



中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0803—2007

绝缘油中多氯联苯污染物的测定 毛细管气相色谱法

Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) –
Method of determination by capillary column gas chromatography
(IEC 61619: 1997, MOD)

2007-08-01 发布

2008-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法概要	1
5 仪器	2
6 试剂与材料	2
7 安全	3
8 样品	3
9 色谱仪工作条件	4
10 数据处理系统	4
11 仪器性能检查	5
12 试验步骤	7
13 试验报告	10
14 检测极限	10
15 精密度	10
附录 A (资料性附录) 试验用混合溶液的色谱图	12
附录 B (资料性附录) 同系物、保留时间和相对响应系数	14
附录 C (资料性附录) PCB 洗脱顺序	17
附录 D (资料性附录) 本标准章条编号与 IEC 61619: 1997 章条编号对照	20

前 言

本标准修改采用国际标准 IEC 61619: 1997《绝缘油中多氯联苯的测定——毛细管气相色谱法》(英文版)。

本标准根据 IEC 61619: 1997 重新起草。

为了适合我国国情,本标准在采用 IEC 61619: 1997 时进行了修改。本标准章条编号与 IEC 61619: 1997 的章条编号对照表见附录 D。本标准与 IEC 61619: 1997 的主要技术性差异如下:

- 本标准的部分引用标准采用了我国相应现行的国家标准;
- 将第 6 章的 20ml 容量瓶改为 25ml 容量瓶,绝缘油加入量也相应改变,以符合我国国情;
- 本标准增加了第 7 章安全提示;
- 对于 IEC 61619: 1997 中的附录 B,因为内容是有关材料的购买信息,所以本标准未采纳;
- 对于 IEC 61619: 1997 中的附录 C,因为内容是介绍编写标准的参考文献,所以本标准未采纳;

为了方便使用,本标准进行了如下编辑性修改:

- 精密度的文字表述按我国的习惯进行了修改;
- 第 6 章加入“注”,作为对同系物编号及标准物质的说明。

本标准中附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 均为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司润滑油分公司克拉玛依润滑油研究所。

本标准主要起草人:王金辉、侯玉东、李云岗、王鹏、张波、刘英。

绝缘油中多氯联苯污染物的测定 毛细管气相色谱法

1 范围

- 1.1 本标准规定了非卤化绝缘油中多氯联苯含量的测定方法,使用带电子捕获检测器(ECD)的高分辨率毛细管气相色谱仪进行测定。
- 1.2 本标准适用于绝缘油中多氯联苯(以下简称 PCB)总含量的测定,尤其适用于 PCB 同系物的详尽分析。当不要求做同系物详尽分析时,也可使用其他方法,如 IEC 60997。
- 1.3 本标准适用于未使用的、再生的(包括脱氯的、经化学/物理处理的)以及使用过的绝缘油中 PCB 的测定。
- 1.4 本标准的应用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备,但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议,用户在使用本标准前有责任制定相应的安全和保护措施并明确其受限制的适用范围。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 7597 电力用油(变压器油、汽轮机油)取样方法

IEC 60997 绝缘油中多氯联苯测定法——填充柱气相色谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

多氯联苯(PCB) polychlorinated biphenyl (PCB)

联苯被一至十个氯原子取代。

注:带有一个、两个或十个氯原子的同系物都不包括在此定义中。

3.2

同系物 congener

不考虑氯原子个数的联苯的所有氯化衍生物,统称为同系物。

注:有 209 种可能的同系物。同系物编号(IUPAC——国际纯化学和应用化学联合会)是为了便于识别,并不代表从色谱柱中流出的次序。

4 方法概要

- 4.1 PCB 的同系物由温控气相色谱测定,色谱仪使用高效毛细管柱将 PCB 分离成单体或相似的同系物组。
- 4.2 矿物油的存在会降低电子捕获检测器的灵敏度,为使影响降低到最小,而在本标准中将样品稀释 100 倍。
- 4.3 样品制备(提纯)过程用于清除大多数可能影响测定的杂质。
- 4.4 在计算试验相对保留时间(以下简称 ERRTs)时引入了参考物质,对峰的 ERRTs 数据文件进行比较,来定性单个同系物或未解析的同系物组。为定量测定,引入了内标物质。

4.5 由数据文件(10.1条)得出的相对响应系数(BRF),经由参考物质的试验相对响应系数(ER-RFs)进行修正后,用于识别峰并对单个(或一组)同系物进行定量测定,将结果加起来得出总的PCB含量。

5 仪器

5.1 气相色谱仪

5.1.1 高分辨率气相色谱仪:具有高度精确再现的炉温控制,当选用了合适的色谱柱和操作条件时,可将试验混合物至少象附录A那样解析出来(90个峰),再现相对保留时间在 ± 0.0015 之内。

5.1.2 进气管线(载气和辅助气):应安装水蒸汽和氧气过滤器。

5.1.3 载气供气系统:使用氦气或氮气,应足够能应用于50m的分离柱,并有足够的柱头压力。

5.1.4 炉温控制程序:可设置控温范围,以保持要求的分辨率。

5.2 进样器:可选用“柱上(ON-COLUMN)”或“分流/不分流(SPLIT/SPLITLESS)”进样器。

5.3 分离柱:可使用交联的5%苯甲基硅油,固定相涂在石英毛细管柱或类似的化学络合相的色谱柱上。其尺寸如下:

长度 50m或60m

内径 0.2mm~0.35mm

膜厚 0.1 μ m~0.25 μ m

5.4 检测器:高温电子捕获检测器(ECD),具有足够的灵敏度,在色谱柱中注入1pg六氯苯,信噪比应大于20。检测器应在其线性范围内操作。

5.5 数据处理系统,仪器可运行适当的软件,按以下步骤操作的数据处理系统均可使用:

原始数据→进行积分的峰数据(面积或高度)→计算每个峰的保留时间→计算每个峰的ERRT→在窗口内识别峰,与“所有概率”或“所有可能”库文件进行比较→计算每个峰PCB含量(使用内置标准物质法)→对每个峰的PCB含量进行合计→总PCB含量

5.6 玻璃仪器

5.6.1 容量瓶:100mL、50mL、25mL、10mL和5mL。

5.6.2 注射器和移液管:500 μ L $\pm$ 5 μ L移液管;1 μ L和5 μ L气相色谱精密注射器。

5.6.3 球吸管:1mL、2mL和5mL。

5.7 样品制备用到的萃取柱和附件

5.7.1 购买的或自己填充的萃取柱:3mL硅胶柱,吸收剂质量500mg,粒径40 μ m;3mL苯磺酸柱,吸收剂质量500mg,粒径40 μ m。

5.7.2 柱连接适配口:用于连接两个萃取柱。

5.7.3 减压多管柱处理器(备选)。

6 试剂与材料

6.1 试剂与标准物质

所有试剂与材料,包括用于提纯过程的,都不应含有PCB和引起ECD响应的物质。

6.1.1 溶剂:己烷、庚烷、环己烷或异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷),色谱纯、无PCB且引起ECD响应的物质含量低。

6.1.2 六氯苯:纯度大于99%,用于测试检测器的灵敏度。

6.1.3 绝缘油:经过验证不含PCB或其他干扰物质。

6.1.4 同系物30溶液(C30):溶剂中含量10mg/L,购买溶液或由纯物质(纯度至少99%)制备而得。

6.1.5 同系物209(DCB),十氯联苯溶液:在溶剂中含量10mg/L,购买溶液或由纯物质(纯度至少99%)制备而得。

6.1.6 含选定的 PCB 的标定溶液：溶剂中确定含有的标定混合物，至少包括以下 PCB 同系物，每种含量 10mg/L：18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 和 209。

注：18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 和 209 是 IUPAC 对 PCB 同系物的编号。

6.2 市售的 PCB 标准物质

6.2.1 Aroclors® 1242、Aroclors® 1254 和 Aroclors® 1260 溶剂溶液

要求浓度 50mg/L 或更高，通常为 1000mg/L。

注：Aroclors® 是美国的 Monsanto 公司的注册商标，同样的产品有德国公司 Bayer 的 Clophen®、法国公司 Prodeclec 的 Phenoclor® 和 Pyralene®、日本公司 Kanegafuchi 的 Kanechlor® 等，本标准采用 Aroclors®。

6.2.2 Aroclors® 1242、Aroclors® 1254 和 Aroclors® 1260 油溶液

未使用的绝缘油中含有 50mg/kg 的 Aroclors® 1242, Aroclors® 1254 和 Aroclors® 1260 的溶液，是购买的标准溶液或由纯物质制备。

6.3 气相色谱用气体

6.3.1 载气：氮气或氢气，高纯气，纯度至少 99.99%。

6.3.2 辅助气：氩气：甲烷(95%：5%)，还可使用纯度至少 99.99% 的氮气。

6.4 内置标准物质/参考溶液

注：标准物质应保存在凉爽、避光处。

6.4.1 内标溶液 2(IS2)：2mg/L C209(DCB)，2mg/L C30。

用移液管移取 5mLDCB 溶液和 5mL C30 溶液移到 25mL 容量瓶中，用溶剂添加至刻度。

6.4.2 内标溶液 0.5(IS0.5)：0.5mg/L C209(DCB)，0.5mg/L C30。

配制过程与 6.4.1 相同，使用 100mL 容量瓶。

6.5 试验用混合溶液：在 25mL 容量瓶中，称入 0.625g 的 50mg/kg 的 Aroclor® 1260, 0.625g 的 50mg/kg 的 Aroclor® 1254 和 1.25g 的 50mg/kg 的 Aroclor® 1242 的绝缘油溶液，精确至 0.001g。用滴管加入 1mL IS2 溶液，用溶剂添加到体积。溶液在使用前，按 12.1.3 处理。

6.6 标定一同系物混合物储备溶液：在 25mL 容量瓶中称量 2.5g 绝缘油，精确至 0.001g，加入 1mL 标定用 PCB 同系物混合物，用溶剂添加到刻度。

6.7 同系物混合物标定溶液(用于响应系数)：将 500μL 溶液用于提纯过程，最终的溶液用于测定相对响应系数。每月制备一次新鲜溶液。

7 安全

7.1 实验室中 ECD 检测器安全工作十分重要，违章操作具有较大的危险性，每个实验室应通过安全部门的审查和认可，采取有效可行的安全措施，避免造成人体伤害和设备损坏。

7.2 操作人员要进行实验室工作培训，应全面掌握实验室设备的维护、有机溶剂的使用和仪器的操作技能，能及时发现并处理试验过程中的突发事件。

7.3 应给实验室操作人员提供安全专用手套等劳动保护器具，操作人员在进入实验室时，应按规定着装。

7.4 在实验室应提供随手可及的专用灭火器。

7.5 遵守一般实验室的安全规定，手套应不透绝缘油和轻烃溶剂。在工作台上只使用少量可燃溶剂，处理量较大时应在通风橱内进行。根据规定，应正确的使用和处理 PCB 以及被 PCB 污染的仪器。

8 样品

8.1 取样

8.1.1 取样应根据 GB 7597 所述进行。

8.1.2 为避免样品交叉污染，建议所有使用的附属材料(管子、接头、夹克、连接件)等应为一次

性的，并且无干扰物质。

8.2 样品准备

8.2.1 除了可更换的滴管头和萃取柱是塑料制成，只有玻璃和金属仪器可用于样品制备和测定，所有仪器应无 PCB 和干扰物质。

8.2.2 如果样品中存在一个无水相，应在分析前去除，比如用离心的方法。乳化的水会显浑浊，可以通过添加一定比例的硫酸钠进行晃动，直到得到透明的样品。

8.2.3 样品应是均匀的，可用手晃动 3min，还可使用超声波浴。

9 色谱仪工作条件

9.1 通则

下面给出的参考操作条件是可行的，但对于具体的气相色谱仪还需要优化，以使色谱图与附录 A 中稀释的试验混合物所得到的结果相似。以氢气作为载气，30min ~ 40min 可达到满意的分离效果，以氦气作为载气，分离所需的时间要长，为 55min ~ 60min。

9.2 进样器

根据生产商的指导设置好进样器，本项分析方法中典型设置如下：

分流/不分流进样器：

不分流式：气化室温度为 240℃ ~ 280℃；

分流式：气化室温度为 250℃ ~ 280℃，分流比 5:1 ~ 50:1。

柱上进样器：气化室温度为 50℃ ~ 110℃，取决于所用的溶剂。

9.3 炉温控制

进样器类型	分 流	不分流	柱 上
起始恒温时间	0min ~ 2min	1min	0.5min
初始温度	130℃	50℃	70℃
温度控制程序	130℃ ~ 290℃ (2.5℃/min)	50℃ ~ 130℃ (40℃/min), 130 ~ 290℃ (2.5℃/min)	70 ~ 130℃ (40℃/min), 130 ~ 290℃ (2.5℃/min)
到最高温度的 保持时间	5min	5min	5min
冷却到	130℃	50℃	70℃

9.4 载气流速

调节进口压力，使在 130℃ 下，氢气在色谱柱中的流速为 1mL/min，对于氦气为 270kPa。

注：氢气作为载气可有效降低柱压力并减少分析时间。

9.5 电子捕获检测器 (ECD) 设置

9.5.1 温度：300℃ ~ 350℃。

9.5.2 电气控制：依照生产商的建议进行设置，使检测器达到最佳线性。

9.5.3 辅助气：流速 20mL/min ~ 50mL/min，按照生产商的建议。

10 数据处理系统

分析系统应在开始时就已准备就绪。大部分系统要求最少有两个参考点，其中包括了内置标准 DCB。

10.1 数据文件

本方法要求数据文件中包括试验数据 (ERRT) 和文献数据，对于每个单独的峰或共洗脱同系物，以下数据要进行存档：

10.1.1 试验相对保留时间 (ERRT)

10.1.2 同系物编号

10.1.3 相对响应系数(RRFs): 根据文献中市售的混合物中同系物的相对比例, 用每个共洗脱同系物的峰计算加权平均响应系数。

10.1.4 “所有概率”: 某些同系物在市售的 PCB 混合物中从未被发现过, 因此, 在某些一个色谱峰中有不止一个同系物共同流出的情况下, 同系物组的 RRF 在加权时可排除市场销售的混合物中未发现的同系物。这些数据组可用于未知产品和市售产品混合物。

10.1.5 “所有可能”: 包括所有 209 个 PCB 同系物。本数据集也可用于脱氯的材料。

附录 B 表明, 对于非共洗脱峰(如示例 $n^{\circ}48$ 峰), 每个数据组的值都相同。当有共洗脱同系物时(如峰 $n^{\circ}49$), 每个数据组的值都不同。

10.1.6 附录 B 中的 RRFs, 针对所使用的仪器, 已根据第 12 章的标定方法进行了修正。

10.2 共洗脱同系物

在一个峰中, 可能不止一个同系物共同流出, 程序会将若干个相对保留时间都在 ± 0.0015 窗口范围内的峰合在一起。附录 C 为每个同系物的 RRTs 和流出顺序。

11 仪器性能检查

当刚开始使用本方法、经较大维修以及更换主要部件(ECD 检测器和色谱柱)后, 每个使用本方法的实验室都应运行控制程序。这项控制程序应包括检查灵敏度、分辨率和线性范围。建议定期检查仪器的性能。

11.1 灵敏度检测

ECD 应有足够的灵敏度, 对于注入色谱柱内的 1pg 六氯苯, 信噪比应大于 20。

11.2 线性范围检测

电子捕获检测器(ECD)和注入的 PCB 的量只在一定范围内成比例。如果通过检测器的 PCB 含量太大, 响应就不成线性。线性范围按以下方法检测:

11.2.1 使用选定的 PCB 同系物的储备溶液: 用含 100mg/mL 绝缘油的溶剂来稀释溶液, 用 C30 配制含 PCB 0.1ng/mL、1ng/mL、10ng/mL、20ng/mL、50ng/mL、200ng/mL、500ng/mL、1000ng/mL 的溶液。根据色谱柱进样系统要求向色谱仪注入适当的量(每次同样的量)。

11.2.2 推荐使用含同系物 31、118 和 180 较大比例并加入 C209(DCB)的市售的混合溶液。

11.2.3 对于相应的同系物 31、118、180 和 209 测量其峰的面积或高度(R_j), 并计算每种稀释溶液中每种同系物的含量(B_j)。

11.2.4 用 C30 的峰面积或高度来验证注入的体积是否正确。在某系列注入试验中 C30 的面积或高度与平均值之差不得超过 5%, 超出此范围的试验必须重新进行。用式(1)计算每种稀释液和每种同系物的灵敏度系数 S_j 。

$$S_j = \frac{R_j}{B_j} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- S_j ——灵敏度系数;
- R_j ——峰面积或高度;
- B_j ——同系物含量。

11.2.5 对应 S_j 和 B_j 绘制曲线(见图 1)。

11.2.6 线性度曲线是一根穿过数据点的曲线(见图 1), 此曲线应在最小二乘方拟合得出的常数的 $\pm 5\%$ 之内。线性范围的上限是曲线穿过 -5% 界限的点, 下限是曲线穿过 $+5\%$ 界限的点, 检测器的线性范围见图 1。

11.2.7 将 ECD 的线性范围与市场销售的混合物的量进行关联, 可根据相应的同系物进行计算, 计算出混合物可注入的最大量, 以保证其在检测器响应范围之内。见表 1。

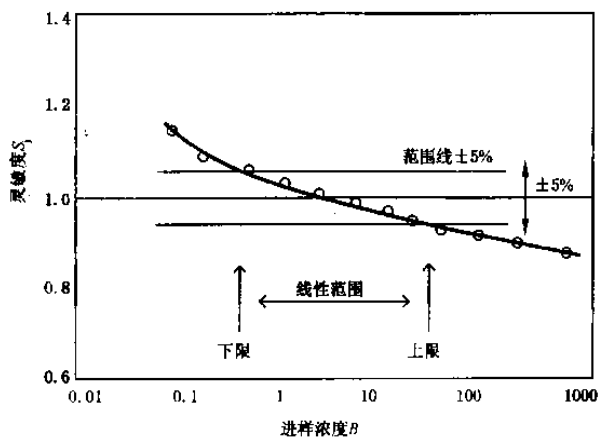


图1 线性检测

表1 Aroclor® 混合物中主要同系物的典型含量

Aroclor® 溶液	Aroclor® 含量, ng/mL	同系物编号	同系物含量, ng/mL
1242	500	31	23
1254	500	118	32
1260	500	180	36

注: 含量是个约数, 含有 500ng/mL 的 Aroclor® 溶液是 50mg/L 的 Aroclor® 标准物质的 1% 溶液。

11.3 检查分辨率

11.3.1 按 12.1.3 处理 500 μ L 溶液, 选用优化了的色谱仪参数, 在 ECD 的线性范围内注入一定量的溶液。

11.3.2 计算成对出现的同系物 C28/C31 和 C141/C179 (见附录 A) 的分辨率, 分辨率 R 可以表示为峰高的最大值之间的距离, 与峰宽的平均值的比值, 用式(2)计算(参见图 2):

$$R = \frac{2\Delta t}{y_a + y_b} \quad (2)$$

式中:

y_a 、 y_b ——相邻两峰 a、b 的峰宽;

R ——分辨率。

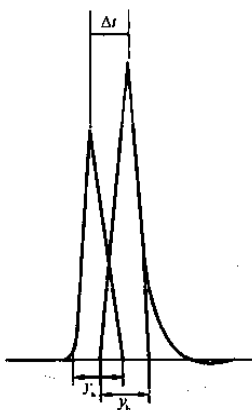


图2 分辨率的计算

计算出的分辨率至少应为:

28/31	0.5
147/179	0.8

如果分辨率符合要求, 则色谱仪就可以用于测定 ERRTs。

12 试验步骤

12.1 样品处理(提纯)

12.1.1 试验部分

称量 0.9g~1.0g 样品, 精确至 0.001g, 装入 10mL 容量瓶中, 用滴管加入 1mL 的内标物质 IS2 或 ISO.5。用溶剂添加至刻度, 摇匀混合。如果样品水含量高, 溶液就显得不透明, 这时加入无水硫酸钠并晃动, 直到获得澄清的溶液, 此溶液标记为溶液 A。

注: 对于 PCB 含量未知的样品, 使用 IS2, 对于预计 PCB 含量低于 20mg/kg 的样品, 最好是使用 ISO.5。

12.1.2 萃取柱准备

在硅胶柱上方用适配口连接磺酸柱。用 2mL 溶剂洗三次, 以纯化萃取柱, 注意不要使硅胶柱中的吸收剂干燥。

12.1.3 提纯过程

12.1.3.1 将 500 μ L $\pm$ 5 μ L 溶液 A 加入上方的磺酸柱顶。

12.1.3.2 加入 0.5mL 溶剂, 并稍微减压使样品均匀分配在上方磺酸柱的填充物中, 流出过程至少保持 30s。

12.1.3.3 洗脱应按最大流速 2mL/min 进行, 萃取柱每次洗脱时, 液面恰好高于吸附剂上方(最后一次除外)。

12.1.3.4 用每份 1mL 的溶剂洗脱萃取柱的连接部位两次, 将洗脱液装在 5mL 的容量瓶中, 取下上方的磺酸柱和适配口, 用 0.5mL 溶剂洗脱硅胶柱两次。将洗出液装在同一容量瓶中, 用溶剂稀释至刻度, 混合均匀。此溶液用于色谱分析, 标记为溶液 B。

12.1.3.5 对于某些样品如果需要还可使用其他提纯技术。

12.1.4 回收

12.1.4.1 用溶剂将 Aroclor® 溶液稀释为 5mg/L, 此溶液标记为溶液 C。

12.1.4.2 使用 500 μ L 溶液 C 进行提纯, 洗脱液标记为溶液 D。

12.1.4.3 用溶剂将溶液 C 稀释到 5mL, 其浓度为 0.5mg/L, 此溶液标记为溶液 E。

12.1.4.4 向溶液 D 和溶液 E 中加入 50 μ L 内标物质溶液 IS2。

12.1.4.5 将溶液 D 和 E 注入到色谱仪中, 得到色谱图和每种溶液的面积表。用内标物法(见 12.7.2.2)计算每种溶液中 Aroclor® 中总的 PCB 的含量, 并按式(3)计算回收率 R:

$$R = \frac{PCB(D)}{PCB(E)} \times 100 \quad (3)$$

式中:

R——回收率, %;

PCB(D)——溶液 D 中总的 PCB 含量, mg;

PCB(E)——溶液 E 中总的 PCB 含量, mg。

12.1.4.6 计算出的回收率应大于 95%。

12.1.5 市售的 PCB 标准物质

使用 50mg/kg 市场销售的 PCB 混合物的油溶液。如果需要低浓度的标准溶液, 可用未使用的、不含 PCB 的绝缘油稀释。市售的 PCB 标准物质和样品处理方法一样, 也需进行提纯过程。

12.2 背景检查

每批新的溶剂和无 PCB 的绝缘油制备的空白样需按 12.1 条所述经色谱仪检测, 以确保无干扰

峰。每批样品且至少每 20 个样品就需进行一次空白试验。

12.3 测定

12.3.1 将试样、市售的 PCB 标准物质溶液和溶液 B 注入到色谱仪中，色谱仪在优选的条件下测试。

12.3.2 每做一批样品前须用标准物质溶液将仪器标定一次，若同一批样品数超过 10 个，则每 10 个样品标定一次。选择与样品相似的标准物质，最典型的是 10mg/kg 和 50mg/kg 的 Aroclor® 1260 标准物质油溶液(此为最常见的产品)或其他所要求的标准物质。为了确保质量，试验中用到的空白样和测试样品应妥善保管。

注：应保留所有用到的市售材料的色谱图以便于以后进行类型识别。

12.3.3 对色谱进行积分，色谱仪积分系统会产生峰编号、保留时间、峰面积和/或峰高度的一览表。

12.4 测定试验相对保留时间(ERRT)

12.4.1 测试 12.1 条中制备的试验混合物，使用样品分析时相同的操作条件，通过与附录 A 中的示例进行比较，确定所有的峰，并按式(4)计算每个峰的 ERRT：

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

X——选定的峰；

t——从注入开始的保留时间；

30——同系物 30(参考物质)；

209——同系物 209(参考物质及内置标准物质)；

按附录 B 所示将结果列表，并将结果存入数据文件。

注：对不同的气相色谱系统，ERRT_i都应测定并存入数据文件，如果色谱工作条件变化，系统就需重新标定。

12.4.2 数据处理系统的参考峰

使用表 2 中同系物的 ERRT 值，为数据处理系统中的参考峰进行赋值。

表 2 参比峰/同系物组

峰编号	参比峰/同系物组编号	ERRT
9	30	0.000
33	44	0.225
46	56/60	0.342
57	77/110	0.427
74	138/160/163	0.574
90	180	0.703
105	209	1.000

注：除 C30 和 C209 之外，其余的参比峰是市售混合溶液的主要成份，而且这些参比峰在油样中从未发现过，其编号只能从 PCB 混合溶液中得到。

12.5 修正的相对响应系数的计算(CRRF)

12.5.1 由于进样方式、电子捕获检测器的工作条件以及不同仪器的影响，同系物的试验相对响应系数(ERRFs)可能会发生变化，其结果可能与文献数据也不完全相同。

12.5.2 色谱图被划分为九部分(见附录 A)，每一部分代表表 3 中列出的一种同系物。这些同系物通常作为主要组分存在于市售的混合物中。

12.5.3 使用第 9 章所列的优选色谱条件，注入适宜份量的提纯了的同系物与标定溶剂的混合物。用式(5)测定表 3 中所列的同系物的相对响应系数(换算成 DCB)。

$$ERRF_i = \frac{A_i \times M_s}{A_s \times M_i} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

A_s ——内置标准物质(DCB)的峰面积/峰高；

A_i ——同系物 i 的峰面积/高度；

M_s ——内置标准物质(DCB)的含量($\mu\text{g/mL}$)；

M_i ——同系物 i 的含量($\mu\text{g/mL}$)。

注：某些软件包会生成 $ERRF_i$ 的倒数。

至少要取三次 $ERRF$ 测定的平均值。

表 3 同系物的 $ERRF$ 的校准

峰编号	分段号	同系物编号	$ERRF$ (示例)	RRF (附录 C)
12	1	18	0.028	0.275
22	2	31	0.114	0.493
33	3	44	0.225	0.460
49	4	101	0.356	0.587
63	5	118	0.477	0.764
74	6	138	0.574	0.726
90	7	180	0.703	1.137
95	8	170	0.759	0.659
102	9	194	0.877	1.640

12.5.4 根据测定的 $ERRF$ 或表 3 中的 RRF 理论值，按式(6)计算每种同系物的修正系数 K_i ：

$$K_i = \frac{ERRF}{RRF} \dots\dots\dots (6)$$

例如：第 7 段，同系物 180 的计算见式(7)，其中，测定的 $ERRF = 1.030$ ，理论上的 $RRF = 1.137$ (见附录 C)。

$$K_{180} = \frac{1.030}{1.137} = 0.906 \dots\dots\dots (7)$$

12.5.5 根据计算出的修正系数，针对选定的同系物将色谱图中每段所有的峰都乘以修正系数。

例如：第 7 段，同系物 180，每个 RRF 都乘以 0.906。用于可能性和概率的修正相对响应系数($CRRF$)的结果表格将作为数据文件之一。

12.6 色谱图的检查

检查色谱图有无干扰峰、色谱故障或其他干扰因素。

注：“四氯苯甲基甲苯”的混合物可能混入并被误识别为 PCB。可通过检查谱图的 PCB 区内有无特殊的峰来进行确定。

12.7 结果计算

12.7.1 定性分析

比较样品色谱图和标准物质色谱图，以确定市售的材料如 Aroclor® 1242，Aroclor® 1254 和 Aroclor® 1260。

12.7.2 定量分析

12.7.2.1 计算

计算机程序或软件应可以产生一个列表,包括峰编号以及对应的 PCB 同系物编号和由内置标准物质 DCB 计算出的 PCB 含量,mg/L。

12.7.2.2 每个峰的 PCB 含量

每个同系物或共洗脱同系物的质量,是由内置标准物质法采用修正的相对响应系数计算出来的,见式(8)。对于未脱氯的样品,使用附录 B 中“所有概率”RRF 柱子得出的修正响应系数,对于脱氯样品采用“所有可能”得出的值。

$$m_i = \frac{m_s \times A_i \times RRF_i}{A_s \times CRRF_i} \quad (8)$$

式中:

i ——代表同系物或共洗脱同系物的峰;

m_i ——试验样品峰 i 对应的质量,mg;

m_s ——12.1.1 中的试验样品中内标物质的质量(额定为 0.002mg 或 0.0005mg),ng;

A_i ——峰 i 的面积/高度;

RRF_s ——内置标准物质的相对响应系数(=1.000);

A_s ——内置标准物质的峰的面积/高度;

$CRRF_i$ ——峰 i 的修正相对响应系数。

12.7.2.3 所有单独峰的质量加起来,得出溶液 B 中的 PCB 的总质量

试样中总 PCB 含量由试样的初始质量计算得出,这些数据可输入到软件中,按式(9)计算样品总的 PCB 含量,mg/kg。

$$PCB = \frac{\sum m_i \times 1000}{W} \quad (9)$$

式中:

W ——样品初始质量,g

13 试验报告

报告试样中 PCB 总含量,精确至 1mg/kg,说明使用的数据集,如“所有概率”。

14 检测极限

检测极限取决于几个因素,比如进样体积、进样方式、检测器条件,对于单个峰检测极限是 0.1mg/kg。从定量角度评估 PCB 含量只有高于 2mg/kg 才可信。

15 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

15.1 重复性 r

同一操作者,使用同一台仪器,用相同的方法对同一试样测得的两个重复试验结果之差不能超过式(10)中规定的值。

$$r = 2 + 0.1x \quad (10)$$

式中:

x ——两次重复试验结果的平均值。

15.2 再现性 R

不同操作者，使用不同仪器，用相同的方法对同一试样测得的两个独立试验结果之差不能超过式(11)中规定的值。

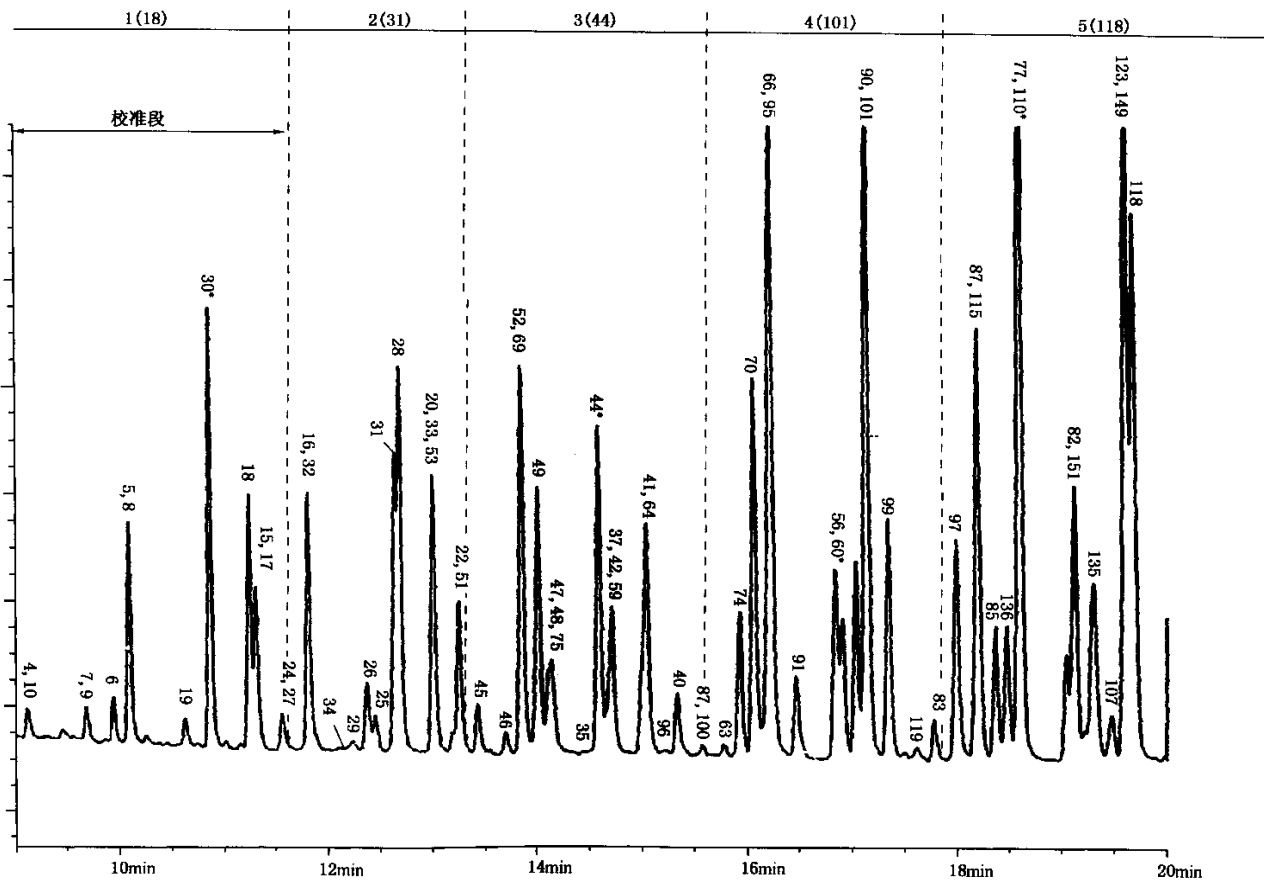
$$R = 2 + 0.25x \quad \text{..... (11)}$$

式中：

x ——两个独立试验结果的平均值。

附录 A
(资料性附录)
试验用混合溶液的色谱图

A.1 图 A.1 为试验用混合溶液的色谱图。



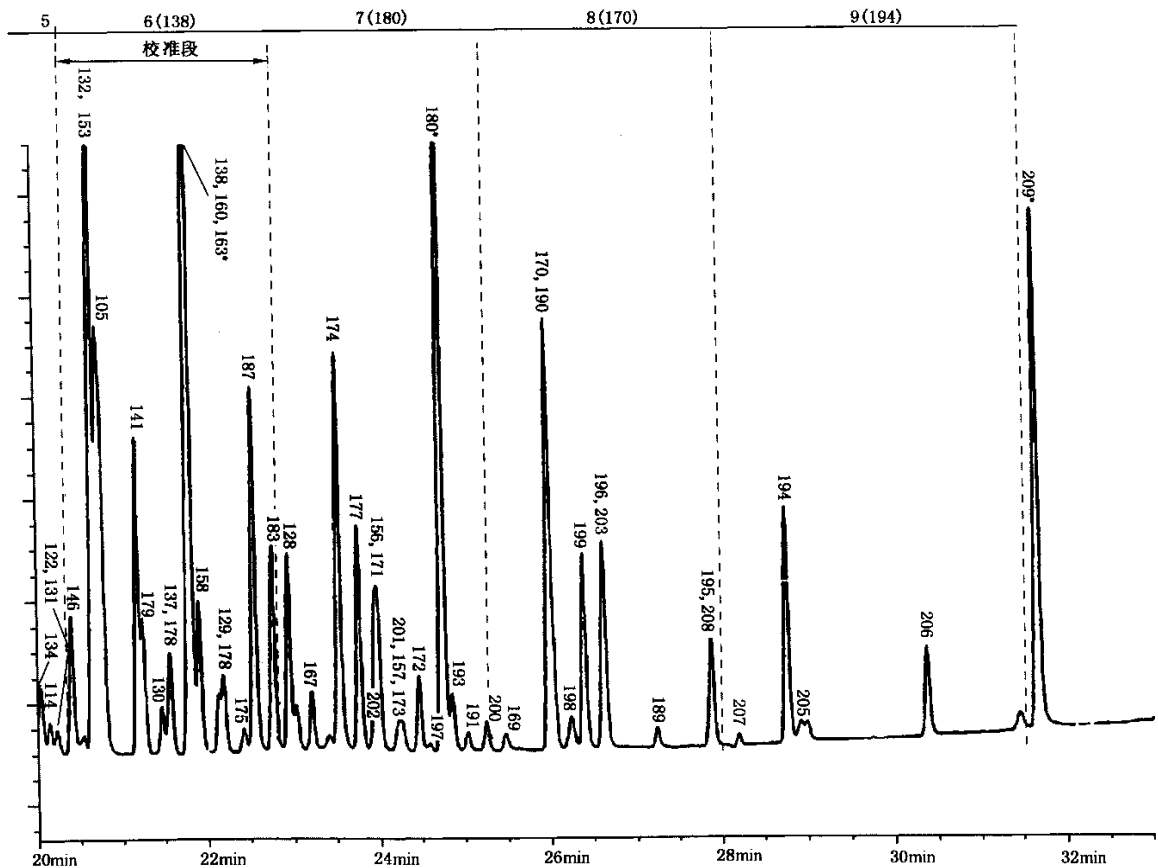


图 A. 1 试验用混合溶液的色谱图(续)

附 录 B
(资料性附录)
同系物、保留时间和相对响应系数

B.1 表 B.1 给出了同系物、保留时间和相对相应系数。

表 B.1 同系物、保留时间和相对相应系数

校 准 峰编号	取代数	ERRT	同系物编号		RRFs(相对 DCB)	
			所有概率	所有可能	所有概率	所有可能
1	1	(-0.223)	—	1		0.035
2		(-0.127)	2,3	2,3	0.026	0.026
3		-0.124	4,10	4,10	0.217	0.131
4		-0.082	7,9	7,9	0.453	0.473
5		-0.062	6	6	0.334	0.334
6		-0.052	5,8	5,8	0.105	0.143
7	1	(-0.032)	—	14	—	0.268
8		-0.014	19	19	0.267	0.267
9		0.000	—	30	—	0.720
10		(0.006)	—	11	—	0.039
11		(0.013)	—	12,13	—	0.166
12		0.028	18	18	0.275	0.275
13		0.032	15,17	15,17	0.182	0.182
14	1	0.048	24,27	24,27	0.541	0.565
15	2	0.064	16,32	16,32	0.346	0.318
16		(0.072)	—	23	—	0.439
17		0.082	34	34,54	0.535	0.427
18		0.089	29	29	0.557	0.557
19		0.099	26	26	0.529	0.529
20	2	0.102	25	25	0.439	0.439
21		(0.110)	—	50	—	0.599
22		0.114	31	31	0.493	0.493
23		0.117	23	28	0.750	0.750
24		0.136	20,33,53	20,21,33,53	0.405	0.569
25	2	0.151	22,51	22,51	0.936	0.960
26	3	0.159	45	45	0.474	0.474
27		0.165	—	36	—	0.459
28		0.177	46	46	0.411	0.411
29		0.185	52,69	39,52,69,73	0.389	0.473
30		0.193	49	38,43,49	0.569	0.474
31		0.199	47,48,75	47,48,62,65,75	0.621	0.709
32	3	0.216	35	35,104	0.329	0.365
33		0.225	44	44	0.460	0.460
34		0.232	37,42,59	37,42,59	0.613	0.577
35		0.241	71,72	71,72	—	0.448

表 B.1(续)

校 准 峰编号	取代数	同系物编号				RRF(相对 DCB)	
		ERRT	所有概率	所有可能		所有概率	所有可能
36		0.249	41,64	41,64		0.507	0.510
37		0.255	96	68,96			0.508
38		0.266	40	40,57,103		0.634	0.565
39	3	0.283	67,100	67,100		0.524	0.521
40	4	0.287	63	58,63		0.639	0.587
41		0.294	74	61,74,94		0.589	0.686
42		0.302	70	70,76,98		0.578	0.545
43		0.310	66,95	66,80,88,93,95,102		0.417	0.531
44		(0.322)	121	—			0.672
45		0.323	91	55,91		0.501	0.615
46		0.342	56,60	56,60,155		0.801	0.712
47		0.346	92	92		0.472	0.472
48		0.353	84	84		0.339	0.339
49	4	0.356	90,101	89,90,101		0.581	0.538
50	4	0.366	99	79,99,113		0.528	0.614
51		0.378	119	112,119,150		0.723	0.650
52	4	0.388	83	78,83,109		0.557	0.665
53	5	0.398	97	86,97,152		0.554	0.571
54		0.408	87,115	81,87,111,115,116,117,125,145		0.903	0.774
55		0.416	85	85		0.649	0.649
56		0.422	136	120,136,148		0.398	0.510
57		0.427	77,110	77,110		0.559	0.453
58		(0.448)		154		—	0.500
59	5	0.451	151,82	151,82		0.681	0.681
60		0.460	135	124,135,144		0.617	0.710
61		0.468	107	107,108,147		0.718	0.727
62		0.474	123,149	106,123,149		0.511	0.656
63		0.477	118	118,139,140		0.764	0.663
64		0.495	134	134,143		0.644	0.633
65		0.499	114	114		0.901	0.901
66	5	0.503	122,131	122,131,133,142		0.662	0.862
67	6	0.510	146	146,161,165,188		0.639	0.770
68		0.521	132,153	132,153,184		0.615	0.709
69		0.528	105	105,127,168		0.825	0.690
70		0.546	141	141		1.187	1.187
71		0.550	179	179		0.723	0.723
72		0.559	130	130		0.836	0.836
73		0.564	137,176	137,176		0.939	0.953
74	6	0.574	138,160,163	138,160,163,164		0.771	0.878
75		0.579	158	158,186		0.994	1.034

表 B.1(续)

校 准 峰编号	取代数	ERRT	同系物编号		RRFs(相对 DCB)	
			所有概率	所有可能	所有概率	所有可能
76	6	0.590	126,129,178	126,129,178	0.670	0.919
77		0.601	175	166,175	0.335	0.625
78		0.607	187	159,182,187	0.985	0.949
79		0.616	183	162,183	0.857	0.882
80		0.627	128	128	1.043	1.043
81		0.636	167	167	0.936	0.936
82		(0.641)	185	185	1.262	1.262
83		0.652	174	174,181	0.708	1.058
84		0.662	177	177	0.886	0.886
85		0.670	202	202	1.023	1.023
86	7	0.671	156,171	156,171	1.124	1.124
87		0.683	201*,157,173	201*,157,173	0.662	0.662
88		0.691	172	172,204	1.029	0.867
89		0.696	197	192,197	1.009	1.090
90		0.703	180	180	1.137	1.137
91		0.708	193	193	1.244	1.244
92		0.716	191	191	1.294	1.294
93		0.727	200*	200*	1.010	1.010
94		0.736	169	169	0.734	0.734
95		0.759	170,190	170,190	0.782	0.904
96	8	0.769	198	198	0.939	0.939
97		0.775	199*	199*	0.705	0.705
98		0.785	196,203	196,203	1.287	1.265
99		0.812	189	189	1.325	1.325
100		0.838	195,208	195,208	0.593	0.593
101		0.852	207	207	1.164	1.164
102		0.877	194	194	1.640	1.640
103		0.885	205	205	1.234	1.234
104		0.945	206	206	1.469	1.469
105		1.000	209(内标)	209(内标)	1.000	1.000

注 1:“*”来源:IUPAC 规定。

注 2:与 Ballschmitter 对应:199(IUPAC) = 201(Ballschmitter)

200(IUPAC) = 199(Ballschmitter)

201(IUPAC) = 200(Ballschmitter)

注 3:表中 ERRT 值只是与附录 A 相对应的事例,只做方法参考使用。

注 4:圆括号中峰或同系物组的认定值在测试样中不能显示,如 ERRT(峰 44 = 0.322)。

附 录 C
(资料性附录)
PCB 洗脱顺序

C.1 表 C.1 给出了 PCB 的洗脱顺序。

表 C.1 PCB 洗脱顺序

同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数	同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数
1	0.147	0.035	51	0.404	0.527
2	0.185	0.035	22	0.406	0.960
3	0.188	0.017	45	0.413	0.474
10	0.214	0.230	36	0.417	0.259
4	0.214	0.033	46	0.424	0.411
7	0.245	0.606	39	0.428	0.305
9	0.245	0.341	69	0.430	0.705
6	0.258	0.334	73	0.434	0.510
8	0.265	0.181	52	0.434	0.367
5	0.265	0.105	43	0.437	0.442
14	0.283	0.268	38	0.438	0.413
19	0.290	0.267	49	0.439	0.569
30	0.302	0.720	47	0.442	0.745
11	0.309	0.394	75	0.442	0.567
12	0.314	0.157	48	0.443	0.488
13	0.316	0.176	65	0.445	0.738
18	0.322	0.275	62	0.446	1.008
15	0.323	0.094	35	0.451	0.329
17	0.324	0.362	104	0.453	0.400
24	0.334	0.696	44	0.460	0.460
27	0.336	0.435	37	0.463	0.509
16	0.345	0.392	59	0.463	0.527
32	0.346	0.244	42	0.464	0.695
23	0.359	0.439	72	0.475	0.484
34	0.360	0.535	71	0.475	0.411
54	0.362	0.320	41	0.475	0.480
29	0.364	0.556	64	0.476	0.539
26	0.373	0.529	68	0.480	0.637
25	0.375	0.439	96	0.482	0.378
50	0.382	0.599	40	0.486	0.634
31	0.383	0.493	103	0.490	0.533
28	0.384	0.750	57	0.491	0.527
21	0.394	0.931	100	0.497	0.515
33	0.397	0.392	67	0.497	0.527
20	0.397	0.636	58	0.502	0.535
53	0.399	0.317	63	0.504	0.639

表 C.1(续)

同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数	同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数
61	0.508	1.074	87	0.588	0.896
94	0.508	0.396	111	0.589	0.580
74	0.509	0.589	85	0.593	0.649
70	0.515	0.578	148	0.595	0.486
76	0.515	0.509	120	0.596	0.654
98	0.516	0.548	136	0.596	0.390
102	0.517	0.400	77	0.600	0.335
93	0.518	0.586	110	0.602	0.571
66	0.519	0.567	154	0.605	0.500
80	0.521	0.639	82	0.615	0.679
95	0.521	0.389	151	0.619	0.689
88	0.523	0.605	135	0.625	0.617
121	0.526	0.672	144	0.629	0.769
91	0.529	0.501	124	0.627	0.745
55	0.530	0.728	147	0.630	0.527
155	0.540	0.515	108	0.631	0.935
56	0.541	0.728	107	0.632	0.718
60	0.541	0.892	123	0.634	0.583
92	0.547	0.472	149	0.636	0.502
84	0.547	0.339	106	0.636	0.882
39	0.551	0.493	118	0.638	0.764
90	0.554	0.536	139	0.639	0.634
101	0.554	0.587	140	0.639	0.591
113	0.559	0.530	143	0.647	0.622
99	0.560	0.538	134	0.648	0.644
79	0.562	0.774	114	0.651	0.901
119	0.569	0.723	142	0.652	1.069
150	0.569	0.498	131	0.653	0.746
112	0.570	0.728	122	0.655	0.636
109	0.573	0.845	133	0.655	1.008
78	0.574	0.979	165	0.659	0.946
83	0.574	0.557	188	0.659	0.644
152	0.578	0.460	146	0.663	0.639
97	0.581	0.554	161	0.664	0.849
86	0.582	0.700	184	0.668	0.882
116	0.584	1.228	132	0.670	0.641
125	0.585	0.488	153	0.670	0.604
81	0.586	0.629	105	0.672	0.825
145	0.586	0.596	168	0.673	0.735
117	0.586	0.781	127	0.674	0.512
115	0.588	0.995	141	0.686	1.187

表 C.1(续)

同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数	同系物编号	对 DCB 的 相对保留时间	相对响应系数
179	0.686	0.723	156	0.772	1.220
130	0.694	0.836	173	0.777	1.795
176	0.696	0.923	157	0.780	1.051
137	0.698	0.976	201	0.781	0.324
160	0.705	1.046	204	0.783	0.705
163	0.705	0.876	192	0.788	1.404
164	0.705	0.865	172	0.789	1.029
138	0.705	0.726	197	0.790	0.836
186	0.707	1.074	180	0.797	1.137
158	0.708	0.944	193	0.800	1.247
129	0.715	0.875	191	0.805	1.294
126	0.716	0.418	200	0.809	1.010
178	0.718	0.545	169	0.822	0.734
166	0.721	0.915	170	0.833	0.659
175	0.725	0.335	190	0.833	1.150
182	0.729	0.990	198	0.843	0.939
187	0.729	0.985	194	0.846	0.705
159	0.729	0.872	196	0.852	1.082
183	0.736	0.857	203	0.852	1.430
162	0.737	0.906	189	0.871	1.325
128	0.739	1.043	208	0.888	1.032
167	0.745	0.936	195	0.888	0.364
185	0.748	1.202	207	0.898	1.164
174	0.759	0.708	194	0.917	1.640
181	0.759	1.204	205	0.922	1.234
177	0.765	0.886	206	0.963	1.469
171	0.771	1.028	209	1.000	1.000
202	0.771	1.023			

注:结果由一支高性能柱子,以含1%苯甲基硅胶为固相(50m×0.7mm 内径×0.11μm 膜厚))取得。

附 录 D
(资料性附录)

本标准章条编号与 IEC 61619:1997 章条编号对照

D.1 表 D.1 给出了本标准章条编号与 IEC 61619:1997 的章条编号对照。

表 D.1 本标准章条编号与 IEC 61619:1997 章条编号对照

本标准章条编号	IEC 61619:1997 的章条编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5	6
6	5
7	—
8	7
9	8
10	9
11	10
12	11
13	12
14	13
15	14
附录 A	附录 A 图 A.1
附录 B	附录 A 表 A.1
附录 C	附录 A 表 A.2
附录 D	—