

# 使用安捷伦 7696A 工作台自动样品净化操作 制备废油中的 PCB 萃取液

## 应用报告

### 自动样品制备

#### 作者

Frank David, Bart Tienpont, and  
Karine Jacq  
Research Institute for Chromatography  
Pres. Kennedypark 26,  
B-8500 Kortrijk,  
Belgium

Peter Mrozinski  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Rd.  
Wilmington, DE 19808  
USA

#### 摘要

本报告对固体废弃物，包括以石油为基质的废油、变压器油和矿物油中含有的多氯联苯（PCBs）进行了筛查。通常样品经色谱柱、固相萃取（SPE）或分散型固相萃取（d-SPE）净化处理后，使用 GC-ECD 或者 GC-MS 进行分析检测。通过硅胶或者酸化硅胶净化去除样品中的极性组分，以防其干扰 PCB 分析或者污染分析系统。

一个使用  $\text{SiOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  吸附剂的小型分散型 SPE 方法被配置到安捷伦 7696A 样品制备工作台系统上，可使萃取液得到有效净化，并且重复性良好。与 GC-ECD、GC-MS 或者 GC-MS/MS 联用，同时使用反吹功能，可对废油中 PCBs 实现功能强大、结果准确的自动化测定。



**Agilent Technologies**

## 前言

对矿物油（包括变压器油、废油或固体废弃物）中的 PCBs 进行测定是环境实验室的常规工作。将油样稀释/溶解后，需要进行样品净化以去除大多数的基质。具有代表性的净化方法有传统色谱柱净化或者固相萃取（SPE）。其中有多种 SPE 方法获得应用并制成专用的净化管，用于废油和矿物油中 PCB 的测定。例如，根据 EN 12766，使用酸化的硅胶/阴离子交换树脂（ $\text{SiOH-H}_2\text{SO}_4/\text{SAX}$ ）和硅胶（ $\text{SiOH}$ ）的复合体作为净化介质。油样的正己烷溶液流经净化管，PCB 随正己烷迅速流出，而极性基质化合物则被保留在 SPE 净化管中 [1]。

使用分散型固相萃取 [2] 可将固相萃取方法小型化并简单化。和 SPE 不同，分散固相萃取是将吸附剂加到萃取液中，和样品混合均匀。极性干扰物被吸附在活性吸附剂上，而非极性溶质仍留在溶液中。农残分析中著名的 QuEChERS 即使用相同的方法进行样品净化 [3]。

该报告将分散型 SPE 方法小型化后配置到安捷伦 7696 样品制备工作台上实现了自动化操作。从含有油样并可能含有 PCBs 的萃取液/溶液中，移取等量萃取液到样品瓶中，瓶中提前装有一定量已称重的吸附剂，将样品瓶涡旋处理，取等量上清液到另一个装有硅胶的样品瓶中做进一步净化，最后，将此样品瓶中含有 PCB 的上清液再转移到一个空的样品瓶中，以备 GC-ECD，GC-MS 或 GC-MS/MS 分析。

以上的净化步骤只是去除了极性化合物的干扰，PCB 萃取液中仍存在着非极性化合物，这些化合物对 PCB 测定的干扰虽然较小，但分子量特别大的化合物会在分析系统中蓄积，造成色谱柱和离子源的污染。因此，建议使用应用报告 5989-7601 EN [4] 中应用的反吹功能。

## 实验部分

### 试剂

报告中使用 BCR 基准样品对净化方法进行评价。BCR-449（IRMM，Geel，比利时）是一种废矿物油样品，含有高浓度（ $\text{mg/kg}$ ）的 PCBs。以此油为基础制备  $100 \text{ mg/mL}$  的正己烷溶液。

八氯萘（Sigma-Aldrich，Beerse，比利时）用作内标溶液使用。其储备液为  $10 \text{ ppm}$  的异辛烷溶液。

文中一共使用了 3 种吸附剂，包括  $44\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  涂层的硅胶（Bondesil-SAX， $40\text{UM}$ ，部件号：12213041，安捷伦科技）和清洗过的硅胶（Bondesil-SI， $40\text{UM}$ ，部件号：12213001，安捷伦科技）。对第一列  $2 \text{ mL}$  样品瓶，各加入  $100 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$  涂层的硅胶和  $100 \text{ mg SAX}$ ，瓶上标记为“SiH”。对第二列  $2 \text{ mL}$  样品瓶，加入  $100 \text{ mg}$  清洗过的硅胶，瓶上标记为“SiOH”。所有样品瓶均要加螺纹盖防潮。所有吸附剂重量在  $100 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$  的范围内。

### 样品制备

将等量的废油溶液移取到  $2 \text{ mL}$  样品瓶中，并且随着移取液体积的减少，可在样品瓶中使用  $100 \text{ }\mu\text{L}$  的内插管。将装有酸化的硅胶/SAX（SiH）的  $2 \text{ mL}$  样品瓶和装有清洗过硅胶（SiOH）的  $2 \text{ mL}$  样品瓶和装有  $100 \text{ }\mu\text{L}$  内插管的空样品瓶分别排列在架子上，正己烷和内标溶液的试剂瓶也放置在架子上。图 1 为 7696 工作台的样品瓶布局举例。

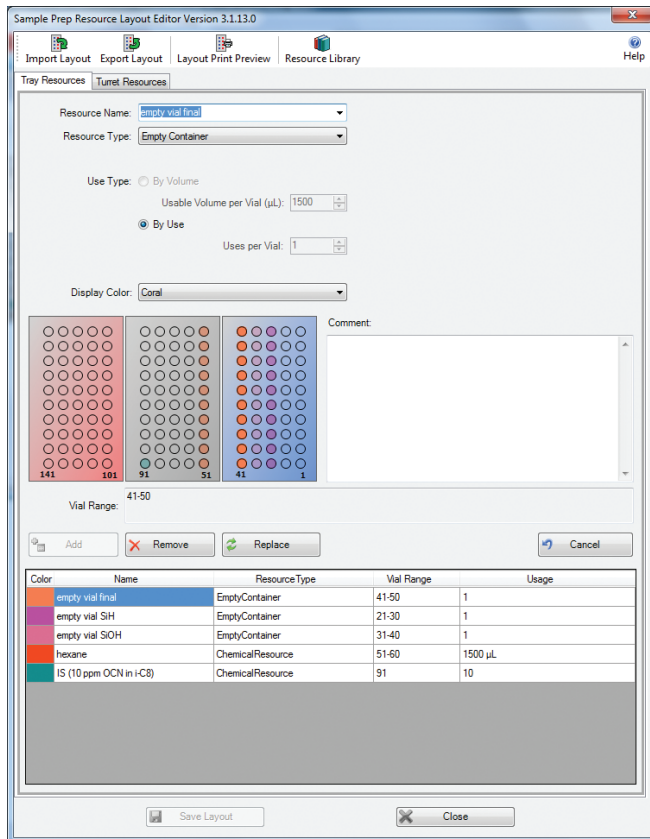


图 1. 安捷伦 7696 样品制备工作台的样品瓶布局

工作台制备样品可归纳为以下步骤：

- 1 通过前进样塔向 SiH 样品瓶中加入 50  $\mu$ L 废油样品（10% 的废油正己烷溶液）  
(部分样品被加入到装有酸化硅胶和 SAX 吸附剂的样品瓶中)
- 2 通过前进样塔向 SiH 样品瓶中加入 1350  $\mu$ L 正己烷  
(加入额外的正己烷溶剂)
- 3 通过前进样塔向 SiH 样品瓶中加入 150  $\mu$ L 内标液  
(加入内标, 最后总体积为 1.5 mL, 相应地含有 5 mg 油样和 1500 ng 内标)
- 4 在 4000 RPM 下混合 SiH 样品瓶 5 min  
(涡旋可以使吸附剂和样品充分混匀)
- 5 静置 2 min  
(使极性组分充分吸附到吸附剂上)
- 6 通过前进样塔向 SiOH 样品瓶中加入 1000  $\mu$ L SiH 瓶中的上清液  
(将上清液转移到二次净化样品瓶中)
- 7 在 4000 RPM 下混合 SiOH 样品瓶 5 min  
(涡旋可以使吸附剂和样品充分混匀)
- 8 静置 2 min  
(使极性组分充分吸附到吸附剂上)
- 9 通过前进样塔向最终的样品瓶中移取 200  $\mu$ L SiOH 瓶中的上清液  
(将净化后的萃取液转移到装了内插管的样品瓶中)
- 10 将最终的样品瓶标记为最终结果

## 仪器配置

分析使用安捷伦 7000 三重串联四级杆 GC/MS 系统执行。GC 配置 MMI 进样口。通过 0.25 mm × 30 m, 0.25 μm DB-5MS 色谱柱 (部件号: 122-5532) 进行组分分离。色谱柱出口在 28 kPa 恒压下与 Quick-Swap 连接器相连。MS 传输线的熔融石英限流管为 0.17 m × 110 μm。

分析所用色谱条件汇总于表 1。

表 1 色谱条件

进样	1 μL, 脉冲不分流
进样口温度	初始 85 °C (0 min), 以 720 °C/min 升到 325 °C (5 min)
载气	氦气, 1 mL/min 恒流 反吹气流 2 mL/min
柱箱温度	初始 80 °C (1 min), 以 10 °C/min 升到 305 °C, 保持 7.5 min
MS	MRM 模式 CE 25 V, 每个转换驻留时间 100 ms 三氯联苯: 256.0 > 186.0; 258.0 > 186.0 四氯联苯: 293.8 > 222.0; 291.8 > 222.0 五氯联苯: 325.8 > 256.0; 327.8 > 256.0 六氯联苯: 359.9 > 289.9; 361.9 > 289.9 七氯联苯: 393.8 > 323.8; 395.8 > 323.8 八氯萘 (内标): 404.0 > 404.0 (CE 0V)
反吹	23.5 min 后开始

## 结果和讨论

在安捷伦 7696 样品制备工作台上进行的样品制备过程如图 2 所示。废矿物油的溶液因为石油成分的存在, 呈暗褐色。将含有约 5 mg 废矿物油的样品转移到盛有 100 mg SiOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 mg SAX 吸附剂的样品瓶后, 溶液颜色变得清澈很多, 而吸附剂变成了黑色, 这个步骤去除了大部分的样品基质, 在整个净化过程中非常重要。在第二步净化操作中, 残余的污染物被吸附到硅胶上。最后, 净化液被转移至样品瓶的内衬管中, 该溶液澄清透明, 充分说明了净化过程十分的高效。

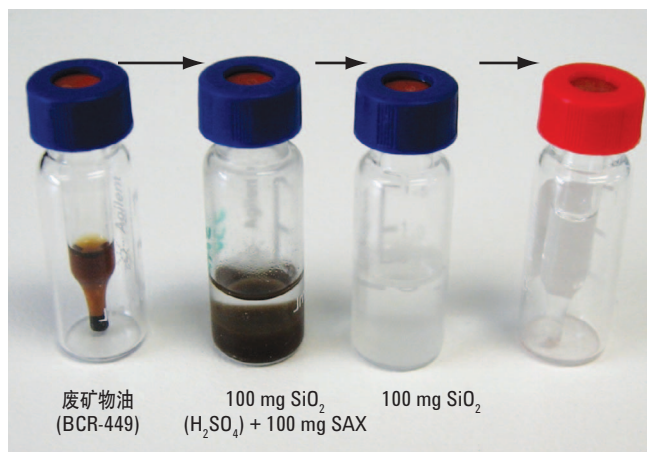


图 2. 7696 样品制备工作台不同净化操作中使用的 2 mL 样品瓶

图 2 从左到右

1. 废矿物原油的正己烷溶液
2. 将废油转移到 SiH 样品瓶后 (污染物被酸化硅胶/SAX 复合材料吸附)
3. 将一级净化萃取液转移到 SiOH 样品瓶后
4. 最终萃取液

获取的最终萃取液经 GC-MS/MS 分析。如图 3 所示为 5 个等量 BCR-499 基准样品在 MRM 捕集模式下得到的总离子流色谱图, 样品制备方法如前所述。内标物质在 22.8 分钟洗脱, 并且 PCBs 易于检测。从色谱图中可以看出该方法的重复性非常好。

表 2 列出了 6 种目标化合物的相对峰面积的重复性, RSD% 一般在 5% 左右。

表 2. 相对峰面积的重复性

溶质	保留时间 (min)	相对峰面积 (溶质/内标)	RSD (%)
PCB52	15.463	0.027	4.51
PCB101	17.151	0.037	6.10
PCB118	18.326	0.105	9.76
PCB153	18.731	0.086	4.54
PCB138	19.246	0.095	5.58
PCB180	20.448	0.026	4.03
OCN (IS)	22.849		

使用 GC - ECD 或 GC - MSD 分析可得到同样的结果。

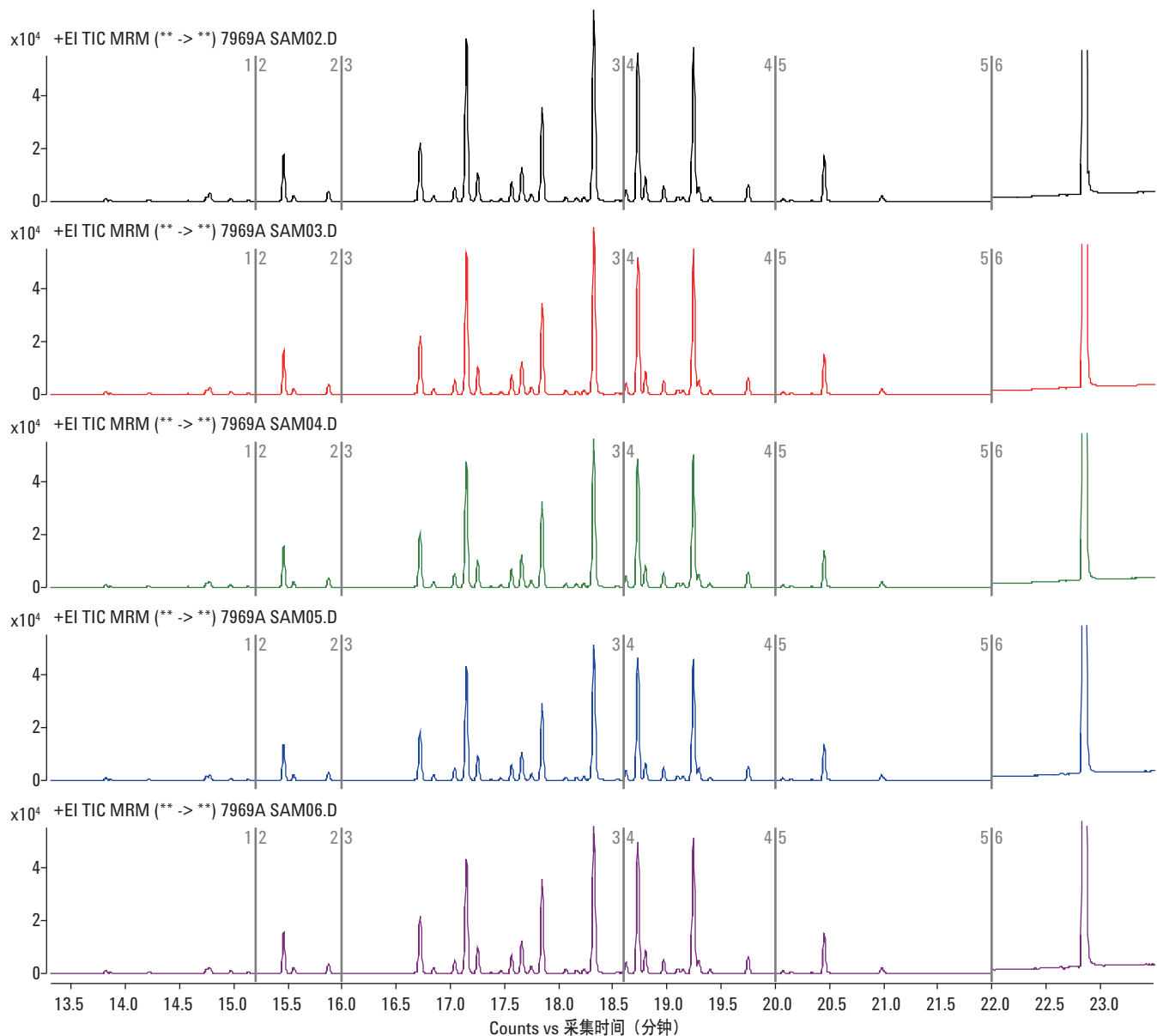


图3. 废油中的 PCBs 萃取液在 MRM 模式下得到的 GC-MS/MS 总离子流图

应该引起注意的是，在 PCB 萃取液中，仍旧存在某些非极性基质。这些化合物不能被样品净化中的两种吸附剂去除。在利用 GC-ECD，采用 SIM 模式的 GC-MS 或是采用 MRM 模式的 GC-MS/MS 进行分析时，虽然不会对萃取液中萃取的其他溶质进行检测，但是他们的存在终究会污染进样口、色谱柱，最终污染检测器，因此，正如参考文献所述 [4]，还是建议要进行反吹操作。

## 结论

将小型化分散型 SPE 方法配置到安捷伦 7696A 样品制备平台上，可自动化进行样品净化，测定废矿物油中的 PCBs。先后使用了 SiOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SAX 复合型吸附剂和清洗过的硅胶吸附剂进行两级 d-SPE 净化操作。萃取液可得到高效的净化且该方法重复性良好。与 GC-MS 或者 GC-MS/MS 结合，同时使用反吹功能，可对废油中 PCBs 实现功能强大、结果准确的自动化测定。

## 参考文献

1. 有关废油中 PCBs 的样品制备和分析方面的信息，可以参考标准方法 DIN EN 12766 和 DIN EN 61619。
2. P. Sandra and F. David, The 1999 Belgian Dioxin Crisis: the Need to Apply State-of-the-Art Analytical Methods. Chapter 40 (pages 643–652) in A Century of Separation Science, Ed. H.J. Issaq, Publisher: Marcel Dekker, New York, 2002, ISBN 0-8247-0576-9
3. 更多有关 QuEChERs 的信息，请参考：  
<http://quechers.cvua-stuttgart.de/>
4. F. David and M.S. Klee, GC/MS Analysis of PCBs in waste Oil Using the Backflush Capability of the Agilent QuickSwap Accessory, 11/2007, Agilent application note 5989-7601 EN

## 更多信息

这些数据代表了典型的结果。有关我们产品和服务的更多信息，请访问 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误，以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担责任。

本书中的信息、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011  
2011 年 12 月 9 日，中国印刷  
5990-9164CHCN