

## اندازه گیری بی فنیل پلی کلراتها (PCBs)<sup>۱</sup> در روغن ترانسفورماتور به روش کروماتوگرافی گازی (GC)<sup>۲</sup> و مقایسه آن با روشهای دیگر

محمد رضا عابدی  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان

محسن محسنی  
تکتم نیرحیبی  
شرکت تعمیر و نگهداری تاسیسات انتقال نیرو خراسان

واژه های کلیدی: PCB، آسکارل، گاز کروماتوگرافی، روغن ترانسفورماتور :

موارد مهمی است که در صنعت برق باید دنبال گردد. در این مقاله مجموعه فعالیتهایی که برای اندازه گیری دقیق این مواد در روغنها و تجهیزات آلوده که در شرکت تعمیر و نگهداری تاسیسات انتقال نیروی خراسان با همکاری اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی خراسان انجام شده توضیح داده شده است، که شامل معرفی کلی، روشهای مختلف اندازه گیری، اصول اندازه گیری هر روش، مقایسه مزایا و معایب آنها با یکدیگر و تشریح روش استاندارد اندازه گیری یعنی روش گاز کروماتوگرافی که در حال حاضر در خراسان در حال انجام است، می باشد.

### (۱) مقدمه:

بی فنیل پلی کلرات (PCB) یک ترکیب آروماتیک است و نوع آن با مقدار کلر موجود در آن مشخص

### چکیده:

بی فنیل پلی کلراتها (PCBs) ترکیبات آروماتیک کلردار هستند که سابقاً تحت عنوان روغنهای آسکارل بعنوان عایق در تجهیزات الکتریکی مورد استفاده قرار می گرفتند که در اواخر دهه ۱۹۶۰ بعلت خواص سمی و سرطانزا بودن و مشکلات زیست محیطی، قوانین منع مصرف برای آنها وضع گردید.

کنوانسیون بین المللی<sup>۳</sup> POPS جهت جلوگیری از پخش و افزایش این مواد، قوانین بین المللی سیاهه برداری از منابع آلوده کننده و منهدم سازی آنها را در دستور کار خود قرار داده که بصورت تهیه استاندارد انجام می گردد، و بخش محیط زیست توانیر مسئولیت اجرای صحیح آنرا در صنعت برق بعهده دارد. لذا اندازه گیری دقیق میزان PCB در تجهیزات و روغنها از

1 Polychlorinated biphenyls  
2 Gas Chromatography  
3 Persistent Organic Pollutants

پایداری شیمیایی بالای آنها به شدت برای محیط زیست مضر و آلوده کننده می‌باشند به این دلیل، استفاده از PCBها در بیشتر کشورهای صنعتی ممنوع و یا خیلی محدود شده است. (۳)

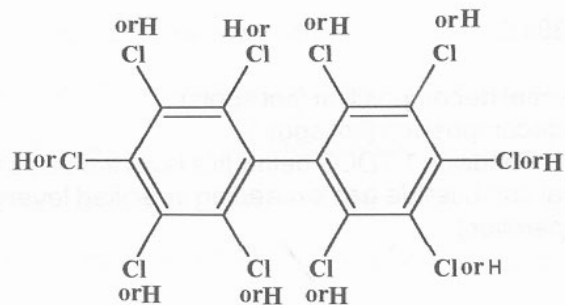
مدارک زیادی وجود دارد که بیشتر ترانسفورماتورهای روغنی که امروز در حال کار هستند توسط PCBها آلوده شده‌اند، اگرچه این ترانسفورماتورها هرگز با PCB پر نشده‌اند. ولی به دلیل محدودیتهای موجود در استفاده از PCBها، بیشتر ترانسفورماتورها که در ابتدا حاوی PCB بوده‌اند، تخلیه شده و با مایعات عایق دیگر پر شده‌اند، در نتیجه ترانسفورماتور پر شده می‌تواند حاوی PCBها باشد و یا استفاده مشترک از دستگاههای تصفیه روغن می‌تواند از عوامل دیگر آلودگی باشد.

مشکل اصلی در مورد این مواد تولید دی‌اکسین سمی به مقدار زیاد و دی بنزوفوران به ویژه در مواقعی است که مقداری از مواد می‌سوزد. آتش گرفتن تجهیزات دارای PCB به طور وسیعی آلودگی را بیشتر کرده، تمام ساختمانها و تجهیزات اطراف به دی‌اکسین و دی بنزوفوران آلوده می‌شوند و زدودن آلودگی به سختی صورت خواهد گرفت.

برای تخریب PCB میتوان به شکستن مولکولهای آن مبادرت کرد. برای شکستن مولکولهای PCB نیاز به انرژی است که عموماً از طریق، شیمیایی، حرارت مستقیم، بیولوژیکی یا منابع تشعشعی دیگر انجام می‌شود. (۴)

سوزاندن یکی از راههای قدیمی برای از بین بردن ضایعات است. PCBها به سختی کاملاً سوزانده می‌شوند. پایداری شیمیایی آنها و تاخیر در آتش گرفتن و طولانی بودن فرایند عمل از مشخصات خاص این مواد است. کوره باید در حرارت ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد کار کند و زمان کامل اقامت در این درجه

می‌شود. PCB ماده بسیار مقاومی در مقابل تجزیه و شکنندگی مولکولی از نظر شیمیایی و بیولوژیکی است، که در صورت وجود اتمهای کلر بیشتر، مقدار مقاومت آنها نیز افزایش می‌یابد فرمول شیمیایی عمومی آنها بشکل زیر است (۱):



Chemical Structure of PCBs

PCB سابقاً تحت نام روغنهای آسکارل به فروش می‌رسید و به صورت ترکیب شیمیایی و تحت نام تجارتي آرکولار<sup>۳</sup> در بازار عرضه می‌شود. نوع آرکولار با یک عدد چهار رقمی مشخص میشود، مثل آرکولار ۱۲۶۰. دو رقم اول تعداد اتم کربن موجود در هر ملکول (در اینجا عدد ۱۲) و دو رقم آخر درصد وزنی کلر موجود (عدد ۶۰ در اینجا) در یک آرکولار تجارتي را نشان میدهد. PCB از ۲۰۹ شکل بی‌فنیل کلردار شده تشکیل یافته که تمام اشکال آن در طبیعت شناخته نشده است (۲).

حدود ۵۰ سال است که PCBها به طور گسترده بعنوان مایعات دی الکتریک در تجهیزاتی مثل ترانسفورماتورها و خازنها مورد استفاده قرار گرفته‌اند و هنوز هم استفاده می‌شوند. عموماً آنها از لحاظ شیمیایی پایدار و غیر قابل اشتعال هستند و خواص الکتریکی مطلوبی دارند. اما در اواخر دهه ۱۹۶۰ مشخص شد که

<sup>3</sup> Arocolar

حرارت باید سه ثانیه باشد.

آزمایش، هر کدام از این ۴ روش می‌تواند مناسب باشد. وقتی که سرعت و مسائل اقتصادی مهم هستند، روش شیمیائی ترجیح داده می‌شود. در این حالت یک جواب بله و خیر حاصل می‌شود. وقتی که باید یک مقدار عددی برای PCB بدست آورد و باید از سرمایه گذاری سنگین اجتناب کرد می‌توان از روش دوم استفاده کرد. روش اول و دوم، مقدار کل کلر را اندازه می‌گیرند. روش چهارم (GC)، وقتی استفاده می‌شود که مقدار واقعی یک PCB خاص مورد نظر باشد و ترکیبات کلردار دیگر مورد نظر نباشند. دو روش اول ممکن است مقادیر مثبت اشتباهی ارائه دهند اما مقادیر منفی اشتباهی ارائه نمی‌دهند. این موضوع ما را مطمئن می‌سازد که از مقادیر مجاز PCB تجاوزی صورت نگرفته است. اما با توجه به قیمت بالای روغن و خود ترانسفورماتور این مقادیر مثبت اشتباه ممکن است چندین تجهیز باارزش را بدون دلیل بعلت آنالیز غلط از حوزه بهره‌برداری خارج کرده و یا هزینه‌های گزاف تصفیه و تخریب PCB را به وی تحمیل نماید. بهمین دلیل در استاندارد IEC روش استاندارد اندازه‌گیری PCB روش گاز کروماتوگرافی پیشنهاد شده است.

روش دیگر، روش شیمیائی است که برای حذف PCB از روغنهای آلوده به PCB استفاده می‌شود. این روش بر اساس واکنش یک فلز قلیایی (مانند سدیم و پتاسیم) است که به صورت ترکیب آلی فلزی (پلی اتیلن گلیکولات سدیم یا پتاسیم) استفاده می‌شود. کلر موجود در PCB به نمکهای معدنی تبدیل می‌شود. این روش را میتوان برای روغنهایی که PCB آنها ۳۰۰ppm یا کمتر است بکار برد. بسته به نحوه عملکرد مقدار PCB را میتوان به چند ppm کاهش دهد. برای مثال در روشی که توسط شرکت Sunohio صورت گرفت، غلظت PCB یک نمونه روغن ترانسفورماتور از ۲۲۵ppm به ۱ppm کاهش داده شد. بزرگترین امتیاز این روش آن است که روغنهای نفتنی استفاده شده در ترانسفورماتورها را که آلوده به PCB هستند می‌توان در آینده دوباره مورد استفاده قرار داد.

روش فرآیند بهبود با هیدروژن نیز در بسیاری از نقاط دنیا انجام می‌شود. فرآیند تجزیه کلرزدایی به وسیله هیدروژن کردن در فشار بالای گاز هیدروژن و در حضور یک کاتالیزور، باعث نابودی PCB می‌شود.

## ۲) روشهای اندازه‌گیری PCB

۴ روش عمده و متفاوت اندازه‌گیری PCB در روغن ترانسفورماتور وجود دارد. اولین روش، یک روش شیمیائی است که تخمین نهائی بصورت رنگ سنجی صورت می‌گیرد. دومین روش، اندازه‌گیری الکترومتری است، سومین روش فلورسانس اشعه X و چهارمین روش GC است. (۵)

نشان داده شده که بسته به نوع نمونه و شرایط

## ۲-۱) روش شیمیائی برای تعیین PCBها در

### روغن با تخمین رنگ سنجی:

نمونه در ابتدا با ترکیبی از سدیم واکنش داده می‌شود در نتیجه یون کلرید آزاد می‌شود. کلرید آزاد شده سپس بداخل یک فاز مایه کشانیده شده و در آنجا با یک واکنشگر رنگی اندازه‌گیری می‌شود. در معمولترین روش، مقدار مشخصی از نیترات جیوه II اضافه و سپس مقدار کمی دی فنیل کاربازون اضافه

## ۲-۴) روش اندازه‌گیری PCB در روغن

### توسط GC

یک کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز ربایش الکترونی (ECD)<sup>4</sup> پیچیده و دقیقترین سیستمی است که میتواند شناسائی PCBهای موجود در روغن را امکانپذیر سازد. آشکارساز ECD به ترکیبات حاوی کلر مثل PCBها خیلی حساس است. بنابراین، هنگامی که این حساسیت بالا با تفکیک قابل قبول GC ترکیب می‌شود، شناسایی می‌تواند مقدار PCB موجود را مشخص کند و همچنین می‌تواند مشخص کند که کدام آرکولار خاص یا آرکولارها در روغن موجود هستند.

زمان برای آماده سازی نمونه حدود ۵ دقیقه و برای آنالیز GC حدود ۳۵ تا ۷۰ دقیقه است. بازه دینامیکی تجزیه بین یک تا ۵۰۰ ppm از PCB است؛ نمونه‌هایی حاوی بیشتر از ۵۰۰ ppm باید رقیق شوند تا در بازه تجزیه‌ای قرار گیرند. دقت تجزیه ای گزارش شده ۱۰٪ ± بین آزمایشگاهها است.

این روش دارای حد تشخیص پایین خاص PCB است وقتی نمونه‌ها با منابع کلرید غیر از PCBها آلوده شده باشند فقط از این روش می‌توان استفاده کرد اگرچه گران و وقتگیر است و به فرد متخصص و آزمایشگاه نیاز دارد. اما با توجه به قیمت بالای تجهیزات و روغن و همچنین حساسیت بیشتر و کنترل روشهای اندازه‌گیری کارگاهی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

می‌شود. این ترکیب با یون جیوه II یک رنگ ارغوانی تولید میکند. اگر بعد از واکنش کردن جیوه با کلر، جیوه آزاد مانده باشد رنگ ارغوانی تولید می‌شود، ولی در صورتی که تمام جیوه مصرف شده باشد هیچ رنگی تولید نمی‌شود.

## ۲-۲) روش اندازه‌گیری PCBها در روغن

### به روش الکتروشیمیایی:

نمونه با واکنشگر خاصی (با اساس سدیم) ترکیب داده میشود تا یون کلرید آزاد شود. سپس مقدار کلرید آزاد شده توسط یک الکتروود انتخابگر یون کلرید اندازه‌گیری می‌شود. دستگاههای تجارتي می‌توانند جواب را بصورت مقدار PCB (بر حسب ppm) تبدیل کرده و نشان دهند. البته چون آرکولارهای مختلف مقادیر متفاوتی کلر دارند (آرکولار  $>1242$   $1254 > 1260$ ) بنابراین باید از نوع PCB آلوده کننده روغن آگاه بود و آنگاه مقدار کلر اندازه‌گیری شده را به مقدار PCB نسبت داد که این موضوع یکی از منابع خطای این روش است. آزمایشات انجام شده در سالهای اخیر با دو روش قبل صورت گرفته است.

## ۲-۳) فلورسانس اشعه X

نمونه در ظرفی که اشعه X میتواند از آن عبور کند قرار داده میشود. به نمونه یک طول موج خاص تابانیده می‌شود، اگر مولکول PCB موجود باشد تابشی متفاوت اما مشخص (تابش فلورسانس) منتشر می‌شود. از روی شدت نور منتشر شده می‌توان مقدار کلر را اندازه گرفت. این مقدار کلر را می‌توان به مقدار PCB (بر حسب ppm) تبدیل کرد. (۱۰)

<sup>4</sup> Electron Capture Detector

جدول ۱: مقایسه روشهای اندازه‌گیری PCB در روغن ترانسفورماتور

نام روش	اساس روش	مزایا	معایب	حدود قیمتی*
رنگ سنجی Colorimetric	بصورت کیت است، مقدار کل کلر را در نمونه اندازه میگیرد	ساده، ارزان، سریع، قابل حمل	تخریبی است، خاص PCB نیست، جواب کمی نیست، فقط بلی یا خیر خطای مثبت	۱۰ دلار به ازاء هر تست
الکتروود انتخابگر Electrochemical	مقدار کل کلر را در نمونه اندازه میگیرد	حد تشخیص پایین (حدود ۲ppm) در غلظتهای ۲۰۰-۲۰۰۰ppm مانند GC، سریع است، به فرد متخصص نیاز ندارد، می‌تواند در محل انجام شود	تخریبی است، خاص PCB نیست، خطای مثبت	شش هزار دلار
فلورسانس اشعه X	مقدار کل کلر را اندازه میگیرد	غیرمخرب است	گران است، خاص PCB نیست، به فرد متخصص نیاز دارد، باید در آزمایشگاه انجام شود	۱۵۰۰۰ دلار
کروماتوگرافی گازی Gas chromatography	PCB را از مواد دیگر جدا کرده و سپس اندازه‌گیری میکند	حد تشخیص پایین، خاص PCB است، وقتی نمونه‌ها با منابع کلرید غیر از PCBها آلوده شده باشند فقط از این روش میتوان استفاده کرد	گران است، به فرد متخصص نیاز دارد، باید در آزمایشگاه انجام شود، وقت‌گیر است	۳۰۰۰۰ دلار

\*هزینه انجام هر تست برای تمام روشها حدوداً یکسان است، ولی سرمایه‌گذاری اولیه برای راه اندازی هر یک از روشها متفاوت است.

### ۳) اندازه‌گیری PCB در روغنهای عایق معدنی توسط کروماتوگرافی گازی (GC)

#### ۳-۱) کلیات

که بصورت جداگانه گرم می‌شوند، مورد نیاز است. کنترلرها برای ستون و آشکارساز باید حدود  $\pm 0.5$  و برای محل تزریق باید حدود  $1^\circ\text{C} \pm$  ابقا گردند. تعداد زیادی از دستگاههای GC در تجزیه روغنها برای اندازه‌گیری مقدار PCB استفاده میشوند، اما دستگاهی که در این تحقیق استفاده شده است دستگاه GC (Shimadzu 17000A) با آشکارساز ECD اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی خراسان بود. برای یک اندازه‌گیری مناسب باید مراحل آماده‌سازی دستگاه با شرایط بهینه، نمونه‌گیری و آماده‌سازی آن، حذف

ایزومرهای مختلف PCB توسط GC اندازه‌گیری می‌شوند. دستگاه GC از یک ستون با راندمان بالا برای جداسازی PCBها بصورت گروههای مجزا یا کوچکی از ایزومرهای همپوشانی شده استفاده می‌کند. دستگاه GC با اون، آشکارساز ECD و محل تزریق

در این روش تحقیق از هر دو روش استفاده شد ولی بعلت اینکه انجام تست به دقیقترین شکل ممکن هدف بود بطریقی که بتوان از آن برای کالیبراسیون روشهای دیگر که در کشور متداول است استفاده نمود، روش ب در بخشهای بعدی بیشتر توضیح داده خواهد شد.

### ۳-۳) شرایط انجام آزمایش

شرایط پیشنهادی زیر مقایسه بین شرایط بهینه پیشنهادی استانداردها و شرایط بهینه بدست آمده در این تحقیق می باشد که در نتیجه سه ماه کار مداوم حاصل شده است.

مزاحمتها، تهیه کروماتوگرامها، شناسایی کیفی، کالیبراسیون و ارزیابی کروماتوگرامها (آنالیز کمی) را طی نمود که در بخشهای بعدی به تفصیل آورده شده است.

### ۲-۳) انواع روشهای GC در اندازه گیری PCBها

بسته به دقت مورد نظر این روش به دو صورت زیر انجام می‌شود:

الف) روش ستونهای انباشته (packed) مطابق با ASTM D4059 یا IEC 60997. برای وقتی که دقت خیلی بالایی مد نظر نیست. (۶،۷)

ب) روش ستونهای موئینه (capillary) مطابق با IEC 61619 برای مواردی که دقت و تشخیص بالا مد نظر است. (۸)

### جدول ۲: شرایط انجام آزمایش در روش PACKED (روشهای ASTM 4059, IEC 997 و

روش انجام شده در آزمایشگاه شرکت انتقال نیرو و استاندارد خراسان)

مشخصه	ASTM 4059	IEC 997	در این تحقیق
تجهیزات	ستون	بین ۱۸۰ و ۲۰۰°C ایزوترمال (همدم)	بین ۱۶۵ و ۲۰۰°C ایزوترمال
	آشکارساز	بین ۲۸۰ و ۳۵۰°C	۳۰۰°C
	محل تزریق	بالاتر از ۲۵۰°C	۲۵۰°C
سرعت گاز حامل	۱۵-۶۰ ml/min	۳۰-۶۰ ml/min	۱۵-۴۰ ml/min
فازهای ساکن (ستون)	OV101, OV1, DC200	SE 30, OV 101, OV1 SP 2100 یا	OV1
نوع گاز حامل	مخلوط آرگون متان ۹۵-۵ یا نیتروژن خالص	مخلوط آرگون متان ۹۵-۵ یا نیتروژن خالص	نیتروژن خالص

جدول ۳: شرایط انجام آزمایش در روش (IEC 61619) CAPILLARY و روش انجام شده در آزمایشگاه شرکت انتقال نیرو و استاندارد خراسان)

در این تحقیق	IEC 61619			مشخصه	
	On-Column	splitless	split	حالت تزریق	دمای: ستون
split	On-Column	splitless	split	حالت تزریق	دمای: ستون
۲ دقیقه	۰٫۵ دقیقه	۱ دقیقه	۲ تا ۰ دقیقه	زمان همدمای اولیه	دمای اولیه
۱۳۰°C	۷۰°C	۵۰°C	۱۳۰°C	دمای اولیه	برنامه‌ریزی دمایی
۱۳۰ تا °C/min ۷/۵ ۱۹۰°C	۱۳۰°C تا ۷۰	۱۳۰°C تا ۵۰	۲۹۰°C تا ۱۳۰	برنامه‌ریزی دمایی	برنامه‌ریزی دمایی
۱۹۰ تا °C/min ۲/۵ ۲۷۵°C	۲/۵°C/min	۴۰°C/min	۲/۵°C/min	برنامه‌ریزی دمایی	برنامه‌ریزی دمایی
۵ دقیقه	۵ دقیقه	۵ دقیقه	۵ دقیقه	زمان استراحت	زمان استراحت
۱۳۰°C	۷۰°C	۵۰°C	۱۳۰°C	خنک شدن تا	خنک شدن تا
۳۰۰°C	۳۰۰ - ۳۵۰°C			آشکارساز	آشکارساز
°C۲۵۰ >	°C۲۵۰ >			محل تزریق	محل تزریق
۰/۶ ml/min	۱ ml/min			سرعت جریان گاز حامل:	سرعت جریان گاز حامل:
CP SIL- 8S	سیلیکونی که ۵٪ فنیل متیل روی ستون لوله موئین سیلیکاتی پیوند داده شده			جنس	جنس
۵۰ متر	۵۰ تا ۶۰ متر			طول	طول
۰/۲۵ mm	۰/۳۵ mm تا ۰/۲			قطر داخلی	قطر داخلی
۰/۲۵ μm	۰/۲۵ μm تا ۰/۱			ضخامت فیلم	ضخامت فیلم
نیتروژن با خلوص ٪۹۹/۹۹۹	هلیوم یا هیدروژن، با خلوص حداقل ٪۹۹/۹۹			گاز حامل	گاز حامل
نیتروژن با خلوص ٪۹۹/۹۹۹	آرگون/متان، ٪۹۵ / ٪۵ / یا نیتروژن با خلوص ٪۹۹/۹۹			گاز جبرانی (Make up)	گاز جبرانی (Make up)
۴۰ ml/min	۲۰-۵۰ ml/min			سرعت جریان گاز جبرانی	سرعت جریان گاز جبرانی

برای آنالیز PCB استفاده کرد. برای اجتناب از آلودگی نمونه‌ها، تمام مواد کمکی مورد استفاده (لوله‌ها، اتصالات، مهره‌ها و ...) باید یکبار مصرف بوده و عاری از مواد مزاحم باشد.

### ۳-۵) مزاحمتها و روشهای از بین بردن آنها:

#### ۳-۵-الف) اثرات اکسیژن و بخار آب:

اکسیژن موجود در گاز حامل یا در گاز عبوری

### ۳-۴) جمع‌آوری نمونه و کارکردن با آن

نمونه‌برداری باید مطابق دستورالعمل IEC60475 صورت گیرد. مزاحمتهای روش ممکن است توسط آلودگی در حلالها، واکنشگرها، شیشه آلات و تجهیزات دیگری که در فرآیند استفاده می‌شوند بوجود می‌آیند. در طی نمونه‌گیری، انبار و کار کردن باید حداکثر دقت شود تا اینکه خطر آلودگی را به حداقل رسانید. بهتر است که دستگاههای نمونه‌برداری را تنها

باعث خطاهائی در اندازه‌گیری کمی می‌شود. خطاهای کلی که ممکن است توسط حضور روغن ایجاد شوند با رقیق کردن روغن با نسبت ۱/۵۰ تا ۱/۱۰۰ به حداقل می‌رسد، بنابراین مقدار روغن عبور کرده از ستون به حداقل می‌رسد. در چنین رقیق‌سازی، روش تا وقتی غلظت PCB در نمونه تزریق شده  $2\mu\text{g}/\text{gr}$  باشد هنوز مناسب است.

### ۳-۶) تهیه کروماتوگرام و شناسایی کیفی

نمونه روغن به صورت کمی با یک حلال مناسب (هپتان) رقیق می‌شود و یک مقدار مناسب به داخل یک ستون کروماتوگرافی تزریق می‌شود. اجزاء توسط یک گاز حامل از درون ستون عبور می‌کنند و بعد از خروج از ستون توسط یک آشکارساز ربایش الکترون (ECD) آشکارسازی شده و به صورت یک کروماتوگرام ثبت می‌شوند. ترکیبات مختلف PCB با زمانهای مختلف در ستون بازداری می‌شوند، و بنابراین کروماتوگرام دارای مجموعه‌ای از پیکها است که هر کدام توسط زمان بازداری مخصوص خودشان شناسایی می‌شوند. هر پیک به گروهی از ترکیبات هم‌جنس<sup>۵</sup> تعلق دارد (نوعاً به ۴ یا ۵ ایزومر PCB) (با ۲ ایزومر در روش ب)؛ مساحت یا ارتفاع هر پیک به مقدار آن گروه خاص موجود در نمونه بستگی دارد. برای شناسایی پیکها در روش ستون انباشته از ماده -p,p'-biphenyl و در روش ستون مؤئینه از مواد 7DCB و 8TCB.

با مقایسه زمان بازداری هر جزء PCB و زمان بازداری مواد فوق یک زمان بازداری نسبی تجربی

می‌تواند با روغن معدنی داخل دستگاه GC واکنش داده و محصولات اکسیداسیونی بدهد که آشکارساز ECD به آنها پاسخ می‌دهد. باید مواظب بود تا از خلوص گاز حامل و گاز عبوری (purge) اطمینان حاصل کرد و از نشت هوا به داخل محل تزریق، ستون و آشکارساز دستگاه GC ممانعت بعمل آورد. تله‌های اکسیژن و بخار آب در خط لوله گاز پیشنهاد می‌شوند.

### ۳-۵-ب) اثرات مواد الکتروفیل و حاصل از اکسیداسیون:

آشکارسازهای ECD به ترکیبات خاصی غیر از PCBها که در روغنهای عایق معدنی یافت می‌شوند پاسخ می‌دهند، مهمترین آنها محصولات حاصل از اکسیداسیون و مواد الکتروفیل دیگر هستند. این ترکیبات می‌توانند پیکهائی با زمانهای بازداری مشابه PCBها داشته باشند. مزاحمتها توسط استفاده از یکی از روشهای تمیز کردن پیشنهادی به حداقل می‌رسند.

۳-۵-ب-۱) حدود یک میلی‌لیتر از نمونه رقیق شده را با استفاده از ماده جاذب سطح (فلوریسیل) مخلوط کرده پس از همزدن با صافی جدا می‌کنند. می‌توان از ستونهای آماده تجارتي استفاده کرد. ما از فلوریسیل 6S شرکت ساپلکو استفاده کردیم.

۳-۵-ب-۲) نمونه را با هپتان یا هگزان خالص رقیق کرده توسط همزدن با اسید سولفوریک غلیظ به دوفاز آلی و آبی تقسیم می‌شود، مواد الکتروفیل در فاز آبی باقی می‌مانند که با کیف دکانتور قابل جداسازی است.

### ۳-۵-پ) اثرات روغن:

روغن معدنی خودش نیز بعنوان یک ماده مزاحم عمل می‌کند، و اگر به مقدار خیلی زیاد موجود باشد، تغییرات مشخصی در کروماتوگرام ایجاد می‌کند و

<sup>5</sup> Congeners

<sup>6</sup> 1,1' bis(4-chlorophenyl) ethane

<sup>7</sup> Deca chlorobiphenyl

<sup>8</sup> 2,4,6-Trichlorobiphenyl



PCB مربوط به آن پیک در نمونه بدست آید. مجموع تمام این مشارکتها کل PCB موجود در نمونه رقیق شده را می‌دهد و اگر آنرا در ضریبی ضرب کنیم تا رقت محلول تزریق شده در نظر گرفته شود غلظت PCB در نمونه روغن اصلی داده می‌شود. (۹)

وقتی در نمونه بیش از یک نوع آسکارل موجود است، استاندارد از مقادیر مساوی آرکولار ۱۲۴۲، ۱۲۵۴ و ۱۲۶۰ ساخته شده و همان روش دنبال می‌شود، از سهم مشخص هر PCB در چنین مخلوطی استفاده می‌شود.

ERRT<sup>۹</sup> بدست می‌آید که نوع PCB را می‌توان با آن توسط شکلهای ۱ الی ۴ شناسایی نمود. کروماتوگرامهای سمت راست مربوط به روش ستونهای انباشته و کروماتوگرامهای سمت چپ مربوط به روش ستونهای موئین می‌باشد همانگونه که دیده می‌شود ستونهای موئین جزئیات بیشتری را مشخص می‌کند.

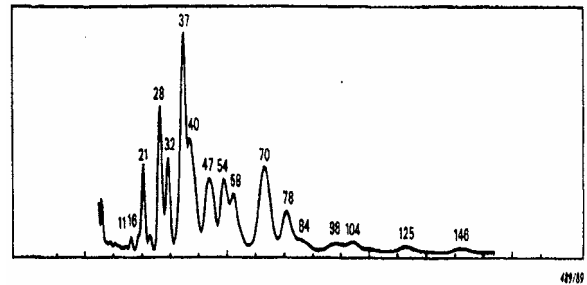
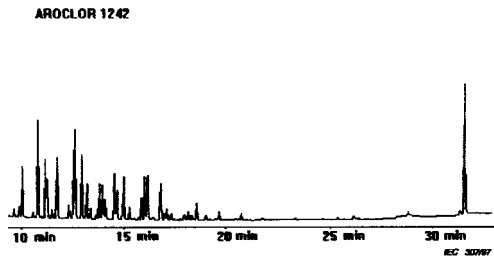
### ۳-۷) ارزیابی کروماتوگرامها (آنالیز کمی) و

#### کالیبراسیون

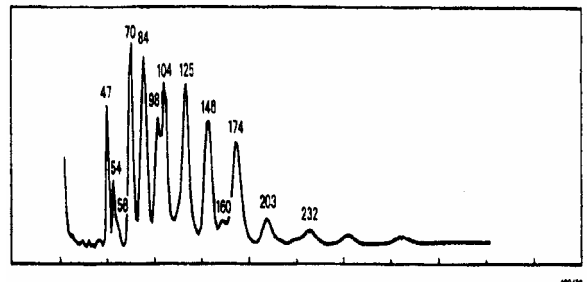
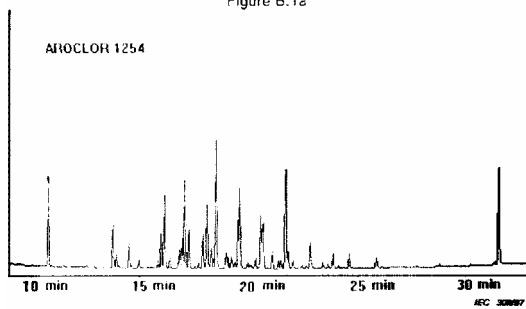
وقتی که تنها یک نوع آسکارل در نمونه موجود باشد، مقدار کل PCB با مقایسه کروماتوگرام نمونه روغن ("کروماتوگرام نمونه") با کروماتوگرام یک نوع مشابه از آسکارل استاندارد ("کروماتوگرام استاندارد") که در همان دستگاه GC و با استفاده از یک محلول شامل تقریباً غلظت مشابهی از روغن معدنی داخل محلول نمونه می‌باشد گرفته می‌شود. عموماً، آسکارل استاندارد آرکولارهای ۱۲۴۲، ۱۲۵۴ یا ۱۲۶۰ هستند. این نامها، نامهای تجارتي هستند که توسط شرکت مونسانتو<sup>۱۰</sup> استفاده می‌شوند. این مواد بعنوان استاندارد استفاده می‌شوند چونکه آنها تنها آسکارلهائی هستند که بطور گسترده در دسترس قرار دارند و سهم کل PCBهای مربوط به هر پیک کروماتوگرام مشخص است، چونکه این مقادیر برای اندازه‌گیری کمی مورد نیاز هستند. کل غلظت PCB در نمونه توسط محاسبه نسبت مساحتها یا ارتفاعهای هر جفت پیک در کروماتوگرامهای نمونه و استاندارد (یعنی، پیکهای با زمانهای بازداری یکسان و ضرب کردن این نسبت در مقدار PCB که توسط آن پیک در کروماتوگرام استاندارد نشان داده شده است بدست می‌آید تا سهم

<sup>۹</sup> Experimental relative retention time

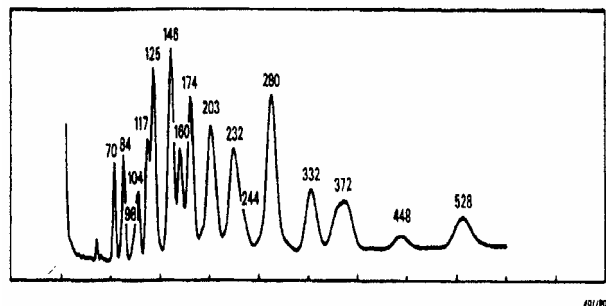
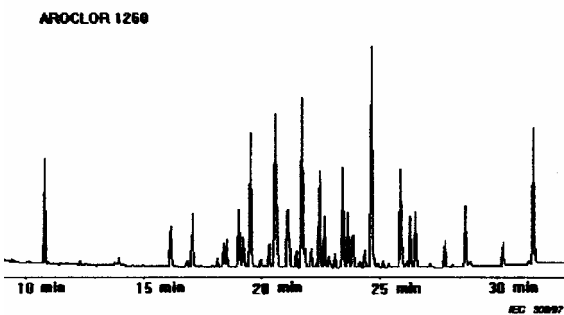
<sup>۱۰</sup> Monsanto



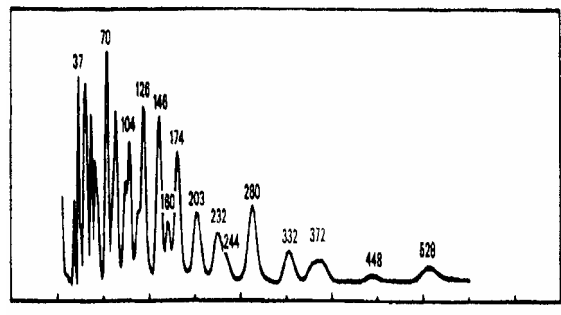
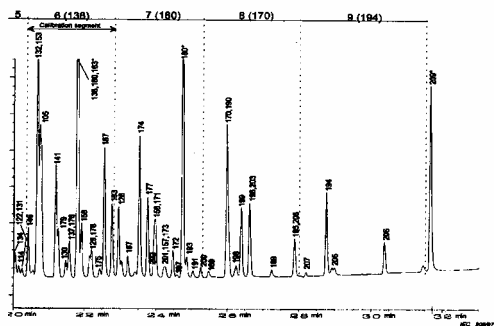
شکل ۱: آرکلور ۱۲۴۲



شکل ۲: آرکلور ۱۲۵۴



شکل ۳: آرکلور ۱۲۶۰



شکل ۴: آرکلورهای ۱۲۴۲، ۱۲۵۴ و ۱۲۶۰ (۱:۱:۱)

## منابع :

- ۱) پهلوانپور، بهروز؛ لشگری، غلامحسن، مشکلات و راه‌حلهای کارکردن با PCB، ماهنامه صنعت برق، جلد ۵۶، دی ۱۳۷۹، ۴۴-۵۰.
- 2) Standard specification for chlorinated aromatic hydrocarbons (Askarels) for transformers, ASTM D-2283, 1986 (Reapproved 1991).
- 3) Finch, S., A Comparison of current PCB Analytical techniques, Dexsil Corporation.
- 4) Chemical Dehalogenation, EPA/540/R-92/013a, OSWER Directive No. 9355.0-38, 1992.
- 5) Finch, S. R.; Lavigne, D. A., Journal of chromatographic science, July 1990.
- 6) Standard test method for analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in insulating liquids by gas chromatography, ASTM D-4059, 1996.
- 7) Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in mineral insulating oils by packed column gas chromatography (GC), IEC 997, 1989.
- 8) Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs), method of determination by capillary column gas chromatography IEC 61619, 1997.
- 9) Robbat, Albert, On-site detection of polychlorinated biphenyls at a hazardous waste site, Anal. chem., 1992, 64, 358-364.
- 10) Finch, S., Available options for the analysis of PCBs, Dexsil Corporation, DTR-12-02.