

按照中国 HJ 743-2015 方法应用 Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 分析多氯联苯

作者

Jie Zhang
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了按照 HJ 743-2015 方法使用 Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 对 18 种多氯联苯 (PCBs) 进行分析。根据 PCB 校准标样考察了仪器重现性、线性和检测限 (LOD)。利用加标石英砂和土壤样品对方法回收率进行了评估。

前言

多年来, PCBs 被广泛用作电介质和电气设备冷却液成分,但是当确定它们对环境有害后,已将其归类为持久性有机污染物。由于 PCBs 应用广泛且具有环境持久性,目前仍然存在于环境中(尤其是水源和土壤)。

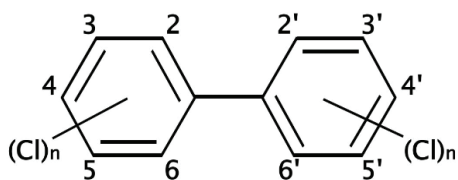


图 1. 多氯联苯 (PCB) 的一般化学结构

中国于 1965 年开始生产 PCBs,并于 1974 年底停止生产。在国际上,美国联邦法律于 1978 年要求禁止生产 PCBs,2001 年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》也禁止了 PCBs 生产。1965 年至 1974 年,中国 PCBs 总产量达到了 10000 吨。其中,大约 9050 吨三氯联苯用于变压器中,另外约 1000 吨五氯联苯用作油漆添加剂。PCB 停产后,在 1980 年至 1990 年间报废了 750000 台使用 PCBs 的变压器。目前,大多数废弃变压器中的 PCB 被全部倒入容器中,并密封在洞穴或地窖中。但是,由于长期储存、储存容器材料腐烂以及其他类似的损坏等因素,已经有泄漏发生。堆放场周围土壤中的高 PCB 含量证实了这一点。

PCBs 系列包含 209 种同族体。在一根色谱柱上评估所有同族体是 PCBs 分析的终极目标,尽管在这方面已取得一定进展,但尚未完全实现。中国发布了多项指导不同基质中 PCBs 分析的国家标准方法,例如 HJ 743-2015^[1]、HJ 715-2014^[2]和 HJ891-2017^[3]。这些环境保护标准方法由中华人民共和国生态环境部开发、验证和发布,用于指导环境中 18 种关键 PCBs 的测定。在 18 种目标 PCBs 同族体中,6 种同族体为指示性 PCBs,另外 12 种为共平面 PCBs。共平面 PCBs 是具有高环境毒性的类二噁英 PCBs。

气相色谱电子捕获检测器 (ECD) 和气相色谱质量选择检测器 (MSD) 是常用的 PCBs 分析技术。对于基于气相色谱检测器的方法^[4],使用双柱(每根色谱柱涂覆有非极性 or 极性固定相)进行 PCBs 分离和鉴定。ECD 对 PCB 结构中电负性的氯产生高响应,可实现高灵敏度选择性检测。对于基于 GC/MSD 的方法,可使用各个 PCB 的保留时间 (RT) 和特征离子鉴定同族体。与 GC-ECD 分析方法相比,对目标离子进行 MSD 选择性监测可减少假阳性鉴定结果,在存在严重基质干扰的情况下尤其如此。

在本应用简报中,按照 HJ 743-2015 标准使用 Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 平台对 18 种 PCBs 进行了分析。并对 18 种目标 PCBs 的线性、重现性和仪器检测限等性能进行评估。

实验部分

使用配备 Agilent DB-5ms 色谱柱的 Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 系统进行 PCB 分析。使用配备 10 μ L 进样针的 Agilent 7695A 50 瓶位自动液体进样器进样。表 1 列出了仪器条件。表 2 列出了实验中使用的消耗品。

采用 Agilent MassHunter 采集软件 10.0 版进行数据采集。采用 MassHunter 定性分析软件 B.07.00 版和 MassHunter 定量分析软件 B.08.00 版进行数据分析。

试剂与标准品

储备液: 100 mg/L PCBs 混标、1000 mg/L 四氯间二甲苯 (TCMX) 以及 100 mg/L 2,2',4,4',5,5'-六溴联苯 (PBB-153) (溶剂均为己烷) 购自安谱科学仪器有限公司。将 TCMX 用作替代物,并使用 PBB-153 作为内标。分别用己烷将储备液稀释至 1、5 和 10 mg/L,制得 PCBs 校准液、替代物和 ISTD 的工作溶液。十氟三苯基膦 (DFTPP, 溶剂为二氯甲烷) 溶液购自安谱科学仪器有限公司。用己烷将其稀释至 2.5 mg/L,进行质谱仪性能验证。

在 10 mL 己烷中加入不同体积工作溶液,制得六水平校准浓度的标样。目标浓度约为 10、20、50、100、200 和 500 μ g/L。内标浓度为 800 μ g/L,因此它能够与中等浓度的 PCB 校准液产生相似的响应。

土壤样品的多氯联苯提取物由中国科学院生态环境研究中心提供。按照 HJ 743-2015 所述的程序进行样品前处理。

结果与讨论

HJ 743-2015 建议使用 5% 苯基和 95% 二甲基聚硅氧烷固定相分析 18 种 PCBs。Agilent HP-5ms 色谱柱涂覆有这种聚合物固定相。同时, Agilent DB-5ms 色谱柱涂覆有 5% 苯基和 95% 二甲基亚芳基硅氧烷, 拥有与 HP-5ms 色谱柱相似的选择性。测试 HP-5ms 和 DB-5ms 色谱柱对目标分析物的分离度。在使用 DB-5ms 色谱柱获得的 18 种 PCBs 校准标样的色谱图中, PCB123 与 PCB118 具有更出色的分离度 (图 2)。后续检测采用 DB-5ms 色谱柱。

表 1. 仪器配置和分析参数

Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 仪器参数	
自动进样器	Agilent 7650A 自动液体进样器
分流/不分流进样口模式	不分流
进样口温度	280 °C
吹扫流速	60 mL/min
吹扫时间	0.75 min
载气	氮气
色谱柱流速	1.2 mL/min, 恒流模式
柱温箱升温程序	40 °C, 保持 0 min 以 20 °C/min 升至 230 °C, 保持 0 min 以 5 °C/min 升至 260 °C, 保持 1.5 min 以 20 °C/min 升至 310 °C, 保持 2 min
传输线温度	300 °C
提取离子源温度	250 °C
质谱四极杆温度	150 °C
采集类型	SIM
EMV 模式	增益因子
增益因子	0.5

表 2. 用于应用开发的消耗品

消耗品类型	描述和部件号
进样针	Agilent ALS 进样针, 10 μ L 锥形针尖, 固定式针头 (部件号 5181-3354)
样品瓶	Agilent A-Line 样品瓶, 经认证, 2 mL, 棕色螺口 (部件号 5182-0716)
样品瓶螺口盖	安捷伦螺口盖, 蓝色, 经认证, PTFE/硅橡胶/PTFE 隔垫 (部件号 5182-0723)
色谱柱	Agilent DB-5ms, 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m (部件号 122-5532)
衬管	安捷伦带玻璃毛的超高惰性不分流衬管 (部件号 5190-2293)
隔垫	安捷伦低流失和经过温度优化的不粘连 11 mm 隔垫 (部件号 5183-4757)

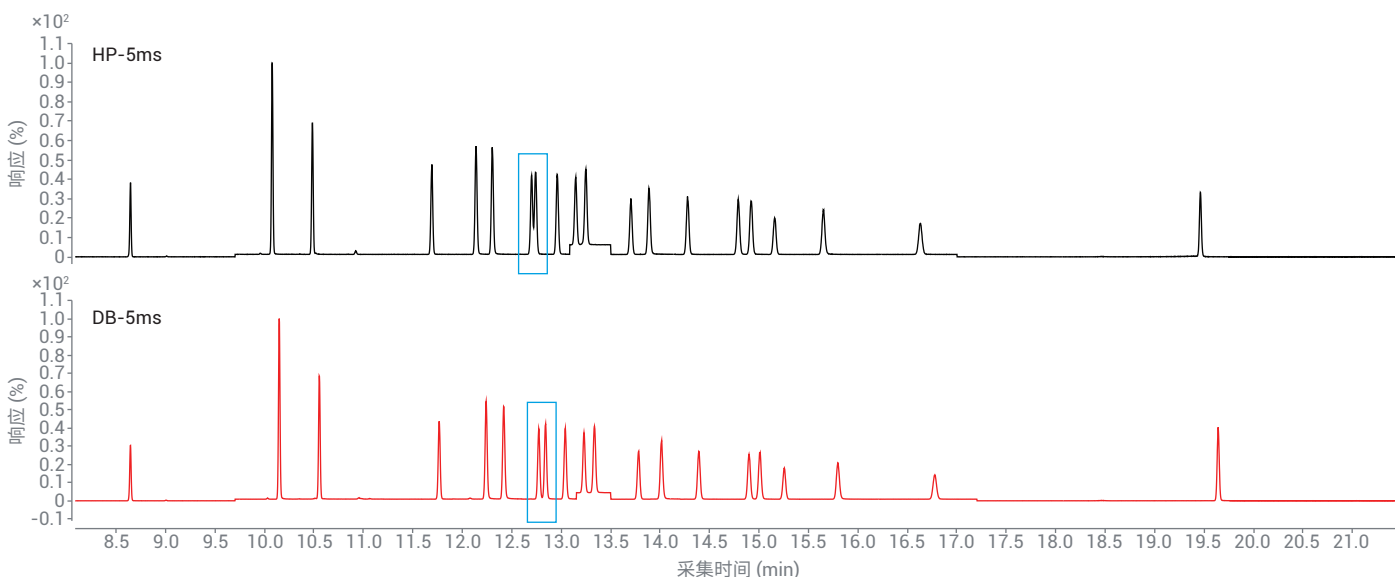


图 2. 采用 Agilent HP-5ms 和 DB-5ms 色谱柱分析 18 种 PCBs 得到的色谱图

根据 HJ 743-2015 方法，分析前应检查 MSD 性能以确保数据的有效性和可靠性。在 DFTPP 调谐模式下自动调谐 MSD 之后，通过进样分析 1 μ L 2.5 mg/L DFTPP 的己烷溶液，对调谐结果进行评估。图 3 表明调谐结果符合 HJ 743-2015 对 MSD 性能的要求。

在 SIM 模式下采集 PCB 标样的 MSD 数据。各种 PCB 的定量离子和定性离子如表 3 所示。

将 10 μ g/L 和 50 μ g/L 校准标样分别进样分析七次，对仪器重现性进行评估。浓度为 10 μ g/L 的 19 种分析物（包括替代物）的响应因子 (RF) RSD% 在 1.6%–4.5% 范围内。浓度为 50 μ g/L 时，RF RSD% 小于 2.5%，证明定量分析重现性好，分析结果可信度高。

利用六种校准浓度下 18 种 PCBs 的相对响应因子 (RRF) RSD%，对线性进行评估。浓度为 10–500 ppb 的 18 种分析物和 1 种替代物的 RRF RSD% 在 2.8%–4.8% 之间（图 4），远低于 HJ 743-2015 中规定的 RRF RSD% 限值 (15%)。图 5A 和 5B 分别展示了以 PCB 81 和 PCB 180 为代表的校准曲线。图 6 展示了浓度为 10–500 μ g/L 的 PCB 标样的叠加 TIC SIM 色谱图。表 4 列出了详细的重现性和线性结果。

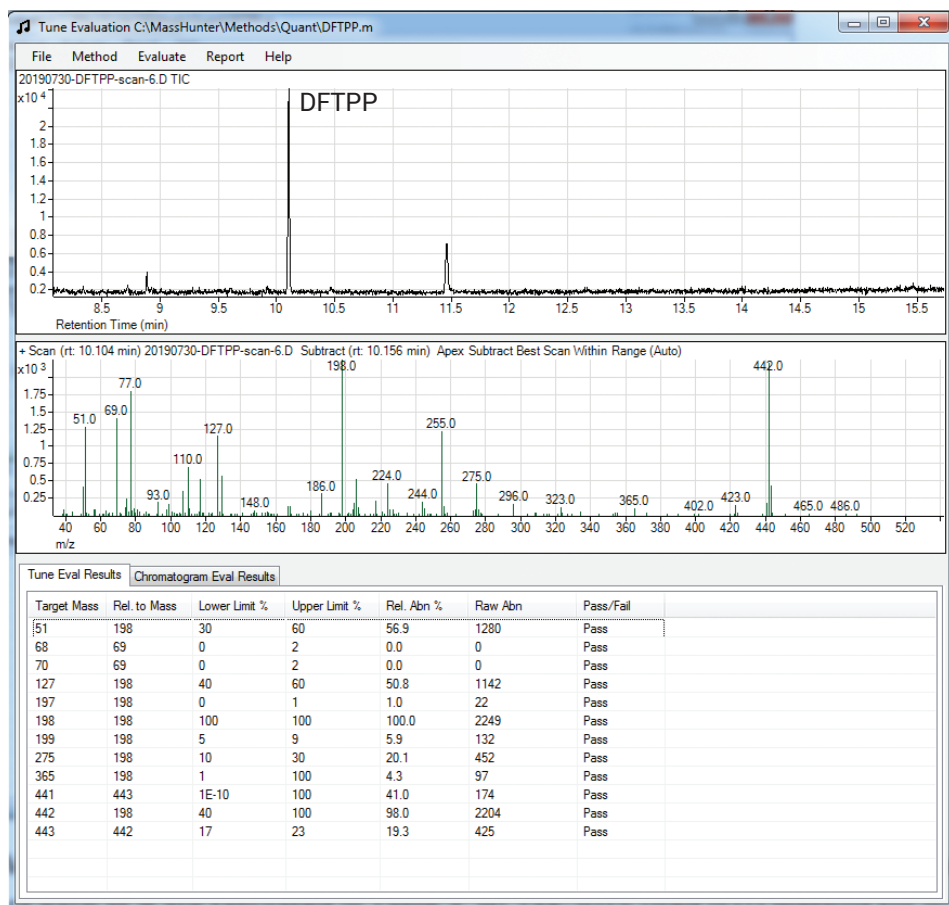


图 3. MSD DFTPP 调谐结果一致性评估

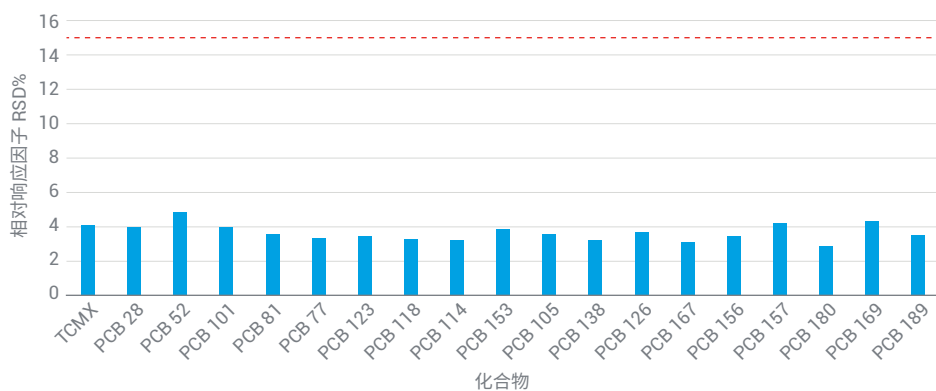


图 4. 全校准范围内，18 种 PCBs 和 TCMX 的 RRF RSD%

表 3. 18 种 PCBs、替代物和内标的定量离子和定性离子

峰编号	化合物	同族体编号	保留时间 (min)	定量离子和定性离子
1	四氯间二甲苯/替代物	NA	8.653	242/244/246
2	2,4,4'-三氯联苯	PCB 28	10.162	256/258/186/188
3	2,2',5,5'-四氯联苯	PCB 52	10.568	292/290/222/220
4	2,2',4,5,5'-五氯联苯	PCB 101	11.78	326/328/254/256
5	3,4,4'-四氯联苯	PCB 81	12.262	292/290/222/220
6	3,3',4,4'-四氯联苯	PCB 77	12.441	292/290/222/220
7	2',3,4,4',5-五氯联苯	PCB 123	12.794	326/328/254/256
8	2,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 118	12.859	326/328/254/256
9	2,3,4,4',5-五氯联苯	PCB 114	13.061	326/328/254/256
10	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 153	13.355	360/362/290/288
11	2,3,3',4,4'-五氯联苯	PCB 105	13.25	326/328/254/256
12	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	PCB 138	13.798	360/362/290/288
13	3,3',4,4',5-五氯联苯	PCB 126	14.038	326/328/254/256
14	2,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 167	15.03	360/362/290/288
15	2,3,3',4,4',5-六氯联苯	PCB 156	14.41	360/362/290/288
16	2,3,3',4,4',5'-六氯联苯	PCB 157	14.925	360/362/290/288
17	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 180	15.274	394/396/324/326
18	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯	PCB 169	15.821	360/362/290/288
19	2,3,3',4,4',5,5'-七氯联苯	PCB 189	16.806	394/396/324/326
20	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯/IS	PBB 153	19.642	308/310/468

表 4. 仪器重现性、线性、检测限 (LOD) 和方法回收率

化合物	重现性		RRF RSD% (用于评估线性)	仪器 LOD ($\mu\text{g/L}$)	方法 LOD ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (加标石英砂)	回收率 (加标土壤)
	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$					
TCMX	1.6%	1.5%	4.17%	0.81	0.081	85.9%	74.3%
PCB 28	2.7%	1.5%	4.04%	0.38	0.038	87.8%	81.8%
PCB 52	1.7%	1.7%	4.85%	0.61	0.061	85.8%	87.9%
PCB 101	1.7%	2.1%	4.00%	0.99	0.099	94.1%	94.9%
PCB 81	2.9%	2.3%	3.64%	0.74	0.074	95.0%	88.6%
PCB 77	2.8%	2.2%	3.31%	0.95	0.095	94.7%	72.0%
PCB 123	2.6%	1.8%	3.52%	1.05	0.105	93.3%	87.3%
PCB 118	3.7%	2.5%	3.24%	0.89	0.089	88.0%	96.7%
PCB 114	2.9%	1.9%	3.23%	1.76	0.176	96.9%	81.9%
PCB 153	1.9%	1.7%	3.92%	1.60	0.160	91.0%	84.6%
PCB 105	1.8%	2.0%	3.57%	1.27	0.127	96.7%	93.7%
PCB 138	1.9%	1.5%	3.18%	1.42	0.142	97.2%	102.8%
PCB 126	4.5%	2.5%	3.68%	1.44	0.144	99.1%	91.5%
PCB 167	3.2%	2.1%	3.16%	1.57	0.157	98.5%	87.8%
PCB 156	4.1%	1.8%	3.43%	1.31	0.131	102.0%	81.9%
PCB 157	2.7%	1.4%	4.29%	1.44	0.144	95.9%	74.1%
PCB 180	3.2%	1.4%	2.84%	2.73	0.273	99.1%	103.2%
PCB 169	4.1%	2.5%	4.34%	2.02	0.202	101.4%	72.5%
PCB 189	2.9%	2.2%	3.44%	2.92	0.292	103.4%	103.8%

分析 10 g 空白石英砂加标（浓度为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）和土壤加标样品（浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），对方法回收率进行评估。按照 HJ 743-2015 方法进行样品处理和提取。空白石英砂中 18 种分析物和 1 种替代物的回收率范围为 85.6%–103.4%。加标土壤基质的回收率为 72%–103.8%。检测结果处于 HJ 743-2015 要求的加标土壤样品的回收率范围 (60%–130%) 内。图 7 展示了土壤基质和加标土壤基质的色谱图。

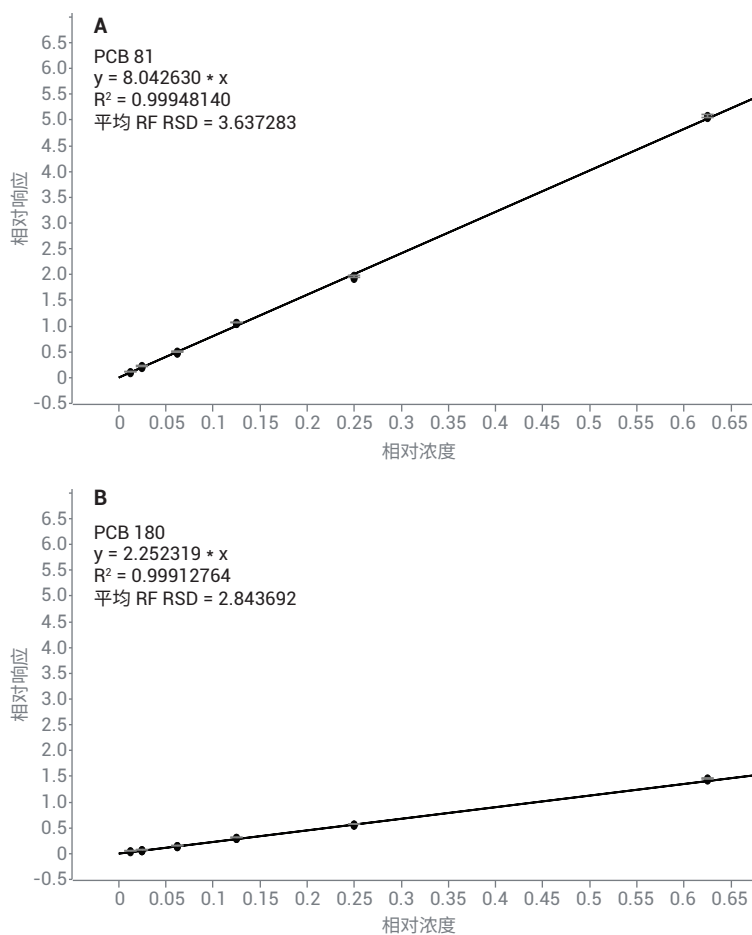


图 5. (A) PCB 81 的校准曲线；(B) PCB 180 的校准曲线

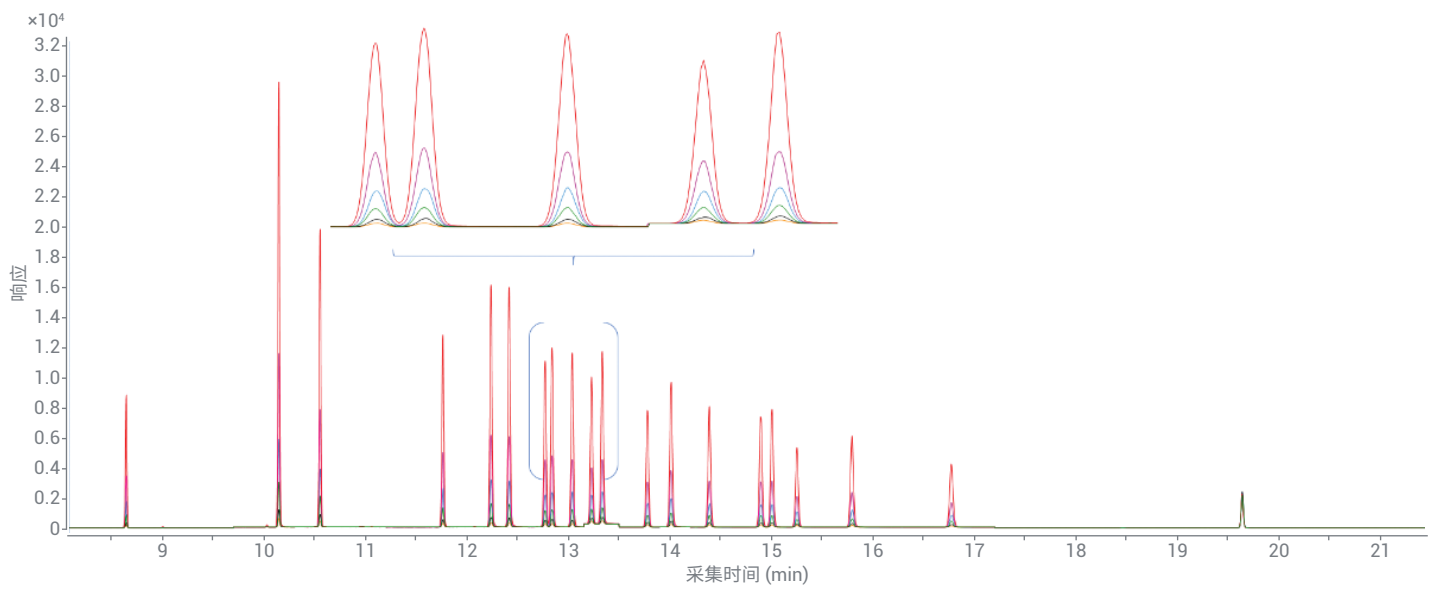


图 6. 六种校准浓度下 18 种 PCBs 混标的 TIC SIM 叠加图

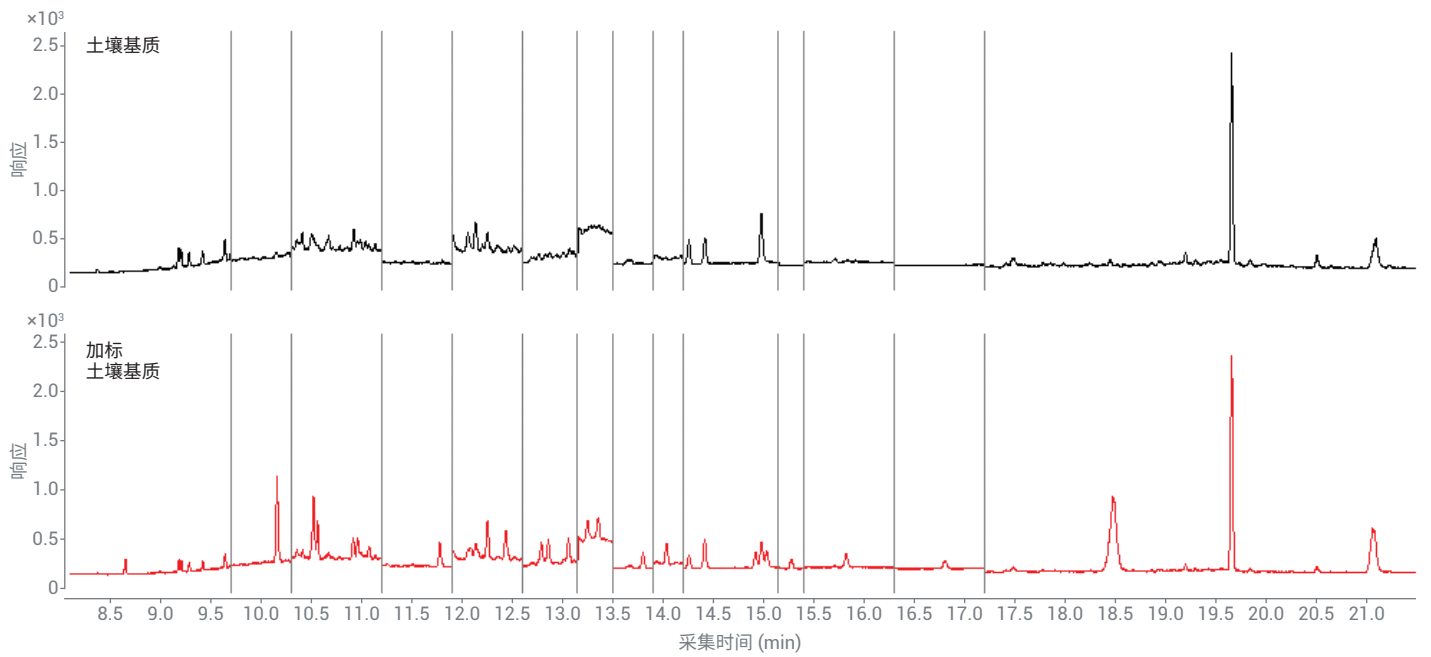


图 7. 土壤基质和加标土壤样品的 TIC SIM 色谱图

基于 10 µg/L 校准标样的信噪比 (S/N)，按照 S/N 为 3:1 时的浓度计算 18 种 PCBs 的仪器 LOD。方法 HJ 743 建议对 5–15 g 土壤或沉积物进行提取，并浓缩到 1 mL 己烷中，以供 GC/MS 分析。按照该指南，计算出的仪器 LOD (1 µg/L PCB) 可转换为方法 LOD (0.1 µg/kg PCB, 10 g 样品)。表 4 列出了对 10 g 实际样品进行提取并将其浓缩至 1 mL 己烷中进行分析时，所估算的方法 LOD。计算出的方法 LOD 在 0.04–0.3 µg/kg 范围内，优于 HJ 743-2015 标准中要求的 0.4–0.6 µg/kg。可以将其作为参考，以了解 8890 GC/5977B GC/MSD 平台分析实际样品中 PCBs 的能力。

结论

本应用简报按照 HJ 743-2015 方法使用 8890 GC/5977B GC/MSD 分析了土壤中的 PCBs。根据校准标样考察了重现性、线性和 LOD 等仪器性能。峰面积精密度为 1.5%–4.5% 取决于样品浓度。在 10–500 µg/L 浓度范围内，18 种 PCBs 的 RRF RSD% 小于 5%，证明在整个校准范围内具有优异的线性。18 种 PCBs 的仪器检测限为 0.4–3.0 µg/L，相当于实际样品中的检测限为 0.04–0.3 µg/kg。加标空白石英砂和土壤样品的回收率结果证明了 HJ 743-2015 标准中样品处理过程的有效性。上述结果表明 8890 GC/5977B GC/MSD 系统具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足或超出 HJ 743-2015 标准的要求，能够可靠地分析土壤和沉积物基质中的 PCBs。

参考文献

1. 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法, HJ 743-2015, 中华人民共和国生态环境部
2. 水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法, HJ 715-2014, 中华人民共和国生态环境部
3. 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法, HJ 891-2017, 中华人民共和国生态环境部
4. 土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法, HJ 922-2017, 中华人民共和国生态环境部

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2019
2019 年 10 月 30 日, 中国出版
5994-1464ZHCN