

	Isolierflüssigkeiten Verunreinigung durch polychlorierte Biphenyle (PCBs) Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-Gaschromatographie (IEC 61619:1997) Deutsche Fassung EN 61619:1997	DIN EN 61619
VDE	Diese Norm ist zugleich eine VDE-Bestimmung im Sinne von VDE 0022. Sie ist nach Durchführung des vom VDE-Vorstand beschlossenen Genehmigungsverfahrens unter nebenstehenden Nummern in das VDE-Vorschriftenwerk aufgenommen und in der etz Elektrotechnische Zeitschrift bekanntgegeben worden.	Klassifikation VDE 0371 Teil 8
Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm IEC 61619 ICS 29.035.40 Deskriptoren: Elektro-Isoliermittel, Isolierflüssigkeit, Polychlorbiphenyl, Verunreinigung, Gaschromatographie Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography (IEC 61619:1997); German version EN 61619:1997 Isolants liquides – Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) – Méthode de détermination par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (CEI 61619:1997); Version allemande EN 61619:1997 Die Europäische Norm EN 61619:1997 hat den Status einer Deutschen Norm. Beginn der Gültigkeit Die EN 61619 wurde am 1997-03-11 angenommen. Norm-Inhalt war veröffentlicht als E DIN 10/339/CDV (VDE 0371 Teil 8):1995-07. Fortsetzung Seite 2 und 28 Seiten EN Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE) Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP		

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die Deutsche Fassung der Europäischen Norm EN 61619:1997, in die die Internationale Norm IEC 61619:1997-04 „Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography“ unverändert übernommen worden ist.

Für die vorliegende Norm ist das nationale Arbeitsgremium K 182 „Flüssigkeiten und Gase für elektrotechnische Anwendung“ der Deutschen Elektrotechnischen Kommission im DIN und VDE (DKE) zuständig.

Der Zusammenhang der zitierten Normen mit den entsprechenden Deutschen Normen ist nachstehend wiedergegeben.

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf eine Norm ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnittsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils neueste gültige Ausgabe der in Bezug genommenen Norm.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe der Norm.

IEC hat 1997 die Benummerung der IEC-Publikationen geändert. Zu den bisher verwendeten Normnummern wird jeweils 60000 addiert. So ist zum Beispiel aus IEC 475 nun IEC 60475 geworden. In der folgenden Konkordanzliste sind bereits die neuen Normnummern angegeben.

Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig.

Europäische Norm	Internationale Norm	Deutsche Norm	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
–	IEC 60475:1974	DIN IEC 60475 (VDE 0370 Teil 3):1980-02	VDE 0370 Teil 3
EN 60567:1992	IEC 60567:1992	DIN EN 60567 (VDE 0370 Teil 9):1994-06	VDE 0370 Teil 9
–	IEC 60997:1989	E DIN VDE 0371-7 (VDE 0371 Teil 7):1986-05	VDE 0371 Teil 7

Hinweis zum Umgang mit Chemikalien:

Der Umgang mit den in dieser Norm genannten Chemikalien muß mit entsprechender Sorgfalt erfolgen, und es sind in Deutschland bei der Entsorgung die diesbezüglichen Verordnungen zu beachten. Es wird daher in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß neben irgendwelchen Empfehlungen in anderen internationalen Normen die jeweils relevanten national bzw. regional gültigen Rechtsvorschriften zu beachten sind.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN IEC 60475
(VDE 0370 Teil 3)

Isolieröle – Verfahren zur Probenahme von Isolierflüssigkeiten

DIN EN 60567
(VDE 0370 Teil 9)

Anleitung für die Probenahme von Gasen und von Öl aus ölgefüllten elektrischen Betriebsmitteln und für die Analyse freier und gelöster Gase (IEC 60567:1992); Deutsche Fassung EN 60567:1992

E DIN VDE 0371-7
(VDE 0371 Teil 7)

Askarele für Transformatoren und Kondensatoren – Bestimmung polychlorierter Biphenyle in Isolierölen auf Mineralölbasis durch Gaschromatographie auf gepackter Säule; Identisch mit IEC 10B(Sec)55

ICS 29.035.40

Deskriptoren: Elektroisolierstoff, flüssiger Elektroisolierstoff, Verunreinigung, polychlorierter Biphenyl, Bestimmung, Gaschromatographie, Kapillarsäule

Deutsche Fassung

Isolierflüssigkeiten

Verunreinigung durch polychlorierte Biphenyle (PCBs)

Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-Gaschromatographie
(IEC 61619:1997)

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

Isolants liquides – Contamination par les
polychlorobiphényles (PCB) –
Méthode de détermination par chromatographie
en phase gazeuse sur colonne capillaire
(CEI 61619:1997)

Diese Europäische Norm wurde von CENELEC am 1997-03-11 angenommen. Die CENELEC-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CENELEC-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CENELEC-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CENELEC-Mitglieder sind die nationalen elektrotechnischen Komitees von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CENELEC

Europäisches Komitee für Elektrotechnische Normung
European Committee for Electrotechnical Standardization
Comité Européen de Normalisation Electrotechnique

Zentralsekretariat: rue de Stassart 35, B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text des Schriftstücks 10/379/FDIS, zukünftige 1. Ausgabe von IEC 61619, ausgearbeitet von dem IEC TC 10 „Fluids for electrotechnical applications“, wurde der IEC-CENELEC Parallelen Abstimmung unterworfen und von CENELEC am 1997-03-11 als EN 61619 angenommen.

Nachstehende Daten wurden festgelegt:

- spätestes Datum, zu dem die EN auf nationaler Ebene durch Veröffentlichung einer identischen nationalen Norm oder durch Anerkennung übernommen werden muß (dop): 1998-01-01
- spätestes Datum, zu dem nationale Normen, die der EN entgegenstehen, zurückgezogen werden müssen (dow): 1998-01-01

Anhänge, die als „normativ“ bezeichnet sind, gehören zum Norm-Inhalt.

Anhänge, die als „informativ“ bezeichnet sind, enthalten nur Informationen.

In dieser Norm sind die Anhänge A und ZA normativ und die Anhänge B und C informativ.

Der Anhang ZA wurde von CENELEC hinzugefügt.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm IEC 61619:1997 wurde von CENELEC ohne irgendeine Abänderung als Europäische Norm angenommen.

In der offiziellen Fassung ist in [Anhang C](#) „Literaturhinweise“ zu der aufgelisteten Norm die nachstehende Anmerkung einzutragen:

IEC 60567 ANMERKUNG: Harmonisiert als EN 60567:1992 (nicht modifiziert).

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich und Zweck	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Definitionen	4
4 Grundlage des Verfahrens	4
5 Reagenzien und Hilfsstoffe	4
6 Geräte	6
7 Probe	7
8 Chromatographische Betriebsbedingungen	7
9 Datenverarbeitungssystem	8
10 Prüfungen der Funktionstüchtigkeit	8
11 Prüfverfahren	10
12 Prüfbericht	14
13 Nachweisgrenze	14
14 Präzision	14
Anhänge	
A Prüfgemisch	15
B Allgemeine Informationen	22
C Schrifttum	27
ZA Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	28

1 Anwendungsbereich und Zweck

Diese Europäische Norm beschreibt eine Methode für die Bestimmung der Konzentration von Polychlorbiphenylen (PCB) in nicht halogenierten Isolierflüssigkeiten mittels hochauflösender Kapillargaschromatographie unter Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD).

Die Methode liefert den Gesamt-PCB-Gehalt. Sie ist besonders nützlich, wenn eine detaillierte Analyse der PCB-Congenere erforderlich ist. Andere Methoden, wie z. B. die nach IEC 60997, können verwendet werden, wenn eine weniger genaue Analyse ausreichend ist.

Die Methode ist anwendbar auf neue, regenerierte (entchlorte und chemisch und/oder physikalisch behandelte) oder gebrauchte Isolierflüssigkeiten, die mit PCB verunreinigt sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Normen enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung, und Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

IEC 60475:1974 *Method of sampling liquid dielectrics*

3 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Definitionen.

3.1 Polychlorbiphenyl (PCB)

Ein mit ein bis zehn Chloratomen substituiertes Biphenyl.

ANMERKUNG: Für Rechtsvorschriften können Congenere mit einem, zwei oder zehn Chloratomen von dieser Definition ausgeschlossen sein.

3.2 Congenere

Alle Chlorderivate des Biphenyls, unabhängig von der Zahl der Chloratome, werden als Congenere bezeichnet.

ANMERKUNG: Es gibt 209 mögliche PCB-Congenere. Sie sind in [Tabelle B.1](#) aufgelistet. Die Congeneren-Nummern (IUPAC*) dienen der leichteren Identifizierung. Sie stimmen nicht mit der chromatographischen Elutions-Reihenfolge überein.

4 Grundlage des Verfahrens

Die PCB-Congenere werden durch temperaturprogrammierte Gaschromatographie bestimmt. Der Gaschromatograph ist mit einer hochauflösenden Kapillartrennsäule ausgerüstet, um die PCB in einzelne oder in kleine Gruppen überlappender Congenere zu trennen.

Die Empfindlichkeit des ECD kann durch die Gegenwart von Mineralöl verringert werden. Um diesen Effekt auf ein Minimum zu reduzieren, wird bei der vorliegenden Methode die Probe auf das 100fache verdünnt.

Um die meisten der Verunreinigungen zu entfernen, die die Bestimmung stören, wird eine Probenvorbehandlung (Clean-up) vorgenommen.

Um die Berechnung der experimentellen relativen Retentionszeiten (ERRT) zu ermöglichen – die zur Identifizierung einzelner oder kleiner Gruppen unaufgelöster Congenere mit einer Datenliste von Peak-ERRT verglichen werden –, werden Referenz-Verbindungen herangezogen. Für die quantitative Bestimmung wird ein innerer Standard hinzugefügt.

Relative Responsefaktoren (RRF) aus der Literatur ([9.1](#)), korrigiert mittels experimenteller, an Referenz-Verbindungen gewonnener Responsefaktoren (ERRF), werden auf die identifizierten Peaks zur Quantifizierung des einzelnen (oder Gruppen von) Congeneren angewandt; die erhaltenen Werte werden zum Gesamt-PCB-Gehalt addiert.

5 Reagenzien und Hilfsstoffe

5.1 Reagenzien und Standards

Alle Reagenzien und Hilfsstoffe, einschließlich der für das Clean-up, müssen frei sein von PCB-Verunreinigungen und von Stoffen, auf die der ECD anspricht.

*) International Union of Pure and Applied Chemistry

5.1.1 Lösemittel

Hexan, Heptan, Cyclohexan oder Isooctan (2,2,4-Trimethylheptan), reinst, frei von PCB-Verunreinigungen, mit niedrigem Gehalt an Verbindungen mit ECD-Response.

5.1.2 Hexachlorbenzol

Reinheitsgrad > 99 %, zur Prüfung der Detektor-Empfindlichkeit.

5.1.3 Isolierflüssigkeit

Eine Isolierflüssigkeit, überprüft auf Freiheit von PCBs oder anderer störender Substanzen, vom gleichen Typ wie er in der Probe vorhanden ist.

5.1.4 Congener-30-Lösung (C 30)

10 mg/l in Lösemittel (5.1.1), Fertiglösung oder aus reinen Grundstoffen (Reinheit > 99%) hergestellt.

5.1.5 Congener-209(-DCB)-Lösung

10 mg/l in Lösemittel (5.1.1), Fertiglösung oder aus reinen Grundstoffen (Reinheit > 99%) hergestellt.

5.1.6 Kalibrierlösung mit ausgewählten PCB-Congeneren

Kalibriermischung in Lösemittel (5.1.1), attestiert, das mindestens die folgenden PCB-Congeneren in einer Konzentration von jeweils 10 mg/l enthält: 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 und 209 (siehe B.3).

5.2 Im Handel erhältliche PCB-Standards (siehe B.4)

5.2.1 Lösungen von Aroclor® 1242, 1254 und 1260 in Lösemittel (5.1.1)

Erforderliche Konzentration 50 mg/l oder höher, üblicherweise 1000 mg/l.

5.2.2 Lösungen von Aroclor® 1242, 1254 und 1260 in Öl

50-mg/kg-Lösungen von Aroclor® 1242, 1254 und 1260 in neuer Isolierflüssigkeit, entweder standardisierte Fertiglösungen oder aus reinen Grundstoffen hergestellt.

5.3 Gase für die Gaschromatographie

5.3.1 Trägergas: Helium oder Wasserstoff, Reinheit mindestens 99,99 %.

5.3.2 Make-Up-Gas: Argon/Methan: 95 %/5 %. Wahlweise kann Stickstoff mit einer Reinheit von mindestens 99,99 % verwendet werden.

5.4 Innerer Standard/Referenz-Lösungen

ANMERKUNG: Standards sollten an einem kühlen, dunklen Platz gelagert werden.

5.4.1 Innerer Standard Lösung 2 (IS 2)

2 mg/l C209 (DCB), 2 mg/l C30.

Pipettiere (5.8.3) 5 ml der DCB-Lösung (5.1.5) und 5 ml C30-Lösung (5.1.4) in einen 25-ml-Meßkolben und fülle bis zur Marke mit Lösemittel (5.1.1) auf.

5.4.2 Innerer Standard Lösung 0,5 (IS 0,5)

0,5 mg/l C209 (DCB), 0,5 mg/l C30.

Verfahre, unter Verwendung eines 100-ml-Meßkolbens, wie in 5.4.1 angegeben.

5.5 Prüfgemisch-Lösung (für die Systemüberprüfung)

Wäge in einem 10-ml-Meßkolben auf mindestens 0,001 g genau 0,50 g einer 50-mg/kg-Aroclor®1260-Lösung, 0,50 g einer 50-mg/kg-Aroclor®1254-Lösung und 1 g einer 50-mg/kg-Aroclor®1242-Lösung in Isolierflüssigkeit ein (5.2.2).

Füge mit der Pipette 1 ml der IS-2-Lösung (5.4.1) zu und fülle bis zur Marke mit Lösemittel auf.

Vor der Verwendung sollte diese Lösung nach 11.1.3 vorbehandelt werden.

5.6 Kalibrierungs-Congenerenmischung-Stammlösung

Wäge in einen 20-ml-Meßkolben auf mindestens 0,001 g genau 2,0 g der Isolierflüssigkeit (5.1.3) ein und füge 1 ml der PCB-Kalibrierungsgemisch-Lösung (5.1.6) hinzu. Fülle bis zur Marke mit Lösemittel (5.1.1) auf.

5.7 Congenerenmischung-Kalibrierungslösung (für Responsefaktoren)

500 µl der Lösung (5.6) werden dem Clean-up-Verfahren (11.1.3) unterzogen. Die erhaltene Lösung ist für die Bestimmung der relativen Responsefaktoren geeignet.

Bereite monatlich eine frische Lösung zu.

5.8 *Glasgeräte*

5.8.1 Meßkolben, Inhalt 100, 50, 25, 10 und 5 ml (Genauigkeit besser als $\pm 0,4 \%$)

5.8.2 Spritzen und Pipetten:

500 μl $\pm 5 \mu\text{l}$ Spritze oder Pipette,

1 μl und 5 μl Präzisionsspritzen für gaschromatographische Zwecke.

5.8.3 Kugelpipetten (volumetrisch), Inhalt 1, 2 und 5 ml, Klasse A

5.9 *Säulen und Zubehör für die Probenvorbereitung*

5.9.1 Auswechselbare Säulen für die Festphasen-Extraktion:

3 ml Kieselgel-Säulen, Adsorbengewicht 500 mg, Teilchengröße 40 μm ,

3 ml Benzosulfonsäure-Säulen, Adsorbengewicht 500 mg, Teilchengröße 40 μm .

5.9.2 Säulenadapter, zur Verbindung zweier Säulen

5.9.3 Vakuum-Mehrfach-Extraktionskammer, als Zusatzgerät

6 *Geräte*

6.1 *Gaschromatograph (GC)*

Ein hochauflösender Gaschromatograph mit genau reproduzierbarer Ofentemperatur, der bei Verwendung geeigneter Trennsäulen und in einwandfreiem Zustand in der Lage ist, das Prüfgemisch (5.5) mindestens so gut aufzulösen, wie in Bild A.1 (90 beobachtete Peaks) gezeigt, und die relativen Retentionszeiten auf $\pm 0,0015$ zu reproduzieren.

Die Gasleitungen (Träger- und Make-up-Gas) sollten mit einem Feuchtigkeitsfilter und einem Sauerstoffabsorber ausgerüstet sein.

Die Trägergasversorgung muß so ausgelegt sein, daß man mit einer 50 m Trennsäule unter Verwendung von He oder H_2 als Trägergas bei adäquatem Säulenkopfdruck mit maximaler Effizienz arbeiten kann.

Die Ofentemperatur soll so programmierbar sein, daß die geforderte Auflösung erreicht werden kann.

6.1.1 Injektor

Es kann entweder ein „On-Column-“ oder ein „Split/Splitlos-Injektor“ verwendet werden.

6.1.2 Trennsäulen

Entweder eine Fused-Silica-Kapillartrennsäule mit 5 % kreuzvernetztem Phenylmethylsilicon als stationärer Phase oder eine Trennsäule mit einer chemisch ähnlich gebundenen Phase. Sie müssen die folgenden Maße haben:

Länge 50 m bis 60 m;

Innendurchmesser 0,2 mm bis 0,35 mm;

Filmdicke 0,1 μm bis 0,25 μm .

ANMERKUNG: Geeignete Trennsäulen und Hersteller siehe B.2

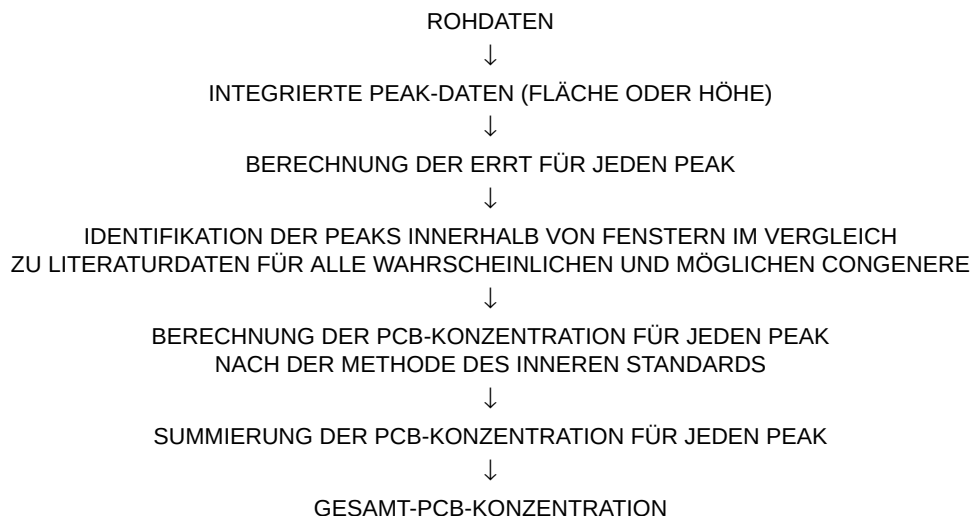
6.1.3 Detektor

Hochtemperatur-Ni-63-Elektroneneinfangdetektor (ECD) mit adäquater Empfindlichkeit, der bei Injektion von einem Pikogramm Hexachlorbenzol (5.1.2) auf die Trennsäule ein Signal/Rausch-Verhältnis von größer als 20 gibt.

Der Detektor muß innerhalb seines linearen Bereiches betrieben werden.

6.2 Datenverarbeitungssystem

Jedes Datenverarbeitungssystem mit geeigneter Software, das die unten gezeigten Operationen abarbeiten kann, darf verwendet werden.



7 Probe

7.1 Probenahme

Die Probenahme muß in Übereinstimmung mit den in [IEC 60475](#) beschriebenen Verfahren ausgeführt werden.

Um das Verunreinigen von Proben durch Verschleppen von Verunreinigungen zu vermeiden, wird empfohlen, nur Hilfsmittel (Schläuche, Anschlußstücke, Korken, Verbindungen usw.) zur einmaligen Verwendung zu benutzen, die die Messungen nicht beeinträchtigen.

7.2 Probenvorbehandlung

Für die Probenvorbehandlung und die Bestimmung sind nur Geräte aus Glas oder Metall geeignet, ausgenommen Einmalpipettenspitzen und Plastiktrennsäulen. Alle Geräte müssen frei von PCB oder verunreinigenden Stoffen sein.

Weisen die Proben Phasen freien Wassers auf, so müssen diese vor der weiteren Analyse von der Ölphase abgetrennt werden, z. B. durch Zentrifugieren. Emulgiertes Wasser, erkennbar an der Trübung, kann entfernt werden, indem man portionsweise Natriumsulfat zusetzt und schüttelt, bis die Probe klar ist. Die Probe sollte homogenisiert sein, z. B. durch Schütteln der Probe 3 min mit der Hand. Es kann hierfür auch ein Ultraschallbad verwendet werden.

8 Chromatographische Betriebsbedingungen

8.1 Allgemeines

Die im folgenden angegebenen Betriebsbedingungen sind als adäquat befunden worden. Sie sollten jedoch mit jedem GC-System so optimiert werden, daß man mit Verdünnungen des Prüfgemisches [\(5.5\)](#) Gaschromatogramm erhält, die dem in Anhang 1 gezeigten entsprechen. Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas kann eine ausreichende Trennung in 30 bis 40 min erreicht werden. Mit Helium als Trägergas wird sich die Trennung zeitlich auf etwa 55 bis 60 min verlängern.

8.2 Injektoren

Stelle den Injektor nach der Betriebsanleitung des Herstellers ein. Typische Einstellungen für diese Analyse sind für den

Split/Splitlos-Injektor

Splitlos-Modus: T = 240 °C bis 280 °C,

Split-Modus: T = 250 °C bis 280 °C, Splitverhältnis = 5:1 bis 50:1,

On-Column-Injektor: T = 50 °C bis 110 °C, abhängig vom verwendeten Lösemittel.

8.3 Ofentemperaturprogramm

Injektor-Modus	Split	Splitlos	On-Column
Isotherme Anfangszeit	0 bis 2 min	1 min	0,5 min
Anfangstemperatur	130 °C	50 °C	70 °C