

GC/MS/MS 法或 GC/QMS 法测定涂膜碎屑中的 PCB 含量

多氯联苯 (PCB) 因其毒性已经成为社会问题, 因此, 已于 1972 年起被禁止制造、进口和使用。含 PCB 的废弃物, 即使 PCB 含量很低, 也需要焚烧进行无害化处理。PCB 作为增塑剂可添加于涂料中, 用于桥梁等建造物的涂装。由于上述建造物涂装修缮等原因会产生含低浓度 PCB 的涂膜碎屑废弃物, 因而需对其进行焚烧处理。

2019 年 10 月环保部公布了《含低浓度 PCB 废弃物的测定方法 (第 4 版)》, 可用于测定涂膜碎屑中 PCB 的含量。涂膜通常由使用 PCB 作为增塑剂的氯化橡胶基涂料制成, 通常很难通过 ECD 等检测器进行分析, 因此连接到气相色谱仪 (GC) 上的检测器仅限于质谱仪 (MS)。

本文主要介绍了 GC/MS/MS 法和 GC/QMS 法测定涂膜碎屑中 PCB 的含量。

H. Okuda, T. Kondo

■ 推荐试剂

标准溶液:	BP-MS
Cleanup spike (CS):	MBP-MXP
syringe spike (SS):	P48-RS-STK

标准溶液可变更为含有 CS 的“OIL-CVS-B”。

※ 本稿中使用的是 TPCB-CVS-A、TPCB-LCS-A500、TPCB-IS-A20, 因此, 比推荐试剂检测出了更多的峰。

■ 分析条件

GC/MS/MS 法使用的仪器是 GCMS-TQ™ 8040 NX, 外观如图 1 所示。GC/MS/MS 法的分析条件如表 1 所示, GC/QMS 法的分析条件如表 2 所示。



图 1 GCMS-TQ™ 8040 NX

表 1 GC/MS/MS 法的装置系统及分析条件

GC-MS/MS	: GCMS-TQ8040 NX 或者 GCMS-TQ8050 NX (大功率柱温箱规格)
分析色谱柱*1	: VF Rapid-MS PCB (10 m×0.53 mm、0.25 μm) 带限流器 (INJ 侧) (0.6 m×0.1 mm) (Cat. No., 1015-78142、GL Sciences)
玻璃衬管	: Topaz 衬管 (代码 No., 23336) 鹅颈带玻璃毛的衬管
GC	
气化室温度	: 300 °C
进样方式	: 不分流
进样时间	: 1 min
载气	: He
载气控制方式	: 恒流 (1.5 mL/min)
高压进样	: Off
柱温程序	: 85 °C (1 min) → (40°C/min) → 305 °C (0.5 min)
进样量	: 2 μL
MS	
离子源	: EI
离子源温度	: 230 °C
接口温度	: 300 °C
采集方式	: MRM
事件时间	: 0.25 s
监控离子 (m/z)	: 请参见 MRM 色谱图。

*1 “色谱柱信息”中输入膜厚: 0.25 μm、长度: 0.6 m、内径: 0.1 mm、使用温度上限: 325 °C。

表 2 GC/QMS 法的装置系统及分析条件

GC-MS/MS	: GCMS-QP™2020
分析色谱柱	: SH-Rtx™-5MS (30 m×0.32 mm、0.25 μm) (代码 No., 221-75858-30、岛津制作所)
玻璃衬管	: Topaz 衬管 (代码 No., 23336) 鹅颈带玻璃毛的衬管
GC	
气化室温度	: 250 °C
进样方式	: 不分流
进样时间	: 1 min
载气	: He
载气控制方式	: 恒线速度 (50 cm/s)
高压进样	: 100 kPa (1.5 min)
柱温程序	: 100 °C (1 min) → (30 °C/min) → 160 °C (0 min) → (5 °C/min) → 290 °C (1 min)
进样量	: 1 μL
MS	
离子源	: EI
离子源温度	: 230 °C
接口温度	: 280 °C
采集方式	: SIM
事件时间	: 0.4 s
监控离子 (m/z)	: 请参见 SIM 色谱图。

■ 色谱图

使用 GC/MS/MS 法测定了推荐试剂。各 PCB 的色谱图如图 2 所示。各峰用 IUPAC 编号表示。

使用 GC/QMS 法测定了 TPCB-CVS-A。推荐标准溶液 (BP-MS) 中所含各 PCB 的色谱图如图 3 所示 (包含在 BP-MS 中, 但未包含在 TPCB-CVS-A 的异构体的 IUPAC 编号用灰色表示)。

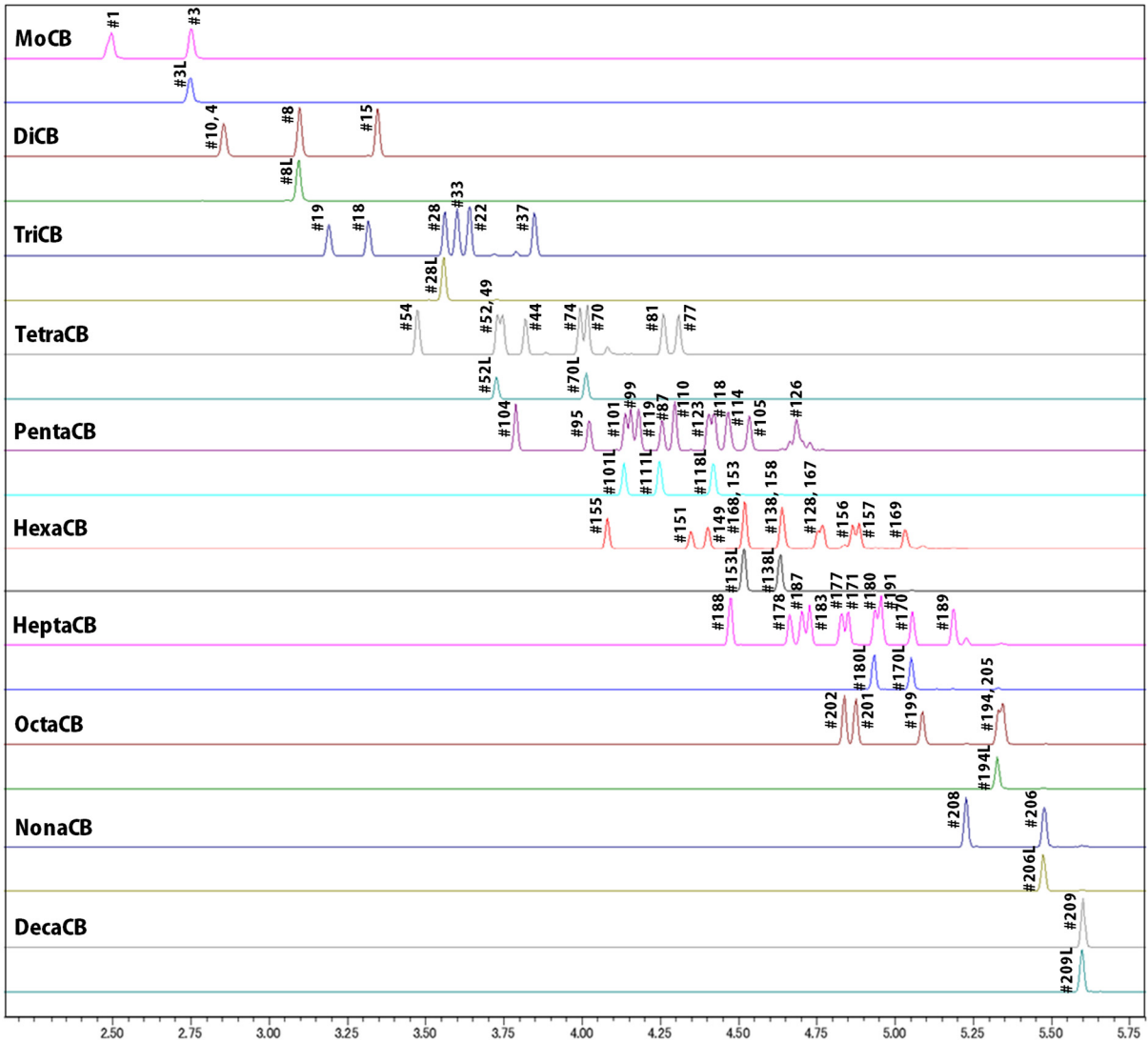


图 2 GC/MS/MS 法测定的 PCB 的色谱图

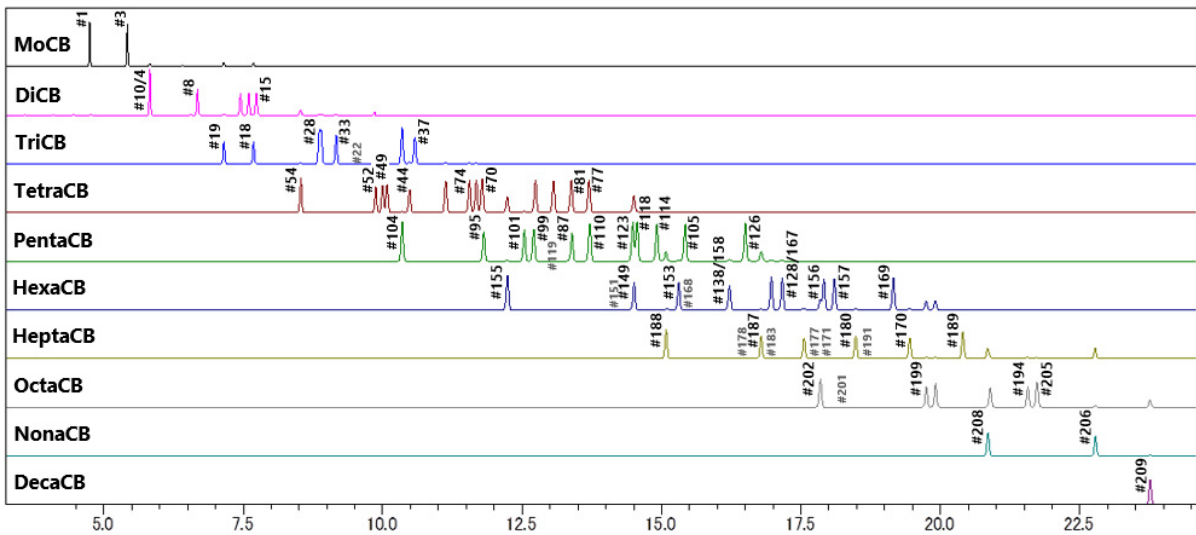


图 3 GC/QMS 法测定的 PCB 的色谱图

GC/MS/MS 法的分析精度

PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的 MRM 色谱图如图 4 所示，分析灵敏度良好。对该标准溶液进行 3 次测定的结果如表 3 所示。%RSD 满足测定手册中所述的“小于 15%”的要求。标准曲线中 4 个浓度点的 RRF 结果表明标准曲线线性良好（表 4）。

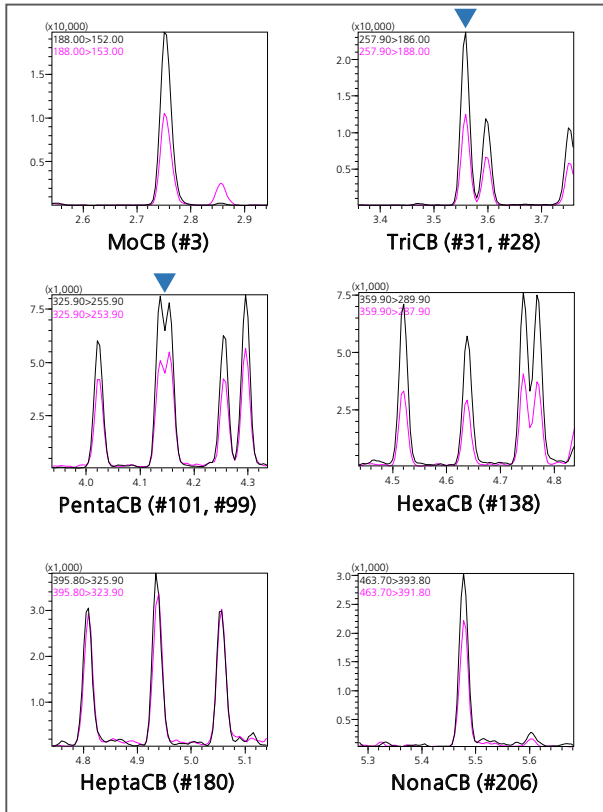


图 4 PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的 MRM 色谱图

表 3 PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的重复分析结果 (n=3)

化合物名	CS	面积比				%RSD
		1	2	3	平均面积比	
MoCB(#3)	(#3L)	0.0614	0.0597	0.0623	0.0611	2.2
DiCB(#8)	(#8L)	0.0604	0.0611	0.0594	0.0603	1.4
TriCB(#31/#28)	(#31L/#28L)	0.0606	0.0595	0.0598	0.0600	0.9
TetraCB(#52/#49)	(#52L)	0.0518	0.0561	0.0531	0.0536	4.2
PentaCB(#101/#99)	(#101LvL)	0.0745	0.0708	0.0708	0.0720	2.9
HexaCB(#138)	(#153LŠL)	0.0529	0.0521	0.0507	0.0519	2.1
HeptaCB(#180)	(#180L)	0.0575	0.0563	0.0510	0.0549	6.2
OctaCB(#194/#205)	(#194L)	0.0571	0.0560	0.0539	0.0557	2.9
NonaCB(#206)	(#206L)	0.0483	0.0508	0.0517	0.0503	3.5
DeCB(#209)	(#209L)	0.0579	0.0558	0.0576	0.0571	2.0

表 4 PCB 标准溶液的 RRF 计算结果

化合物名	标准试样浓度 (ng/mL)				RRF				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS1	CS2	CS3	CS4	平均面积比
MoCB(#3)	1	5	20	100	1.228	1.167	1.172	1.135	1.176
DiCB(#8)	1	5	20	100	1.209	1.143	1.136	1.110	1.149
TriCB(#31/#28)	2	10	40	200	1.212	1.123	1.134	1.106	1.144
TetraCB(#52)	1	5	20	100	1.035	1.050	1.034	1.093	1.053
PentaCB(#101/#99)	2	10	40	200	1.117	1.034	1.020	0.982	1.038
HexaCB(#138)	1	5	20	100	1.058	1.011	0.972	0.947	0.997
HeptaCB(#180)	1	5	20	100	1.150	1.091	1.078	0.976	1.074
OctaCB(#194/#205)	2	10	40	200	1.143	1.029	1.010	0.955	1.034
NonaCB(#206)	1	5	20	100	0.967	1.000	0.982	0.917	0.966
DeCB(#209)	1	5	20	100	1.158	1.067	1.114	1.025	1.091

GC/QMS 法的分析精度

PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的 MRM 色谱图如图 5 所示，分析灵敏度良好。对该标准溶液进行 3 次测定的结果如表 5 所示。%RSD 满足测定手册中所述的“小于 15%”的要求。标准曲线中 4 个浓度点的 RRF 结果表明标准曲线线性良好（表 6）。

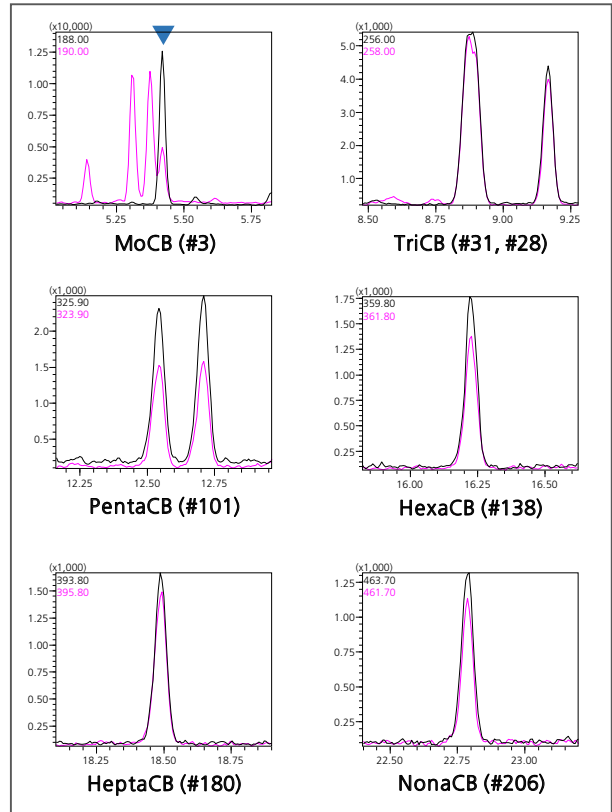


图 5 PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的 SIM 色谱图

表 5 PCB 标准溶液（各异构体 1 ng/mL）的重复分析结果 (n=3)

化合物名称	CS	面积比				%RSD
		1	2	3	平均面积比	
MoCB(#3)	(#3L)	0.0540	0.0542	0.0536	0.0539	0.6
DiCB(#8)	(#8L)	0.0507	0.0499	0.0503	0.0503	0.8
TriCB(#31/#28)	(#31L/#28L)	0.0514	0.0506	0.0519	0.0513	1.3
TetraCB(#52)	(#52L)	0.0541	0.0539	0.0525	0.0535	1.7
PentaCB(#101)	(#101LvL)	0.0453	0.0464	0.0479	0.0465	2.8
HexaCB(#138)	(#153LŠL)	0.0467	0.0470	0.0467	0.0468	0.4
HeptaCB(#180)	(#180L)	0.0491	0.0536	0.0515	0.0514	4.4
OctaCB(#194)	(#194L)	0.0495	0.0478	0.0482	0.0485	1.8
NonaCB(#206)	(#206L)	0.0450	0.0467	0.0483	0.0467	3.5
DecaCB(#209)	(#209L)	0.0506	0.0514	0.0531	0.0517	2.4

表 6 PCB 标准溶液的 RRF 计算结果

化合物名称	标准试样浓度 (ng/mL)				RRF				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS1	CS2	CS3	CS4	平均面积比
MoCB(#3)	1	5	20	100	1.080	1.058	1.088	1.061	1.072
DiCB(#8)	1	5	20	100	1.013	1.028	1.055	1.021	1.029
TriCB(#31/#28)	2	10	40	200	1.028	1.078	1.110	1.093	1.077
TetraCB(#52)	1	5	20	100	1.082	1.082	1.102	1.076	1.086
PentaCB(#101)	1	5	20	100	0.905	0.974	0.993	0.961	0.958
HexaCB(#138)	1	5	20	100	0.933	0.926	0.966	0.949	0.943
HeptaCB(#180)	1	5	20	100	0.981	0.976	1.052	1.049	1.015
OctaCB(#194)	1	5	20	100	0.991	0.999	1.052	1.041	1.021
NonaCB(#206)	1	5	20	100	0.900	0.919	0.974	0.960	0.938
DecaCB(#209)	1	5	20	100	1.012	1.043	1.091	1.073	1.055

涂膜碎屑中 PCB 含量测定结果

依据《低浓度 PCB 废弃物的测定方法（第 4 版）》的“8. 涂膜碎屑（含量试验）”的试验操作对 7 种涂膜碎屑样品进行处理，并使用 GC/MS/MS 法和 GC/QMS 法进行测定。涂膜碎屑 G 样品中检测到 PCB 异构体的 MRM 色谱图及 SIM 色谱图如图 6 所示。

使用 RRF 计算各异构体的含量。在 GC-QMS 法测定时，部分异构体与杂质重叠，得出了略高的计算结果。但是，大部分异构体使用两种方法得出了相同的结果。通过两种方法测得的 7 种涂膜碎屑样品的 PCB 含量如表 7 所示。

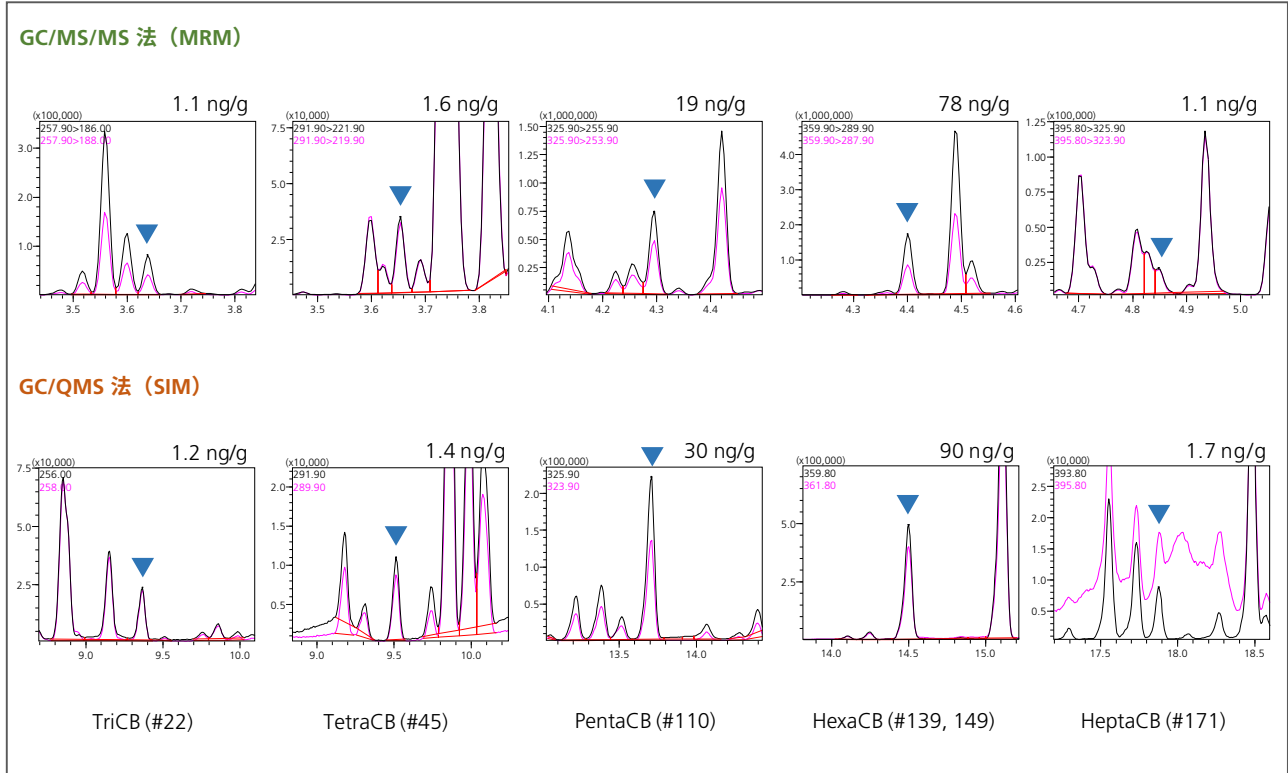


图 6 涂膜碎屑 G 样品中 PCB 异构体的 MRM 色谱图和 SIM 色谱图

表 7 7 种涂膜碎屑样品的 PCB 含量

	A	B	C	D	E	F	G
GC/MS/MS 法	0.77	4.0	0.11	4.0	5.0	4.8	0.66
GC/QMS 法	0.80	4.5	0.12	4.8	5.6	5.6	0.87

结论

本文通过使用 GC/MS/MS 法，所有 PCB 异构体在 6 分钟内完成洗脱，分离度良好，分析灵敏度高。使用 GC/QMS 法时，按照《低浓度 PCB 废弃物的测定方法（第 4 版）》所述的净化操作，并采用与 GC/MS/MS 法相同的色谱分析条件，得到了与 GC/MS/MS 法相同的结果。

为了满足今后 PCB 含量测定需求，作为入门工具包，我们为计划购买本公司 GC-MS/MS 或者 GC-MS 的客户准备了与推荐试剂相对应的分析方法和“PCB 定量计算软件（分析后可以自动计算 PCB 含量）”。

GCMS-TQ 及 GCMS-QP 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。
Topaz 及 Rtx 是 Restek Corporation 在美国以及其他国家的商标或者注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 3 月