

使用 UHPLC 和三重四极杆 LC/MS/MS 对室内及
车内羰基化合物的分析

FU Rongjie CAO Maoxin WANG Ying

(安捷伦科技(上海)有限公司, 上海, 200233)

摘 要 采用超高效液相色谱 (UHPLC) 和 LC/MS/MS 方法,并通过与 2,4-二硝基苯肼 (DNPH)衍生的方式测定空气中游离的羰基化合物.该方法采用具有 DAD 检测功能的 UHPLC 和三重四极杆 LC/MS/MS 对目标分析物进行定性和定量.使用 Agilent Poroshell 120 EC-C18 HPLC 色谱柱可在 12 min 内分离 14 种羰基 DNPH 化合物.相对于 LC 法,LC/MS/MS 方法可提供更低的检测限.借助多反应监测技术,可以分离出更多种羰基 DNPH 化合物.

羰基化合物是空气中的有害成分,其中以甲醛、乙醛最为常见.美国环境保护署 (EPA) 将羰基化合物归类为潜在的人类致癌物,国际癌症研究署 (IARC) 也认定羰基化合物对人体有致癌作用.羰基化合物是室内居住和工作环境中的污染源,它们可能由胶合板、碎料板、家具、胶水、烟草烟、织物及其它建筑材料释放而来.在汽车内的空气中也能找到羰基化合物.EU、德国、中国和日本也制定了许多法规限制机动车内羰基化合物的含量.由于羰基化合物具有高挥发性和活性,在进行 LC 分析前通常将其转化为二硝基苯肼 (DNPH) 的衍生物.

本文开发了一种 UHPLC 方法,可在 12 min 内分离 14 种羰基 DNPH 化合物.由于部分化合物无法单独通过 UHPLC 进行分离,所以需要借助 MS/MS 检测定性更多种化合物.这两种方法均基于 Agilent Poroshell 120 EC-C18 色谱柱进行开发.本文对室内及车内的两个样品进行了分析,检出了部分羰基 DNPH 化合物,并对其含量进行了计算.

1 材料与amp;方法

Agilent 1290 Infinity LC 系统包括二元泵、柱温箱、高性能自动进样器及二极管阵列检测器.LC/MS/MS 系统采用 1290 Infinity LC 系统及 Agilent 6490 三重四极杆 LC/MS.

1.1 标准品

储备溶液购于美国 Accustandard 公司(康涅狄格州纽黑文),如表 1 中所示.使用乙腈稀释至合适的浓度.

表 1 分析的目标羰基-DNPH 衍生物储备液

化合物	乙醛	丙酮	丙烯醛	苯甲醛	2-丁酮	丁醛	丁烯醛	环己酮	甲醛	己醛	异丁烯醛	丙醛	对甲基苯甲醛	戊醛
储备溶液浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	5.000	4.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

1.2 两种空气样品的制备

使用配备了 DNPH SPE 小柱(DNPH 涂覆的硅胶)的 Airchek 2000 空气采样泵(SKC 公司),以 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速采样 30 min,采集 6 L 空气样品.使用 5.0 mL 乙腈清洗小柱.收集洗脱液并使用 Agilent 0.2 μm 再生纤维素膜进行过滤.将过滤后的溶液转移到自动进样器样品瓶中待分析.

1.3 分析条件

LC 系统 Agilent 1290 Infinity LC 系统(在进样阀后安装 Agilent 1290 在线过滤器),紫外检测器 360 nm.色谱柱: Agilent Poroshell 120 EC-C18, $3.0\times75\text{ mm}$, $2.7\text{ }\mu\text{m}$;洗脱液: A: 水, B: 乙腈.进样量: $5\text{ }\mu\text{L}$, 流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;梯度: 0 min—0% B, 7 min—20% B, 12 min—70% B. 停止时间: 14 min, 后运行: 1.5 min, 温度: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

LC/MS/MS 系统 Agilent 1290 Infinity LC(在进样阀后安装 1290 Infinity 在线过滤器,及 Agilent 6460 三重四极杆 LC/MS. 色

谱柱:Agilent Poroshell 120 EC-C18,3.0 × 75 mm,2.7 μm 洗脱液: A:水;B:乙腈,进样量:5 μL,流速:0.5 mL·min⁻¹,梯度: 0 min—35% B,5min—55% B,12min—70% B,14 min—70% B,停止时间:14 min,后运行:2 min,温度: 30 ℃.

MS 气体温度: 325 ℃,气体流速:10 L·min⁻¹,雾化器:50 psi,鞘气温度:350 ℃,鞘气流速:11 L·min⁻¹,毛细管: 3500 V. 各化合物定性与定量离子及保留时间见表 2.

表 2 各化合物定性与定量离子及保留时间

化合物	离子源	离子对定性	离子对定量	保留时间/min
甲醛	ESI(-)	208. 8→163(7 V)	208. 8→133(7 V)	4. 084
乙醛	ESI(-)	223→163(7 V)	223→122(10 V)	5. 203
丙酮	ESI(-)	237→178(16 V)	237→164(13 V)	6. 329
丙烯醛	ESI(-)	235→163(10 V)	235→158(10 V)	6. 399
丙醛	ESI(-)	237→163(10 V)	237→152(12 V)	6. 818
丁烯醛	ESI(-)	249→202. 1(12 V)	249→172(12 V)	7. 710
丁烯醛	ESI(-)	249→172(12 V)	249→172(12 V)	8. 079
2-丁酮	ESI(-)	251→178. 2(12 V)	251→195(15 V)	8. 137
丁醛	ESI(-)	251→163(12 V)	251→164(12 V)	8. 364
苯甲醛	ESI(-)	285→238(12 V)	285→122(12 V)	9. 052
环己酮	ESI(-)	277→247. 2(10 V)	277→231. 1(10 V)	9. 710
戊醛	ESI(-)	265→191. 1(11 V)	265→163. 1(8 V)	10. 087
对甲基苯甲醛	ESI(-)	299→252. 1(12 V)	299→163(12 V)	10. 729
己醛	ESI(-)	279→163(10 V)	279→205. 2(10 V)	11. 917

2 结果与讨论

Poroshell 120 的表面多孔颗粒具有与亚 2 μm 全多孔材料几乎相同的分离效率,在较低压力条件下,可以获得类似的快速和高分离度分析结果. 采用梯度洗脱方法, Poroshell 120 EC-C18 色谱柱可在 12 min 内快速分离 14 种羰基化合物(图 1), 优于已有方法 30 min 的分析时间.

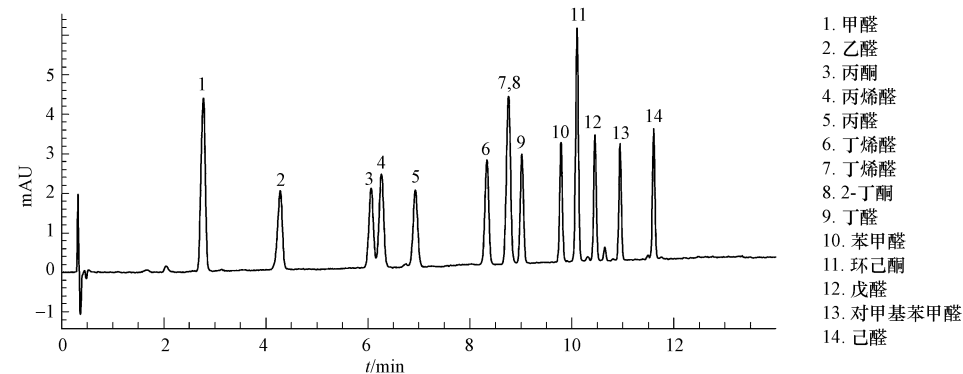


图 1 羰基化合物标准品的色谱图

除异丁烯醛和 2-丁酮外,对于其它标准组均可获得理想的分离度. 由于异丁烯醛和 2-丁酮具有不同的产物离子, 所以仍然可以通过使用三重四极杆 LC/MS 系统对这两种化合物进行定性. 通过连续进样 7 次 0.5 ng 标准品进行重现性实验. 在低羰基化合物浓度水平下,该分离也是易于重现的(图 2).

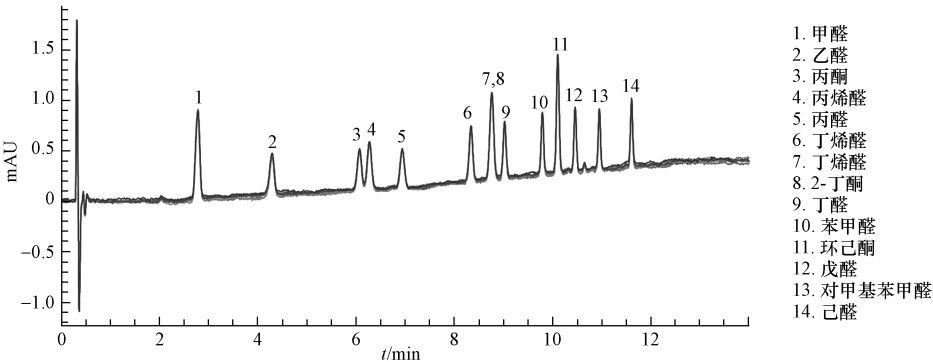


图 2 连续进行 7 次 0.5 ng 标准品进样的重叠色谱图

采用 UHPLC 方法测定室内及车内的空气样品. 图 3 为样品 1、样品 2 及标准品的色谱图. 不同样品中含有不同的化合物两个样品中均检出了乙醛、丙酮及丙烯醛, 但在样品 2 中还检出了其它一些化合物. 可根据标准物的浓度计算所检出化合物的含量.

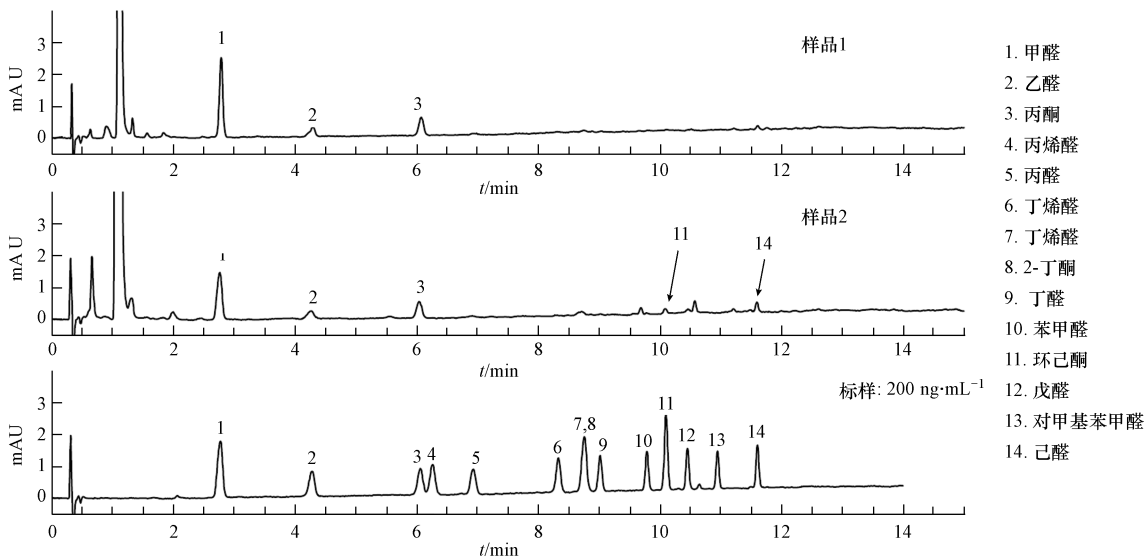


图 3 羰基化合物样品及标准品色谱图

由于采用了与 MS 兼容的水/乙腈流动相, 所以后续可将 LC 方法转移到 LC/MS/MS 方法中. 对于 LC 方法不能定性的化合物, 例如异丁烯醛和 2-丁酮, 由于其产物离子不同, 所以可通过 LC/MS/MS 方法定性. 图 4 为 14 种羰基 DNPH 标准品及车内样品的 MRM(多反应监测) 色谱图. 计算得出三重四极杆 LC/MS/MS 的检测限范围为 0.03—0.3 ng·mL⁻¹, 远低于 UHPLC 方法的检测限 (60—180 ng·mL⁻¹).

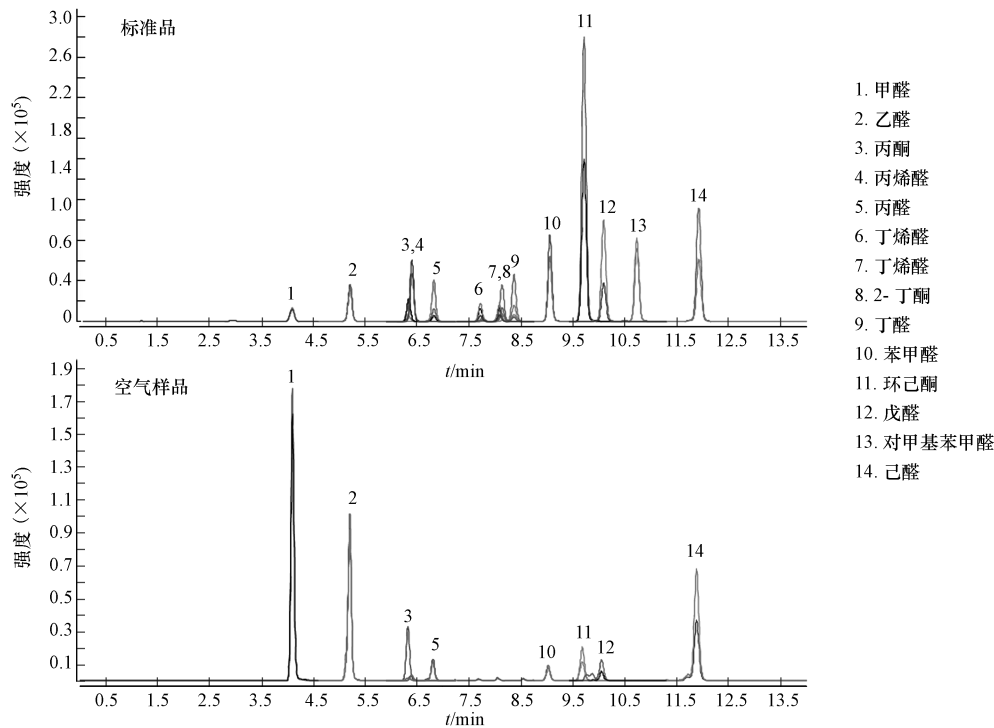


图 4 羰基化合物标准品及车内空气样品色谱图

3 结论

本文开发了一种使用 Agilent Poroshell 120 EC-C18 色谱柱分离羰基化合物的方法. 该色谱柱对于这些化合物具有较高的选择性和分离度. 该方法基于 Agilent 1290 Infinity LC 开发, 适用于空气中羰基化合物的快速筛查和定量分析. 借助 MRM 技术, LC/MS/MS 方法可以对共洗脱化合物进行定性和定量, 并适用于低浓度羰基化合物的分析.