

含多氯联苯废物污染控制标准

GB 13015-91

Control standard on poly chlorinated
biphenyls for wastes

为加强对含多氯联苯废物的管理及治理,保护环境,保障人体健康,特制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了含多氯联苯废物污染控制标准值以及含多氯联苯废物的处置方法。

1.2 适用范围

本标准适用于含多氯联苯废物的收集、贮存、运输、回收、处理和处置等。

2 术语

2.1 含有害多氯联苯废物是指等于或大于污染控制标准值的含多氯联苯废物及废电力电容器中用作浸渍剂的多氯联苯。

2.2 一般含多氯联苯废物是指小于污染控制标准值的含多氯联苯废物。

3 标准值

含多氯联苯废物污染控制标准值

项 目	标准值,mg/kg
多氯联苯含量	50

4 含多氯联苯废物的处置

4.1 一般含多氯联苯废物,应按地方人民政府环境保护行政主管部门指定的场地堆放。

4.2 含有害多氯联苯废物的处置:

4.2.1 多氯联苯含量 $\geq 50 \sim \leq 500$ mg/kg 的有害废物允许采用安全土地填埋技术处置,或采用高温焚烧技术处置。

4.2.2 多氯联苯含量 > 500 mg/kg 的有害废物及废电力电容器中用作浸渍剂的多氯联苯必须采用高温焚烧技术处置。

4.2.3 含有害多氯联苯废物的暂贮:含有害多氯联苯废物暂时无条件处理、处置时,应集中暂贮或封存;集中暂贮或封存库的建设,应符合人民政府环境保护行政主管部门的有关规定。

5 标准实施

5.1 本标准由人民政府环境保护行政主管部门负责监督与实施。

5.2 本标准不能满足地方环境保护要求时,省、自治区、直辖市人民政府可按国家有关规定制定严于本标准的地方标准,并报国务院环境保护部门备案。

6 监测方法

见附录 A(参考件)。

附录 A

废物中多氯联苯(PCB)的测定

(参考件)

多氯联苯是全球性环境污染物,它是各种氯化联苯的混合物,国内生产使用的多氯联苯大部分为“三氯联苯”(PCB₃),作电力电容器的浸渍剂。多氯联苯的物理化学性质与有机氯农药相似,在气相色谱测定时互相干扰,因此,采用气相色谱法定量,薄层色谱法进行确证试验。

A1 气相色谱法

A1.1 本方法采用碱解破坏有机氯农药六六六,水蒸气蒸馏-液液萃取(必要时硫酸净化),然后用电子捕获检测器气相色谱法测定。

A1.2 试剂

A1.2.1 正己烷(或石油醚):全玻璃蒸馏器蒸馏,收集 68~70℃馏分,色谱进样应无干扰峰,如不纯,再次重蒸馏或用中性三氧化二铝层析柱纯化。

A1.2.2 硫酸:一级纯。

A1.2.3 氢氧化钾:一级纯。

A1.2.4 无水硫酸钠:取 100 g 加入 50 mL 正己烷,振摇过滤,再加入 25 mL 正己烷,振摇过滤,风干,置 150℃烘 15 h。

A1.2.5 脱脂棉:用丙酮提取处理后备用。

A1.2.6 有机氯农药标准溶液:P,P'-DDE,配成 1.00 ppm,其他有机氯农药配成适宜浓度。

A1.2.7 多氯联苯标准溶液:中国科学院环境科学委员会环境分析标准品三氯联苯(PCB₃)(中国科学院环境化学研究所研制品),配成 5 mg/mL 贮备液,稀释成不同浓度标准溶液。或用 PCB₃ 正己烷溶液标准物质(200 ppm)(中国科学院生态环境研究中心研制品),稀释成不同浓度标准溶液。

A1.3 仪器

- a. 水蒸气蒸馏-液液萃取装置。见图 A1。
- b. 带有电子捕获检测器的气相色谱仪。
- c. 电加热套。
- d. 调压变压器。
- e. 干燥管。

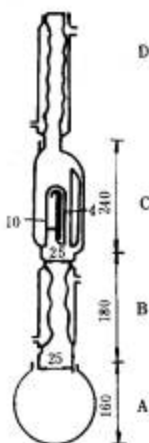


图 A1 水蒸气蒸馏-液液萃取装置

A1.4 试样

试样(样品)的采集和制备按国家环保局(86)环监字 114 号颁发《工业固体废物有害特性试验与测定方法》(试行)第一章第三节规定进行。

A1.5 分析步骤

A1.5.1 碱解与蒸馏

准确称取 10~40 g 风干废物试样,(同时另称取约 20 g 于 60℃下烘干 24 h,测水分含量),放入 10.00 mL 圆底烧瓶中,加入 250 mL 1 mol/L 氢氧化钾溶液,加少量沸石,按图 A1 将 A 与 B 安装连接,加热回流 1 h(用加热套加热,调压变压器控制温度)。冷至室温,取下 B 部,在 C 中加入 5 mL 正己烷,将 A、C、D 部连接,加热蒸馏 90 min,每分钟流速 80~100 滴(加热和控制温度方法同上)蒸馏完毕,冷至室温,将 C 中液体移入分液漏斗中,再将 A、C、D 部连接,自冷凝管上部加入 10 mL 蒸馏水冲洗,再将 C 中洗涤液并入分液漏斗中,充分振摇,弃去水层,再加入少量正己烷洗涤 C 2 次,合并正己烷层(杂质多时,再用硫酸净化,加入与正己烷提取液等体积的硫酸,振摇 1 min,静置分层后,弃去硫酸层,净化次数视提取液中杂质多少而定,一般 1~3 次,然后加入与正己烷等体积的 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液,振摇 1 min,静置分层后,弃去下部水层),将分液漏斗中的正己烷提取液通过底部塞有脱脂棉的 5 cm 高无水硫酸钠脱水柱,分液漏斗用少量正己烷洗 3 次,每次均通过脱水柱,收集于 5 或 10 mL 容量瓶中,定容,供色谱测定。

A1.5.2 色谱条件

- 固定相:5% SE-30/Chromosorb W(AW, DMCS), 80~100 目。
- 色谱柱:长 2 m, 内径 3 mm 玻璃柱。
- 柱温:195℃。
- 气化温度:250℃。
- 检测温度:240℃。
- 载气:高纯氮,流速为 70 mL/min。

A1.5.3 定量测定

将 PCB 标准溶液稀释不同浓度,定量进样以确定电子捕获检测器的线性范围。

试样测定时,定量进样所得峰高(应在线性范围内)与相近浓度标准溶液的峰高比较,求出 PCB 含量。

A1.6 计算

$$\text{多氯联苯含量 (mg/kg)} = \frac{N_{\text{标}} \times V_{\text{标}} \times h_{\text{样}} \times V}{h_{\text{标}} \times V_{\text{样}} \times W}$$

式中: $N_{\text{标}}$ ——标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$V_{\text{标}}$ ——标准溶液色谱进样体积, μL ;

$h_{\text{样}}$ ——试样萃取液峰高, mm ;

V ——萃取液浓缩后的体积, mL ;

$h_{\text{标}}$ ——标准溶液峰高, mm ;

$V_{\text{样}}$ ——试样萃取液色谱进样体积, μL ;

W ——试样重量, g (以换算成 60°C 烘干试样重量计算)。

A1.7 准确度与精密度

本方法的回收率 $101\% \sim 116\%$, 变异系数 4.9% 。

注: 关于多氯联苯定量计算方法, 因是混合物, 故有多种表示方法, 鉴于国内废物主要受“三氯联苯”(PCB₃) 污染, 若试样和标准物质(PCB₃) 峰形没有大的差异, 可采用特定峰高, 以 P, P'-DDE 的保留值为 100, 选取相对保留值为 38 的峰或以全峰高或者选择几个峰高和计算含量。

A2 薄层色谱法

A2.1 多氯联苯的物化性质与有机氯农药类似, 因此在分析测定时, 确证试验是不可缺少的。

同气相色谱法采用碱解破坏有机氯农药, 水蒸气蒸馏-液液萃取, 硫酸净化, 然后采用吸附薄层和反相分配薄层色谱相结合的方法与标准品比较, 进行确证实验。

A2.2 试剂

A2.2.1 正己烷: 全玻璃蒸馏器重蒸馏, 收集 $68 \sim 70^\circ\text{C}$ 馏分。

A2.2.2 甲醇: 分析纯。

A2.2.3 液体石蜡: 二级。

A2.2.4 硅胶 G: 青岛海洋化工厂。

A2.2.5 硅胶 GF₂₅₄: E. Merck。

A2.2.6 显色剂: 取硝酸银 2 g, 溶于 10 mL 蒸馏水中, 加甲醇适量至 100 mL, 混匀即得。

A2.2.7 多氯联苯标准溶液: 同气相色谱法的多氯联苯标准溶液。

A2.2.8 薄层板的制备:

a. 吸附硅胶薄层板: 称取 15 g 硅胶 G 或 GF₂₅₄, 加约 40 mL 蒸馏水, 按常规方法铺成 (200 mm × 200 mm) 厚度为 0.25 mm 的薄层板, 105°C 加热活化 1 h, 置于无水氯化钙干燥器中贮存备用。

b. 反相分配硅胶薄层板: 称取 27 g 硅胶 G 或 GF₂₅₄ 置具塞三角瓶中, 加 3 g 液体石蜡和 60 mL 三氯甲烷, 振摇, 铺成 (200 mm × 200 mm) 厚度为 0.25 mm 的薄层板, 在室温下风干, 置密闭器中贮存备用。

A2.3 仪器

a. 紫外灯: 波长 $254 \sim 360 \text{ nm}$ 。

b. 微量注射器。

c. 铺板仪。

d. 喷雾器。

e. 展开缸: $200 \text{ mm} \times 190 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。

A2.4 分析步骤

A2.4.1 吸附薄层色谱定性试验

将供气相色谱法测定用的试样溶液与标准溶液,分别各点不同量置于硅胶 G 或 GF₂₅₄ 薄层板上,用正己烷为展开剂,上升法展开 10~12 cm 后,取出薄层板,室温风干后,将硅胶 G 板置紫外灯下,距离 10 cm 照射约 30 min,然后用硝酸银甲醇溶液喷雾显色,如法再置紫外灯下,照射 1 min,取出观察斑点展开后的 R_f 位置,将试样与标准溶液对照比较予以定性,或将硅胶 GF₂₅₄ 板,在紫外灯下,观察斑点展开后的 R_f 值位置,将试样与标准溶液对照比较予以定性。

A2.4.2 反相分配薄层色谱确证试验

用反相分配薄层板,展开剂用甲醇:水=9:1,其他操作步骤与吸附薄层相同(必要时,可进行二次,三次展开)。观察斑点展开后的 R_f 值位置,将试样与标准溶液比较予以确证。

各种多氯联苯经吸附薄层展开后,其 R_f 值接近,呈现一个圆形斑点。

当试样中含有 P, P'-DDE 时,它的 R_f 值与多氯联苯接近,干扰多氯联苯(见图 A2),因此,不能单靠吸附薄层色谱 R_f 值确证多氯联苯,还要结合反相分配薄层色谱特征进行确证。

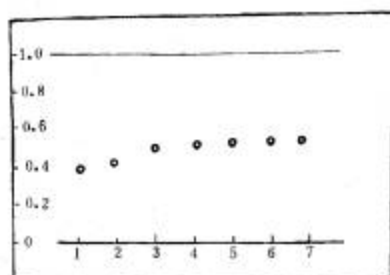


图 A2 PCB 与 DDE 等在硅胶 G 上的
吸附薄层色谱

1—P, P'-DDT; 2—O, P'-DDT; 3—P, P'-DDE; 4—Aroclor 1242;
5—PCB₃; 6—Aroclor 1254; 7—PCB₅

各种多氯联苯经反相分配薄层色谱展开后,呈现数个彼此成串且重叠的圆形斑点,(斑点 R_f 值位置与多氯联苯含氯数目的不同而有差异见图 A3),这是多氯联苯具有的色谱行为特征,利用这种特征可作确证试验,而 P, P'-DDE 等有机氯农药,只呈现一个斑点,不干扰多氯联苯的确证。

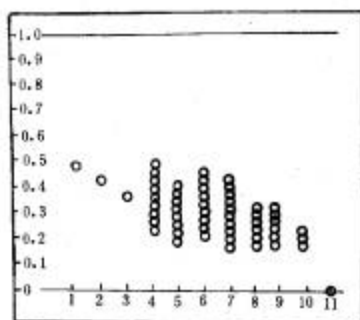


图 A3 PCB 与 DDE 等在反相分配硅胶 GF₂₅₄ 上的薄层色谱

1—P,P'-DDT; 2—O,P'-DDT; 3—P,P'-DDE;
 4—Aroclor 1232; 5—Aroclor 1242; 6—PCB₅;
 7—KC-400; 8—Aroclor 1254; 9—PCB₃;
 10—Aroclor 1260; 11—十氯联苯

注: R_f 值与最小检出量受实验条件等因素影响而有所差异,故定性、确证时应采用标准溶液对照。此处给出的 R_f 值和最小检出量的实验数据(见表 A1、表 A2)仅供参考。

表 A1 PCB 与 DDE 等吸附薄层 R_f 值及最小检出量

品名	R_f 值		最小检出量, μg	
	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄
P,P'-DDT	0.37	0.30	a b 0.1~0.2	0.1
O,P'-DDT	0.43	0.37	a b 0.05~0.1	0.1
P,P'-DDE	0.51	0.45	a b 0.1~0.2	0.05
P,P'-DDD		0.20		0.36
Aroclor 1232		0.39		0.25
Aroclor 1242	0.53	0.42	a b 0.15~0.30	0.15
PCB ₅	0.53	0.42	a b 0.15~0.30	0.15
KC-400		0.44		0.25
Aroclor 1254	0.54	0.47	a b 0.2~0.4	0.20

续表 A1

品 名	R_f 值		最小检出量, μg	
	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄
PCB ₂	0.51	0.47	a b 0.2~0.4	0.20
Aroclor 1260		0.48		0.45
十氯联苯		原点		

注: a 系照射后放置 8 h 显斑点, b 系即时可见斑点。

表 A2 PCB 与 DDE 等反相分配薄层 R_f 值及最小检出量

品 名	R_f 值		最小检出量, μg	
	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄	硅胶 G	硅胶 GF ₂₅₄
P, P'-DDT	0.41	0.48	0.2	0.4
P'-DDT	0.38	0.41	0.1	0.2
P, P'-DDE	0.35	0.34	0.2	0.4
Aroclor 1242	c d 0.27~0.69	c d 0.20~0.50	1	1
	c d 0.25~0.70	c d 0.23~0.52	1	1
Aroclor 1254	c d 0.13~0.47	c d 0.18~0.35	1	0.5
	c d 0.15~0.48	c d 0.19~0.38	1	0.4

注: c 距斑点下端的 R_f 值, d 距斑点上端的 R_f 值。

附加说明:

本标准由国家环境保护局提出。

本标准由中国科学院生态环境研究中心负责起草。

本标准由国家环境保护局负责解释。

本标准主要起草人王极德、庄水辉。