

利用配备 JetClean 的 7010B 三重四极杆 GC/MS 对桥梁等产生的废涂层中的微量 PCB 进行快速分析及筛查分析



摘要

使用配备 JetClean 智氢洁离子源的 Agilent 7010B 三重四极杆 GC/MS (GC/MS/MS)，对废涂层中的微量 PCB 快速分析和使用热分离进样杆 (TSP) 的筛查分析进行了研究。使用的 GC 色谱柱为 VF Rapid-MS PCB Screen 色谱柱，每个样品的分析时间约为 14 分钟。通过重复测定 5 ng/mL 的 KC-mix 标准溶液得到的定量下限为 0.0044 mg/kg，这一检测灵敏度足以进行微量 PCB 分析。在 0.5、1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 范围内通过 RRF 法得到校准曲线，各校准曲线 RRF 的 RSD 在 11% 以内，结果良好。分析实际样品发现，与 SIM 分析相比，MRM 分析具有明显更高的选择性，其定量结果与通过 GC/HRMS 分析得到的结果高度相关。另外，也证明了使用 TSP 的筛查分析的实用性。

关键词：

PCB、涂层、JetClean、7010 GC/MS/MS、TSP、快速分析、筛查分析

作者

高桑裕史¹，村上芽衣²，

宫本直人²，喜多王章²，

奥田昌弘¹

1. 安捷伦科技（日本）株式会社

2. 株式会社 Eonex

1. 前言

众所周知，在 1960 年代至 1970 年代初修建并投用的路桥等构筑物中，一部分涂层使用了 PCB。根据 2018 年 11 月日本环境省发布的通知，应在规定期限内，对可能符合上述情况的设施与设备实施调查^[1]。由于 PCB 废弃物和普通工业废弃物的处理成本存在很大差异，因此废涂层中 PCB 分析的需求日渐高涨。根据日本环境省公布的《低浓度 PCB 废弃物相关的测量方法（第 4 版）》，对于因废涂层中氯化橡胶类成分的干扰而难以分析的试样，需要利用基于高分辨 GC/MS (GC/HRMS)、三重四极杆 GC/MS (GC/MS/MS)、单四极杆 GC/MS (GC/QMS) 的简便定量方法得到准确的分析结果^[2]。GC/HRMS 方法的仪器维护成本较高，且操作要求技术熟练。而在利用 GC/QMS 分析有机颜料中 PCB 的既往报道中，研究人员观察到样品受到基质干扰的现象^[3]，因此认为涂层样品可能会出现同样的情况。基于上述原因，本应用简报采用 GC/MS/MS 进行分析研究，其选择性高且具有与 GC/QMS 相同的操作简便性。本应用简报使用的系统为配备 JetClean 智氢洁离子源^[4]的 Agilent 7890B GC/7010B 三重四极杆 GC/MS，该系统能够在通入微量氢气清洁 MS 离子源的同时进行测定。采集模式为 MRM/Scan，在该模式下同行进行用于定量的 MRM 模式采集和用于样品基质定性分析的 Scan 模式采集。GC 色谱柱使用了用于 PCB 快速分析的 VF Rapid-MS PCB Screen 色谱柱，约 15 分钟能够完成对单个样品的 PCB 分析。另外，本简报还对我们之前报道的利用热脱附的筛查方法进行了研究，使用该方法，仅需将数毫克涂层直接置于 GC 进样口中便能进行分析，无需进行样品前处理，可快速得到结果。因此，筛查方法有望应用于经剥离剂处理后的残留涂层中的 PCB 分析、确定剥离剂 PCB 去除性能等微量样品中 PCB 含量分析的场景，或者应用于疑似高浓度样品的筛查分析。

2. 测定条件

使用 3 种废涂层（样品 A、B、C），依据《关于绝缘油中微量 PCB 的简易测定法指南》2.2.1 一节^[5]的 GC/HRMS 方法计算样品的定量结果，并与用 MRM 分析计算出的定量结果进行比较，从而评估定量性能。萃取操作依据《关于含低浓度 PCB 废弃物的测定方法 8》^[2]进行。使用二氯甲烷对 5 g 粉碎的废涂层进行超声萃取，残渣用己烷分散后用硫酸溶解，利用 20 mL 己烷进行两次液-液萃取。将液-液萃取液与滤液合并浓缩后，定容至 5 mL。依据《关于绝缘油中微量 PCB 的简易测定法指南》2.3.1 一节进行净化操作^[5]。从定容后的 5 mL 萃取液中取出 0.2 mL，加入 CLEAN-UP SPIKE（Wellington 公司制造的 MBP-MXP），

进行热多层硅胶色谱柱、热氧化铝色谱柱净化，加入 SYRINGE SPIKE（Wellington 公司制造的 RS-STK），浓缩得到最终待测液 400 μL 。图 1 列出了 GC/MS/MS 测定条件。GC 柱温箱条件使用在 VF Rapid-MS PCB Screen 色谱柱上建立 209 PCB 异构体的保留时间数据库（RT 数据库）时所用的条件。使用保留时间锁定 (RTL) 设置色谱柱流速，使 PCB#209 的保留时间为 5.733 分钟。通过 RTL 与 RT 数据库，可以使用保留时间信息进行峰鉴定，因此也能鉴别 PCB 产品中不包含的特定 PCB 异构体。该色谱柱能够在 14 分钟完成单个样品分析。MRM 的采集条件设置为指南所记载的离子对，扫描范围设定为 m/z 50–550。JetClean 使用同时进行测定和清洁的模式，清洁气体氢气的流量设定为 0.53 mL/min。利用 Wellington 公司制造的 BP-MXP，一式三份配制成 0.5、1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 的溶液进行测定，并根据结果绘制校准曲线。校准曲线和定量方法均采用了使用 ^{13}C 标记物作为内标的相对响应因子法（RRF 法）。另外，对样品 A、B、C 和 E 进行 SIM 分析，并与 MRM 分析比较选择性。筛查分析中使用热分离进样杆 (TSP)，将约 2 mg 的粉碎废涂层置于进样口中，利用热脱附直接进行分析。根据既往报道的分析结果，分别设置进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 、分流比 10:1，并以 17 mL/min 的脱附条件进行 3 分钟热脱附^[3]（图 2）。校准曲线通过 10、20、50、100 pg 的 4 点绝对校准曲线进行了定量。

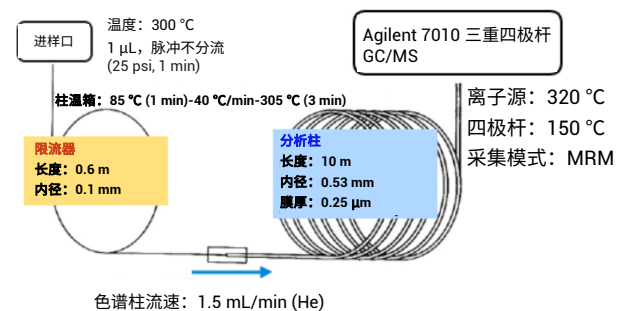


图 1. GC/MS/MS 测定条件

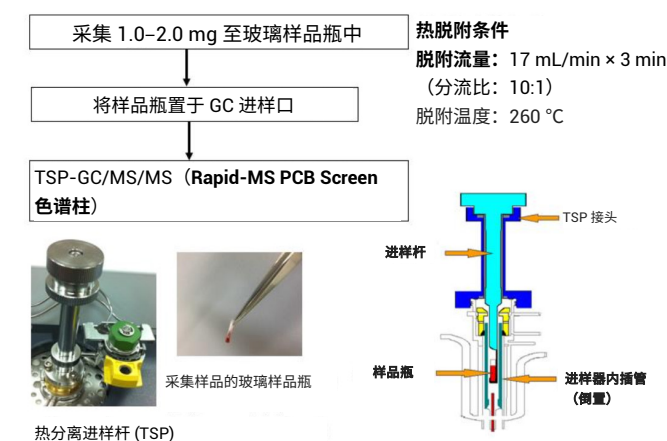


图 2. GC/MS/MS 筛查分析条件

表 1 列出了各样品的采样方法和上述分析的实施情况。样品 A、B、C、D 为干式法采样，样品 E 使用剥离剂进行湿式法采样。

表 1. 各样品中实施的分析

	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E
采样	干式	干式	干式	干式	湿式（剥离剂）
MRM	✓	✓	✓	✓	✓
GC/HRMS	✓	✓	✓	✓	✓
SIM	✓	✓	✓	✓	✓
TSP	✓	✓	✓	✓	✓

3. 结果与讨论

3-1. 仪器的定量下限 (MRM)

我们对 5 ng/mL（相当于试样中 0.01 mg/kg）KC-mix（Kanechlor 300: Kanechlor 400: Kanechlor 500: Kanechlor 600=1:1:1:1）进行了 7 次重复分析，由此计算出仪器的定量下限 (IQL)。表 2 列出了定量结果的重现性。如果 7 次测定的标准偏差为 σ ， $IQL = 10 \times \sigma$ ，当标准偏差为 0.220 时，由此计算出 IQL 为 2.2 ng/mL。换算成试样浓度后为 0.0044 mg/kg，因此其灵敏度足以检测 0.5 mg/kg 的微量 PCB。

表 2. 重复分析 5 ng/mL KC-mix 标准溶液得到的定量结果 (ng/mL) 的重现性

1	2	3	4	5	6	7	平均	标准偏差	RSD
6.16	5.89	6.12	5.73	6.24	5.78	6.24	6.02	0.220	3.7

3-2. 校准曲线

一式三份测定含 2 ng/mL ^{13}C 标记的 PCB 的 0.5、1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 标准溶液（甲苯溶剂），得到的值通过 RRF 法绘制校准曲线。表 3 列出了各校准曲线的平均 RRF 及其 %RSD。所有校准曲线中 RRF 的 %RSD 均在 11% 以内，结果良好。

表 3. 各校准曲线的平均 RRF 与 %RSD

	MoCB	DiCB	TrCB	TeCB	PeCB	PeCB
异构体	#3	#8	#28	#52	#101	#118
平均 RRF	0.990	1.01	1.07	1.16	1.11	1.09
RRF 的 %RSD	2.5	2.8	3.9	6.0	5.4	6.2

	HxCB	HxCB	HpCB	OcCB	NoCB	DeCB
异构体	#153	#138	#180	#194	#206	#209
平均 RRF	1.04	1.02	0.940	0.968	0.908	1.22
RRF 的 %RSD	6.4	7.4	8.2	11	5.9	7.8

3-3. 实际试样的分析 (MRM 与 SIM 的选择性比较)

图 3 展示了 0.1 ppm KC-mix 标准溶液中 TrCB 与 TeCB 的 MRM 色谱图，以供参考。图 4 比较了样品 A 中 TrCB 的 MRM 与 SIM 分析色谱图。在 MRM 中，Kanechlor 产品的指纹图中检测出 PCB 异构体峰，而在 SIM 分析中受到基质的干扰。此外，图 5 中对于用剥离剂采样的样品 E 中的 TeCB，同样将 MRM 与 SIM 进行了比较。在 MRM 中，Kanechlor 产品的指纹图中检测出 PCB 异构体峰，而在 SIM 中未能检测出峰。由此可知，使用 SIM 难以分析样品 A、E，而具有高选择性的 MRM 分析更为有效。同样，对于样品 B、C，在 SIM 分析中观察到 DiCB、TrCB 的基质干扰，表明低氯化 PCB 容易受到干扰。

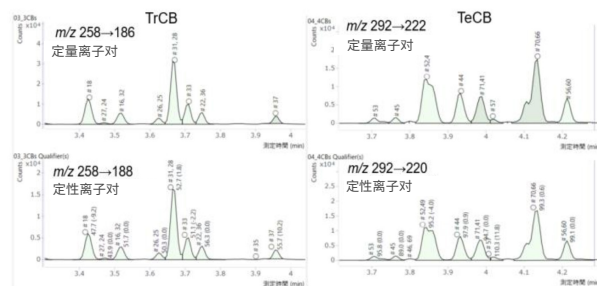


图 3. 0.1 ppm KC-mix 标准溶液中 TeCB 和 TrCB 的 MRM 色谱图

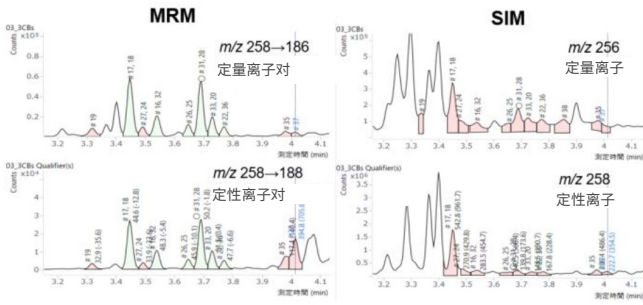


图 4. 样品 A 中 TrCB 的 MRM 与 SIM 色谱图的比较

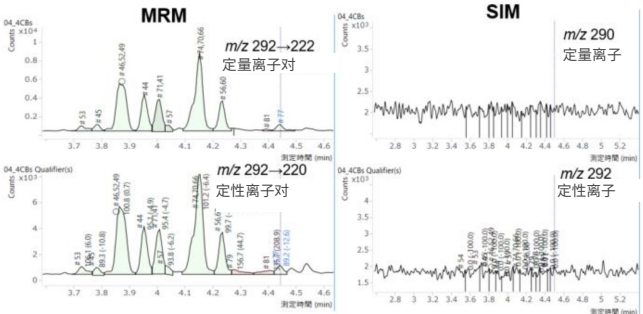


图 5. 样品 E 中 TeCB 的 MRM 与 SIM 色谱图的比较

对于实际样品，虽然从样品中检出了 Kanechlor 指纹图谱中包含的 PCB 异构体，但在样品 A、B、C 中检测出了 Kanechlor 产品中不存在的 #11，特别是样品 B 中其组成比例较高（图 6）。文献表明，该异构体是在偶氮类染料的生产过程中意外产生的^[6]。另外，在样品 C 中检测出了 #206 和 #209（图 6），已知该异构体是酞菁类染料的生产过程中意外产生的^[6]。因此，涂层样品中可能含有这些意外产生的 PCB，而本方法可以用于鉴定这些峰。

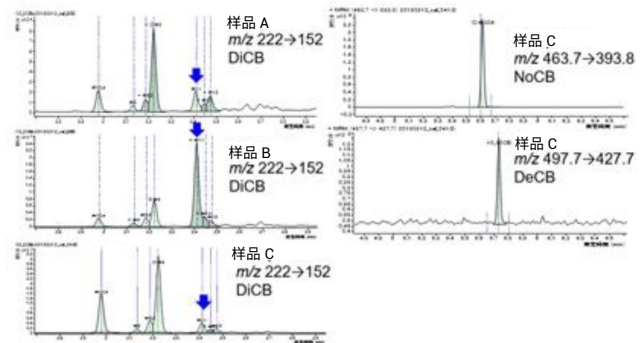


图 6. 样品 A、B、C 中 DiCB 的 MRM 色谱图（左）（蓝色箭头图标表示 #11）以及样品 C 中 NoCB、DeCB 的 MRM 色谱图（右）

3-4. 利用 TSP 进行筛查分析

PCB 标准溶液的绝对校准曲线中，MoCB 的 $R^2 = 0.9938$ ，DiCB-DeCB 的 $R^2 = 0.999$ 以上，均得到了良好的线性。利用 TSP 分析样品 B、C、D、E，得到的色谱图与根据日本环境省指南通过 GC/MS/MS 分析得到的色谱图相同（图 7），定量结果也与之相近。然而，对于样品 A，得到的 MoCB-TrCB 的色谱图峰分布与根据日本环境省指南通过 GC/MS/MS 分析得到的结果不同，其定量结果也高出了一个数量级。这可能是基质成分因受热发生改变而产生了 PCB。这也表明，可能存在样品定量结果偏高的情况。但是，定量结果偏高也具有一定的安全意义，因此可用作筛查分析。

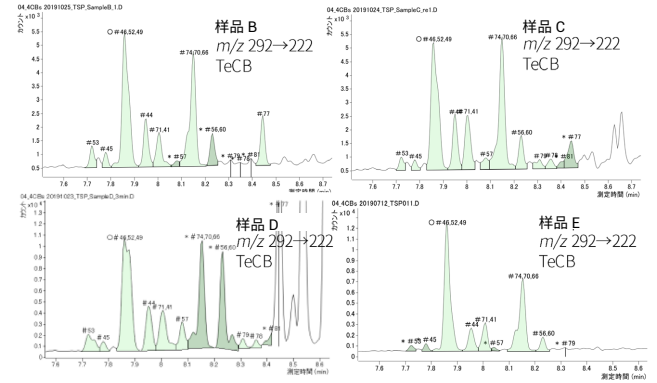


图 7. 由 TSP 分析得到的样品 B、C、D、E 中 TeCB 的 MRM 色谱图

3-5. GC/MS/MS、GC/HRMS 与 TSP 分析的定量结果比较

图 8 列出了三种方法的定量结果，以根据日本环境省指南的 GC/MS/MS 分析得到的定量结果作为 100%，并得出 GC/HRMS 与 TSP 筛查分析的相对值 (%)。对于浓度为判定标准浓度 1/10 的样品 A，GC/HRMS 的值为 42.6%；对于浓度在判定标准浓度 0.5 mg/kg 附近的样品 B、C，GC/HRMS 的值为 75.0%、126%，得到的结果一致性良好。这表明，利用 GC/MS/MS 分析涂层中的微量 PCB 时具有与 GC/HRMS 相同的准确性。此外，在 TSP 分析中，对于浓度在判定标准浓度 0.5 mg/kg 附近及以上的样品 B、C、D，得到了 89.9%–125% 的高相关性。由此表明了利用 TSP 进行筛查分析的实用性。

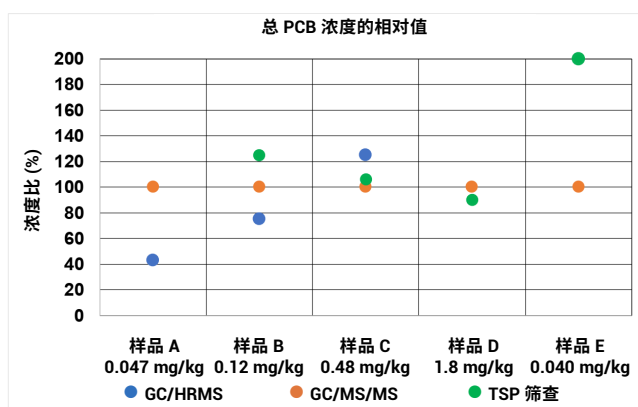


图 8. 在将 GC/MS/MS 分析的定量结果作为 100% 时, GC/HRMS 与 TSP 分析的相对定量结果 (%)

3-6. 稳定性

图 9 比较了初次测定 0.5 ng/mL 的校准曲线最低浓度标准溶液时 (2019 年 3 月 12 日) 得到的 MRM 色谱图与 112 天后 (2019 年 7 月 2 日) 测定完样品 33 和绝缘油样品 31 后测定 0.5 ng/mL 标准溶液得到的 MRM 色谱图。在这 112 天中, 未更换 GC 进样口衬管, 也未清洁离子源, 112 天后定量离子对的峰面积值平均维持在初次测定时的 50.9% (36.4%–64.6%)。

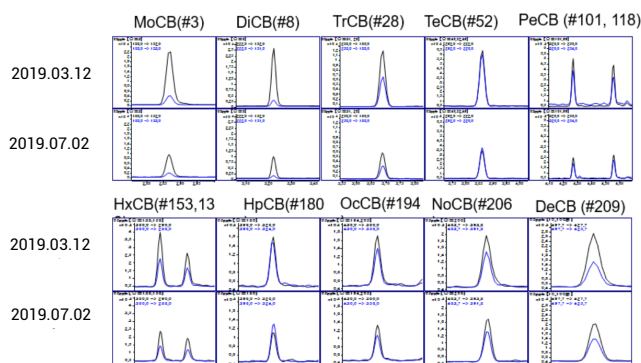


图 9. 初次测定时 (2019 年 3 月 12 日) 和 2019 年 7 月 2 日的 0.5 ng/mL 标准溶液的 MRM 色谱图比较

4. 结论

- 计算得到的定量下限为 0.0044 mg/kg, 而涂层中微量 PCB 分析的判定值为 0.5 mg/kg, 因此具有足够的检测灵敏度
- 在 1、2、5、10、20、50、100 ng/mL 范围内通过 RRF 法得到校准曲线, 线性良好

• 在实际涂层样品中, 与 SIM 分析相比, MRM 分析表现出明显更高的选择性, 表明其非常适合 PCB 的高选择性快速分析

• 对于浓度在判定标准浓度 0.5 mg/kg 附近的样品, GC/MS/MS 分析的定量结果与 GC/HRMS 的结果表现出高相关性

• 在使用 TSP 的筛查分析中, 对于浓度在判定标准浓度 0.5 mg/kg 附近及以上的样品, 其定量结果为通常 GC/MS/MS 分析结果的 89.9%–125%, 表明该方法是一种实用的分析方法

• 在距初次测试样品 112 天后, 未经任何维护, 测定 0.5 ng/mL 的校准曲线最低浓度标准溶液, 各 PCB 异构体的峰面积为之前的 36.4%–64.6%

5. 参考文献

- 1) 環境省、ポリ塩素化ビフェニル含有塗膜の調査について (2018 年 11 月 26 日)
<https://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/26pcb/ref04.pdf>
- 2) 環境省、低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 (第 3 版) (2017 年 4 月)
http://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/lc_mathod_v3rev.pdf
- 3) Takakuwa H. et al., Dioxin 2017 Abstract (2017), Thermal desorption GC/MS analysis method for PCBs in organic pigments 2
- 4) 安捷伦科技 (中国) 有限公司, Agilent JetClean 智能离子源: 原位 GC/MS 离子源清洁和调节, 5991-7254CHCN (2016 年 8 月)
- 5) 環境省、絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第 3 版) (2011 年 5 月)
http://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/teinoudo_ver3.pdf
- 6) Anezaki K., Nakano T., Environ Sci Pollut Res (2014) 21:998- 1009

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

本产品仅供研究使用，并未根据日本《药事法》进行注册，故不得用于相关用途。本资料中的信息、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

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2019

GC MS-2019-201912TW-001

