



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1792—2014
代替 SN/T 1792—2006

电气绝缘油中多氯联苯含量的测定 气相色谱法

Determination of polychlorinated biphenyls in electrical insulating oil—
Gas chromatography

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 1792—2006《电气绝缘油中多氯联苯含量的测定 气相色谱法》。

本标准与 SN/T 1792—2006 相比主要变化如下：

——将各章节内容及顺序进行了重新编排；

——删除了“报告”、“附录 D”、“参考文献”。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：邬蓓蕾、林振兴、袁丽凤、金进照、俞雄飞、徐善浩、叶佳楣。

本标准的历次版本发布情况为：

——SN/T 1792—2006。

电气绝缘油中多氯联苯含量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了电气绝缘油中多氯联苯(PCBs)含量的气相色谱测定方法。

本标准适用于被单一 Aroclor 或 Aroclors 混合物污染的电气绝缘油中 PCBs 的测定,还适用于 askarels 电气绝缘油混合物中 PCB 的测定,但不适用于来自其他污染源的 PCBs 的测定。一些含有卤化烃之类的电气绝缘油会干扰 PCBs 的测定,因此在没有进行预处理之前不能采用本标准进行测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ASTM D923 电气绝缘油抽样的试验方法

3 方法提要

试样用适当的溶剂稀释后,对溶液进行预处理以除去干扰物质,然后取少量试料注入色谱柱,电子捕获检测器(ECD)检测。将获得的试料色谱峰与相同分析条件下得到的已知浓度的一种或多种 Aroclors 标准样品的色谱峰进行比较,得到定量分析结果。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯及以上试剂。

4.1 溶剂:正己烷、正庚烷或 2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷),色谱纯。

4.2 浓硫酸:分析纯。

4.3 p,p'-DDE[1,1'-二-(4-氯苯基)-乙烷]:用于建立相对保留时间。

4.4 绝缘油,新鲜未曾使用过且不含 PCB。

注:多家石油公司生产的 40 °C 时的粘度约为 10 mm²/s 的矿物绝缘油适用于此。

4.5 标准品:Aroclors 1242、1254 和 1260 分析溶液,见附录 A。

4.6 吸附剂:用于吸附极性的、亲电子杂质。

注:硅酸镁载体(60 目/100 目)是合适的吸附剂。使用前要活化,将所需量置于箔封盖的玻璃容器里于 130 °C 加热过夜。硅酸镁载体加热到稍高些温度能吸附一些 PCB,活化效果可用 Aroclor 溶液来测试。

4.7 多氯联苯标准储备溶液(1 mg/mL):准确称量 Aroclor 标准品,用溶剂(4.1),配成浓度大约为 1 mg/mL 的溶液。

4.8 多氯联苯标准工作溶液:多氯联苯标准储备溶液(4.7)进一步稀释后得到标准工作溶液,Aroclor 的质量和最终溶液的体积分别记录为(W^s,g)和(V^s,mL)。

注:若标准溶液用于测定矿物油电气绝缘油试样,则应使用溶解的矿物油母液来配制多氯联苯标准储备溶液和多氯联苯标准工作溶液,即取 10 g~20 g 绝缘油(4.4)溶解于 1 L 溶剂(4.1)中,确保标准溶液和分析用稀释试样具有相同的溶剂与油比例,且二者比例不应低于 50:1。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱仪:带镍⁶³电子捕获检测器(ECD)。
 5.2 移液管。
 5.3 精密玻璃注射器:刻度为 0.1 μL。
 5.4 分析天平:感量 0.1 mg。
 5.5 液体密度计:能测量约 0.9 g/mL 的密度。

6 取样

根据 ASTM D923 标准抽取样品。

7 分析步骤

7.1 校准

将一定体积(v^s , μL)已经稀释的 Aroclor 标准溶液注入色谱仪,根据不同的检测器响应调节进样量,推荐进样量范围为 1 μL~5 μL,注入的 PCB 质量以 M 表示,单位为 g,按式(1)计算:

$$M = \frac{W^s}{V^s} \times v^s \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M ——注入色谱仪的标准试液中的 PCB 总量,单位为克(g);

W^s ——Aroclor 标准样品的初始质量,单位为克(g);

V^s ——稀释后标准样品的总体积,单位为毫升(mL);

v^s ——标准样品的进样量,单位为微升(μL)。

注: M 值应低于 10 ng,以免检测器过载降低其灵敏度。

通过对比表 A.1、表 A.2 和表 A.3 中给出的相对保留时间或参照图 B.1、图 B.2 和图 B.3 中的色谱图辨别各个峰,各个峰所代表的 PCB 的质量以 M_i 表示,单位为 g,按式(2)计算:

$$M_i = M \times f_i \times 10^{-2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M_i ——标准 Aroclor 试液的色谱图中各峰 i 代表的 PCB 的量,单位为克(g);

M ——注入色谱仪的标准试液中的 PCB 总量,单位为克(g);

f_i ——标准 Aroclor 溶液色谱图中各峰 i 对应的 PCB 类的相对含量,单位为质量分数(%)。

注: f_i 值见表 A.1、表 A.2 和表 A.3。

7.2 试样的制备和处理

称取 0.1 g~0.2 g 样品到容量瓶中,用溶剂(4.1)稀释至一定容量,按 50:1 的最小溶剂与样品比例稀释样品,记录样品质量(W^x , g)及稀释后样品的总体积(V^x , mL)。

必要时,进一步稀释含大量 PCB 的试样溶液以确保 ECD 检测器的响应在其线性范围内,确保试样的溶剂与油的比例和标准溶液的溶剂与油的比例相称。

将 1 μL~5 μL(v^x)稀释后的样品注入色谱仪,记录色谱图。

注:试样的体积(V , mL)和密度(d , g/mL)能被测定和记录。用校准过的移液管(5.2)或精密玻璃注射器(5.3)测定体积,常规分析中室温下通常使用矿物油的密度可以假定为 0.89 g/mL,最多会带来 2%~3% 的误差,硅油典型的密度为 0.96 g/mL。

7.3 气相色谱分析条件

7.3.1 由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱仪分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下列给出的参数证明是可行的。

7.3.2 填充柱法:

- a) 色谱柱:1.83 m长,6.35 mm外径,2 mm~4 mm内径,内填涂渍了3%OV-1的80目/100目 Chromosorb 的玻璃填充柱,或相当者;
- b) 柱温:170 °C恒温;
- c) 进样口温度:275 °C;
- d) 检测器温度:400 °C;
- e) 载气:氮气;
- f) 载气流速:60 mL/min;
- g) 尾吹气:氮气;
- h) 尾吹气流速:32 mL/min。

注:气相色谱图参见附录B。

7.3.3 大口径毛细管柱法:

- a) 色谱柱:聚二甲基硅氧烷膜毛细管柱,15 m×0.53 mm×1.5 μm,或相当者;
- b) 柱温:190 °C保持1 min,以11 °C/min速率升至225 °C保持1 min,再以17 °C/min速率升至290 °C保持1 min;
- c) 进样口温度:275 °C;
- d) 检测器温度:400 °C;
- e) 载气:氮气;
- f) 载气流速:12 mL/min;
- g) 尾吹气:氮气;
- h) 尾吹气流速:32 mL/min。

注:气相色谱图参见附录C。

7.4 干扰

其他卤素、氮、氧、硫等亲电子元素的化合物会干扰目标物的检测,这些干扰可通过下述步骤去除:

- a) 吸附处理:将大约0.25 g的吸附剂(4.6)放入干净的玻璃瓶中,再倒入7.2配制的溶液,用螺旋盖密封瓶子,充分摇动,静置,吸附剂沉淀后将上清液轻轻倒出,对清液进行分析。
- b) 酸处理:将约为预处理试样溶液一半体积的浓硫酸小心地倒入干净的玻璃瓶中,再倒入7.2配制的溶液中,用螺旋盖密封瓶子,充分摇动,静置,硫酸相分离、沉淀后将上层相轻移入另一瓶中,对该溶液进行分析。

注:单独的酸处理对硅油样品和大多数矿物油样品是有效的;震荡10 min,然后静置15 min可使两相得到充分的分离,离心可使酸和样品得到更好的分离;单独吸附剂处理或再用酸处理,都可有效地去除某些矿物油样品中的干扰。

7.5 空白试验

将溶剂(4.1)注入色谱仪,以确保仪器的洁净程度。色谱图中将出现溶剂峰,但不应含有任何保留时间超过1min的峰。

8 结果计算

测量各色谱峰的响应因子 R_i^* (峰高或峰面积),包括分析样品的色谱图和相同色谱条件下得到的相

关标准物质的色谱图。按式(3)计算被分析样品的色谱图中每个峰*i*对应的PCB的浓度,单位为mg/kg:

$$C_i = M_i \times \frac{R_i^x}{R_i^s} \times \frac{1}{v^x} \times \frac{V^x}{W^x} \times 10^6 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_i ——电气绝缘油试样色谱图中色谱峰*i*对应的PCB质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

M_i ——标准Aroclor试液的色谱图中各峰*i*代表的PCB的量,单位为克(g);

R_i^x ——检测器对未知试样的色谱图中相对保留时间*i*的PCB成分的响应,峰高或峰面积;

R_i^s ——检测器对标准溶液色谱图中相对保留时间*i*的PCB成分的响应,峰高或峰面积;

v^x ——试样的进样量,单位为微升(μ L);

V^x ——稀释后试样的总体积,单位为毫升(mL);

W^x ——试样的质量,单位为克(g)。

通过加和色谱图中每个峰的PCB浓度,按式(4)计算出总的PCB浓度,单位为mg/kg:

$$C = \sum_i C_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C ——电气绝缘油试样中PCB的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_i ——电气绝缘油试样色谱图中色谱峰*i*对应的PCB质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg)。

通过比较样品的色谱图与Aroclors标准样品的色谱图,从而确定样品中所含Aroclor的种类与数目,进而选择定量所需的Aroclors标准样品种类:

- a) 当试样的色谱图清楚地表明只含有单个Aroclor(1242、1254或1260)时,可用单个Aroclor标准物质进行定量,Aroclor 1242的相关峰对应的相对保留时间为 $11 \leq i \leq 146$,Aroclor 1254为 $47 \leq i \leq 232$,Aroclor 1260为 $70 \leq i \leq 528$ 。
- b) 当试样的色谱图清楚地表明含有全部三个Aroclors时,应使用全部三种Aroclor标准物质来计算,峰*i*=11~78使用Aroclor 1242标准品定量;而峰*i*=84~174,应使用来自Aroclor 1254标准品的值;峰*i*=203~528,应使用来自Aroclor 1260标准品的值。
- c) 同理,当试样的色谱图表明含有两个Aroclors时,根据实际情况选择合理标准品。

注:($V \times d$)可代替 W^x 使用,见7.2。

9 方法检测低限

当使用填充柱时,矿物油和硅油的PCB的检测低限为2 mg/kg;当使用大口径毛细管柱时,矿物油中的PCB的检测低限为1 mg/kg。

10 精密度

10.1 重复性

在95%置信水平 $I(r)_{0.95}$,可表示为式(5),试验结果的重复性见表1。

$$I(r)_{0.95} = k(r) \times (X_{mean})^{0.75} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$I(r)_{0.95}$ ——95%置信水平;

$k(r)$ ——系数,用填充柱法测定矿物油时为0.32,用大口径毛细管柱法测定矿物油时为0.35;用填充柱法测定硅油时为0.64;

X_{mean} ——平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

表 1 重复性 单位为毫克每千克

PCB 水平	重复性		
	矿物油(填充柱)	矿物油(大口径毛细管柱)	硅油(填充柱)
5	1	1	2
50	6	7	12
500	34	37	68

10.2 再现性

在 95%置信水平 $I(R)_{0.95}$,可表示为式(6),试验结果的再现性见表 2。

$$I(R)_{0.95} = k(R) \times (X_{\text{mean}})^{0.78} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- $I(R)_{0.95}$ ——95%置信水平;
- $k(R)$ ——系数,用填充柱法测定矿物油时为 1.03;用大口径毛细管柱法测定矿物油时为 0.79;用填充柱法测定硅油时为 1.34;
- X_{mean} ——平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

表 2 再现性 单位为毫克每千克

PCB 水平	再现性		
	矿物油(填充柱)	矿物油(大口径毛细管柱)	硅油(填充柱)
5	3	3	4
50	19	15	25
500	109	84	142

附 录 A
(规范性附录)
标准多氯联苯组成

表 A.1 Aroclor 1242 组成

相对保留时间 ^a	平均质量分数/%	相对标准偏差 ^b /%	氯的数量 ^c
11	1.1	35.7	1
16	2.9	4.2	2
21	11.3	3.0	2
28	11.0	5.0	2 } 25% 3 } 75%
32	6.1	4.7	3
37	11.5	5.7	3
40	11.1	6.2	3
47	8.8	4.3	4
54	6.8	2.9	3 } 33% 4 } 67%
58	5.6	3.3	4
70	10.3	2.8	4 } 90% 5 } 10%
78	3.6	4.2	4
84	2.7	9.7	5
98	1.5	9.4	5
104	2.3	16.4	5
125	1.6	20.4	5 } 85% 6 } 15%
146	1.0	19.9	5 } 75% 6 } 25%
总计	98.5		

^a 相对于 p,p'-DDE=100 的保留时间,从首先出现溶剂时测量。

^b 六次测量数据的相对标准偏差(变异系数)。

^c 由 GC-MS 获得的数据,括号中表示包含不同氯数异构体混合物的含量。

表 A.2 Aroclor 1254 组成

相对保留时间 ^a	平均质量分数/%	相对标准偏差 ^b /%	氯的数量 ^c
47	6.2	3.7	4
54	2.9	2.6	4
58	1.4	2.8	4
70	13.2	2.7	4 } 25% 5 } 75%
84	17.3	1.9	5
98	7.5	5.3	5
104	13.6	3.8	5
125	15.0	2.4	5 } 70% 6 } 30%
146	10.4	2.7	5 } 30% 6 } 70%
160	1.3	8.4	6
174	8.4	5.5	6
203	1.8	18.6	6
232	1.0	26.1	7
总计	100.0		

^a 相对于 p,p'-DDE=100 的保留时间,从首先出现溶剂时测量。

^b 六次测量数据的相对标准偏差(变异系数)。

^c 由 GC-MS 获得的数据,括号中表示包含不同氯数异构体混合物的含量。

表 A.3 Aroclor 1260 组成

相对保留时间 ^a	平均质量分数/%	相对标准偏差 ^b /%	氯的数量 ^c
70	2.7	6.3	5
84	4.7	1.6	5
{ 98 104	3.8	3.5	5 } ^d 60% 6 } 40%
117	3.3	6.7	6
125	12.3	3.3	5 } 15% 6 } 85%
146	14.1	3.6	6
160	4.9	2.2	6 } 50% 7 } 50%

表 A.3 (续)

相对保留时间 ^a	平均质量分数/%	相对标准偏差 ^b /%	氯的数量 ^c
174	12.4	2.7	6
203	9.3	4.0	6 } 10% 7 } 90%
{ 232 244	9.8	3.4	{ ^e 6 } 10% 7 } 90%
280	11.0	2.4	8
332	4.2	5.0	8
372	4.0	8.6	8
448	0.6	25.3	
528	1.5	10.2	
总计	98.6		
^a 相对于 p,p'-DDE=100 的保留时间,从首先出现溶剂时测量。 ^b 六次测量数据的相对标准偏差(变异系数)。 ^c 由 GC-MS 获得的数据,括号中表示包含不同氯数异构体混合物的含量。 ^d 在峰 104 中心测定的组分。 ^e 在峰 232 中心测定的组分。			

附录 B

(资料性附录)

填充柱法标准多氯联苯气相色谱图

B.1 图 B.1~图 B.3 为通过填充柱法得到的标准多氯联苯气相色谱图。

B.2 填充柱固定液为 3%OV-1;载气: N_2 (60 mL/min);柱温:170 °C;检测器:ECD。

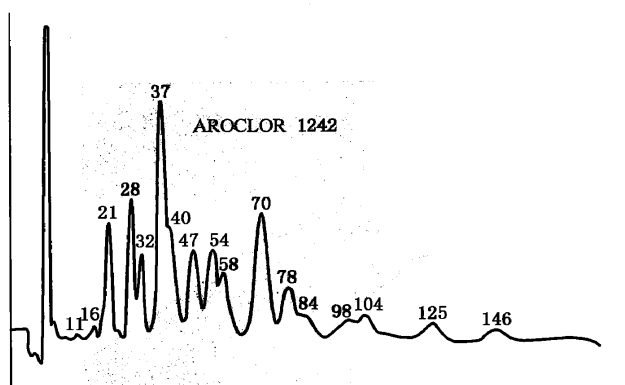


图 B.1 Aroclor 1242 填充柱法气相色谱图

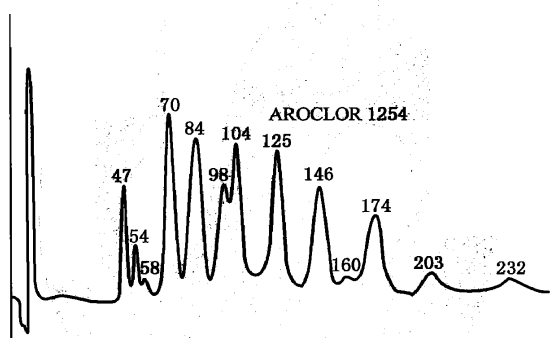


图 B.2 Aroclor 1254 填充柱法气相色谱图

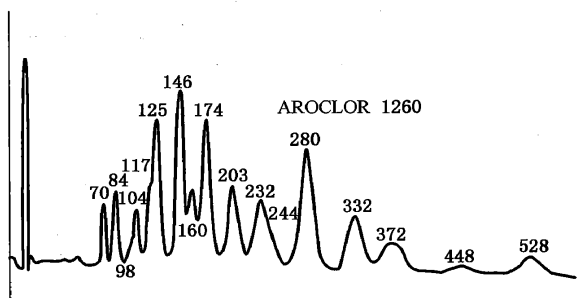


图 B.3 Aroclor 1260 填充柱法气相色谱图

附录 C (资料性附录)

大口径毛细管柱法多氯联苯标准气相色谱图

C.1 图 C.1~图 C.3 为通过优化模拟填充柱法的大口径毛细管柱法得到的标准多氯联苯气相色谱图, 仪器配置了自动进样器、填充柱进样口、大口径柱适配器、大口径柱内衬和 ECD 检测器, 载气为流速 12 mL/min 的氮气, 采用 32 mL/min 的氮气作为 ECD 检测器的补充气。

C.2 设置的检测器温度为 400 °C, 进样口温度为 275 °C, 初始柱温 190 °C (保持 1 min), 然后以 11 °C/min 上升至 225 °C, 保持 1 min, 再以 17 °C/min 上升到 290 °C, 保持 1 min。各峰位已标识于色谱图中, 以便于识别。但这些标识并非固定不变, 其实际相对保留时间会随着仪器条件改变而改变。

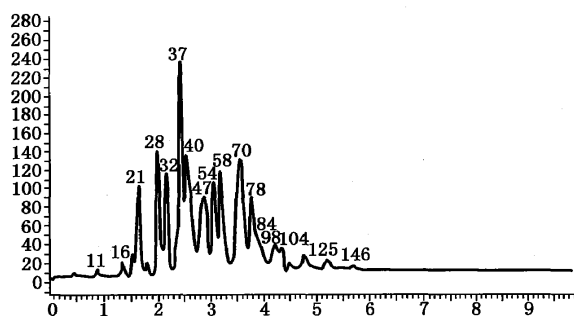


图 C.1 Aroclor 1242 气相色谱图

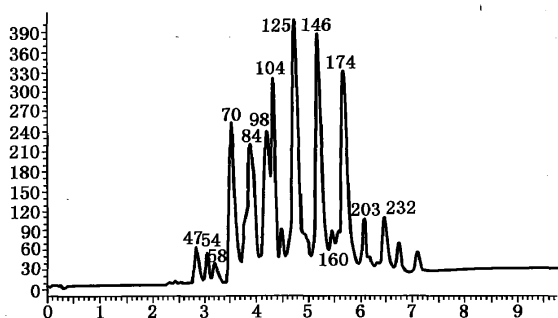


图 C.2 Aroclor 1254 气相色谱图

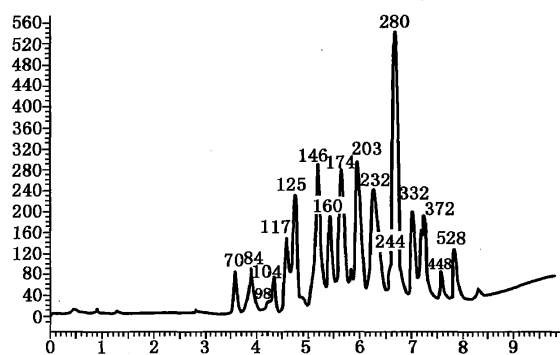


图 C.3 Aroclor 1260 气相色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
电气绝缘油中多氯联苯含量的测定
气相色谱法

SN/T 1792—2014

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

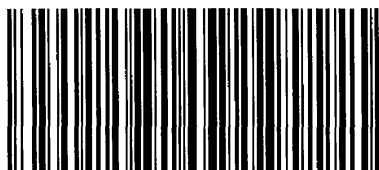
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2014 年 11 月第一版 2014 年 11 月第一次印刷
印数 1—1 300

*

书号: 155066 · 2-27401 定价 18.00 元



SN/T 1792-2014