

UPLC-MS/MS 测定二苯甲烷二异氰酸酯

郭巧珍, 杜振霞

(北京化工大学理学院, 分析测试中心, 北京 100029)

摘要:建立了二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)联用的分析方法。实验用甲醇作衍生试剂,将二苯甲烷二异氰酸酯衍生生成二苯甲烷二氨基甲酸甲酯(MDC),通过测定二苯甲烷二氨基甲酸甲酯来确定二苯甲烷二异氰酸酯的含量。实验采用 Waters Acquity BEH C18 超高效液相色谱柱,甲醇-0.1%甲酸作为梯度洗脱液,二苯甲烷二氨基甲酸甲酯在 1.5 min 内与其他化合物进行完全分离,经四极杆质谱选择离子监测模式检测。线性范围为 2~100 $\mu\text{g/L}$,检出限为 1 $\mu\text{g/L}$,相关系数 0.999 4。考察了水、甲酸、甲酸铵流动相体系,以及进样量大小对样品的分离效果,发现甲酸流动相体系的分离效果优于其他两种流动相体系,同时发现在进样量大时出现平头峰。并且在优化条件下,对实际样品中游离的二苯甲烷二异氰酸酯进行了测定。

关键词:超高效液相色谱-串联四极杆质谱(UPLC-MS/MS);二苯甲烷二异氰酸酯(MDI);二苯甲烷二氨基甲酸甲酯(MDC)

中图分类号:O 657.63 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2011)02-0112-05

Determination of Diphenylmethane Diisocyanate by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

GUO Qiaozhen, DU Zhenxia

(Analysis and Testing Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A sensitive ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was developed for the separation and determination diphenylmethane diisocyanate(MDI). Methanol was used for the derived reagent, and diphenylmethane diisocyanate was transformed into diphenylmethane dicarbamate(MDC), then calculated the content of MDI. The sample was effectively separated in 1.5 min on a Waters Acquity BEH C18 column using methanol and water (containing 0.1% formic) as mobile phase under the condition of gradient elution. The detection of compound was performed by MS under single ion monitoring (SIM) mode. The calibration curve is linear over the concentration range of 2–100 $\mu\text{g/L}$ for the compound with detection limits of 1 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coeffi-

收稿日期: 2010-04-07; 修回日期: 2010-07-22

作者简介: 郭巧珍(1984~), 女(汉族), 陕西西安人, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: qiao037@126.com

通信作者: 杜振霞(1968~), 女(汉族), 河北石家庄人, 教授, 从事液相色谱-质谱联用技术研究。E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn

cient is 0.999 4. The effects of mobile phase systems and the injection volumes of the sample were investigated. The results indicate that the separation efficiency of compounds in acidity mobile phase is higher than other systems, and the large injection has flat head peak in spectrum. Under the optimum conditions, the method was applied in the determination of free monomeric isocyanates in the actual samples.

Key words: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); diphenylmethane diisocyanate (MDI); methylene diphenyl dicarbamate (MDC)

二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)是一种芳香族的二异氰酸酯,是生产聚氨酯最重要的原料之一,广泛用于硬质泡沫、RIM 弹性体、热塑性聚氨酯弹性体、涂料、粘合剂、弹性纤维和建筑材料等行业^[1]。但是,游离态的 MDI 因其具有低沸点和高蒸汽压的特点,易挥发到空气中造成空气污染;且能与人体的蛋白质反应生成变性蛋白^[2],同时对眼粘膜有刺激性,会引发鼻子和喉刺激、咳嗽和肺部喘鸣音,吸入 MDI 气体/气溶胶或含有 F-BOND 胶黏剂的粉尘会严重危害健康^[3],空气中允许的浓度为 0.02 mg/kg^[4]。随着人们环境意识和自我健康意识的提高,对聚氨酯产品中游离单体的要求更为严格,快速准确检测游离的 MDI 单体成为一项重要技术。目前,常用的方法有气相色谱法^[5]、凝胶渗透色谱法、高效液相色谱法^[6,9]等。气相色谱法测定时需要较高的汽化温度和柱温,易使预聚体降解,使测定结果失真^[5];常规的高效液相色谱法常利用紫外检测器,出峰时间长、灵敏度低。由于异氰酸酯易与活泼氢反应,因此在液相色谱测定时需要将其衍生化,用甲醇或乙醇对 MDI 进行氨基甲酸酯衍生化时,吸光系数相对较小^[7],MDI 氨基甲酸酯衍生物响应值较低,特别是对于低浓度的样品无法进行准确的定量检测。国家规定的 MDI 职业接触限值为 0.1 mg/m³^[3],其浓度较低,给常规液相分析带来挑战。本研究采用超高效液相色谱-串联质谱法检测游离的 MDI,为残留 MDI 检测提供可靠有效的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Waters AcquityTM 超高效液相色谱仪:美国 Waters 公司产品,配有 Waters Acquity BEH C18 色谱柱,自动进样器,Binary 溶剂管理系统;

Waters Micromass Quattro Premier 三重四极杆质谱仪:美国 Waters 公司产品,配有电喷雾(ESI)电离源、Masslynx V4.1 HPLC/MS 软件操作平台。

甲醇(色谱纯):美国 Fisher 公司产品;甲酸(纯度 ≥99%):美国 Tedia 公司产品;氨水,无水甲醇(分析纯):北京化工厂产品;MDI(分析级):美国拜耳公司产品;Milli-Q 超纯水(0.2 μm 滤膜):德国 Membrana 公司产品。

1.2 二苯甲烷二异氰酸酯的衍生化

由于二苯甲烷二异氰酸酯分子中异氰酸酯基团(-NCO)的化学性质非常活泼,易与水、甲醇、胺等活泼氢化合物发生反应而不稳定^[10]。因此,MDI 的液相法分析需要把 MDI 的异氰酸根衍生保护起来,测其衍生化产物的含量,再推算 MDI 的含量。本实验用甲醇作为衍生剂^[7],反应完全后,得到产物二苯甲烷二氨基甲酸酯(MDC),经红外光谱鉴定其衍生化后的 MDI,在 2270 cm⁻¹ 处的 NCO 吸收峰已经消失,说明 NCO 全部参加了反应。电喷雾质谱图只出现了衍生化后产物的准分子离子峰 m/z 314.7、331.8、336.7,分别是其加氢、加氨、加钠峰,示于图 1,而观察不到 MDI 的准分子离子峰 m/z 250,说明 MDI 完全转变为 MDC。

二苯甲烷二异氰酸酯标准品的衍生化:取一定量的标准品加入到 10 mL 无水甲醇中,于 60 °C 水浴加热 45 min。蒸出多余的甲醇后,倾入大量的蒸馏水,有白色沉淀,用精制的甲醇重新溶解后,再用大量的重蒸水清洗,得白色沉淀物。并于 50 °C,真空度为 0.266 kPa 下干燥 24 h,得到白色粉末,即为二苯甲烷二氨基甲酸酯。

由于实际样品含量较低,因此衍生化简略为:取一定量的样品加入到 10 mL 无水甲醇中,

于 60 °C 水浴加热 45 min, 上层液体冷却至室温, 即得到二苯甲烷二氨基甲酸甲酯的甲醇溶液, 蒸出过多的甲醇, 定容 1 mL。

1.3 实验方法

1.3.1 液相色谱条件 Waters Acquity UP-LCTM BEH C18 色谱柱(2.1 mm × 50 mm × 1.7 μm); 柱温 25 °C; 样品温度 20 °C; 进样体积 1 μL; 流动相 A 为甲醇, B 为含 0.1% (体积分数) 甲酸的水溶液; 线性梯度洗脱; 洗脱程序: 0~2 min, 60% A~100% A; 流速 0.25 mL/min。

1.3.2 质谱条件 电喷雾电离(ESI⁺)离子源, 毛细管电压 3.5 kV, 锥孔电压 25 V, 射频透镜(RF Lens)电压 0.3 V, 离子源温度 100 °C, 脱溶剂温度 200 °C, 脱溶剂气流速 600 L/h, 采用选择离子监测模式。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

由于 MDI 及 MDC 含有氮原子, 容易带正电荷, 因此使用 ESI(+) 电离模式。配制 0.5

mg/L 标准溶液, 六通阀进样, 在全扫描模式下优化毛细管电压、锥孔电压、裂解温度等参数, 使 MDC 分子离子峰最强, 进而提高检测灵敏度。在正离子模式下, MDC 在电喷雾质谱中的准分子离子峰有 m/z 314.7、331.8、336.7, 分别是其加氢、加氨、加钠峰, 示于图 1。选择目标化合物 $[M+H]^+$ 作为碰撞诱导解离的母离子, 产生 m/z 283.0、251.0、163.8、131.7 子离子, 推测的断裂机理示于图 2。进一步说明, m/z 314.7 为二苯甲烷二氨基甲酸甲酯, 以此选择 $[M+H]^+$ 的准分子离子峰 m/z 314.7 来定量。由于在整个衍生化过程中只用到甲醇溶液, 对于 ESI 软电离模式不存在基质效应。

2.2 色谱分离条件的优化

2.2.1 流动相的优化 考察了甲醇-水、甲醇-甲酸(0.1%)、甲醇-甲酸铵(pH 5.8) 流动相体系对样品的分离效果, 与甲醇-水作为流动相比较, 酸性流动相体系有利于改善峰型。考虑到色谱柱的维护, 因此选用甲醇-0.1% 甲酸作为流动相。

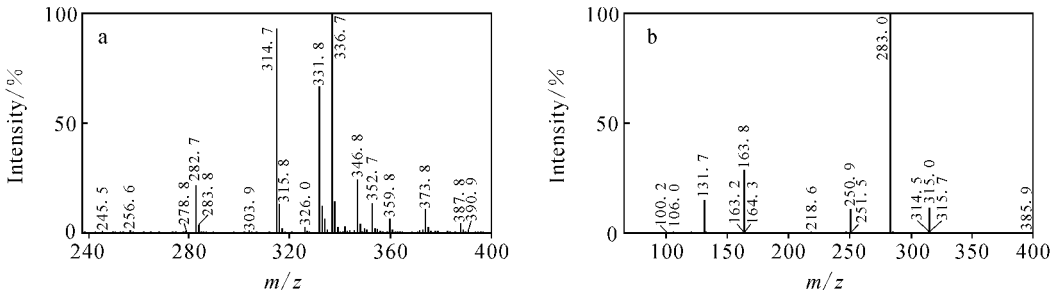


图 1 MDC(a) 及其子离子扫描(b)质谱图(碰撞能量为 10 eV)

Fig. 1 MS chromatograms for MDC(a) and its daughter ions(b) (collision energy is 10 eV)

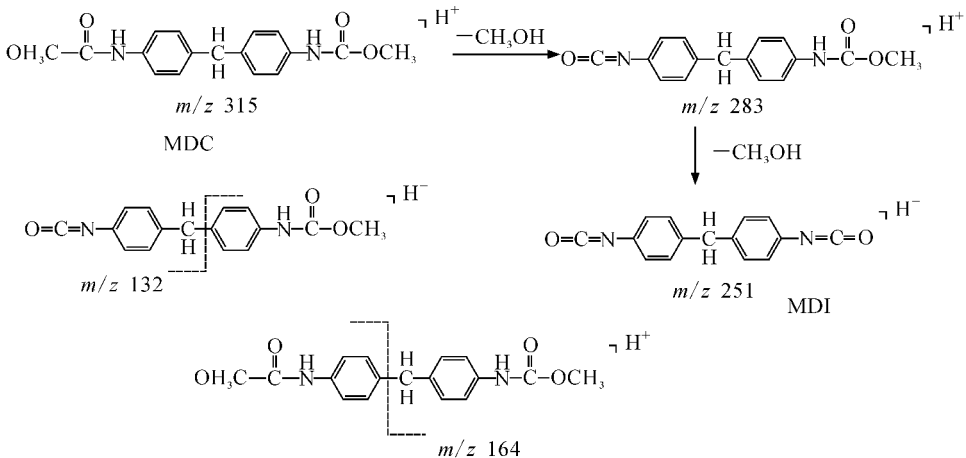


图 2 MDC 的断裂机理

Fig. 2 Mechanism of MDC

2.2.2 进样量的优化 通常情况下,使用 Waters Acquity™ 超高效液相色谱仪的自动进样器进样 5 μL 的定量效果较好,但本实验发现,在质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$,进样量为 5 μL 时,出现了平头峰,示于图 3。本实验考察了进样量为 5、3、1、0.5、0.1 μL 情况对峰型的影响,发现进样量为 5 μL 和 3 μL 时,出现平头峰,进样量为 1、0.5 和 0.1 μL 时,峰扩散不严重,因此选择进样量 1 μL 。产生平头峰的原因可能是大体积进样导致进样环产生大面积的吸附作用,洗脱出来的峰

扩散比较宽。选择进样量 1 μL 是为了减弱大面积的吸附,从而改善峰型。

2.2.3 线性关系考察与检出限 将 MDI 标准品衍生 MDC 依次稀释为不同浓度来建立标准曲线,其中相当于 MDI 的质量浓度为 2~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。以目标组分的峰面积对相应的质量浓度 X ($\mu\text{g}/\text{L}$) 做标准曲线,示于图 4,其相关系数为 0.999 4,表明 MDI 质量浓度在 2~100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,具有较好的线性关系,检出限为 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ($S/N > 3$)。

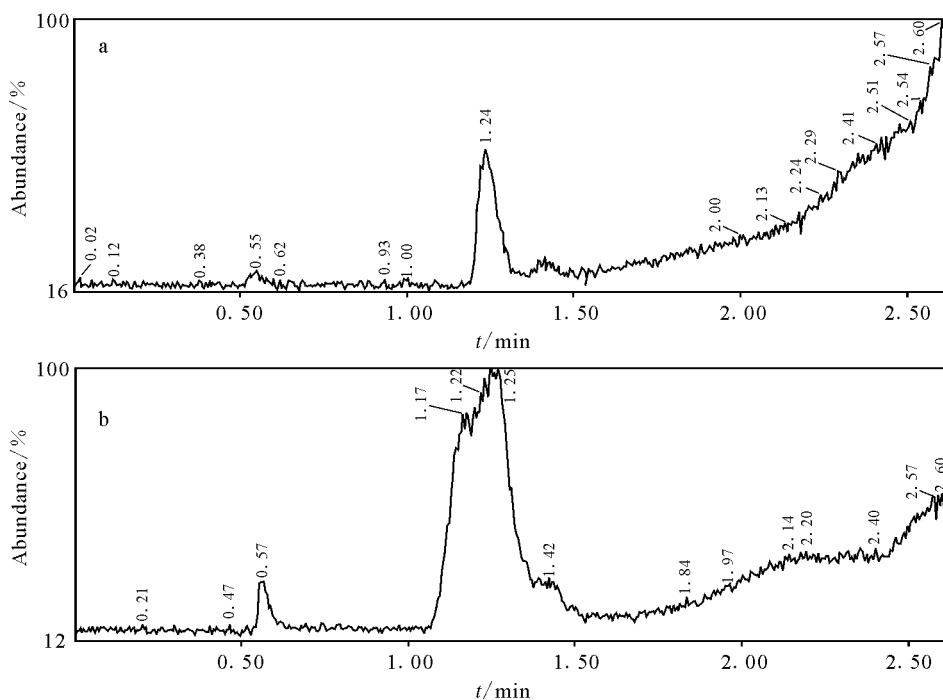


图 3 进样量为 1 μL (a)、5 μL (b) 的标样色谱图

Fig. 3 The standard chromatograms with 1 μL (a), 5 μL (b) injection volumes

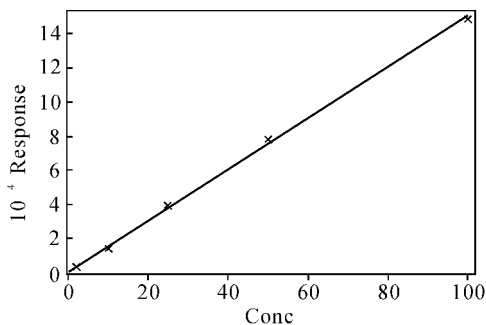


图 4 标准曲线图

Fig. 4 The standard curve

2.2.4 回收率 取适量空白样品,加入一定量的 MDI 标准品,每一个添加浓度重复 5 次,进行加标回收实验。结果表明,在 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 添加水平下,平均回收率为 96.4%~101.5%。

2.2.5 精密度实验 取 3 个高、中、低不同浓度的 MDI 标准品,每一浓度处理 5 批,进行精密度考察,实验数据列于表 1。

从表 1 可以看出,最大相对标准偏差 < 5%,在允许的范围內。

表 1 精密度实验

Table 1 Experiment of precision

序号	MDI 质量/ μg	实验次数	相对标准偏差/%
1	2	5	2.40
2	10	5	1.65
3	25	5	2.17

2.3 实际样品含量的测定

检测了实际样品聚氨酯预聚体中游离的 MDI 含量。利用样品衍生化方法将聚氨酯预聚体甲醇衍生化, 经过 $0.2\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 以除去大分子质量的高聚物。在优化色谱条件下, 实际样品的色谱图示于图 5。用外标法定量, 计算出样品中 MDI 的含量分别为 0.38 、 0.15 、 0.09 、 $0.04\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

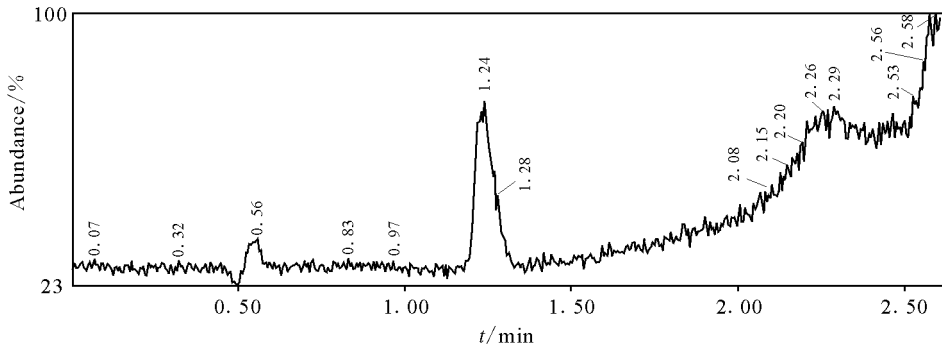


图 5 实际样品的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of the actual sample

3 结论

本实验采用超高效液相色谱-串联四极杆质谱联用技术建立了 MDI 的检测方法。以甲醇- 0.1% 甲酸的水溶液为流动相, 梯度洗脱, 正离子选择离子监测模式测定, 出峰在 $1.24\ \text{min}$, 且检出限 ($S/N > 3$) 为 $1\ \mu\text{g}/\text{L}$, 实现了快速、准确地检测 MDI 含量, 为残留 MDI 检测提供了可靠、有效的方法。

参考文献:

- [1] 王敏. TDI、MDI 合成技术与市场展望[J]. 中国石油和化工, 2001(11): 46-49.
- [2] 中国化工信息网. 聚氨酯材料气味性的评价和改进[R/OL]. [2009-08-26]. http://www.cpi360.com/docpage/c421/200908/0826_421_589720.aspx.
- [3] 杨红光, 吴大为. 中密度纤维板工厂作业环境空气中的 MDI 检测[J]. 中国人造板, 2009(2): 26-27.
- [4] 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯[EB/OL]. <http://www.chinabaike.com/article/316/hx/2007/20071108626301.html>.
- [5] 张敏, 雷兴红. 涂料中游离甲苯二异氰酸酯的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(6): 364-365.
- [6] 陈为都, 王小妹, 黄仲立. IPDI 及 MDI 型聚氨酯预聚体中游离二异氰酸酯含量测定[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(2): 43-46.
- [7] 姚洁, 胡晓佳, 王庆印, 等. 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的高效液相色谱分析[J]. 化学通报, 2008, 6: 457-460.
- [8] 栾杨, 李翎, 王晓云, 等. 高效液相色谱测定车间空气中 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯[J]. 中国公共卫生, 1999, 5(10): 937-938.
- [9] 姚洁, 王公应. 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的 HPLC 分析[J]. 天然气化工, 2005, 30: 68-70.
- [10] 刘玉海, 赵辉, 李国平, 等. 异氰酸酯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 195-207.