

GC/MS 和 LC/MS 法检测水溶液中壬基酚的氯化产物*

司 晶¹, 周海云², 何建国¹

(1. 中山大学生命科学学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 含 40 mg/L 壬基酚的水样加入次氯酸钠(有效氯含量 10 mg/L), 反应 4 天后用氯仿提取壬基酚氯化反应产物, 分别用 GC/MS 和 LC/MS 进行检测。GC/MS 和 LC/MS 的检测结果显示, 壬基酚和次氯酸钠反应主要生成一氯壬基酚和二氯壬基酚等两类取代产物。GC/MS 方法可分离壬基酚及其氯取代产物的多种同分异构体, 其总离子流图上除了原料壬基酚(m/z 220)以外, 还显示反应生成的产物峰, 根据每个产物峰所对应的质谱图尤其是同位素峰的丰度比, 再结合谱库的检索信息, 可以推断出反应产物为壬基酚的一氯(m/z 254)或二氯取代物(m/z 288)。LC/MS 中每类化合物分别对应一个色谱峰, 每个色谱峰对应的质谱图信息简单明确, 由于采用(-)ESI 模式, 显示该化合物的 $[M-H]$ 相对分子质量, 因此可作为判断该类化合物的依据。同时, (-)ESI-MS 直接进样的方式可以实现样品的快速检测。

关键词: 壬基酚; 氯化产物; GC/MS; LC/MS

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 03-0067-04

漂白粉、漂粉精等含氯的消毒剂在养殖的过程中常用于防治细菌性疾病, 消毒剂的残留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中有有机物反应生成其它或许有毒性的有机化合物。已经有不少的文献报道, 水体中的有机物与氯起反应生成氯仿、氯酸、氯代甲烷等毒性化合物^[1-3]。壬基酚(nonylphenol, NP)是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚(NPnEO)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^[4-6]。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^[7-9], 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^[10-11]。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, 并对两种方法的检测结果进行比较。

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(ρ (有效氯) $\geq$ 10%)、无水硫酸钠和盐酸等均为分析纯试剂。

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; N_2 吹干装置。

Voyager 气相色谱 - 质谱联用仪(Finnigan 公司)。LCQ DECA XP 液相色谱 - 质谱联用仪(Thermo 公司)。

1.2 壬基酚与次氯酸钠的反应及氯化产物的提取

用蒸馏水配制含 40 mg/L 壬基酚的水样 150 mL, 分别移取 25 mL 水样于 6 支 25 mL 具塞玻璃试管中, 分别加入次氯酸钠使有效氯浓度达到 10 mg/L, 密封后分成两组, 一组置于室内自然光照下, 另一组置于暗箱进行反应, 反应温度维持在室温。以蒸馏水代替壬基酚水样作为空白对照组, 10 mg/L 有效氯, 分别在光、暗条件下进行反应。

反应 4 天后, 反应液各移取 1 mL 用 DPD 余氯快速检测管测定各组反应液余氯含量。剩余的反应液分别用稀盐酸调节 pH 值至 pH = 2 ~ 3, 然后用三氯甲烷对反应液进行液 - 液萃取, 每次 6 mL 直至水层澄清。合并氯仿提取液, 无水硫酸钠干燥后在 36℃ 水浴微弱氮气流吹干, 最后用 1 mL 色谱纯甲醇重新溶解, 4℃ 冰箱封存待 GC/MS 和 LC/MS 检测。

1.3 GC/MS 和 LC/MS 检测条件

GC/MS 条件: 气相色谱分析柱为 HP-5MS (30

* 收稿日期: 2007-09-07

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BAK02A22); “985”工程资助项目

作者简介: 司晶(1984年生), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 何建国; E-mail: lsshjg@mail.sysu.edu.cn

$m \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)。进样口温度设置为 250°C ，程序升温： 70°C 开始，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 260°C 保留 2 min 结束。延迟 5 min 采集数据。

LC/MS 条件：Diamond C18 分析柱 ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$)；流动相为甲醇/水(体积比 95:5)；流速 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$ ；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°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 $50 \sim 1000$ 。测定(-)ESI-MS/MS 谱时，相对碰撞能 $30\% \sim 40\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 各反应组余氯含量

反应 4 d 后，用 DPD 余氯快速检测管测定各组反应液余氯含量，结果显示空白组光、暗反应有效氯分别剩余 5 和 $8 \text{ mg}/\text{L}$ ，而含壬基酚的反应液中余氯含量接近 $0 \text{ mg}/\text{L}$ ，说明有效氯基本消耗完。

2.2 GC/MS 检测壬基酚的氯化产物

图 1(a) 表示反应液提取液的 GC/MS 总离子流图，如图所示，除了反应原料壬基酚以外，还出现了一组保留时间在 $12.4 \sim 13.5 \text{ min}$ 之间的产物峰，说明有新的产物生成。

图 1(b) 表示出现在保留时间在 12.48 min 处物质 A 的质谱图， m/z 141 和 169 分别对应的同位素峰 $M: M+2$ 的丰度比均约为 3:1，显示有 1 个氯的存在； m/z 141 和 169 之间相差 28，说明这些碎片结构相差 2 个 $-\text{CH}_2$ 。从这些结构信息可以推断此类化合物是含 1 个氯的壬基酚氯化产物，但是分子离子峰 m/z 254 丰度很低($<2\%$)。

图 1(c) 表示出现在保留时间在 13.19 min 处物质 B 的质谱图，分子离子峰为 m/z 288，其对应的同位素峰 $M: M+2: M+4$ 的丰度比约为 9:6:1，显示有 2 个氯的存在。碎片离子 175, 189, 203, 217 和 259 之间相差 14，这些碎片结构相差 $-\text{CH}_2$ ，说明化合物含有长链烷基，这些碎片离子分别对应的同位素峰 $M: M+2: M+4$ 的丰度比约为 9:6:1，同样显示有 2 个氯的存在。壬基酚是混合物，在谱图上表现出一组峰，因此其氯化产物也是对应的一组峰，这组峰产生的质谱图其分子离子峰均为 288，但是碎片离子的相对丰度有差异。

2.3 LC/MS 法检测壬基酚的氯化产物

对反应提取液采取两种进样方式进行检测：直接进样和液-质联用技术。

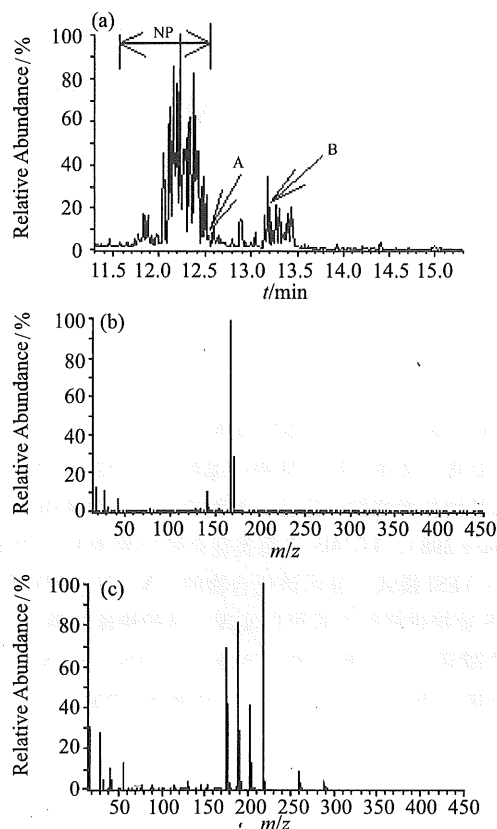


图 1 反应液的 GC/MS 总离子流图(a), 以及保留时间分别为 12.48 min (b) 和 13.19 min (c) 质谱图

Fig. 1 GC/MS total ion current chromatography of the chlorination products(a),

Rt 12.48 min (b) and Rt 13.19 min (c), respectively

图 2 是在(-)ESI 模式下直接进样得到的质谱图。如图 2 (b) 所示，反应液提取物主要有 m/z 219、253、287 三组特征离子峰。壬基酚的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ，相对分子质量为 220，其(-)ESI 一级全扫描质谱中，呈现出 $[M-H]^-$ 准分子离子峰 (m/z 219)， m/z 439 为壬基酚的二聚体。在(+)ESI 模式下观察不到壬基酚以及氯化产物的质谱峰。在目前所选用的电离方式和参数下，观察到壬基酚与氯化产物相互之间形成复合物的现象(表 1)。

直接进样得到的是一张混合质谱图，为了进一步提供更为可靠的定性依据，确保分析结果的准确性，本文对提取液先进行 LC 分离再进行 MS 全扫描分析，得到如图 3(a) 所示的总离子流图，然后对保留时间分别为 $8.54, 9.83, 14.59 \text{ min}$ 进行质谱分析，结果如图 3(b) - (d) 所示。对 m/z 253，其 $[M]/[M+2]$ 的两峰相对丰度比为 3:1，符合含 1 个氯原子化合物的质谱峰特征，可以初步推断此化合物为壬基酚的一氯取代化合物；对 m/z 287，其 $[M]/[M+2]/[M+4]$ 的三峰相对丰度比为 9:6:1，符合含 2 个氯原子化合物的质谱峰特征，可以初步

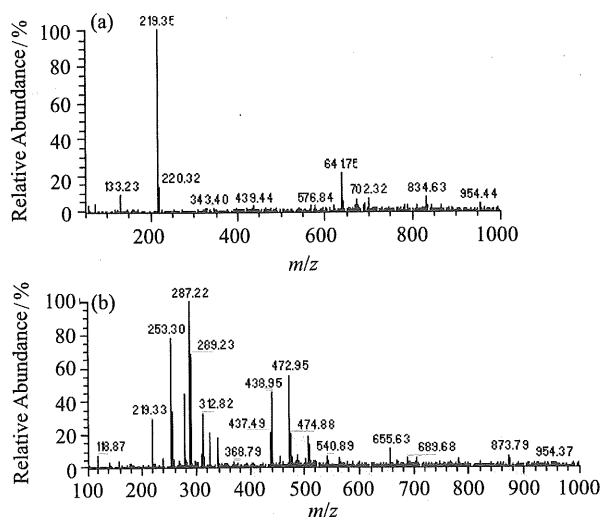


图2 (-)ESI 模式下直接进样得到的质谱图

Fig. 2 (-) ESI mass spectrum of direct injection

(a) 标样壬基酚; (b) 反应液提取物

推断此化合物为壬基酚的二氯取代化合物。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。

表1 (-)ESI 模式直接进样得到的谱峰可能归属

Tab. 1 The possible compounds for ion masses
in (-)ESI mode using direct injection

m/z	可能的结构式
219	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(O)cc1</chem> 壬基酚
253	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Cl)c(O)c1</chem> 一氯壬基酚
287	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Cl)(Cl)c(O)c1</chem> 二氯壬基酚
439	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Oc2ccc(O)cc2)cc1</chem>
373	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Cl)c(Oc2ccc(O)cc2)c1</chem>
507	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Cl)c(Oc2ccc(Cl)c(O)c2)c1</chem>
541	<chem>CCCCCCCCCc1ccc(Cl)c(Oc2ccc(Cl)(Cl)c(O)c2)c1</chem>

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类型基本吻合。从谱图上直观比较, GC/MS 较好的分离了壬基酚及其氯代产物的多种同分异构体, 并得到大量碎片离子信息。LC/MS 得到的谱峰和质谱图都比较简单, 每类化合

物分别只有一个对应的谱峰, 每个谱峰对应的质谱

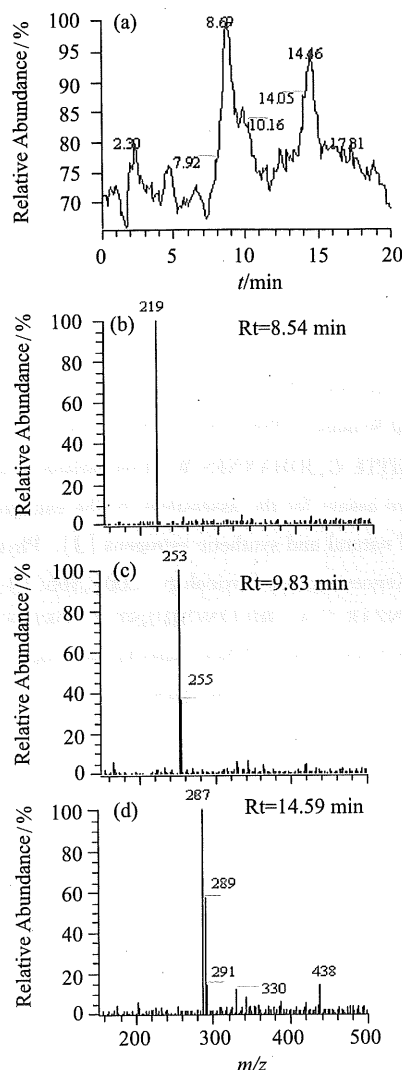


图3 (-)ESI 模式下 LC/MS 联用得到的质谱图

Fig. 3 LC/MS chromatogram in (-) ESI mode

图信息较简单, 从同位素峰的丰度比可以推断出含氯的数量; 同时, LC/MS 采用 (-)ESI-MS 对该类化合物进行分析, 得到的该类化合物 $[M-H]^-$ 相对分子质量可以作为判断该类化合物的依据, 因此, (-)ESI-MS 直接进样的方式可以实现该类产品的快速筛选。

参考文献:

- [1] 桑义敏, 张广远, 孔惠, 等. 饮用水氯化消毒及其副产物的控制对策[J]. 水处理技术, 2006, 132(3): 1-4. SANG Yimin, ZHANG Guangyuan, KONG Hui, et al. Chlorination of drinking water and control of its by-products [J]. Technology of Water Treatment, 2006, 132(3): 1-4.
- [2] SADIQ R, RODRIGUEZ M J. Fuzzy synthetic evaluation of disinfection by-products-a risk-based indexing system [J]. J Environ Manage, 2004, 73: 1-13.

- [3] 田杰, 胡洪营, 王超, 等. 氯化消毒条件及污水水质对生成 THMs、HAAs 的影响[J]. 中国给水排水, 2006, 22 (19): 16-20.
TIAN Jie, HU Hongying, WANG Chao, et al. Effects of operating conditions and water quality on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination disinfection[J]. China Water & Wastewater, 2006, 22 (19): 16-20.
- [4] 王宏, 沈英娃. 烷基酚聚乙氧醚类物质的环境雌激素效应[J]. 中国环境科学, 1999, 19 (5): 427-431.
WANG Hong, SHEN Yingwa. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates [J]. China Environmental Science, 1999, 19(5): 427-431.
- [5] BRIGITTE G, JOHANNES W. Comparison of an array of *in vitro* assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens [J]. Phytoestrogens and Xenoestrogens. Toxicology, 2001, 166(1): 79-89.
- [6] ATIENZAR F A, BILLINGHURST Z, DEPLEDG M H. 4-Nonylphenol and 17-beta estradio may induce common DNA effects in developing barnacle larvae[J]. Environ Pollut, 2002, 120(3): 735-738.
- [7] 韩灏, 邵兵, 马亚鲁, 等. 高效液相色谱法测定饮料类食品中的类雌激素[J]. 色谱, 2005, 23 (2): 176-179.
HAN Hao, SHAO Bing, MA Yalu. Determination of estrogen-like compounds in beverages by high performance liquid chromatography [J]. Chinese J Chromatography, 2005, 23(2): 176-179.
- [8] 杨佰娟, 蒋凤华, 徐晓琴, 等. 固相萃取柱上衍生气相色谱-质谱法测定水中烷基酚[J]. 分析化学研究报告, 2007, 35(5): 633-637.
YANG Baijuan, JIANG Fenghua, XU Xiaoqin, et al. Determination of alkylphenols in water by solid-phase extraction with on-column derivatization coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35 (5): 633-637.
- [9] 陈玲, 周海云, 刘岚, 等. 自动固相微萃取-气相色谱法检测水样中壬基酚[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46(5): 45-48.
CHEN Ling, ZHOU Haiyun, LIU Lan, et al. Analysis or nonylphenol in water samples by automatic solid-phase micro extraction-gas chromatography [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(5): 45-48.
- [10] MORRIS J C. The Chemistry of Aqueous Chlorine in Relation to Water Chlorination [A] // JOLLEY R L, eds. Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects [C]. ANN Arbor Science Publishers INC, 1975(1): 27.
- [11] HU Jianying, XIE Guohong, AIZAWA Takako. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(10): 2034-2039.

Characterization of Chlorination Products of Nonylphenol by GC/MS and LC/MS in Aqueous Solution

SI Jing¹, ZHOU Hai-yun², HE Jian-guo¹

(1. School of Life Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

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

Abstract: NaClO was added to the aqueous solution containing nonylphenol. The CHCl₃ extract of the chlorination product was analyzed by using GC/MS and LC/MS. Two kinds of products including monochloro-nonylphenol and dichloro-nonylphenol were found by both methods. The isomers of nonylphenol and its chlorination products could be detected by GC/MS method. By comparing the relative intensity of the isotope from mass spectrum of the products and the search information from the NIST Library, mono- (m/z 254) and dichloro-nonylphenols (m/z 288) were deduced beside the nonylphenol (m/z 220). In terms of the data from LC/MS, similar results were found. When applying (-) ESI mode, $[M-H]^-$ molecular weight for each kind of chlorination compound was obtained. (-) ESI-MS direct injection mode could be used as a rapid screening method for analysis of these kinds of compound.

Key words: nonylphenol; chlorine compounds; gas chromatography/mass spectrometry; liquid chromatography/mass spectrometry