

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
997**

Première édition
First edition
1989-10

**Détermination des polychlorobiphényles (PCB)
dans les huiles minérales isolantes par
chromatographie en phase gazeuse (CPG)
sur colonnes remplies**

**Determination of polychlorinated
biphenyls (PCBs) in mineral
insulating oils by packed column gas
chromatography (GC)**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 997: 1989

Numéros des publications

Depuis le 1^{er} janvier 1997, les publications de la CEI sont numérotées à partir de 60000.

Publications consolidées

Les versions consolidées de certaines publications de la CEI incorporant les amendements sont disponibles. Par exemple, les numéros d'édition 1.0, 1.1 et 1.2 indiquent respectivement la publication de base, la publication de base incorporant l'amendement 1, et la publication de base incorporant les amendements 1 et 2.

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles dans le Catalogue de la CEI.

Les renseignements relatifs à des questions à l'étude et des travaux en cours entrepris par le comité technique qui a établi cette publication, ainsi que la liste des publications établies, se trouvent dans les documents ci-dessous:

- «Site web» de la CEI*
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement (Catalogue en ligne)*
- **Bulletin de la CEI**
Disponible à la fois au «site web» de la CEI* et comme périodique imprimé

Terminologie, symboles graphiques et littéraux

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 60050: *Vocabulaire Electrotechnique International (VEI)*.

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera la CEI 60027: *Symboles littéraux à utiliser en électrotechnique*, la CEI 60417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles*, et la CEI 60617: *Symboles graphiques pour schémas*.

* Voir adresse «site web» sur la page de titre.

Numbering

As from 1 January 1997 all IEC publications are issued with a designation in the 60000 series.

Consolidated publications

Consolidated versions of some IEC publications including amendments are available. For example, edition numbers 1.0, 1.1 and 1.2 refer, respectively, to the base publication, the base publication incorporating amendment 1 and the base publication incorporating amendments 1 and 2.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available in the IEC catalogue.

Information on the subjects under consideration and work in progress undertaken by the technical committee which has prepared this publication, as well as the list of publications issued, is to be found at the following IEC sources:

- **IEC web site***
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates (On-line catalogue)*
- **IEC Bulletin**
Available both at the IEC web site* and as a printed periodical

Terminology, graphical and letter symbols

For general terminology, readers are referred to IEC 60050: *International Electrotechnical Vocabulary (IEV)*.

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications IEC 60027: *Letter symbols to be used in electrical technology*, IEC 60417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets* and IEC 60617: *Graphical symbols for diagrams*.

* See web site address on title page.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC
997**

Première édition
First edition
1989-10

**Détermination des polychlorobiphényles (PCB)
dans les huiles minérales isolantes par
chromatographie en phase gazeuse (CPG)
sur colonnes remplies**

**Determination of polychlorinated
biphenyls (PCBs) in mineral
insulating oils by packed column gas
chromatography (GC)**

© IEC 1989 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni
utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun
procédé, électronique ou mécanique, y compris la photo-
copie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in
any form or by any means, electronic or mechanical,
including photocopying and microfilm, without permission in
writing from the publisher.

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

e-mail: inmail@iec.ch

3, rue de Varembe Geneva, Switzerland
IEC web site <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

S

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
PREAMBULE	4
PREFACE	4
INTRODUCTION	6
 Articles	
1. Domaine d'application	6
2. Résumé de la méthode	8
3. Sources d'erreurs	10
4. Appareillage	14
5. Réactifs et produits	16
6. Conditions opératoires du chromatographe	18
7. Obtention des chromatogrammes étalons	20
8. Obtention du chromatogramme échantillon	22
9. Calculs	26
10. Rapport	30
11. Fidélité	30
 ANNEXE A - Nomenclature et composition	 34
FIGURES	44

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
PREFACE	5
INTRODUCTION	7
 Clause	
1. Scope	7
2. Summary of the method	9
3. Sources of error	11
4. Apparatus	15
5. Reagents and materials	17
6. Chromatograph operating conditions	19
7. Preparation of standard chromatograms	21
8. Preparation of sample chromatogram	23
9. Calculations	27
10. Report	31
11. Precision	31
 APPENDIX A - Nomenclature and composition	35
FIGURES	44

COMMISSION ELECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DETERMINATION DES POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) DANS LES HUILES
MINERALES ISOLANTES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE
GAZEUSE (CPG) SUR COLONNES REMPLIES

PREAMBULE

- 1) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par des Comités d'Etudes ou sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 2) Ces décisions constituent des recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 3) Dans le but d'encourager l'unification internationale, la CEI exprime le vœu que tous les Comités nationaux adoptent dans leurs règles nationales le texte de la recommandation de la CEI, dans la mesure où les conditions nationales le permettent. Toute divergence entre la recommandation de la CEI et la règle nationale correspondante doit, dans la mesure du possible, être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

PREFACE

La présente norme a été établie par le Comité d'Etudes n° 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

Règle des Six Mois	Rapport de vote
10(BC)241	10(BC)253

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

Les publications suivantes de la CEI sont citées dans la présente norme:

- Publications n° 296 (1982): Spécification des huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillage de connexion.
- 588: Askarels pour transformateurs et condensateurs.
- 588-1 (1977): Première partie: Généralités.
- 588-4 (1979): Quatrième partie: Guide pour la maintenance des askarels dans les transformateurs.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN
MINERAL INSULATING OILS BY PACKED COLUMN GAS
CHROMATOGRAPHY (GC)

FOREWORD

- 1) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by Technical Committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 2) They have the form of recommendations for international use and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 3) In order to promote international unification, the IEC expresses the wish that all National Committees should adopt the text of the IEC recommendation for their national rules in so far as national conditions will permit. Any divergence between the IEC recommendation and the corresponding national rules should, as far as possible, be clearly indicated in the latter.

PREFACE

This standard has been prepared by IEC Technical Committee No. 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this standard is based on the following documents:

Six Months' Rule	Report on Voting
10(C0)241	10(C0)253

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the Voting Report indicated in the above table.

The following IEC publications are quoted in this standard:

Publications Nos. 296 (1982): Specification for unused mineral insulating oils for transformers and switchgear.

588: Askarels for transformers and capacitors.

588-1 (1977): Part 1: General.

588-4 (1979): Part 4: Guide for maintenance of transformer askarels in equipment.

DETERMINATION DES POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB) DANS LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG) SUR COLONNES REMPLIES

INTRODUCTION

Les polychlorobiphényles (PCB) furent très utilisés comme diélectriques liquides dans des matériels tels que les transformateurs et les condensateurs pendant cinquante ans environ et le sont encore. Ils allient en général, des caractéristiques de stabilité chimique, d'ininflammabilité aux propriétés électriques souhaitables. Il est devenu clair cependant, à la fin des années soixante, que leur stabilité chimique élevée, associée à des pratiques industrielles non contrôlées (qui n'étaient pas seulement limitées à la construction électrique), conduisit à l'apparition dans l'environnement, sur toute la planète, de PCB à l'état de traces. C'est pourquoi l'emploi des PCB fut banni ou très restreint dans un grand nombre de pays industriels.

C'est un fait bien connu que de nombreux transformateurs immergés dans de l'huile minérale, actuellement en service, sont contaminés par les PCB, même si ces transformateurs ne furent jamais remplis de PCB. En outre, à la suite de la limitation d'emploi des PCB, de nombreux transformateurs qui en contenaient initialement furent vidangés et remplis à nouveau avec d'autres isolants liquides, il en résulte que le liquide de remplissage de ces transformateurs pourrait contenir des PCB. Dans l'un ou l'autre cas et selon la concentration des PCB présents, des astreintes légales peuvent exister quant à la manipulation et à la destruction des liquides contaminés. En conséquence, aux fins légales et de surveillance, il est nécessaire de déterminer la teneur en PCB dans les autres diélectriques liquides pour transformateurs ou autres matériels électriques et appareils en réserve.

La présente norme traite de la détermination des PCB dans l'huile minérale isolante par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes remplies.

1. Domaine d'application

La méthode décrite utilise la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes remplies pour mesurer la concentration des polychlorobiphényles (PCB) que l'on peut rencontrer, en tant qu'impuretés, dans les huiles minérales isolantes. Cette méthode est étudiée pour des mélanges de PCB présents dans les askarels (liquides isolants électriques) et ne s'applique généralement pas à l'analyse de PCB provenant d'autres sources ou rencontrés dans des huiles qui ne seraient pas de qualité électrique.

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) IN MINERAL INSULATING OILS BY PACKED COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY (GC)

INTRODUCTION

Polychlorinated biphenyls (PCBs) have been widely used as dielectric liquids in equipment such as transformers and capacitors for about fifty years and are still in use. In general, they combine the characteristics of chemical stability, non-flammability and desirable electrical properties. However, in the late 1960s, it became evident that their high chemical stability coupled with undesirable industrial practices (not confined to the electrical industry) were leading to traces of PCBs appearing in the environment over the entire globe. For this reason the use of PCBs has either been banned or heavily restricted in a large number of industrial countries.

There is widespread evidence that many mineral oil transformers presently in service are contaminated with PCBs, even though these transformers have never had PCB fillings. In addition, due to restrictions on the use of PCBs, many transformers originally containing PCBs have been drained and refilled with other insulating liquids; the resulting transformer filling could contain PCBs. In either case, depending on the concentration of PCBs present, there may be legal restrictions on the handling and disposal of the contaminated liquid. Thus, for control and legal purposes, it is necessary to determine the amount of PCB in other dielectric liquids in transformers, in other electrical equipment or in storage.

This standard deals with the determination of PCBs in mineral insulating oils by packed column gas chromatography.

1. Scope

This method uses packed column gas chromatography to measure the concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) which may be encountered as impurities in mineral insulating oils. The method is designed for PCB mixtures present in askarels (electrical insulating liquids) and is not generally applicable to PCBs from other sources or contained in non-electrical grade oils.

2. Résumé de la méthode

2.1 Obtention des chromatogrammes

Un volume connu d'échantillon d'huile est dilué dans un volume connu d'un solvant convenable, et une partie aliquote appropriée est injectée en tête de colonne. Les composants sont entraînés dans la colonne par un gaz vecteur, détectés en sortie de colonne à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons (CE) et enregistrés sous forme d'un chromatogramme.

Les différents congénères de PCB sont retenus dans la colonne à différentes durées; ainsi le chromatogramme se compose d'une série de pics dont chacun est identifié par son temps de rétention. Chaque pic correspond à un groupe de congénères de PCB, en pratique quatre ou cinq isomères; l'aire ou la hauteur de chaque pic correspond à la quantité de ce groupe particulier présent dans l'échantillon.

2.2 Elimination des substances interférentes

A un stade quelconque, avant ou après dilution, l'échantillon d'huile est traité pour éliminer les substances autres que les PCB ("substances interférentes") qui pourraient donner des pics chromatographiques, dans le même intervalle de temps de rétention que les PCB à analyser (voir paragraphe 3.2).

2.3 Exploitation des chromatogrammes (analyse quantitative)

Quand il n'existe qu'un seul type d'askarel dans l'échantillon, on détermine la quantité totale de PCB en comparant le chromatogramme de l'échantillon d'huile ("chromatogramme échantillon") au chromatogramme de l'askarel de même type ("chromatogramme étalon"), obtenu avec le même chromatographe et dans les mêmes conditions opératoires, en utilisant une solution ayant approximativement la même concentration en huile minérale que la solution échantillon. D'une manière générale, l'askarel étalon est soit l'Aroclor 1242®, 1254®, ou 1260®, ils sont choisis comme étalons parce qu'ils sont les seuls askarels largement disponibles pour lesquels la proportion de PCB totaux, correspondant à chaque pic chromatographique, est connue, comme cela est nécessaire pour l'analyse quantitative. La concentration totale en PCB de l'échantillon est obtenue en calculant le rapport des aires ou des hauteurs de chaque paire de pics des chromatogrammes étalon et échantillon (c'est-à-dire les pics de même temps de rétention) et en multipliant ce rapport par la proportion de PCB représentée par le pic du chromatogramme étalon (donnée dans les tableaux 1, 2 et 3) pour obtenir la part de PCB correspondant à ce pic dans l'échantillon. La somme de toutes ces contributions donne la quantité totale de PCB dans l'échantillon dilué et, en multipliant par le facteur de dilution de la solution injectée, on obtient la concentration en PCB de l'échantillon d'huile initial (voir paragraphe 9.1).

La méthode ci-dessus s'applique seulement si un seul type d'askarel est présent dans l'échantillon. Quand il est évident, à partir du

* Aroclor 1242®, 1254® et 1260® est l'appellation commerciale de produits distribués par la société Monsanto Co.

2. Summary of the method

2.1 Preparation of chromatograms

The oil sample is diluted quantitatively with a suitable solvent and a suitable aliquot is injected onto a packed gas chromatograph column. The components are carried through the column by a carrier gas and on emerging from the column are detected by an electron capture (EC) detector and recorded as a chromatogram.

Different PCB congeners are retained in the column for different times, and the chromatogram thus consists of a series of peaks, each identified by its retention time. Each peak corresponds to a group of congeners, typically four or five PCB isomers; the area or height of each peak corresponds to the quantity of that particular group present in the sample.

2.2 Removal of interfering substances

At some stage, which may be before or after dilution, the oil sample is treated to remove substances other than PCBs ("interfering substances") which may give peaks in the chromatogram within the same range of retention times as the PCB being estimated (see Sub-clause 3.2).

2.3 Evaluation of chromatograms (quantitative analysis)

When only one type of askarel is present in the sample, the total quantity of PCB is determined by comparing the chromatogram of the oil sample (the "sample chromatogram") with a chromatogram of a similar type of standard askarel (the "standard chromatogram"), produced in the same chromatograph with the same operating conditions as for the sample chromatogram, using a solution containing approximately the same concentration of mineral oil as in the sample solution. In general, the standard askarel will be Aroclor 1242®, 1254®, or 1260®*; these are used as standards because they are the only widely available askarels for which the proportion of total PCB corresponding to each chromatogram peak is known, as it is necessary for quantitation. The total concentration of PCB in the sample is obtained by calculating the ratio of the areas or heights of each pair of peaks in the sample and standard chromatograms (i.e. the peaks of the same retention times), and multiplying this ratio by the quantity of PCB represented by that peak in the standard chromatogram (given in Tables 1, 2 and 3) to obtain the contribution of PCB corresponding to that peak in the sample. The sum of all these contributions gives the total PCB in the diluted sample and multiplication by the factors to take into account the dilution of the injected solution gives the PCB concentration in the original sample oil (see Sub-clause 9.1).

The above method applies when only one type of askarel is present in the sample. When it is clear from the sample chromatogram that more

* Aroclor 1242®, 1254® and 1260® is the trade name of products supplied by Monsanto Co.

chromatogramme échantillon, que plus d'un type d'askarel est présent, une solution étalon, obtenue à partir de parties égales d'Aroclor 1242®, 1254® et 1260®, est utilisée à la place de la solution de l'Aroclor® unique, et l'on suit la même procédure en utilisant les proportions connues de PCB correspondant à chaque pic dans un tel mélange (voir paragraphe 9.2 et tableau 4).

Dans le cas particulier de contamination par un seul type d'askarel connu ou identifiable (qui peut ou non être un Aroclor®), il est possible d'utiliser une méthode simplifiée de calcul (voir paragraphe 9.3).

Note.- Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente norme internationale et ne signifie nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif des produits ainsi désignés. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

3. Sources d'erreurs

3.1 *Prise et manipulation des échantillons*

Les interférences dans la méthode d'analyse peuvent être dues à la contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie ou de tout autre matériel utilisé pour le prélèvement (voir note). Un soin extrême est nécessaire pendant la prise des échantillons, leur entreposage et leur manipulation afin de minimiser les risques de contamination croisée. Il peut être utile de réserver un matériel de prélèvement uniquement en vue de l'analyse des PCB.

Note.- Par l'analyse de blancs préparés au laboratoire, on vérifiera d'une manière routinière que tout le matériel est dépourvu de substances interférentes.

3.2 *Substances interférentes*

Les détecteurs à capture d'électrons sont sensibles à des composés autres que les PCB rencontrés dans les huiles minérales isolantes usagées, notamment des produits d'oxydation ou autres substances électrophiles. Ces composés peuvent donner des pics ayant des temps de rétention identiques à ceux des PCB. Les interférences peuvent être minimisées par l'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes de purification conseillées ci-après (voir paragraphes 8.2, 8.3 et 8.4).

3.3 *Influence de l'huile des solutions étalon et échantillon*

L'huile minérale elle-même se comporte comme une substance interférente; si elle est présente en trop grande quantité, elle produit des modifications significatives du chromatogramme et est une source d'erreur en analyse quantitative. Toutes les erreurs qui peuvent être imputées à l'huile sont minimisées:

- en diluant l'huile d'au moins 50:1 par un solvant, réduisant ainsi la quantité d'huile passant dans la colonne. A de telles dilutions, la méthode est encore satisfaisante pour déterminer une concentration en PCB de 2 µg/g dans l'échantillon initial;
- en injectant approximativement la même quantité d'huile dans la colonne pour obtenir les chromatogrammes étalon et échantillon;

than one type of askarel is present, a standard made of equal parts of Aroclor 1242®, 1254® and 1260® is substituted for the single Aroclor® and the same procedure is followed, using the known proportion of PCB corresponding to each peak in such a mixture (see Sub-clause 9.2 and Table 4).

In the particular case of contamination by a known or recognizable single askarel (which may or may not be an Aroclor®) a simplified calculation is possible (see Sub-clause 9.3).

Note.- This information is given for the convenience of users of this international standard and does not constitute an endorsement by the IEC of the products named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

3. Sources of error

3.1 Sample collection and handling

Method interferences may be caused by contamination in solvents, reagents, glassware and other sample processing equipment (see note). The utmost care is necessary during sample collection, storage and handling in order to minimize the risk of cross-contamination. It may be convenient to reserve sampling apparatus solely for the purpose of PCB analysis.

Note.- All of this equipment should be routinely demonstrated to be free from interferences by the analysis of laboratory blanks.

3.2 Interfering substances

EC detectors respond to certain compounds other than PCBs found in used mineral insulating oils, notably oxidation products and other electrophilic materials. These compounds can give peaks with retention times comparable with those of PCBs. Interferences are minimized by the use of one of the recommended clean-up procedures (see Sub-clauses 8.2, 8.3 and 8.4).

3.3 Effects of oil in sample and standard solutions

Mineral oil itself acts as an interfering substance, and if present in too great a quantity produces significant changes in the chromatogram and causes errors in the quantitation. Overall errors that may be introduced by the presence of oil are minimized by:

- using a solvent to oil dilution of at least 50:1, thus minimizing the quantity of oil passing through the column. At such dilutions the method is still adequate to determine a PCB concentration of 2 µg/g in the original sample;
- passing approximately the same quantity of oil through the column when obtaining the sample and standard chromatograms;

- enfin, en utilisant si possible le même type d'huile que celle de l'échantillon dans la préparation des solutions étalons.

3.4 *Non-linéarité du détecteur*

La réponse des détecteurs à capture d'électrons est proportionnelle à la quantité de PCB dans un domaine de concentrations limité; elle devient non linéaire si les quantités passant dans le détecteur sont trop élevées. Les volumes de solution injectés dans la colonne doivent être suffisamment faibles pour que le détecteur fonctionne dans sa plage de linéarité.

3.5 *Influence de l'oxygène et de la vapeur d'eau*

L'oxygène présent dans le gaz vecteur ou dans le gaz de purge peut réagir avec les huiles minérales dans le chromatographe, en donnant des produits d'oxydation pour lesquels le détecteur à capture d'électrons réagira. Il faut s'assurer de la pureté des gaz vecteur et de purge et éviter toutes entrées d'air dans l'injecteur, la colonne et le détecteur. Il est recommandé d'employer un piège à oxygène et un assécheur dans les canalisations du gaz.

3.6 *Autres composés de l'askarel primitif*

Dans certains askarels, des trichlorobenzènes et tétrachlorobenzènes ont été ajoutés et on les trouve donc souvent dans les liquides isolants avec les PCB. Ils donneront une réponse intense du détecteur à capture d'électrons; mais comme ils sont élués bien avant les premiers pics de PCB, ils n'interfèrent normalement pas dans l'analyse. S'ils sont présents à une concentration élevée inhabituelle, ils peuvent cacher les premiers pics de PCB.

3.7 *Validité des chromatogrammes*

L'analyse quantitative, par l'emploi d'étalons Aroclor®, se fonde sur la possibilité d'associer, à chaque pic du chromatogramme étalon, une quantité de PCB présent; les pourcentages de PCB pour chaque pic d'étalons Aroclor® ont été déterminés en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par Webb et McCall*, et sont donnés dans les tableaux 1, 2 et 3 tirés de leur article.

L'emploi de ces données n'est valide que lorsque le garnissage de la colonne et les conditions de fonctionnement permettent l'élution des isomères selon la répartition originale, que les conditions opératoires de la colonne et du détecteur donnent une résolution adéquate des pics et que la composition des Aroclor® employés comme étalons soit celle de ceux utilisés par Webb et McCall dans leurs recherches.

Il convient que les chromatogrammes obtenus à partir des étalons Aroclor® ressemblent étroitement aux chromatogrammes types des figures 1, 2 et 3.

* Webb, R.G. et McCall, A.C.: Quantitative PCB standard for electron capture gas chromatography, J. Chromatog. Sci. Vol. 11, juillet 1973, pp. 366-373.

- if practicable, using the same type of oil when preparing standard solutions as is present in the sample.

3.4 *Non-linearity of detector*

The response of EC detectors is proportional to PCB quantity only over a limited range; the response becomes non-linear if the quantities passing through the detector are too high. Quantities of solutions injected onto the column need to be sufficiently small for the detector to operate within its linear range.

3.5 *Effects of oxygen and water vapour*

Oxygen present in the carrier gas or in the purge gas can react with mineral oils in the chromatograph to give oxidation products to which EC detectors will respond. Care should be taken to ensure the purity of the carrier and purge gas, and to avoid leakages of air into the chromatograph injection port, column and detector. Oxygen and water vapour traps in the gas lines are recommended.

3.6 *Other components of the original askarels*

Tri- and tetra-chlorobenzenes were included in some askarels and are thus often found with PCBs in insulating liquids. They will produce strong responses in the EC detector, but they elute earlier than the first PCB peaks and do not usually interfere with the analysis. If present in unusually high concentrations they may obscure some of the earlier PCB peaks.

3.7 *Validity of chromatograms*

The quantitative analysis using Aroclor® standards relies on being able to associate a PCB contribution with each peak in the standard chromatogram; the PCB contributions for each peak in Aroclor® standards were measured using GC-MS methods by Webb and McCall* and are reproduced from that paper in Tables 1, 2 and 3.

It is only valid to use these data if the column packing and operating conditions give elution of isomers in the original groupings, if operating conditions of column and detector give adequate resolution of the peaks, and if the composition of the Aroclors® used as standards is the same as that used by Webb and McCall in their investigations.

The chromatograms obtained from the Aroclor® standards should closely resemble the specimen chromatograms shown in Figures 1, 2 and 3.

* Webb, R.G. and McCall, A.C.: Quantitative PCB standard for electron capture gas chromatography, J. Chromatog. Sci. Vol. 11, July 1973, pp. 366-373.

4. Appareillage

4.1 Chromatographe en phase gazeuse

Chromatographe équipé d'un four pour colonne, d'un détecteur et d'un injecteur, à chauffage séparé. Les réglages doivent maintenir les températures à $\pm 0,5$ °C pour la colonne et le détecteur et à $\pm 1,0$ °C pour l'injecteur.

Dispositif d'enregistrement de chromatogrammes, enregistreur à plume par exemple, qui peut être raccordé à un intégrateur numérique pour déterminer les aires des pics individuels ou leur hauteur.

Facultatif: on peut utiliser un injecteur automatique d'échantillons, muni d'un système de rinçage de la seringue d'injection entre les échantillons.

4.2 Colonne

Colonne en verre ou en acier inoxydable remplie d'un support convenable, imprégné de 3% d'huile méthyle silicone comme phase stationnaire. Tout autre type de colonne peut être utilisé, à condition qu'elle donne une séparation identique. Dans le cas d'un seul Aroclor®, on doit obtenir un chromatogramme similaire à l'un des chromatogrammes types présentés dans les figures 1, 2 et 3.

Note.- Des phases stationnaires appropriées telles que OV1®, OV101®, SE30® ou SP2100® sont données à titre d'exemple. Quant aux supports, du Chromosorb W® ou de la diatomite C se sont montrés satisfaisants. Des colonnes de 2 m à 4 m de longueur et de diamètre intérieur de 2 mm à 4 mm conviennent.

4.3 Détecteur

Détecteur à capture d'électrons au ^{63}Ni et à haute température, de sensibilité suffisante pour obtenir une déviation de 50% de la pleine échelle de l'enregistreur avec un échantillon contenant 0,6 ng ou moins de dicapthon [ester 0-(2-chloro-4-nitrophényl)-0,0'diméthylque de l'acide phosphorothioïque]. Pour vérifier la sensibilité du détecteur, d'autres substances étalons peuvent également être utilisées.

Le détecteur doit être utilisé dans sa zone de linéarité. Le niveau du bruit de fond, à l'atténuation choisie, doit être inférieur à 0,5% de la déviation de la pleine échelle.

Avertissement: Il s'agit d'un détecteur à source radioactive et les opérateurs doivent avoir connaissance des règles de sécurité de manipulation, conformément à la réglementation nationale.

4.4 Verrerie jaugée

Elle est destinée à la réalisation des dilutions. Un distributeur de précision peut être utilisé.

* OV1® et OV101® sont des appellations commerciales de produits distribués par Ohio Valley Speciality Co. SE30® et SP2100® sont des appellations commerciales de produits distribués par la Société Supelco. Chromosorb W® est une appellation commerciale d'un produit distribué par Johns-Manville Product Corp. (voir aussi note, page 10).

4. Apparatus

4.1 Gas chromatograph

Gas chromatograph with separately heated column oven, detector and injection port. The controls shall maintain temperatures within $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ for the column and detector and within $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ for the injection port.

Means to record the chromatogram, such as a pen recorder, which may be coupled to a digital integrator to determine individual peak areas or heights.

Optional: an automatic sample injector with a system to flush the injection syringe between samples may be used.

4.2 Column

A glass or stainless steel column packed with 3% of methyl silicone, stationary phase on a suitable support. Other columns may also be used provided they give equivalent separation. For single Aroclors®, chromatograms similar to the specimen chromatograms shown in Figures 1, 2 and 3 shall be obtained.

Note.— Suitable stationary phases include, for example, OV1®, OV101®, SE30® or SP2100®. Chromosorb W® and diatomite C have been found suitable for supports. Suitable columns are about 2 m to 4 m long, with the internal diameter being 2 mm to 4 mm.

4.3 Detector

High temperature ^{63}Ni electron capture detector with sufficient sensitivity to allow 50% full scale recorder deflection with a solution containing 0,6 ng or less of dicapthion [phosphorothioic acid-0-(2-chloro-4-nitrophenyl)-0,0'-dimethylester]. Other standard substances may also be used to prove detector sensitivity.

The detector shall be operated within its linear response range and the detector noise level shall be less than 0,5% of full-scale at the attenuation chosen.

Warning: This is a radioactive source detector. Operators shall be aware of safe handling practices in accordance with national regulations.

4.4 Volumetric glassware

Appropriate for making dilutions. A precision dispenser may be used.

* OV1® and OV101® are the trade names of products supplied by Ohio Valley Speciality Co. SE30® and SP2100® are trade names of products supplied by Supelco. Chromosorb W® is a trade name of a product supplied by Johns-Manville Product Corp. (see also note on page 11).

4.5 *Seringue de précision*

Seringue en verre de 5 µl, graduée en 0,1 µl pour les injections manuelles, ou échantillonneur automatique.

4.6 *Septums*

Des septums pour température élevée, à faible taux de dégazage, sont requis pour éviter les substances interférentes.

4.7 *Pipettes de Pasteur*

Pipettes en verre étiré, avec étranglement, de longueur hors tout de 145 mm et de diamètre extérieur de 7 mm (seulement pour le traitement par adsorption).

4.8 *Flacons à échantillon*

En verre, sans impuretés interférentes, capsules à revêtement PTFE ou aluminium.

4.9 *Balance d'analyse*

Précision: 0,1 mg.

5. *Réactifs et produits*

5.1 *Étalons Aroclor®*

Aroclor 1242®, 1254®, 1260®, purs ou solutions étalons certifiées de ces produits dans de l'huile minérale isolante.

5.2 *Huile minérale isolante*

Huile minérale isolante neuve conforme à la Publication 296 de la CEI, vérifiée sans PCB ou toute autre substance interférente.

5.3 *Solvant*

Hexane, heptane ou iso-octane, vérifiés sans PCB ou toute autre substance interférente.

5.4 *Gaz vecteur*

Mélange de méthane (5%) et d'argon (95%) à très haute pureté, ou azote à très haute pureté, suivant les recommandations du fabricant du chromatographe.

5.5 *Dicapthon*

Ester 0-(2-chloro-4-nitrophényl)-0,0'diméthylque de l'acide phosphorothioïque pour vérifier la sensibilité du détecteur (voir paragraphe 4.3).

4.5 *Precision syringe*

Glass, 5 µl, graduated to 0,1 µl for manual injections, or automatic sampler.

4.6 *Septa*

Low-bleed, high temperature septa are required to avoid interfering substances.

4.7 *Pasteur pipettes*

Drawn glass pipettes with constricted neck, overall length 145 mm and outer diameter 7 mm (only required for clean-up by adsorption).

4.8 *Sample containers*

Glass with aluminium- or PTFE-lined caps, free from interfering impurities.

4.9 *Analytical balance*

Accurate to 0,1 mg.

5. *Reagents and materials*

5.1 *Standard Aroclor®*

Pure Aroclor 1242®, 1254® and 1260®, or certified standardized solutions of these in mineral insulating oil.

5.2 *Mineral insulating oil*

Unused mineral insulating oil conforming to IEC Publication 296, checked to be free from PCBs or other interfering substances.

5.3 *Solvent*

Hexane, heptane or iso-octane, checked to be free from PCBs or other interfering substances.

5.4 *Carrier gas*

Ultra-high purity 5% methane -95% argon mixture or ultra-high purity nitrogen, depending on the chromatograph manufacturer's recommendation.

5.5 *Dicapthon*

Phosphorothioic acid-0-(2-chloro-4-nitrophenyl)-0,0'-dimethylester, to verify detector sensitivity (see Sub-clause 4.3).

5.6 *p,p'*-DDE

1,1'-dichloro-2,2'-bis-(4-chlorophényl) éthylène, pour déterminer les temps de rétention relatifs.

5.7 *Florisil*®*

Granulométrie 60 à 100 mesh, activé à 130 °C dans un récipient en verre pendant 24 h, seulement si le nettoyage est réalisé par adsorption (voir paragraphe 8.4).

5.8 *Sulfate de sodium*

Anhydre, de qualité pure pour analyse, séché à nouveau pendant 8 h au moins à 200 °C, seulement si le nettoyage est réalisé par adsorption (voir paragraphe 8.4).

5.9 *Acide sulfurique*

Acide concentré à 98%, de qualité pure pour analyse, seulement si le nettoyage est réalisé à l'acide (voir paragraphe 8.3).

6. Conditions opératoires du chromatographe

6.1 *Généralités*

Les caractéristiques des chromatographes et colonnes diffèrent entre elles; en conséquence, il convient que les conditions opératoires soient choisies suivant les recommandations du fabricant, mais de telle sorte qu'elles donnent des séparations qui correspondent à celles présentées dans les figures 1, 2 et 3 pour les Aroclor 1242®, 1254® et 1260®. Il est conseillé de déterminer les temps de rétention des différents pics par rapport au *p,p'*-DDE, afin d'identifier les pics séparés avec ceux présentés dans les chromatogrammes et donnés dans les tableaux. Des conditions générales, pour lesquelles des séparations satisfaisantes sont obtenues, sont données ci-après:

Température: colonne, entre 180 °C et 200 °C en mode isotherme
détecteur, entre 280 °C et 350 °C
injecteur, au-dessus de 250 °C

Débit du gaz vecteur: 30 ml/min à 60 ml/min

Note.- Certains détecteurs à capture d'électrons nécessitent une purge séparée. Un piège à oxygène et un assécheur sont conseillés dans les circuits du gaz vecteur et du gaz de purge pour conserver la sensibilité du détecteur et pour réduire les effets de contamination de la colonne ou du détecteur.

* *Florisil*® est l'appellation commerciale d'un produit distribué par FLORIDIN Co. (voir aussi note, page 10).

5.6 *p,p'*-DDE

1,1'-dichloro-2,2'-bis-(4-chlorophenyl)-ethylene, to establish relative retention times.

5.7 *Florisil*®*

60 to 100 mesh, activated by heating for 24 h at 130 °C in a glass container, if required for adsorbent clean-up procedure (see Sub-clause 8.4).

5.8 *Sodium sulphate*

Anhydrous, analytical reagent grade, further dried by heating for at least 8 h at 200 °C, if required for adsorbent clean-up procedure (see Sub-clause 8.4).

5.9 *Sulphuric acid*

Concentrated, mass fraction 98%, analytical reagent grade, if required for acid clean-up procedure (see Sub-clause 8.3).

6. Chromatograph operating conditions

6.1 *General*

The characteristics of individual chromatographs and columns differ. Operating conditions should be chosen in accordance with the manufacturer's recommendations so as to give separations corresponding to those shown in Figures 1, 2 and 3 for Aroclors 1242®, 1254® and 1260®. Retention times of the peaks should be determined relative to *p,p'*-DDE to identify the individual peaks with those shown in the chromatograms and listed in the tables. General conditions under which satisfactory separations have been obtained are listed below:

Temperatures: column, between 180 °C and 200 °C isothermal
detector, between 280 °C and 350 °C
injection port, above 250 °C

Carrier gas flow rate: 30 ml/min to 60 ml/min

Note.- Some electron capture detectors require a separate purge. Oxygen and water vapour traps in the carrier and purge gas lines are recommended to maintain detector sensitivity and to minimize effects due to column or detector contamination.

* *Florisil*® is the trade name of a product supplied by FLORIDIN Co. (see also note on page 11).

7. Obtention des chromatogrammes étalons

7.1 Remarque préliminaire

La fréquence des calibrages dépend des conditions de travail et est laissée à l'initiative des opérateurs. Cependant, il est recommandé, par expérience, de faire au moins un chromatogramme étalon toutes les cinq analyses consécutives.

7.2 Réserve de solution d'huile

Préparer une solution de 20 g d'huile isolante appropriée (voir paragraphe 5.2) par litre de solvant afin de disposer d'une réserve de solution dont le rapport solvant/huile soit de 50:1.

7.3 Solutions étalons de calibrage

Préparer une série de solutions étalons de calibrage en dissolvant des quantités pesées de chacun des Aroclor 1242®, 1254® et 1260® dans un volume mesuré de la solution d'huile de réserve (voir paragraphe 7.2) afin d'avoir des solutions contenant approximativement 1 mg d'Aroclor® par litre.

Il est recommandé d'utiliser des solutions d'Aroclor® plus diluées pour améliorer la précision des analyses à de très faibles teneurs en PCB.

Noter la masse d'Aroclor® dans chaque solution W_s (g) et le volume total de chaque solution finale V_s (ml). En variante, des solutions étalons de calibrage peuvent être obtenues en diluant les solutions étalons certifiées disponibles commercialement.

Notes 1.- Si l'on utilise des solutions étalons dans l'huile, s'assurer que le rapport final solvant/huile est au moins dans le rapport de 50:1 en utilisant si nécessaire du solvant pur.

2.- Il convient de préparer quotidiennement des solutions étalons de calibrage.

7.4 Préparation

Stabiliser le chromatographe selon les conditions recommandées dans l'article 6. Nettoyer la verrerie et les seringues par des rinçages répétés au solvant (voir paragraphe 5.3). S'assurer que l'on a obtenu un niveau de propreté satisfaisant en injectant des parties aliquotes du solvant de rinçage dans le chromatographe. On enregistrera un pic de solvant, mais il convient que le chromatogramme ne présente pas de pics significatifs de temps de rétention supérieur à 1 min.

7.5 Chromatogrammes étalons

Injecter dans le chromatographe un volume I_s (µl) de chaque étalon de calibrage. Les volumes injectés conseillés sont de 1 µl à 5 µl, suivant la réponse des détecteurs. La quantité d'Aroclor® injectée M (g) est donnée par:

$$M = (W_s/V_s) \cdot I_s \cdot 10^{-3}$$

7. Preparation of standard chromatograms

7.1 Preliminary remark

Frequency of calibration depends on working conditions and is left to the experience of operators. However, as a rule of thumb, at least one standard chromatogram per five consecutive samples is recommended.

7.2 Stock oil solution

Prepare a solution of 20 g of the appropriate insulating oil (see Sub-clause 5.2) per litre of solvent to give a stock solution with a solvent-to-oil ratio of 50:1.

7.3 Calibration standard solutions

Prepare a series of calibration standard solutions by dissolving weighed quantities of each of Aroclor 1242®, 1254® and 1260® in a measured volume of stock solvent-oil solution (see Sub-clause 7.2) to give solutions containing approximately 1 mg of Aroclor® per litre.

For improved accuracy, more dilute solutions of Aroclor® are recommended for analysis at very low PCB levels.

Record the mass of Aroclor® in each solution, W_s (g) and the total volume of each final solution, V_s (ml). Alternatively, calibration standard solutions may be prepared by dilution of commercially available certified standard solutions.

Notes 1.- If standard solutions in oil are used, ensure that the final solvent-to-oil ratio is at least 50:1 by use of pure solvent as necessary.

2.- Standard calibration solution should be prepared daily as required.

7.4 Preparation

Stabilize the chromatograph to the conditions recommended in Clause 6. Clean all glassware and syringes by repeated rinsing in a solvent (see Sub-clause 5.3). Make sure that a satisfactory level of cleanliness has been achieved by injecting aliquots of the solvent washings into the chromatograph. A solvent peak will be recorded, but the chromatogram should not contain any significant peaks with a retention time longer than 1 min.

7.5 Standard chromatograms

Inject a volume I_s (µl) of each calibration standard into the chromatograph. Recommended injection volumes are 1 µl to 5 µl, depending on individual detector response. The quantity of Aroclor® injected M (g) is:

$$M = (W_s/V_s) \cdot I_s \cdot 10^{-3}$$

Vérifier que les chromatogrammes obtenus ressemblent étroitement aux chromatogrammes types présentés dans les figures 1, 2 et 3. La quantité de PCB correspondant à chaque pic M_i (g) est donnée par:

$$M_i = M \cdot f_i \cdot 10^{-2}$$

où:

f_i est la fraction massique moyenne (en pour-cent) donnée dans les tableaux 1, 2 et 3.

8. Obtention du chromatogramme échantillon

8.1 Analyse préliminaire

L'analyse préalable de la teneur totale en chlore, par fluorescence X, de l'échantillon peut être utile pour réaliser des dilutions convenables. Toute autre méthode approximative (essais de crible sur site, analyse infrarouge dans le cas de teneurs élevées en PCB de l'échantillon) peut aussi être utilisée. Si l'on ne peut pas faire cette analyse préalable, il peut être utile d'obtenir un chromatogramme d'essai et de faire des dilutions successives avec la solution de réserve huile/solvant, afin que la quantité de PCB injectée soit inférieure à 10 ng pour ne pas surcharger le détecteur.

8.2 Traitement de l'échantillon

Si l'échantillon d'huile est analysé en l'état de réception, il est vraisemblable que des substances dans l'huile, autres que les PCB, donneront des pics parasites dans le chromatogramme échantillon. Deux méthodes de traitement sont décrites:

- traitement de l'échantillon tel qu'il est, par emploi d'un adsorbant (Florisil®);
- élimination des substances interférentes en agitant l'échantillon, après dilution, avec de l'acide sulfurique concentré.

En dehors d'autres considérations, il est recommandé d'utiliser la méthode à l'acide sulfurique. Dans le cas où un seul traitement ne permettrait pas d'éliminer tous les produits qui interfèrent, les deux procédures peuvent être utilisées, en commençant par l'adsorption et en terminant par l'agitation avec l'acide sulfurique d'une solution de l'échantillon.

Il est de bonne pratique de vérifier la récupération de PCB en appliquant, sur une solution étalon, la ou les procédure(s) de nettoyage appliquées à l'échantillon. Une récupération incomplète nécessite un facteur de correction à introduire dans les calculs (voir article 9).

8.3 Méthode de traitement à l'acide sulfurique

Diluer une quantité pesée W_x (g) de l'échantillon d'huile dans un volume mesuré de solvant, de façon à obtenir un rapport solvant/huile compris entre 50:1 et 100:1 (il est commode d'utiliser 100 mg d'huile et 5 ml à 10 ml de solvant).

Check that the chromatograms closely resemble the specimen chromatograms shown in Figures 1, 2 and 3. The quantity of PCB represented by each peak M_i (g) is:

$$M_i = M \cdot f_i \cdot 10^{-2}$$

where:

f_i is the mean mass fraction (per cent) shown in Tables 1, 2 and 3.

8. Preparation of sample chromatogram

8.1 Preliminary analysis

Prior analysis of the sample for total chlorine using X-ray fluorescence may be helpful in making appropriate dilutions. Other approximate methods (such as in-field screening tests or infra-red analysis for higher concentrations of PCB in the sample) may also be used. If this prior analysis cannot be carried out, it may be helpful to run a trial sample chromatogram and make additional dilutions with stock solvent-oil solutions, so that the quantity of PCB injected is less than 10 ng to avoid overloading the detector.

8.2 Sample clean-up

If the oil sample is analysed in the condition in which it is received, substances other than PCBs in the oil are likely to produce interfering spurious peaks in the sample chromatogram. Two clean-up procedures are described:

- clean-up of the sample as received by using an adsorbent (Florisil®);
- removal of interfering substances from the sample after dilution by shaking the diluted sample with concentrated sulphuric acid.

In the absence of other considerations, the method using sulphuric acid is recommended. If a single-stage clean-up fails to remove all interfering substances, both procedures may be applied in sequence: adsorption followed by dilution and then by treatment with sulfuric acid.

It is good practice to check PCB recovery by applying to a standard solution the clean-up procedure or procedures used on the sample. Imperfect recovery requires a correction to be applied in the calculations (see Clause 9).

8.3 Procedure using sulphuric acid clean-up

Dilute a weighed quantity W_x (g) of the sample oil with a measured volume of solvent to obtain a solvent-to-oil ratio between 50:1 and 100:1 (about 100 mg of oil and 5 ml to 10 ml of solvent is convenient).

Il peut être nécessaire de diluer davantage les échantillons contenant de grandes quantités de PCB afin d'être certain que la réponse du détecteur à capture d'électrons reste dans sa zone de linéarité. Pour préparer des dilutions secondaires, il faut utiliser la solution d'huile de réserve afin de maintenir le rapport huile/solvant requis (voir note 1).

Noter le volume total de l'échantillon dilué V_x (ml).

Note 1.- Il convient que la quantité de PCB injectée ne dépasse pas 10 ng pour éviter de surcharger le détecteur. Afin d'améliorer la précision, il est recommandé que la solution échantillon et la solution étalon aient approximativement la même concentration.

Transférer 10 ml de l'échantillon ainsi dilué dans une fiole en verre bouchée à l'émeri, ou tout autre flacon convenable, lavés pour éliminer toute trace de PCB. Ajouter avec soin 4 ml d'acide sulfurique concentré, fermer et agiter énergiquement pendant 5 min, par intervalles. Laisser décanter complètement (environ 15 min).

Prélever 5 ml au plus de la couche supérieure du solvant dans un flacon à échantillon et éliminer ce qui reste de solvant et d'acide.

Notes 2.- Au cours des manipulations et de l'élimination de l'acide sulfurique concentré, il convient d'observer les règles de sécurité du laboratoire.

3.- Toute trace d'acide dans l'échantillon pour analyse peut irrémédiablement endommager la colonne chromatographique.

8.4 Méthode de traitement par adsorption

Rincer au solvant une pipette de Pasteur (voir paragraphe 4.7) et de la laine de verre pour éliminer les substances interférentes et sécher à l'étuve. Préparer une microcolonne de Florisil® comme suit:

- boucher l'extrémité inférieure de la pipette avec la laine de verre, ajouter 0,5 g de Florisil® activé (formant ainsi une colonne de 35 mm à 40 mm de hauteur), ajouter une couche de 5 mm de sulfate de sodium anhydre et fermer avec un tampon de laine de verre. S'assurer que la colonne est sèche en la portant à 130 °C. Il est recommandé de préparer plusieurs colonnes en même temps et de les conserver dans une étuve à 130 °C afin de les garder dans de bonnes conditions d'activation et de siccité. Les refroidir dans un dessiccateur avant emploi;
- commencer par imbiber la colonne avec 2 ml de solvant. Après écoulement du solvant, injecter à peu près 100 mg (110 µl environ) de l'échantillon d'huile non dilué en tête de colonne avec une seringue ou une micro-pipette. Peser la seringue ou la pipette avant et après l'injection, déterminer et noter la masse d'huile injectée W_x (g);
- après adsorption de l'échantillon d'huile dans la colonne, éluer avec 8 ml de solvant et recueillir l'éluant dans une fiole jaugée de 10 ml.

It may be necessary to further dilute samples containing large amounts of PCB to ensure that the electron capture detector remains within its linear response range. In making secondary dilutions use the stock oil-solvent solution to maintain the required oil-to-solvent ratio (see Note 1).

Record the total volume of the diluted sample, V_x (ml).

Note 1.- The quantity of PCB injected should not exceed 10 ng to avoid overloading the detector. For better accuracy, it is recommended that the sample solution and the standard solution have about the same concentration.

Transfer 10 ml of the diluted oil sample to a convenient stoppered glass flask or other vessel, cleaned to be free from PCBs. Carefully add 4 ml of concentrated sulphuric acid, stopper the vessel and shake vigorously at intervals for 5 min. Allow the phases to separate completely (about 15 min).

Transfer no more than 5 ml of the upper solvent layer into a sample container and discard the remaining acid and solvent.

Notes 2.- Adequate laboratory safety measures should be observed in the handling and disposal of concentrated sulphuric acid.

3.- If any traces of acid find their way into the sample, they may irreversibly damage the chromatographic column.

8.4 Procedure using adsorbent clean-up

Clean a Pasteur pipette (see Sub-clause 4.7) and a quantity of glass wool with solvent to remove interfering substances and dry in an oven. Prepare a Florisil® microcolumn as follows:

- plug the narrow end of the pipette with glass wool, add 0,5 g of activated Florisil® (which will form a column 35 mm to 40 mm high), add a layer 5 mm deep of anhydrous sodium sulphate and cap with a further plug of glass wool. Ensure that the column is still dry by heating to 130 °C. It is convenient to prepare several columns at one time and store them in an oven at 130 °C to keep them in a dry and active condition. Cool in a desiccator before use;
- pre-wet the column with 2 ml of solvent. When free solvent has drained from the column, inject approximately 100 mg (about 110 µl) of undiluted sample oil onto the top of the column using a syringe or micropipette. By weighing the syringe or pipette before and after injection, establish and record the mass of oil injected W_x (g);
- after the sample oil has been adsorbed into the column, elute with 8 ml of solvent and collect the eluent in a 10 ml volumetric flask.

Compléter au trait de jauge avec du solvant (voir paragraphe 8.3).

Noter le volume total de l'échantillon dilué V_x (ml).

Note.- L'expérience montre que l'on peut obtenir des variations significatives d'activité selon les différents lots de Florisil®. Il convient de contrôler la récupération des PCB pour chaque lot afin de permettre de faire une correction.

8.5 Analyse

Injecter de 1 μ l à 5 μ l (I_x) de l'échantillon dilué dans le chromatographe. Enregistrer le chromatogramme dans les mêmes conditions opératoires et même vitesse de déroulement que celles utilisées dans le calibrage. Régler convenablement l'atténuateur du chromatographe afin d'obtenir un chromatogramme d'une taille convenable. Afin de rester dans la plage de linéarité du détecteur, il peut être nécessaire d'avoir recours à des dilutions supplémentaires, comme expliqué ci-dessus (voir paragraphe 8.3).

Il convient que le volume I_x soit le même que le volume I_s utilisé pour le calibrage, de sorte que le détecteur à capture d'électrons réagisse au même volume d'huile dans les deux cas.

Note.- Lorsque la concentration en PCB de l'échantillon est nettement inférieure à 50 mg/kg, il est nécessaire d'utiliser des étalons plus dilués afin d'obtenir un chromatogramme étalon dont la taille soit comparable à celui du chromatogramme échantillon.

9. Calculs

9.1 Méthode 1 (un seul type d'askarel est présent)

Si le chromatogramme échantillon révèle qu'essentiellement un seul type d'askarel est présent, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de pics significatifs en dehors de la gamme des temps de rétention répertoriés dans l'un des tableaux 1, 2 ou 3, utiliser la méthode suivante:

- choisir le chromatogramme étalon approprié (obtenu le jour même et dans les mêmes conditions). Identifier tous les pics de PCB par leur temps de rétention approximatif, tant pour le chromatogramme échantillon que pour le chromatogramme étalon (voir tableaux 1, 2 ou 3);
- mesurer les réponses de chaque pic commun à la fois au chromatogramme étalon et au chromatogramme échantillon (hauteur de pic, aire du pic ou comptage d'intégration soit R_{is} et R_{ix} respectivement. La concentration en PCB dans l'échantillon pour le pic considéré C_i est alors:

$$C_i = M_i \cdot (R_{ix}/R_{is}) \cdot (1/I_x) \cdot (V_x/W_x) 10^9 \mu\text{g/g}$$

où:

M_i est obtenu, pour le pic i , comme indiqué au paragraphe 7.5;

Dilute to the mark with solvent (see Sub-clause 8.3).

Record the total volume of the diluted sample V_x (ml).

Note.- Significant variations in activity have been experienced with different batches of Florisil®. PCB recovery should be checked for each batch to enable a correction to be made.

8.5 Analysis

Inject $1\ \mu\text{l}$ to $5\ \mu\text{l}$ (I_x) of the diluted sample into the chromatograph. Record the chromatogram with the same instrument conditions and at the same chart speed as used in the standardization procedure. Adjust the setting of the attenuator to record a chromatogram of convenient size. As explained above (see Sub-clause 8.3), additional dilutions may be necessary to ensure that the electron capture detector remains within its linear response range.

The volume I_x should be the same as the volume I_s used for calibration so that the EC detector responds to the same volume of oil with both injections.

Note.- When the PCB concentration in the sample is significantly less than $50\ \text{mg/kg}$, more dilute calibration standard solutions are required to obtain standard chromatograms comparable in size to the sample chromatogram.

9. Calculations

9.1 Method 1 (only one type of askarel present)

Where the sample chromatogram indicates that substantially only one type of askarel is present, i.e. there are no significant peaks outside the range of relative retention times listed in Table 1, 2 or 3, apply the following method:

- select the appropriate standard chromatogram (run on the same day and under same conditions). On the standard and sample chromatogram, identify all PCB peaks by their approximate retention times (refer to Table 1, 2 or 3);
- for each peak common to both the standard and the sample chromatogram, measure the response (peak height, peak area or integrator count) R_{is} in the standard chromatogram and R_{ix} in the sample chromatogram. The concentration of PCB in the sample corresponding to that peak C_i is then:

$$C_i = M_i \cdot (R_{ix}/R_{is}) \cdot (1/I_x) \cdot (V_x/W_x) 10^9\ \mu\text{g/g}$$

where:

M_i is calculated for that peak as described in Sub-clause 7.5;

- calculer la concentration totale en PCB dans l'échantillon (C) en faisant la somme des concentrations C_i associées à chaque pic du chromatogramme.

Note. - Les intégrateurs électroniques peuvent donner de faux résultats si l'on ne prend pas soin de s'assurer que la ligne de base est correcte. Une erreur dans le positionnement de la ligne de base aura un effet plus important sur l'aire des pics que sur la hauteur des pics.

9.2 Méthode 2 (présence de plusieurs types d'askarel)

Si le chromatogramme échantillon révèle qu'il y a des quantités appréciables de plusieurs types d'askarel, c'est-à-dire si le chromatogramme présente des pics significatifs avec des temps de rétention en dehors de la gamme de l'un des tableaux 1, 2 ou 3, appliquer la méthode suivante:

- préparer une solution étalon neuve contenant les Aroclor 1242®, 1254® et 1260® en parties égales. (Ce que l'on peut faire commodément en mélangeant des parties égales des solutions étalons préparées selon le paragraphe 7.3.)

Utiliser cette solution de mélange étalon pour obtenir un nouveau chromatogramme étalon. Calculer la concentration totale en PCB dans l'échantillon d'huile suivant la méthode 1, pour les valeurs de M_i , utiliser le tableau 4.

9.3 Méthode 3 (un seul askarel connu est présent)

Si le chromatogramme échantillon présente un dessin géométriquement analogue, quant à la présence de tous les pics significatifs et leur hauteur relative, à celui d'un askarel unique et connu (qui peut être ou non un Aroclor®), on peut employer une méthode de calcul simplifiée plus rapide. Une telle situation peut se rencontrer par exemple lorsque l'on a à déterminer la concentration en PCB dans l'huile d'un transformateur précédemment rempli d'un askarel connu, remplacé par de l'huile minérale, ce qui permet de faire un chromatogramme étalon avec cet askarel.

Cette méthode peut également être utilisée lorsqu'une collection de chromatogrammes de différents askarels a été constituée de sorte que l'opérateur puisse reconnaître le dessin d'un chromatogramme type. Dans ce cas, appliquer la méthode suivante:

- préparer une solution étalon de l'askarel considéré et, avec cette solution, réaliser un chromatogramme étalon. Dans les mêmes conditions opératoires, préparer un chromatogramme échantillon. Mesurer les réponses des pics les plus grands ou les plus nettement séparés dans les chromatogrammes étalon (R_{ps}) et échantillon (R_{px}) et pour chaque pic calculer la concentration totale en PCB dans l'échantillon (C) par:

$$C = M \left(\frac{R_{px}}{R_{ps}} \right) \left(\frac{1}{I_x} \right) \left(\frac{V_x}{W_x} \right) \cdot 10^9 \text{ } \mu\text{g/g}$$

où:

M (g) est la quantité injectée d'askarel (voir paragraphe 7.5).

- calculate the total PCB concentration in the sample (C) by summing the concentrations C_i associated with each peak in the chromatograms.

Note.- Automatic integrators may produce spurious results if care is not exercised in setting up a valid baseline. An error in setting the baseline will have a greater effect on peak areas than on peak heights.

9.2 Method 2 (more than one type of askarel present)

Where the sample chromatogram indicates that there are substantial proportions of more than one type of askarel present, i.e. the chromatogram has significant peaks with relative retention times outside the range of any one of Tables 1, 2 or 3, apply the following method:

- prepare a fresh standard solution containing equal parts of Aroclor 1242®, 1254® and 1260®. (This may conveniently be done by mixing equal parts of standard solutions prepared as described in Sub-clause 7.3.)

Use this mixed standard solution to obtain a new standard chromatogram. Calculate the total PCB concentration in the sample oil as in method 1 except that in calculating values of M_i use Table 4.

9.3 Method 3 (known single askarel present)

Where the sample chromatogram presents a pattern geometrically precisely similar with respect to the presence of all significant peaks with the correct relative heights to that of a known single askarel (which may or may not be an Aroclor®), a simplified and more rapid calculation method may be used. Such a situation may arise, for example, where the PCB concentration is to be determined in the oil of a transformer which has been refilled with mineral oil after containing a known askarel, so that a standard chromatogram of that askarel may be prepared.

Also this method may sometimes be used where a library of chromatograms of different askarels has been built up so that a chromatogram pattern is recognized by the operator. Apply the following method:

- prepare a standard solution using the relevant askarel and use this to obtain a standard chromatogram. Obtain a sample chromatogram under the same operating conditions. Measure the responses of the largest or most clearly separated peaks in the standard (R_{ps}) and sample (R_{px}) chromatograms and for each peak calculate the total PCB concentration in the sample (C) from:

$$C = M \left(\frac{R_{px}}{R_{ps}} \right) \left(\frac{1}{I_x} \right) \left(\frac{V_x}{W_x} \right) \cdot 10^9 \mu\text{g/g}$$

where:

M (g) is the quantity of askarel injected (see Sub-clause 7.5).

Faire ce calcul pour au moins trois pics distincts (nombre minimal requis) et donner la valeur moyenne de C.

Note.- La teneur totale en PCB ainsi calculée peut être erronée de manière significative s'il n'y a pas de similitude entre les chromatogrammes. Cela peut se produire quand un pic particulier a été affecté par un processus d'élimination des PCB, par une impureté non éliminée ou par une particularité instrumentale.

10. Rapport

Exprimer la concentration en PCB dans l'échantillon d'huile isolante, en microgrammes par gramme, en citant la méthode de calcul employée.

Pour la méthode 1, indiquer l'Aroclor® utilisé comme étalon.

Pour la méthode 2, indiquer les types d'askarels rencontrés dans l'échantillon (par exemple, types ressemblant aux Aroclor 1242® ou 1254®, etc.); ce renseignement peut être obtenu en comparant la gamme des temps de rétention relatifs du chromatogramme échantillon avec ceux donnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Pour la méthode 3, indiquer l'askarel (qui peut être ou non un Aroclor®) utilisé comme étalon.

11. Fidélité

La fidélité doit encore être établie.

Le rapport suivant a été établi pour la norme ASTM D 4059-86* en utilisant des méthodes semblables à la méthode 1. Dans l'attente de valeurs plus significatives, elles peuvent servir d'information quant à l'erreur associée à cette analyse.

11.1 Répétabilité

La différence entre des résultats successifs, obtenus par le même opérateur, avec le même appareil, dans des conditions opératoires constantes, sur une matière d'essai identique, pourrait dans la mise en oeuvre correcte et normale de la méthode d'essai excéder cinq fois sur cent seulement les valeurs suivantes:

Niveau de PCB en µg/g

Limite de confiance à 95%
en µg/g

0 - 10
35 - 75
380 - 500

1
5
39

* Méthode ASTM D 4059-86: Analysis of polychlorinated biphenyls in insulating liquids by gas chromatography - Annual Book of ASTM Standards, Section 10, Volume 10.03.

Carry out this calculation for at least three (absolute minimum) distinct peaks in the chromatograms and report the average value of C.

Note.- Total PCB content calculated in this way may be significantly in error if the resemblance between the chromatograms is spurious, which can occur when any individual peak has been affected by a PCB removal process, an unremoved impurity or an instrumental peculiarity.

10. Report

Report the concentration of PCB in the sample insulating oil in micrograms/gram and the method of calculation used.

For method 1, report the Aroclor® used as the standard.

For method 2, indicate the types of askarels present in the sample (e.g. types resembling Aroclor 1242® and 1254®, etc.); this information can be obtained by comparing the range of relative retention times in the sample chromatogram with the relative retention times given in Tables 1, 2 and 3.

For method 3, report the askarel (which may be or may be not an Aroclor®) used as the standard.

11. Precision

Precision data have yet to be established.

The following statement has been established for ASTM D 4059-86* Standard using methods similar to method 1. Pending the generation of more appropriate data this information is included as a guidance to the error associated with this analysis.

11.1 Repeatability

The difference between successive results by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material would, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in five cases in one hundred:

PCB level in µg/g	95% confidence limit in µg/g
0 - 10	1
35 - 75	5
380 - 500	39

* Method ASTM D 4059-86: Analysis of polychlorinated biphenyls in insulating liquids by gas chromatography - Annual Book of ASTM Standards, Section 10, Volume 10.03.

11.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats individuels et indépendants, obtenus par différents opérateurs, dans des laboratoires différents, avec des appareils différents, sur une matière d'essai identique, pourrait, dans la mise en oeuvre correcte et normale de la méthode d'essai, excéder cinq fois sur cent seulement les valeurs suivantes:

Niveau de PCB en $\mu\text{g/g}$	Limite de confiance à 95% en $\mu\text{g/g}$
0 - 10	3
35 - 75	19
380 - 500	83

11.3 Limite de détection

La limite inférieure de détection, déterminée à partir de la reproductibilité de la méthode dans un intervalle de 0 à 10 $\mu\text{g/g}$ de PCB, est de 2 $\mu\text{g/g}$ de PCB.

11.2 Reproducibility

The difference between two single and independent results obtained by different operators working in different laboratories with different equipment on identical test material would, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in five cases in one hundred:

PCB level in $\mu\text{g/g}$	95% confidence limit in $\mu\text{g/g}$
0 - 10	3
35 - 75	19
380 - 500	83

11.3 Limit of detection

The lower limit of detection, determined from the reproducibility of the method in the range of 0 - 10 $\mu\text{g/g}$ PCB, is 2 $\mu\text{g/g}$ PCB.

ANNEXE A

NOMENCLATURE ET COMPOSITION

Le mot "askarel" s'applique en général à une vaste catégorie de liquides isolants de synthèse ininflammables, composée d'hydrocarbures aromatiques halogénés. Il y a encore relativement peu de temps, tous les askarels étaient à base de polychlorobiphényles (PCB). Certains étaient composés exclusivement de PCB, alors que d'autres contenaient jusqu'à 50% de polychlorobenzènes.

La présente norme a pour objet les askarels qui renferment des PCB.

Note.- La Publication 588 de la CEI, par exemple dans les première et quatrième parties, donne davantage d'informations utiles, en particulier concernant les précautions à prendre.

Les askarels ont été mis sur le marché par au moins quatorze fabricants de produits chimiques sous leur propre appellation; par exemple, Aroclor® est la marque déposée de la Société Monsanto Co. aux Etats-Unis d'Amérique, Clophen® celle de Bayer AG en Allemagne, Pyralène® celle de Prodelec en France*.

Les PCB présents dans ces askarels sont des mélanges d'homologues et d'isomères de PCB; un PCB aux propriétés requises pour une application donnée est normalement obtenu par chloration contrôlée, suivie d'une distillation fractionnée du mélange résultant, afin d'obtenir un produit renfermant un nombre limité de composés. Le pourcentage moyen en chlore pour un type d'askarel particulier est normalement spécifié (dans le cas particulier des Aroclors®, le pourcentage moyen en chlore est donné par son indice de classe: les Aroclor 1242®, 1254® et 1260® contiennent respectivement environ 42%, 54% et 60% de chlore). En général, la viscosité et la stabilité chimique sont d'autant plus grandes que la teneur en chlore est plus élevée.

Chaque fabricant a proposé divers askarels répondant à des applications variées. Les PCB présents dans ces askarels sont généralement de types semblables aux Aroclor 1242®, 1254® ou 1260® ou des mélanges de tels types, bien qu'il y ait des différences mineures dans les concentrations isomériques entre fabricants. Ainsi, une huile contaminée peut contenir des askarels de sources différentes.

Il en résulte que la teneur en PCB dans différents échantillons d'huile peut varier considérablement en composition; les méthodes principales d'analyse quantitative spécifiées dans cette norme ont été rédigées en gardant présente à l'esprit cette difficulté.

* Clophen et Pyralène sont des exemples de produits appropriés disponibles sur le marché (voir aussi note, page 10).

APPENDIX A

NOMENCLATURE AND COMPOSITION

The term "askarel" is generally applied to a broad class of fire-resistant synthetic insulating liquids composed of halogenated aromatic hydrocarbons. Until comparatively recently, all askarels were based on polychlorinated biphenyls (PCBs). Some consisted entirely of PCBs whereas others contained up to 50% of polychlorinated benzenes.

It is with askarels containing PCBs that this standard is concerned.

Note.- IEC Publication 588, for example, Parts 1 and 4, gives further useful information, including precautions to be taken.

Askarels were marketed by at least fourteen chemical manufacturers under their own trade names; e.g. Aroclor® was the registered trade mark of the Monsanto Co. in the United States of America, Clophen® that of Bayer AG in Germany, Pyralene® that of Prodelec in France*.

The PCB contents of these askarels were mixtures of PCB homologues and isomers. A PCB of properties required for a given application was usually obtained by controlled chlorination and fractional distillation of the resulting mixture to produce a material containing a limited range of components. The average percentage of chlorine in a particular grade of askarel was usually stated (in the particular case of Aroclors®, the average percentage of chlorine was given in the grade number - Aroclor 1242®, 1254® and 1260® contained approximately 42%, 54% and 60% of chlorine, respectively). The higher the chlorine content in general, the higher the viscosity and the greater the chemical stability.

Each manufacturer has offered various askarels for various purposes. The PCB content of these askarels generally consists of PCBs of types broadly similar to Aroclor 1242®, 1254® or 1260® or mixtures of such types, although there are minor differences in the isomeric concentrations between manufacturers. Also, a contaminated oil may contain askarels from several different sources.

As a result the PCB content in different oil samples may vary widely in composition. The principal quantitation methods specified in this standard have been drawn up with this difficulty in mind.

* Clophen and Pyralene are examples of suitable products available commercially (see also note on page 11).

Tableau 1 - Composition de l'Aroclor 1242®

TRR (A)	f_i (contribution massique moyenne en pour-cent)	Nombre d'atomes de chlore (B)
11	1,1	1
16	2,9	2
21	11,3	2
28	11,0	2 { 25% 3 { 75%
32	6,1	3
37	11,5	3
40	11,1	3
47	8,8	4
54	6,8	3 { 33% 4 { 67%
58	5,6	4
70	10,3	4 { 90% 5 { 10%
78	3,6	4
84	2,7	5
98	1,5	5
104	2,3	5
125	1,6	5 { 85% 6 { 15%
146	1,0	5 { 75% 6 { 25%
Total 99,2		

A = temps de rétention relatif par rapport au p,p'DDE = 100, mesuré à partir du premier pic de solvant

B = tiré de données d'analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les pics correspondant à des mélanges d'isomères à nombre d'atomes de chlore différent sont signalés par des accolades