

SPE-GCMS分析绝缘油 中BiBZ, DBS和DBDS

No.GCMS-036

摘要： 本实验采用SPE固相萃取小柱对绝缘油样品进行前处理净化，再以GCMS分析测定样品中的BiBZ, DBS和DBDS含量。

关键词： SPE GCMS BiBZ DBS DBDS

二苄基二硫醚 (Dibenzyl disulfide, DBDS) DBDS是导致变压器腐蚀的硫化物之一。以往的研究揭示恶性油中有DBDS的存在。因此，在变压器老化诊断和绝缘油筛查过程中，DBDS的分析显得尤为重要。已有报道指出采用GC-AED或者GCMS法对DBDS进行检测分析时，其中DBDS的检测限为5-10mg/L。由于绝缘油基质的复杂性，分析中DBDS峰会绝缘油基质所掩盖，以上方法对于含DBDS浓度较低的样品检测而言无疑具有较大的难度。

随着变压器中硫化铜的产生机理受到广泛关注，研究揭示硫化铜可能来源于DBDS与铜的反应，同时伴随二苄基硫醚 (Bibenzyl sulfide, DBS) 和联苄 (Bibenzyl, BiBZ) 的生成。因此，建立高灵敏度的检测方法就显得至关重要。

本文采用SPE固相萃取小柱对绝缘油样品进行净化处理后，结合GCMS检测，对样品中的3种目标物质BiBZ, DBS和DBDS进行定性定量测定。

实验部分

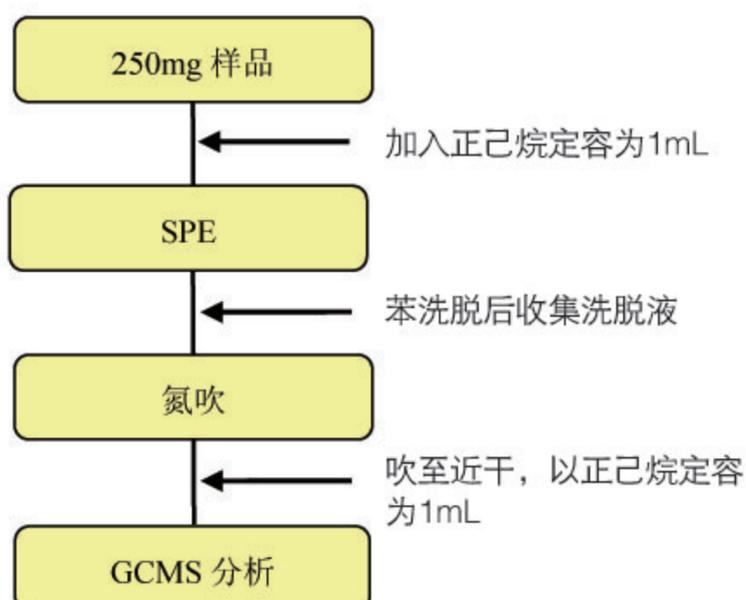
1、仪器与试剂

Shimadzu GCMS-QP2010 Plus气相质谱-质谱联用仪；氮吹仪；SPE小柱。标准品BiBZ, DBS和DBDS, 正己烷, 苯。

标准贮备溶液的配制：分别准确称取0.1g (精确至0.1mg) 标准品，用正己烷溶解并定容至50mL。该溶液的浓度为2000mg/L，于-20℃下储存备用。

混合标准工作溶液的配制：准确移取浓度为2000mg/L的3种目标物标准贮备溶液各2mL，以正己烷稀释定容为10mL，浓度为400mg/L；再以正己烷逐级稀释为10, 50, 100和200mg/L,于-20℃下储存备用。

2、样品处理



3、仪器条件

色谱柱：Rtx-5MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm)

柱温：100℃(5min)-5℃/min-250℃(0min)
-25℃/min-300℃(15min)

载气：He (纯度99.999%)

载气控制方式：恒线速度

流速：1mL/min

进样口温度：300℃

色谱-质谱接口温度：300℃

进样方式：不分流进样，1min后开分流阀

进样体积：1 μ L

离子源：EI源

离子源温度：230 $^{\circ}$ C

溶剂延迟时间：9min

SCAN扫描范围：50–400amu

具体目标离子见表1。

表1 目标物的特征离子

化合物	目标离子	参考离子
BiBZ	91	182
DBS	91	123, 214
DBDS	91	181, 246

结果与讨论

1、3种目标化合物的定性确证和定量检测

当试样总离子流图在3种化合物的保留时间处有色谱峰出现，则根据定性离子对其进行确证；其含量则根据定量离子的色谱峰面积以外标法定量。

按上述分析条件对5mg/L标准溶液进行分析，其总离子流色谱图、选择离子色谱图和质谱图见图1–3。

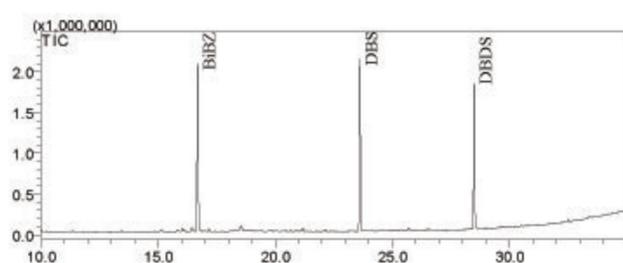


图1 5mg/L标准溶液的总离子流色谱图

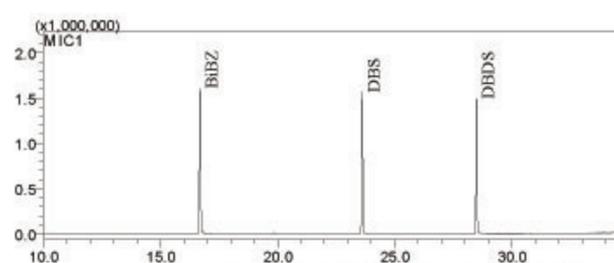
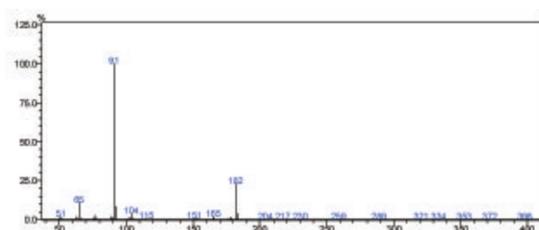
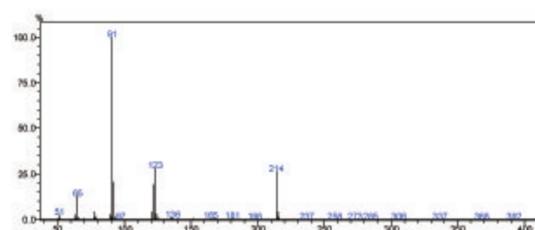


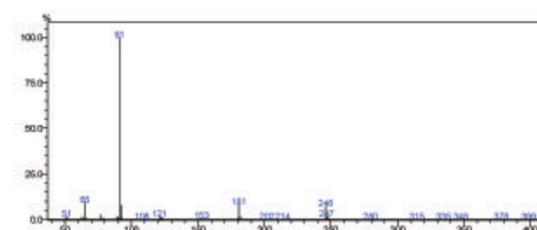
图2 5mg/L标准溶液的选择离子色谱图



a) BiBZ质谱图



b) DBS质谱图



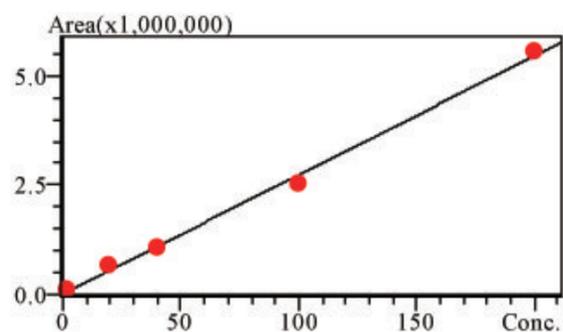
c) DBDS质谱图

图3 5mg/L标准溶液中3种目标物的质谱图

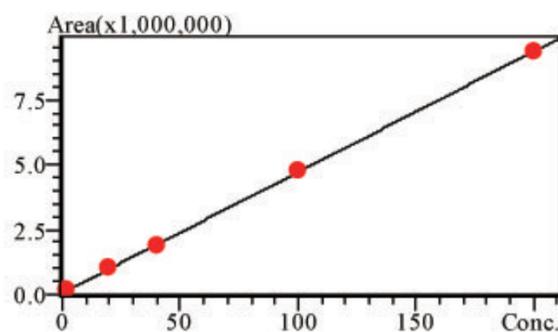
2、校准曲线

分别称取250mg不含待测物的油样，向其中移取适量体积的不同浓度标准工作溶液，以正己烷稀释定容为1mL，使三种待测物的浓度分别为0.5、5、10、25和50mg/L的标准工作溶液，现用现配。以样品质量换算后，则浓度相应为2，20，40，100和200mg/kg。

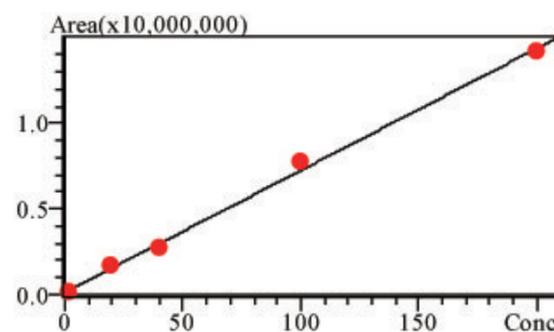
依照步骤1.2和1.3进行前处理后，通过GCMS分析获得校准曲线，如图4所示。BiBZ，DBS和DBDS的线性回归系数r值依次为0.9980，0.9999和0.9987，线性关系较好。以3倍信噪比计算其最低检出限，分别BiBZ为0.12mg/L，DBS为0.17mg/L和DBDS为0.09mg/L。



a) BiBZ校准曲线



b) DBS校准曲线



c) DBDS校准曲线

图4 3种目标物的校准曲线

3、样品检测结果

待测样品检测结果显示未检测到BiBZ和DBS的存在，DBDS的检出浓度为183.8mg/kg。待测样品的总离子流图见图5。

同时，分别取待测样品3份，对其重复前处理处理后GCMS进样，其所测浓度的RSD值为1.2%。

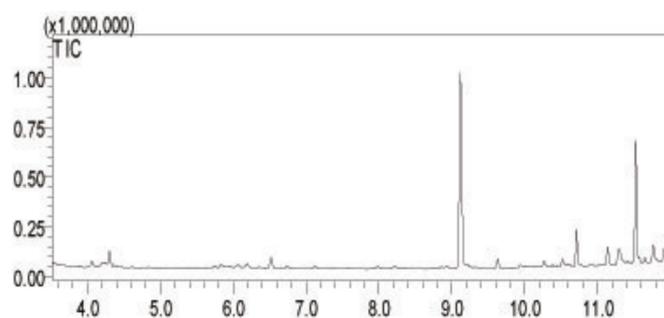


图5 样品溶液总离子流图

■ 结论

以SPE固相萃取小柱净化结合GCMS检测绝缘油中的3种目标化合物BiBZ，DBS和DBDS，具有灵敏度高、方法简便、测试快速等优点，且重现性较好，完全能够满足分析检测要求。该方法是定性定量检测绝缘油中BiBZ，DBS和DBDS的有效手段。