次氯酸钠 (有效氯的含量为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 进行反应, 反应液的氯仿提取物分别用 GC/MS 和 LC/MS 检测壬基酚在氯化中产生的产物。反应液氯仿提取液的 GC/MS 总离子流图除了反应原料 NP 以外, 还出现了一组新的产物峰, 质谱图显示新生成的产物分别是含 1 和 2 个氯的 NP 氯化副产物。含 1 个氯的反应产物的分子离子峰 $m/z 254$ 丰度很低 ($<2\%$), 而含 2 个氯的反应产物的分子离子峰 $m/z 288$ 则比较明显, 每类化合物对应一组峰。

另外, 对提取液进行了 LC/MS 分析, 对在 (-) ESI 模式下得到的总离子流图进行分析, 以及对各质量数的同位素相对丰度比进行比较, 可以推断生成的化合物为壬基酚的一氯或二氯加合化合物。无论是壬基酚的一氯还是二氯反应产物, 它们的 $[M-H]^-$ 非常明显。

3 结论

比较 GC/MS 和 LC/MS 检测结果, 可以看出, 从质谱图中推断生成的化合物基本吻合。从谱图上直观比较, 液质/质谱得到的色谱峰和质谱图比较简单, 每种化合物分别只有一个对应的色谱峰, 每个色谱峰对应的质谱图上碎片信息较简单, 从同位素峰的丰度比可以推断出含氯的数量。与 GC/MS 相比, 采用 (-) ESI-MS 对该类化合物进行分析, 可以得到该类化合物的分子量, 因此可以作为判断该类化合物的依据。

参考文献:

- [1] 王宏, 沈英娃. 烷基酚聚乙烯醚类物质的环境雌激素效应[J]. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 427-431.
- [2] BRIGITTE G, JOHANNES W. Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens[J]. Toxicology, 2001, 166 (1): 79-89.
- [3] MORRIS J C. The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination[C]// Proceedings of the conference on the environmental impact of water chlorination, October 22-24, 1975, Tennessee, 1975: 27-41.
- [4] HU J Y, XIE G H, TAKAKO A. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(10): 2034-2039.

欢迎订阅 2008 年《药学学报》

《药学学报》(CN: 11-2163/R, ISSN: 0513-4870) 是由中国药学会主办、中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所承办、国内外公开发行的药学综合性学术期刊。辟有栏目: 述评和综述、研究论文、研究简报、学术动态。本刊自 1953 年创刊以来, 一直报道药学领域原始性、创新性科研成果, 旨在促进国内外学术交流。刊登论文内容包括药理学、合成药物化学、天然药物化学、药物分析学、药剂学、生药学等。《药学学报》为我国自然科学核心期刊, 已被世界主要检索系统收录, 为我国药学界高水平的学术刊物, 在国际上享有一定知名度。

《药学学报》为 112 页, 月刊, 大 16 开本。每期定价 15 元, 全年定价 180 元。国内邮发代码: 2-233, 国外代码: M105, 欢迎广大读者订阅。可通过当地邮局订阅; 也可通过 E-mail (yxxb@imm.ac.cn) 或从网上 (www.yxxb.com.cn) 下载订阅单, 填好后寄至编辑部; 或者通过本刊编辑部联系人李淑芬、张晓晔订阅。

编辑部地址: 北京市先农坛街 1 号《药学学报》; 邮编: 100050;

编辑部电话: 86-10-63165208; 传真: 86-10-63026192。