ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р МЭК 61619— 2013

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

Определение загрязнения полихлорированными бифенилами (PCB) методом газовой хроматографии на капиллярной колонке

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

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 июля 2013 г. № 388-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту МЭК 61619:1997 «Изоляционные жидкости. Загрязнение полихлорированными бифенилами (PCB). Метод определения газовой хроматографией на капиллярной колонке» (IEC 61619:1997 «Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) – Method of determination by capillary column gas chromatography»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 2014

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

Определение загрязнения полихлорированными бифенилами (PCB) методом газовой хроматографии на капиллярной колонке

Insulating liquids.
Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) determination by capillary column gas chromatography method

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания полихлорированных бифенилов (PCB) в изоляционных жидкостях, не содержащих хлорзамещенные углеводороды, методом капиллярной газовой хроматографии высокого разрешения с использованием электронозахватного детектора (ECD).

Настоящий метод позволяет определить общее содержание PCB и выполнить подробный анализ родственных PCB соединений. Если не требуется подробный анализ родственных PCB соединений, можно использовать метод по МЭК 60997[1)].

Метод применим к неиспользованным, регенерированным (включая дехлорированные и химически и/или физически обработанные) или использованным изоляционным жидкостям, загрязненным PCB.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт:

МЭК 60475:1974 Метод отбора проб жидких диэлектриков (IEC 60475:1974, Method of sampling liquid dielectrics)[2)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **полихлорированный бифенил**; PCB (polychlorinated biphenyl): Бифенил, имеющий от 1 до 10 атомов водорода, замещенных хлором.

Примечание – Для стандартных целей родственные бифенилы с одним, двумя или десятью замещенными атомами можно исключить из этого определения.

3.2 **родственные бифенилы** (congener): Все хлорпроизводные бифенила, независимо от числа атомов хлора.

Примечание – Существует 209 возможных родственных PCB. Они приведены в таблице B.1 приложения B. Для облегчения идентификации приведены номера родственных бифенилов (по IUPAC)[3)], которые не соответствуют порядку элюирования на хроматограмме.

[1)] Действует МЭК 61619:1997 «Изоляционные жидкости. Загрязнение полихлорированными бифенилами (PCB). Метод определения газовой хроматографией на капиллярной колонке» (IEC 61619:1997 «Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography»).

[2)] Действует МЭК 60475:2011 «Метод отбора проб изоляционных жидкостей» (IEC 60475:2011, Method of sampling insulating liquids).

[3)] Международный союз теоретической и прикладной химии.

4 Сущность метода

Родственные PCB определяют методом газовой хроматографии с программированием температуры. В хроматографе используют высокоэффективную капиллярную колонку для разделения смеси родственных PCB на отдельные бифенилы или небольшие группы перекрывающихся PCB.

Чувствительность электронозахватного детектора (ECD) может уменьшиться в присутствии нефтяного масла. Для сведения к минимуму указанного эффекта в настоящем методе пробу разбавляют в 100 раз.

Для удаления большей части примесей, которые могут помешать определению, используют процедуру подготовки пробы (очистку).

Для идентификации отдельных бифенилов или группы неразделенных бифенилов и облегчения вычисления экспериментального относительного времени удерживания (ERRT) добавляют контрольные вещества, время удерживания которых сравнивают с массивом данных пиков ERRT. Для количественного определения добавляют внутренний стандарт.

Относительные коэффициенты отклика (RRF), полученные из массива данных (9.1) и скорректированные по экспериментальным относительным коэффициентам отклика (ERRF) для контрольных веществ, используют для количественного определения содержания отдельных бифенилов (или группы родственных бифенилов) в идентифицированных пиках. Общее содержание PCB вычисляют суммированием полученных значений.

5 Реактивы и вспомогательные материалы

5.1 Реактивы и стандарты

Все реактивы и материалы, включая применяемые для очистки, не должны содержать примесей PCB и веществ, на которые реагирует ECD.

5.1.1 Растворитель

Можно применять гексан, гептан, циклогексан или изооктан (2,2,4-триметилпентан), х. ч., не содержащие примесей PCB, с минимальным содержанием веществ, на которые реагирует ECD.

5.1.2 Гексахлорбензол

Гексахлорбензол чистотой не менее 99 % используют для проверки чувствительности детектора.

5.1.3 Изоляционная жидкость

Изоляционная жидкость, проверенная на отсутствие примесей PCB или других мешающих веществ такого же типа, которые могут присутствовать в образце.

5.1.4 Раствор родственного бифенила 30 (C30)

Раствор C30 концентрацией 10 мг/дм^3 в растворителе (5.1.1), приобретенный или приготовленный из материала чистотой не менее 99 %.

5.1.5 Раствор родственного бифенила 209 [C209 (DCB)], декахлорбифенила

Раствор DCB концентрацией 10 мг/дм^3 в растворителе (5.1.1), приобретенный или приготовленный из материала чистотой не менее 99 %.

5.1.6 Калибровочные растворы выбранных родственных PCB

Сертифицированные калибровочные смеси в растворителе (5.1.1), содержащие как минимум следующие родственные PCB концентрацией 10 мг/дм^3 каждый: 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 и 209 (см. B.3, приложение B).

5.2 Стандарты PCB, имеющиеся в продаже (см. B.4, приложение B)

5.2.1 Растворы Aroclors® 1242, 1254 и 1260 в растворителе (5.1.1)

Требуется концентрация не менее 50 мг/дм^3, обычно в продаже – 1000 мг/дм^3.

5.2.2 Растворы Aroclors® 1242, 1254 и 1260 в масле

Растворы Aroclors® 1242, 1254 и 1260 концентрацией 50 мг/кг в неиспользованном изоляционном масле – приобретенные стандартные растворы или приготовленные из чистого материала.

5.3 Газы для газовой хроматографии

5.3.1 Газ-носитель – гелий или водород чистотой не менее 99,99 %.

5.3.2 Нагнетаемый газ – аргон/метан, 95 %/5 %. Можно использовать азот чистотой не менее 99,99 %.

5.4 Внутренний стандарт/контрольные растворы

Примечание – Стандарты хранят в темном прохладном месте.

5.4.1 Раствор внутреннего стандарта 2 (IS 2)

2 мг/дм^3 C209 (DCB), 2 мг/дм^3 C30.

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 пипеткой (5.8.3) переносят 5 см^3 раствора DCB (5.1.5) и 5 см^3 раствора C30 (5.1.4) и доводят до метки растворителем (5.1.1).

5.4.2 Раствор внутреннего стандарта 0,5 (IS 0,5)

0,5 мг/дм^3 C209 (DCB), 0,5 мг/дм^3 C30.

Готовят по 5.4.1, используя мерную колбу вместимостью 100 см^3.

5.5 Раствор испытуемой смеси (для оценки системы)

В мерную колбу вместимостью 20 см^3 взвешивают 0,500 г раствора Aroclors® 1260 концентрацией 50 мг/кг, 0,500 г раствора Aroclors® 1254 концентрацией 50 мг/кг, 1,000 г раствора Aroclors® 1242 концентрацией 50 мг/кг в изоляционной жидкости с точностью до 0,001 г (5.2.2).

Пипеткой добавляют 1 см^3 раствора IS 2 (5.4.1) и доводят до метки растворителем. Перед применением этот раствор очищают по 11.1.3.

5.6 Калибровка – исходный раствор смеси родственных PCB

В мерную колбу вместимостью 20 см^3 взвешивают 2,000 г изоляционной жидкости (5.1.3) с точностью до 0,001 г и добавляют 1 см^3 калибровочной смеси родственных PCB (5.1.6). Доводят до метки растворителем (5.1.1).

5.7 Калибровочный раствор смеси родственных PCB (для определения коэффициента чувствительности детектора)

Раствор для определения относительных коэффициентов готовят очищением 500 мкл исходного раствора (5.6) по 11.1.3.

Свежий раствор готовят ежемесячно.

5.8 Стеклянная посуда

5.8.1 Мерные колбы вместимостью 100, 50, 25, 10 и 5 см^3 (допускаемое отклонение не более ± 0,4 %).

5.8.2 Шприцы и пипетки

Шприц или пипетка вместимостью (500 ± 5) мкл,

Точные шприцы для газовой хроматографии вместимостью 1 мкл и 5 мкл.

5.8.3 Мерные пипетки класса А вместимостью 1, 2 и 5 см^3.

5.9 Колонки и дополнительные приспособления для подготовки проб

5.9.1 Колонки для твердофазной экстракции, готовые или заполненные самостоятельно:

- колонка вместимостью 3 см^3 с силикагелем; масса силикагеля — 500 мг с размером частиц 40 мкм;

- колонка вместимостью 3 см^3 с бензолсульфоновой кислотой; масса бензолсульфоновой кислоты – 500 мг с размером частиц 40 мкм.

5.9.2 Адаптер для соединения двух колонок.

5.9.3 Вакуумная система с устройством для подключения к колонкам – необязательна.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф (GC)

Газовый хроматограф высокого разрешения с точно воспроизводимым контролем температуры термостата, обеспечивающий разделение испытуемой смеси (5.5) в заданных условиях при использовании соответствующей колонки не хуже, чем приведено на рисунке А.1 приложения А (90 наблюдаемых пиков), и воспроизводящий относительное время удерживания с точностью ± 0,0015.

Линии подачи газа (газа-носителя и нагнетаемого) оснащают ловушками водяного пара и кислорода.

Система подачи газа-носителя (гелия или водорода) должна обеспечивать максимальную эффективность работы колонки длиной 50 м и достаточное давление на входе в колонку.

Устройство, программирующее температуру термостата, должно обеспечивать диапазон температур, необходимый для получения требуемого разрешения.

6.1.1 Инжектор

Можно использовать инжектор для ввода проб непосредственно в колонку или инжектор с делителем/без делителя потока.

6.1.2 Колонки

Используют капиллярную колонку из кварцевого стекла с нанесенной фазой из сшитого 5%-ного фенил-метилсилоксана или колонку с аналогичной химически связанной фазой. Колонка должна иметь следующие размеры:

длина – от 50 до 60 м;

внутренний диаметр – от 0,2 до 0,35 мм;

толщина пленки – от 0,1 до 0,25 мкм.

Примечание – Используемые колонки и их изготовители приведены в В.2 приложения В.

6.1.3 Детектор

Высокотемпературный электронозахватный детектор Ni-63 (ECD), обеспечивающий чувствительность достаточную для получения отношения сигнал – шум более 20 для 1 пг (пикограмм) гексахлоробензола (5.1.2), введенного в колонку.

Детектор должен работать в линейном диапазоне.

6.2 Система обработки данных

Можно использовать любую систему обработки данных с соответствующим программным обеспечением, которую можно программировать для осуществления операций, описанных ниже.

НЕОБРАБОТАННЫЕ ДАННЫЕ

↓

ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ДАННЫЕ ПО ПИКАМ (ПЛОЩАДЬ ИЛИ ВЫСОТА)

↓

РАССЧЕТ ОШИБОК ДЛЯ КАЖДОГО ПИКА

↓

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПИКОВ В ОКНАХ СРАВНЕНИЕМ СО СПРАВОЧНЫМИ ДАННЫМИ «ВСЕ ВЕРОЯТНЫЕ ВАРИАНТЫ» ИЛИ «ВСЕ ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ»

↓

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ PCB ДЛЯ КАЖДОГО ПИКА МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

↓

СУММИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ PCB ДЛЯ КАЖДОГО ПИКА

↓

ОБЩАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ PCB

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

Отбор проб – по МЭК 60475.

Для предотвращения перекрестного загрязнения проб используют одноразовые вспомогательные материалы (трубки, фитинги, пробки, соединения и т. д.), не содержащие мешающих веществ.

7.2 Подготовка проб

Для отбора образцов и определения подходит только стеклянная или металлическая аппаратура, за исключением пластмассовых одноразовых наконечников для пипеток и колонок. Все оборудование не должно содержать PCB и мешающих веществ.

При наличии в образце фазы несвязанной воды перед проведением испытания ее отделяют от масляной фазы, например центрифугированием. Эмульгированную воду, наблюдаемую как непро-

зрачная область, удаляют встряхиванием с сульфатом натрия до получения прозрачной пробы.

Пробу гомогенизируют встряхиванием вручную в течение 3 мин, можно использовать ультразвуковую ванну.

8 Условия работы хроматографа

8.1 Общие положения

Можно использовать рабочие условия, приведенные ниже, но для каждой GC-системы для получения хроматограммы, аналогичной приведенной в приложении А, их оптимизируют разбавлением испытуемой смеси (5.5). При использовании в качестве газа-носителя водорода удовлетворительное разделение получают в течение 30 – 40 мин (рисунок А.1, приложение А). При использовании в качестве газа-носителя гелия процедура разделения требует от 55 до 60 мин.

8.2 Инжектор

Устанавливают инжектор в соответствии с инструкциями изготовителя. Обычные установочные параметры для настоящего анализа следующие:

Инжектор с делителем/без делителя потока;

Режим без делителя: температура – от 240 °С до 280 °С;

Режим с делителем: температура – от 250 °С до 280 °С, коэффициент деления потока – от 5:1 до 50:14;

Инжектор для ввода проб непосредственно в колонку: температура – от 50 °С до 110 °С в зависимости от используемого растворителя.

8.3 Программа температуры термостата

Режим работы инжектора	С делителем потока	Без делителя потока	Ввод в колонку
Начальный изотермический период, мин	0 – 2	1	0,5
Начальная температура, °С	130	50	70
Температурный режим	От 130 °С до 290 °С со скоростью 2,5 °С/мин	От 50 °С до 130 °С со скоростью 40 °С/мин	От 70 °С до 130 °С со скоростью 40 °С/мин
		От 130 °С до 290 °С со скоростью 2,5 °С/мин	От 130 °С до 290 °С со скоростью 2,5 °С/мин
Время выдерживания при конечной температуре, мин	5	5	5
Охлаждение до температуры, °С	130	50	70

8.4 Скорость потока газа-носителя

Регулируют давление на входе, обеспечивая скорость потока через колонку 1 $см^3$/мин при 130 °С (например, 270 кПа для He).

Примечание – Применение водорода в качестве газа-носителя позволяет снизить гидростатический напор в колонке и сократить время анализа.

8.5 Установочные параметры электронозахватного детектора (ECD)

Температура: от 300 °С до 350 °С.

Электрический регулятор: используют установочные параметры, рекомендованные изготовителем прибора для обеспечения наилучших условий линейности детектора.

Скорость потока нагнетаемого газа: согласно рекомендациям изготовителя от 20 до 50 $см^3$/мин.

9 Система обработки данных

Систему обработки данных приводят в состояние готовности в соответствии с инструкцией изготовителя. Для большинства систем требуется определение не менее двух контрольных точек, включая внутренний стандарт DCB.

9.1 Массив данных

Применение настоящего метода требует использования массива данных, содержащих как экспериментальные данные, так и данные, полученные из литературных источников. Для каждого пика единичного PCB или совместно элюирующих родственных PCB записывают следующие данные в порядке увеличения экспериментального относительного времени удерживания (ERRT) (см. таблицу А.1 приложения А):

- экспериментальное относительное время удерживания (ERRT);
- номера родственных PCB;
- относительные коэффициенты отклика (RRF).

Два набора данных RRF, полученных на основании данных из [2], представлены в таблице А.1 приложения А. Используя относительную долю каждого родственного PCB в имеющихся в продаже смесях, на основе [3], [4] и [5] был вычислен средневзвешенный коэффициент отклика для каждого пика родственного PCB,

«Все вероятные варианты»

Некоторые родственные PCB никогда не содержатся в имеющихся в продаже смесях PCB. Поэтому в тех случаях, когда совместно одним пиком элюирует более одного родственного PCB, RRF группы родственных PCB оценивают исключением родственных PCB, не обнаруженных в имеющихся в продаже смесях. Этот набор данных используют при исследовании неизвестных смесей и смесей имеющихся в продаже продуктов.

«Все возможные варианты»

Эта категория включает все 209 родственных PCB. Этот набор данных установлен для применения с дехлорированными материалами.

Как видно из таблицы А.1 приложения А, при отсутствии совместного элюирования (например, пик № 48), RRF каждого набора имеет одинаковое значение, а при совместном элюировании (например, пик № 49) наблюдают разные значения для разных наборов.

Значения RRF в таблице А.1 приложения А скорректированы для прибора, используемого для калибровки, приведенной в разделе 11.

9.2 Совместно элюирующие родственные PCB

Несколько родственных PCB могут элюировать совместно одним пиком, и программа должна группировать пики вместе, если они попадут в интервал ± 0,0015 от относительного времени удерживания (RRT). В таблице А.2 приложения А приведены RRT родственных PCB и порядок элюирования.

10 Проверка характеристик прибора

Перед проведением первого испытания по настоящему методу после ремонта и замены компонентов оборудования (особенно детектора и колонки GC) проводят контроль программы управления. Контроль должен включать в себя проверку диапазона чувствительности прибора, разрешения и линейности. Регулярно через определенные интервалы времени контролируют правильность работы прибора.

10.1 Проверка чувствительности

ECD должен иметь достаточную чувствительность для получения отношения сигнал/шум (S/N) более 20 для 1 пг (10^{-12} г) гексахлорбензола, введенного в колонку.

10.2 Проверка линейности

Отклик ECD пропорционален количеству введенных PCB только в ограниченном диапазоне концентраций; при избыточных количествах PCB, проходящих через детектор, отклик становится нелинейным. Линейный диапазон определяют следующим образом.

10.2.1 Исходный раствор смеси выбранных родственных PCB (5.6) разбавляют соответствующими объемами растворителя (5.1.1), содержащего 100 мг/см^3 изоляционной жидкости (5.1.3), для получения растворов, например с 1, 2, 5, 20, 50 и 100-кратным разбавлением. 500 мкл каждого раствора очищают по 11.1.3, помещают в мерную колбу вместимостью 5 см^3, затем добавляют 10 мкл раствора C30 (5.1.4) и доводят до метки растворителем. Конечные степени разбавления будут, например, 10, 20, 50, 200, 500, 1000. Каждый раствор содержит 20 нг/см^3 C30 и элюат из раствора изоляционной жидкости концентрацией 10 мг/см^3. В соответствии с используемым инжектором вводят необходимое количество раствора (каждый раз одинаковое) в GC, используя условия работы хроматографа приведенные в разделе 8.

10.2.2 Рекомендуется использовать родственные PCB 31, 118 и 180, которые обычно присутствуют в имеющихся в продаже смесях, и внутренний стандарт C209 (DCB).

Измеряют площадь или высоту пика R_j для родственных PCB 31, 118, 180 и C209 в каждом растворе и вычисляют концентрацию B_j каждого родственного PCB (мг/см^3).

Правильность введенного объема проверяют по площади или высоте пика C30. Пло-

щадь/высота пика С30 для серии введений не должна отличаться более чем на ± 5 % от среднеарифметического значения. Испытания повторяют, если результаты не соответствуют этому требованию.

Вычисляют коэффициент чувствительности S_j для каждого родственного PCB и каждого раствора по следующей формуле

$$S_j = \frac{R_j}{B_j} \quad (1)$$

Строят график зависимости S_j от B_j (рисунок 1).

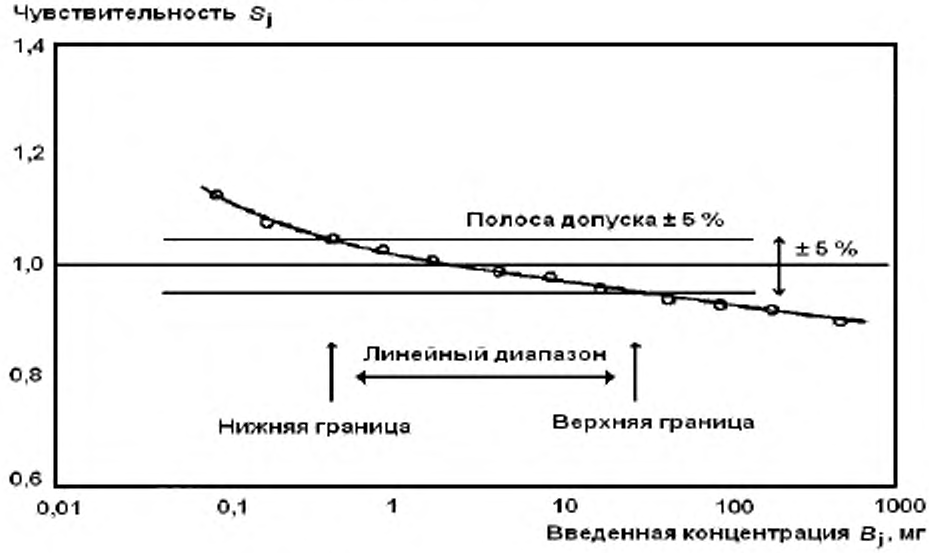


Рисунок 1 – Проверка линейности отклика ECD

10.2.3 На рисунке 1 приведен линейный диапазон детектора. Линейный диапазон включает значения в пределах 5 % постоянного значения, полученного методом наименьших квадратов. Верхнее предельное значение линейного диапазона – это точка, в которой график пересекает полосу минус 5 %, а нижнее предельное значение – это точка, в которой график пересекает полосу плюс 5 %.

10.2.4 Зависимость линейного диапазона ECD и количества промышленной смеси

Максимальное количество промышленной смеси, которое можно ввести в прибор для обеспечения попадания в линейный диапазон детектора, вычисляют по количеству соответствующего родственного PCB в смеси (таблица 1).

Таблица 1 – Типичные количества основных родственных PCB в промышленных смесях Aroclor®

Раствор Aroclor®	Концентрация Aroclor® в растворе, нг/см^3	Номер родственного PCB	Концентрация родственного PCB, нг/см^3
1242	500	31	23
1254	500	118	32
1260	500	180	36
Примечание – Концентрации являются приблизительными; раствор, содержащий 500 нг/см^3 Aroclor®, является раствором 1:100 раствора стандарта Aroclor® 50 мг/дм^3.			

10.3 Проверка разрешения

Обрабатывают 500 мкл раствора (5.5) по 11.1.3. Используя оптимизированные хроматографические параметры, вводят аликвоту, соответствующую линейному диапазону ECD.

Вычисляют разрешение R для пар родственных PCB С28/С31 и С141/С179 (идентификация

приведена на рисунке А.1 приложения А). Разрешение R выражают как отношение расстояния между максимумами пиков к среднеарифметическому значению ширины этих пиков (рисунок 2) по формуле

$$R = \frac{2\Delta t}{y_a + y_b} \quad (2)$$

где Δt – расстояние между максимумами пиков;

y_a – ширина первого пика;

y_b – ширина второго пика.

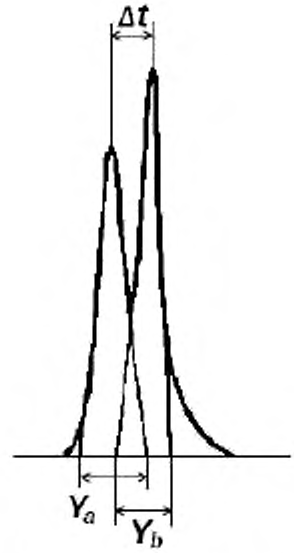


Рисунок 2 – Хроматограмма пары родственных PCB

Разрешение должно быть не менее 0,5 для родственных PCB 28/31 и 0,8 — для PCB 141/197.

При удовлетворительном разрешении хроматограмму можно использовать для определения ERRT (11.4).

11 Проведение испытаний

Предупреждение – Принимают обычные меры предосторожности. Используют перчатки, не пропускающие нефтяное масло и низкокипящие углеводородные растворители. На лабораторном столе работают только с незначительными количествами огнеопасных растворителей; с большими объемами работают в вытяжном шкафу.

Обеспечивают надлежащую обработку и утилизацию PCB и оборудования, загрязненного PCB, согласно местным регламентам.

11.1 Обработка пробы (очистка)

11.1.1 Проба для испытания

Взвешивают от 0,9 до 1,0 г пробы для испытания с точностью до 0,001 г в мерной колбе вместимостью 10 см^3. Пипеткой (5.8.3) добавляют 1 см^3 раствора внутреннего стандарта IS 2 (5.4.1) или IS 0,5 (5.4.2). Доводят до метки растворителем (5.1.1). Перемешивают энергичным встряхиванием. Если проба содержит воду, на что указывает непрозрачность раствора, добавляют безводный сульфат натрия и встряхивают до получения прозрачного раствора. Обозначают полученный раствор как раствор А.

Примечание – Для проб с неизвестным содержанием PCB используют IS 2 (5.4.1). Для проб с предполагаемым содержанием PCB менее 20 мг/кг для большей точности используют IS 0,5.

11.1.2 Подготовка колонки с твердой фазой

С помощью адаптера (5.9.2) присоединяют колонку с бензолсульфоновой кислотой (5.9.1) к верхней части колонки с силикагелем (5.9.1).

Неподвижную фазу очищают, элюируя через колонку в сборе три раза по 2 $см^3$ растворителя (5.1.1). Не допускают высыхания адсорбента.

11.1.3 Процедура очистки

Вводят (500 ± 5) мкл раствора А (11.1.1) в верхнюю колонку с бензолсульфоновой кислотой.

Добавляют 0,5 $см^3$ растворителя и, используя низкий вакуум, равномерно распределяют пробу по наполнителю верхней колонки. Перед элюированием выдерживают не менее 30 с.

Элюирование осуществляют при скорости потока не более 2 $см^3$/мин. Колонки элюируют каждый раз, пока уровень растворителя не станет немного выше верхнего уровня адсорбента (за исключением конечного элюирования).

Дважды элюируют колонки аликвотами растворителя (5.1.1) по 1 $см^3$, собирая элюат в мерную колбу вместимостью 5 $см^3$. Отсоединяют верхнюю колонку с бензолсульфоновой кислотой и адаптер и элюируют колонку с силикагелем двумя порциями по 0,5 $см^3$ растворителя, собирая элюат в ту же самую мерную колбу. Содержимое колбы доводят до метки растворителем (5.1.1) и перемешивают энергичным встряхиванием. Этот раствор обозначают как раствор В и используют в GC анализе.

Для некоторых проб может потребоваться дополнительная очистка (см. В.5, приложение В).

11.1.4 Выделение

Разбавляют раствор Aroclor® (5.2.1) растворителем (5.1.1) для получения концентрации 5 $мг/дм^3$. Этот раствор обозначают как раствор С.

Очищают (по 11.1.3) аликвоту раствора С объемом 500 мкл. Получают элюат объемом 5 $см^3$, который обозначают как раствор D.

Разбавляют 500 мкл раствора С до 5 $см^3$ растворителем (5.1.1) чтобы получить концентрацию Aroclor® 0,5 $мг/дм^3$. Этот раствор обозначают как раствор Е.

Добавляют по 50 мкл раствора внутреннего стандарта IS 2 (5.4.1) к раствору D и раствору Е.

Вводят растворы D и Е в газовый хроматограф и получают хроматограмму и таблицу распределения площадей для каждого раствора. Рассчитывают общее количество PCB для Aroclor® в каждом растворе, используя внутренний стандарт (11.7.2.2), и вычисляют степень извлечения по формуле

$$\%\ \text{извлечения} = \frac{\text{общее содержание PCB в растворе D}}{\text{общее содержание PCB в растворе E}} 100. \qquad (3)$$

Вычисленное значение извлечения должно быть более 95 %.

11.1.5 Имеющиеся в продаже стандарты PCB

Используют имеющиеся в продаже смеси PCB (5.2.2) в масле концентрацией 50 мг/кг. Разбавлением (по массе) неиспользованной изоляционной жидкостью, не содержащей PCB, получают стандарт меньшей концентрации.

Имеющиеся в продаже стандарты PCB также обрабатывают по 11.1.

11.2 Проверка фонового сигнала

Каждую новую партию растворителя проверяют на отсутствие побочных пиков пропусканием через газовый хроматограф (GC) холостого раствора, приготовленного с изоляционной жидкостью (5.1.3), не содержащей PCB, по 11.1.

Холостой опыт проводят с каждой партией проб и не менее чем через каждые 20 проб.

11.3 Определение

11.3.1 Пробу и имеющиеся в продаже стандартные растворы PCB, раствор В (11.1.3) вводят в GC. GC запускают в оптимальных условиях по разделу 8.

11.3.2 Имеющиеся в продаже стандарты PCB пропускают с каждой партией проб или не менее одного раза на 10 проб. Выбирают стандарты, соответствующие пробам. Обычно пропускают стандарт Aroclor® 1260 в масле концентрацией 10 и 50 мг/кг (это самый типичный имеющийся в продаже продукт), при необходимости используют другие стандарты. Холостой раствор и контрольную пробу используют для контроля качества испытаний.

Примечание – Можно получить хроматограммы всех PCB, имеющихся в продаже, и использовать для распознавания типа PCB.

11.3.3 Интегрируют хроматограмму для получения таблицы пиков по номерам, времени удерживания, площади и/или высоте пика с помощью любой интегрирующей GC системы.

11.4 Определение ERRT

11.4.1 Пропускают испытуемую смесь (5.5), подготовленную по 11.1 в тех же условиях хрома-

тографирования, что и для анализа проб. Идентифицируют все пики путем сравнения с примером, приведенным на рисунке А.1, и вычисляют ERRT для каждого пика по формуле

$$\mathrm{ERRT}_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (4)$$

где t_x – время удерживания выбранного пика с момента ввода;

t_{30} – время удерживания родственного PCB C30 (контрольный);

t_{209} – время удерживания родственный PCB C209 (контрольный и внутренний стандарт).;

Результаты включают в таблицу аналогично примеру, приведенному в таблице А.1 приложения А, и вводят результаты в массив данных (раздел 9).

Примечания

1 ERRT определяют и вводят в массив данных для каждой отдельной системы GC. Систему калибруют заново, если в условия GC были внесены какие-либо изменения (например, программирование температуры и т.д.).

2 ERRT определяют, используя в качестве контрольных родственные PCB C30 и C209B, поскольку их пики находятся на концах хроматограммы (испытуемой смеси) отдельно от пиков других родственных PCB в имеющихся в продаже смесях и позволяют получать точно повторяемые значения ERRT.

11.4.2 Контрольные пики для системы обработки данных

Контрольные пики в системе обработки данных обозначают, используя значения ERRT родственных PCB, приведенные в таблице 2 (определенные по 11.4.1).

Таблица 2 – Контрольные пики/родственные PCB

Номер пика	Номера пиков контрольных родственных PCB	ERRT (примеры)
9	30	0,000
33	44	0,225
46	56/60	0,342
57	77/110	0,427
74	138/160/163	0,574
90	180	0,703
105	209	1,000
Примечание – Пики родственных PCB, за исключением C30 и C209, были выбраны потому, что они являются основными компонентами имеющихся в продаже смесей. В пробах масла не будут присутствовать все приведенные PCB и количество контрольных пиков будет зависеть от смеси PCB.		

11.5 Вычисление скорректированных относительных коэффициентов отклика (CRRF)

11.5.1 Значения экспериментальных относительных коэффициентов отклика (ERRF) родственных PCB, полученные на разных приборах, могут изменяться в зависимости от режима ввода и параметров электронозахватного детектора (ECD). Они также могут отличаться от значений, полученных из [2].

11.5.2 Хроматограмму делят на 9 сегментов (см. рисунок А.1 приложения А), каждый из которых содержит один родственный PCB, приведенный в таблице 3. Эти родственные PCB обычно присутствуют в качестве основных компонентов (см. таблицу А.1 приложения А) в имеющихся в продаже смесях.

Таблица 3 – Калибровочные родственные PCB для ERRF

Номер пика	Номер сегмента	Номер родственного PCB (IUPAC)	ERRF (пример)	RRF (таблица А.2)
12	1	18	0,028	0,275
22	2	31	0,114	0,493
33	3	44	0,225	0,460
49	4	101	0,356	0,587
63	5	118	0,477	0,764
74	6	138	0,574	0,726
90	7	180	0,703	1,137
95	8	170	0,759	0,659
102	9	194	0,877	1,640

11.5.3 Используя условия хроматографирования по разделу 8, вводят подходящую аликвоту очищенного калибровочного раствора смеси родственных PCB (5.7).

Определяют экспериментальные относительные коэффициенты отклика (по DCB) для родственных PCB, перечисленных в таблице 3, по следующей формуле

$$\mathrm{ERRF}_i = \frac{A_i M_s}{A_s M_i}, \quad (5)$$

где A_i – площадь/высота пика i-го родственного PCB;

M_s – концентрация внутреннего стандарта (DCB), мкг/см^3;

A_s – площадь/высота пика внутреннего стандарта (DCB);

M_i – концентрация i-го родственного PCB, мкг/см^3.

Примечание – **Предупреждение** – Некоторые программы могут давать значения, обратные ERRF.

Вычисляют среднеарифметическое значение ERRF не менее чем для трех определений.

11.5.4 Используя полученное значение ERRF и теоретическое значение RRF, приведенное в таблице 3, вычисляют поправочный коэффициент K_i для каждого родственного PCB по формуле

$$K_i = \mathrm{ERRF}/\mathrm{RRF}. \quad (6)$$

Например, для родственного PCB 180 сегмент 7, где полученное значение ERRF = 1,030, теоретическое значение по литературным данным RRF = 1,137 (таблица А.2 приложения А)

$$K_{180} = 1{,}030/1{,}137 = 0{,}906.$$

11.5.5 Умножают RRF всех пиков каждого сегмента хроматограммы (таблица А.1 приложения А) на поправочный коэффициент, рассчитанный для соответствующего выбранного родственного PCB.

Пример – Сегмент 7: родственный PCB 180, умножают каждый RRF на 0,906.

Результирующую таблицу скорректированных относительных коэффициентов отклика (CRRF) для возможных и вероятных вариантов используют для массива данных (9.1).

11.6 Исследование хроматограмм

Хроматограммы исследуют визуально на наличие любых случайных пиков или хроматографических проблем и перекрывающихся пиков.

Примечание – В продаже могут встретиться смеси тетрахлорбензилтолуола, которые можно ошибочно причислить к PCB. Их идентифицируют по отличающейся форме пика на хроматограмме.

11.7 Вычисления результатов

11.7.1 Качественный анализ

Сравнивают хроматограммы пробы со стандартными хроматограммами, чтобы идентифицировать материалы, имеющиеся в продаже, такие как Aroclor® 1242, 1254 и 1260 (см. рисунок В.1, приложение В).

11.7.2 Количественный анализ

11.7.2.1 Вычисления

Компьютерная программа должна выводить перечень, содержащий номер пика с соответствующим номером родственных PCB и концентраций PCB (мг/дм^3) для каждого пика, вычисленного по концентрации внутреннего стандарта PCB.

11.7.2.2 Масса PCB в каждом пике

Массу каждого родственного PCB или совместно элюирующих PCB (для каждого *i*-го пика) вычисляют с использованием внутреннего стандарта, скорректированных относительных коэффициентов отклика и скорректированных коэффициентов отклика, полученных из графы RRF (для DCB) «все возможные варианты» значения для дехлорированных проб (9.1).

$$m_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot \mathrm{RRF}_s}{A_s \cdot \mathrm{CRRF}_i} \qquad (7)$$

где *i* –пик родственного PCB или совместно элюирующих родственных PCB;

m_i – масса *i*-го PCB в пробе для испытания, мг;

m_s – масса внутреннего стандарта в пробе для испытания (11.1.1) (номинально 0,002 или 0,0005), мг;

A_i – площадь/высота пика *i*-го родственного PCB;

RRF_s – относительный коэффициент отклика внутреннего стандарта (= 1,000);

A_s – площадь/высота пика внутреннего стандарта (DCB);

CRRF_i – скорректированный относительный коэффициент отклика *i*-го пика.

11.7.2.3 Для получения значения общей массы PCB в растворе В суммируют массы всех пиков отдельных PCB.

Общее содержание PCB в пробе (мг/кг) вычисляют, используя начальную массу пробы (11.1.1) в порции для испытания. Это значение можно ввести в программу и фактический результат будет равен общему содержания PCB в пробе (мг/кг).

$$\text{Концентрация PCB в пробе} = \frac{\sum m_i 1000}{\text{масса пробы (г)}} \qquad (8)$$

12 Протокол испытаний

Приводят общее содержание PCB (мг/кг) с точностью до 1 мг/кг.

Указывают использованный массив данных, например «все вероятные варианты».

13 Предел обнаружения

Предел обнаружения зависит от нескольких факторов, таких как объем вводимой пробы, режим ввода, состояние детектора и т. д. Для одного пика предел обнаружения равен 0,1 мг/кг. Было установлено, что определение количества в пересчете на общее содержание PCB является достоверным только при содержании PCB более 2 мг/кг.

14 Прецизионность

14.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором с использованием одной и той же аппаратуры при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном проведении испытаний, может превышать значение (2 + 0,1*x*) (где *x* – среднеарифметическое значение результатов последовательных измерений) только в одном случае из 20.

14.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном проведении испытаний, может превышать значение (2 + 0,25*x*) (где *x* – среднеарифметическое значение двух среднеарифметических значений) только в одном случае из 20 .

Приложение А
(обязательное)

Испытуемые смеси

Хроматограмма испытуемой смеси (раствора Aroclors® 1242, Aroclors® 1254, Aroclors® 1260) представлена на рисунке А.1.

Перечень родственных PCB, значения времени удерживания и относительные коэффициенты отклика приведены в таблице А.1.

Порядок элюирования PCB – см. таблицу А.2.

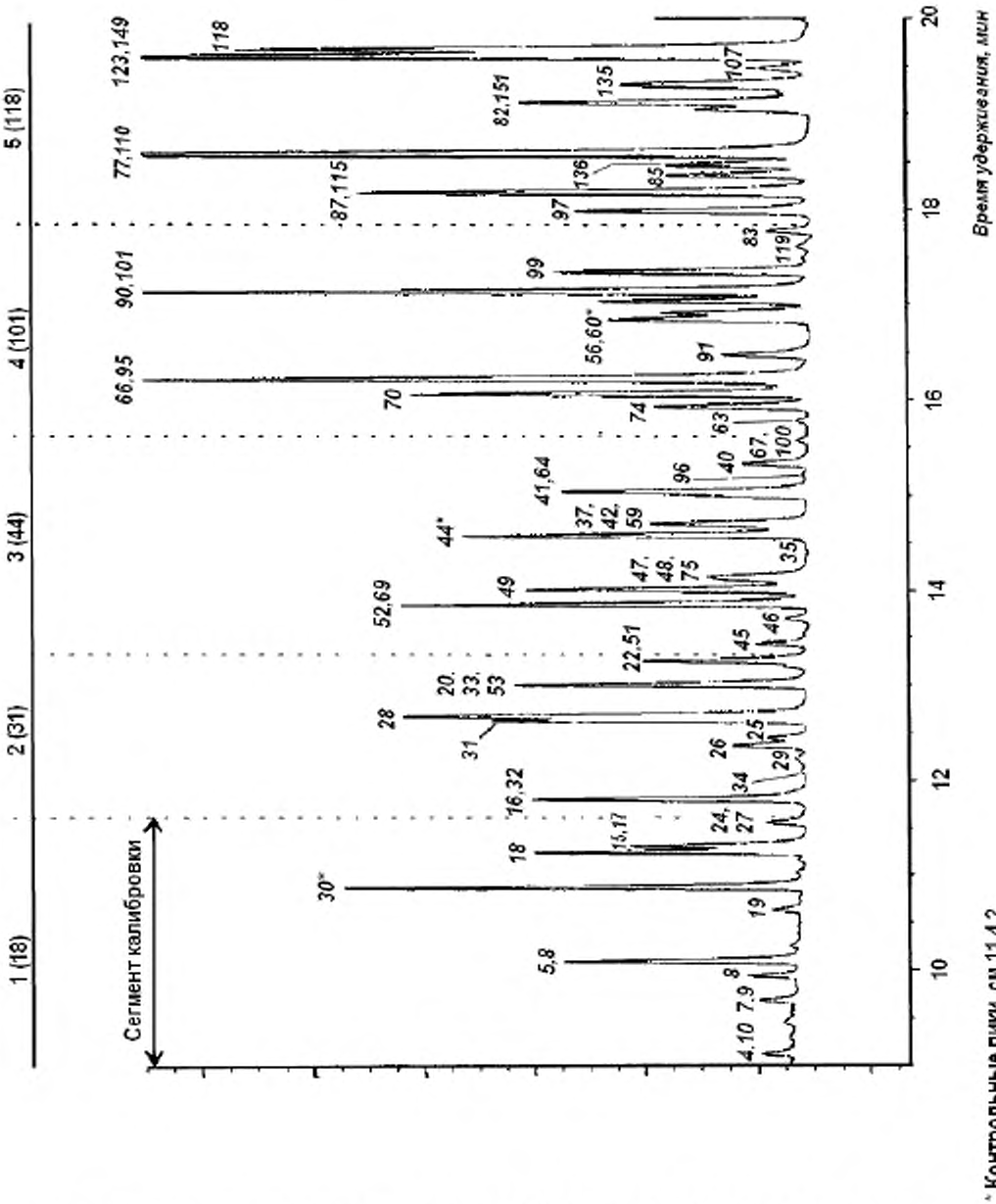


Рисунок А.1 – Хроматограмма испытуемой смеси Aroclors® 1242, Aroclors® 1254, Aroclors® 1260 (5.5 настоящего стандарта)

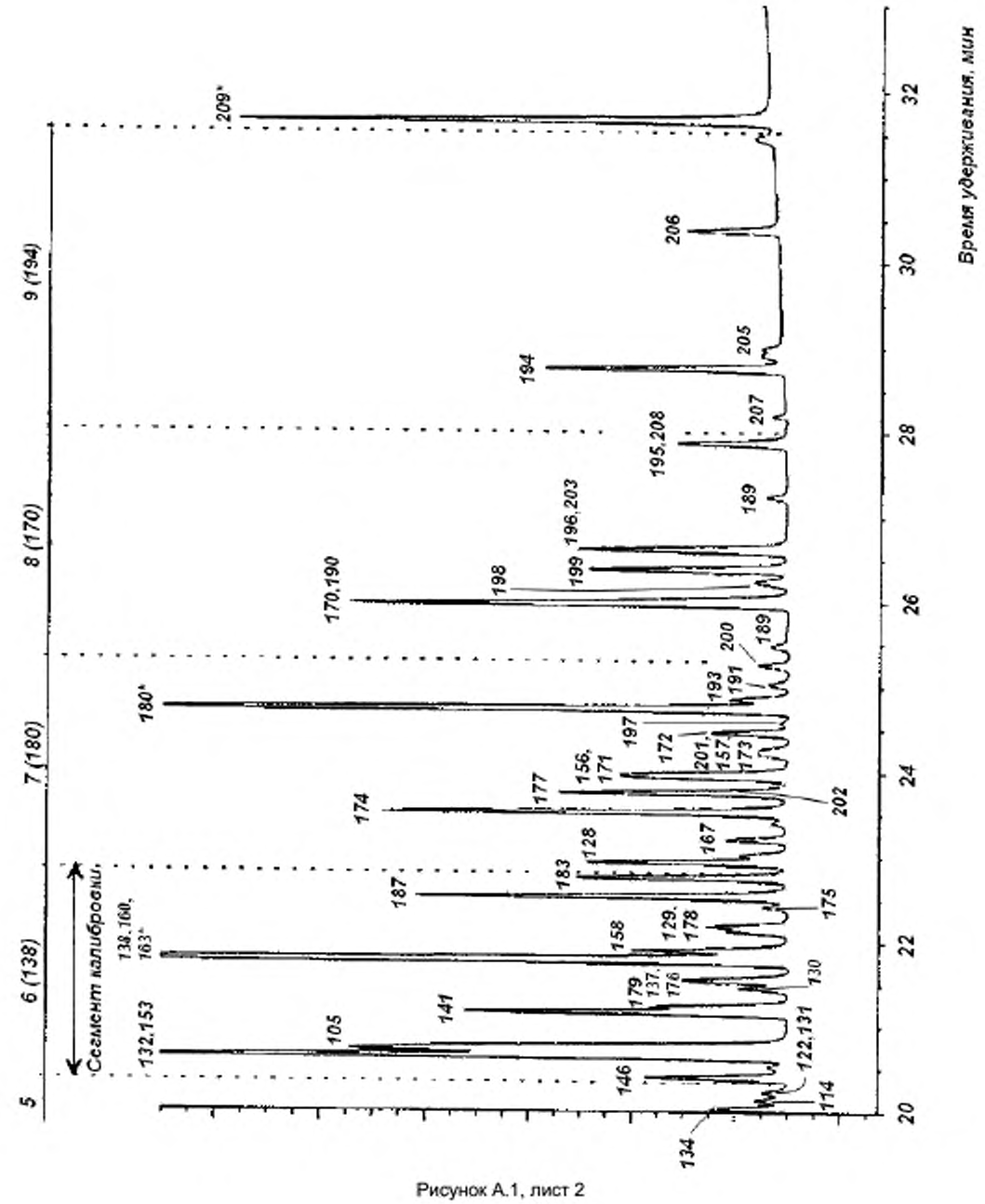


Рисунок А.1, лист 2

Таблица А.1 – Перечень родственных PCB, значения времени удерживания и относительные коэффициенты отклика

Калибровка	Сегмент		Номер родственного PCB		RRF (для DCB)	
Номер пика		ERRT (пример)	Все вероятные варианты (номера по IUPAC)	Все возможные варианты (номера по IUPAC)	Все вероятные варианты	Все возможные варианты
1	1	(-0,223)	—	1	—	0,035
2		(-0,127)	2,3	2,3	0,026	0,026
3		-0,124	4,10	4,10	0,217	0,131
4		-0,082	7,9	7,9	0,453	0,473
5		-0,062	6	6	0,334	0,334
6		-0,052	5,8	5,8	0,105	0,143
7	1	(-0,032)	—	14	—	0,268
8		-0,014	19	19	0,267	0,267
9		0,000	—	30	—	0,720
10		(0,006)	—	11	—	0,039
11		(0,013)	—	12,13	—	0,166
12		0,028	18	18	0,275	0,275
13		0,032	15,17	15,17	0,182	0,182
14	1	0,048	24,27	24,27	0,541	0,565
15	2	0,064	16,32	16,32	0,346	0,318
16		(0,072)	—	23	—	0,439
17		0,082	34	34,54	0,535	0,427
18		0,089	29	29	0,557	0,557
19		0,099	26	26	0,529	0,529
20	2	0,102	25	25	0,439	0,439
21		(0,110)	—	50	—	0,599
22		0,114	31	31	0,493	0,493
23		0,117	28	28	0,750	0,750
24		0,136	20,33,53	20,21,33,53	0,405	0,569
25	2	0,151	22,51	22,51	0,936	0,960
26	3	0,159	45	45	0,474	0,474
27		0,165	—	36	—	0,459
28		0,177	46	46	0,411	0,411
29		0,185	52,69	39,52,69,73	0,389	0,473
30		0,193	49	38,43,49	0,569	0,474
31		0,199	47,48,75	47,48,62,65,75	0,621	0,709
32	3	0,216	35	35,104	0,329	0,365
33		0,225	44	44	0,460	0,460
34		0,232	37,42,59	37,42,59	0,613	0,577
35		0,241	71,72	71,72	—	0,448
36		0,249	41,64	41,64	0,507	0,510
37		0,255	96	68,96	—	0,508
38		0,266	40	40,57,103	0,634	0,565
39	3	0,283	67,100	67,100	0,524	0,521
40	4	0,287	63	58,63	0,639	0,587
41		0,294	74	61,74,94	0,589	0,686
42		0,302	70	70,76,98	0,578	0,545
43		0,310	66,95	66,80,88,93,95,102	0,417	0,531
44		(0,322)	121	—	—	0,672
45		0,323	91	55,91	0,501	0,615
46		0,342	56,60	56,60,155	0,801	0,712
47		0,346	92	92	0,472	0,472
48		0,353	84	84	0,339	0,339
49	4	0,356	90,101	89,90,101	0,581	0,538
50	4	0,366	99	79,99, 113	0,528	0,614
51		0,378	119	112,119,150	0,723	0,650
52	4	0,388	83	78,83,109	0,557	0,665
53	5	0,398	97	86,97,152	0,554	0,571

Продолжение таблицы А.1

Калибровка	Сегмент		Номер родственного PCB		RRF (для DCB)	
Номер пика		ERRT (пример)	Все вероятные варианты (номера по IUPAC)	Все возможные варианты (номера по IUPAC)	Все вероятные варианты	Все возможные варианты
54		0,408	87,115	81,87,111,115, 116,117,125, 145	0,903	0,774
55		0,416	85	85	0,649	0,649
56		0,422	136	120,136,148	0,398	0,510
57		0,427	77,110	77,110	0,559	0,453
58		(0,448)	—	154	—	0,500
59	5	0,451	151,82	151,82	0,681	0,681
60		0,460	135	124,135,144	0,617	0,710
61		0,468	107	107,108,147	0,718	0,727
62		0,474	123,149	106,123,149	0,511	0,656
63		0,477	118	118,139,140	0,764	0,663
64		0,495	134	134,143	0,644	0,633
65		0,499	114	114	0,901	0,901
66	5	0,503	122,131	122,131,133, 142	0,662	0,862
67	6	0,510	146	146,161,165, 188	0,639	0,770
68		0,521	132,153	132,153,184	0,615	0,709
69		0,528	105	105,127,168	0,825	0,690
70		0,546	141	141	1,187	1,187
71		0,550	179	179	0,723	0,723
72		0,559	130	130	0,836	0,836
73		0,564	137,176	137,176	0,939	0,953
74	6	0,574	138,160,163	138,160,163, 164	0,771	0,878
75		0,579	158	158,186	0,994	1,034
76		0,590	126,129,178	126,129,178	0,670	0,919
77		0,601	175	166,175	0,335	0,625
78		0,607	187	159,182,187	0,985	0,949
79	6	0,616	183	162,183	0,857	0,882
80	7	0,627	128	128	1,043	1,043
81		0,636	167	167	0,936	0,936
82		(0,641)	185	185	1,262	1,262
83		0,652	174	174,181	0,708	1,058
84		0,662	177	177	0,886	0,886
85		0,670	202	202	1,023	1,023
86		0,671	156,171	156,171	1,124	1,124
87	7	0,683	201*, 157,173	201*,157,173	0,662	0,662
88		0,691	172	172,204	1,029	0,867
89		0,696	197	192,197	1,009	1,090
90		0,703	180	180	1,137	1,137
91		0,708	193	193	1,244	1,244
92		0,716	191	191	1,294	1,294
93	7	0,727	200*	200*	1,010	1,010
94	8	0,736	169	169	0,734	0,734
95		0,759	170,190	170,190	0,782	0,904
96		0,769	198	198	0,939	0,939
97	3	0,775	199*	199*	0,705	0,705
98		0,785	196,203	196,203	1,287	1,265
99		0,812	189	189	1,325	1,325
100	8	0,838	195,208	195,208	0,593	0,593
101	9	0,852	207	207	1,164	1,164
102		0,877	194	194	1,640	1,640
103		0,885	205	205	1,234	1,234
104	9	0,945	206	206	1,469	1,469

Окончание таблицы А.1

Калибровка ка	Сегмент		Номер родственного PCB		RRF (для DCB)	
Номер пика		ERRT (пример)	Все вероятные варианты (номера по IUPAC)	Все возможные варианты (номера по IUPAC)	Все вероятные варианты	Все возможные варианты
105		1,000	209 (внутренний стандарт)	209 (внутренний стандарт)	1,000	1,000

* Пронумеровано согласно правилам IUPAC.

Нумерация по Ballschmiter&Zell [4]: 199 (IUPAC) = 201 (Ballschmiter); 200 (IUPAC) = 199 (Ballschmiter); 201 (IUPAC) = 200 (Ballschmiter).

Примечания

1 Значения ERRT в настоящей таблице являются примерами, определенными по хроматограмме на рисунке А.1, и их не следует использовать в данном методе (11.4.1 настоящего стандарта).

2 Значения в скобках являются рассчитанными значениями для пиков (родственных соединений), которых нет в испытуемой смеси (5.5 настоящего стандарта), например, ERRT (пик 44 = 0,322)

3 В настоящей таблице приведены данные по [1], [2], [3], [4] и [5], использованные для облегчения идентификации родственных PCB, представленных каждым пиком в испытуемой смеси, и показанные на хроматограмме (рисунок А.1).

Таблица А.2 – Порядок элюирования PCB

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика	Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика
1	0,147	0,035	48	0,443	0,488
2	0,185	0,035	65	0,445	0,738
3	0,188	0,017	62	0,446	1,008
10	0,214	0,230	35	0,451	0,329
4	0,214	0,033	104	0,453	0,400
7	0,245	0,606	44	0,460	0,460
9	0,245	0,341	37	0,463	0,509
6	0,258	0,334	59	0,463	0,527
8	0,265	0,181	42	0,464	0,695
5	0,265	0,105	72	0,475	0,484
14	0,283	0,268	71	0,475	0,411
19	0,290	0,267	41	0,475	0,480
30	0,302	0,720	64	0,476	0,539
11	0,309	0,394	68	0,480	0,637
12	0,314	0,157	96	0,482	0,378
13	0,316	0,176	40	0,486	0,634
18	0,322	0,275	103	0,490	0,533
15	0,323	0,094	57	0,491	0,527
17	0,324	0,362	100	0,497	0,515
24	0,334	0,696	67	0,497	0,527
27	0,336	0,435	58	0,502	0,535
16	0,345	0,392	63	0,504	0,639
32	0,346	0,244	61	0,508	1,074
23	0,359	0,439	94	0,508	0,396
34	0,360	0,535	74	0,509	0,589
54	0,362	0,320	70	0,515	0,578
29	0,364	0,556	76	0,515	0,509
26	0,373	0,529	98	0,516	0,548
25	0,375	0,439	102	0,517	0,400
50	0,382	0,599	93	0,518	0,586
31	0,383	0,493	66	0,519	0,567
28	0,384	0,750	80	0,521	0,639
21	0,394	0,931	95	0,521	0,389
33	0,397	0,392	88	0,523	0,605
20	0,397	0,636	121	0,526	0,672
53	0,399	0,317	91	0,529	0,501
51	0,404	0,527	55	0,530	0,728

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика	Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика
22	0,406	0,960	155	0,540	0,515
45	0,413	0,474	56	0,541	0,728
36	0,417	0,259	60	0,541	0,892
46	0,424	0,411	92	0,547	0,472
39	0,428	0,305	84	0,547	0,339
69	0,430	0,705	89	0,551	0,493
73	0,434	0,510	90	0,554	0,536
52	0,434	0,367	101	0,554	0,587
43	0,437	0,442	113	0,559	0,530
38	0,438	0,413	99	0,560	0,538
49	0,439	0,569	79	0,562	0,774
47	0,442	0,745	119	0,569	0,723
75	0,442	0,567	150	0,569	0,498
112	0,570	0,776	130	0 694	0,836
109	0 573	0,845	176	0,696	0,923
78	0,574	0,979	137	0,698	0,976
83	0,574	0 557	160	0,705	1,046
152	0,578	0,460	163	0,705	0,876
97	0,581	0,554	164	0,705	0,865
86	0,582	0,700	138	0,705	0,726
116	0,584	1,228	186	0,707	1,074
125	0,585	0,488	158	0,708	0,994
81	0,586	0,629	129	0,715	0,875
145	0,586	0,596	126	0,716	0,418
117	0,586	0,781	178	0,718	0,545
115	0,588	0,995	166	0,721	0,915
87	0,588	0,896	175	0,725	0,335
111	0,589	0,580	182	0,729	0,990
85	0,593	0,649	187	0,729	0,985
148	0,595	0,486	159	0,729	0,872
120	0,596	0,654	183	0,736	0,857
136	0,596	0,390	162	0,737	0,906
77	0,600	0,335	128	0,739	1,043
110	0,602	0,571	167	0,745	0,936
154	0,605	0,500	185	0,748	1,262
82	0,615	0,679	174	0,759	0,708
151	0,619	0,689	181	0,759	1,409
135	0,625	0,617	177	0,765	0,886
144	0,629	0,769	171	0,771	1,028
124	0,627	0,745	202	0,771	1,023
147	0,630	0,527	156	0,772	1,220
108	0,631	0,935	173	0,777	1,795
107	0,632	0,718	157	0,780	1,051
123	0,634	0,583	201	0,781	0,324
149	0,636	0,502	204	0,783	0,705
106	0,636	0,882	192	0,788	1,404
118	0,638	0,764	172	0,789	1,029
139	0,639	0,634	197	0,790	0,836
140	0,693	0,591	180	0,797	1,137
143	0,647	0,622	193	0,800	1,247
134	0,648	0,644	191	0,805	1,294
114	0,651	0,901	200	0,809	1,010
142	0,652	1,069	169	0,822	0,734
131	0,653	0,746	170	0,833	0,659
122	0,655	0,636	190	0,833	1,150
133	0,655	1,008	198	0,843	0,939
165	0,659	0,946	199	0,846	0,705

Окончание таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика	Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания для DCB	Относительный коэффициент отклика
188	0,659	0,644	196	0,852	1,082
146	0,663	0,639	203	0,852	1,430
161	0,664	0,849	189	0,871	1,325
184	0,668	0,882	208	0,888	1,032
132	0,670	0,641	195	0,888	0,364
153	0,670	0,604	207	0,898	1,164
105	0,672	0,825	194	0,917	1,640
168	0,673	0,735	205	0,922	1,234
127	0,674	0,512	206	0,963	1,469
141	0,686	1,187	209	1,000	1,000
179	0,686	0,723			

Примечания

1 Результаты получены на высокоэффективной колонке: неподвижная фаза – сшитая 5 %-ная фенилметилсиликоновая смола; длина — 50 м, внутренний диаметр — 0,2 мм, толщина пленки — 0,11 мкм.

2 RRT и RRF были рассчитаны по значениям, приведенным в [2], для сопоставления их с DCB.

Приложение В
(справочное)

Общая информация

Таблица В.1 – Систематическая нумерация соединений PCB

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
Монохлорбифенил		28	2,4,4′	57	2,3,3′,5
1	2	29	2,4,5	58	2,3,3′,5′
2	3	30	2,4,6	59	2,3,3′,6
3	4	31	2,4′,5	60	2,3,4,4′
Дихлорбифенил		32	2,4′,6	61	2,3,4,5
4	2,2′	33	2′,3,4	62	2,3,4,6
5	2,3	34	2′,3,5	63	2,3,4′,5
6	2,3′	35	3,3′,4	64	2,3,4′,6
7	2,4	36	3,3′,5	65	2,3,5,6
8	2,4′	37	3,4,4′	66	2,3′,4,4′
9	2,5	38	3,4,5	67	2,3′,4,5
10	2,6	39	3,4′,5	68	2,3′,4,5′
11	3,3′	Тетрахлорбифенил		69	2,3′,4,6
12	3,4	40	2,2′,3,3′	70	2,3′,4′,5
13	3,4′	41	2,2′,3,4	71	2,3′,4′,6
14	3,5	42	2,2′,3,4′	72	2,3′,5,5′
15	4,4′	43	2,2′,3,5	73	2,3′,5′,6
Трихлорбифенил		44	2,2′,3,5′	74	2,4,4′,5
16	2,2′,3	45	2,2′,3,6	75	2,4,4′,6
17	2,2′,4	46	2,2′,3,6′	76	2′,3,4,5
18	2,2′,5	47	2,2′,4,4′	77	3,3′,4,4′
19	2,2′,6	48	2,2′,4,5	78	3,3′,4,5
20	2,3,3′	49	2,2′,4,5′	79	3,3′,4,5′
21	2,3,4	50	2,2′,4,6	80	3,3′,5,5′
22	2,3,4′	51	2,2′,4,6′	81	3,4,4′,5
23	2,3,5	52	2,2′,5,5′	Пентахлорбифенил	
24	2,3,6	53	2,2′,5,6′	82	2,2′,3,3′,4
25	2,3′,4	54	2,2′,6,6′	83	2,2′,3,3′,5
26	2,3′,5	55	2,3,3′,4	84	2,2′,3,3′,6
27	2,3′,6	56	2,3,3′,4′	85	2,2′,3,4,4′
86	2,2′,3,4,5	122	2′,3,3′,4,5	157	2,3,3′,4,4′,5′
87	2,2′,3,4,5′	123	2′,3,4,4′,5	158	2,3,3′,4,4′,6
88	2,2′,3,4,6	124	2′,3,4,5,5′	159	2,3,3′,4,5,5′
89	2,2′,3,4,6′	125	2′,3,4,5,6′	160	2,3,3′,4,5,6
90	2,2′,3,4′,5	126	3,3′,4,4′,5	161	2,3,3′,4,5′,6
91	2,2′,3,4′,6	127	3,3′,4,5,5′	162	2,3,3′,4′,5,5′
92	2,2′,3,5,5′	Гексахлорбифенил		163	2,3,3′,4′,5,6
93	2,2′,3,5,6	128	2,2′,3,3′,4,4′	164	2,3,3′,4′,5′,6
94	2,2′,3,5,6′	129	2,2′,3,3′,4,5	165	2,3,3′,5,5′,6
95	2,2′,3,5′,6	130	2,2′,3,3′,4,5′	166	2,3,4,4′,5,6
96	2,2′,3,6,6′	131	2,2′,3,3′,4,6	167	2,3′,4,4′,5,5′
97	2,2′,3′,4,5	132	2,2′,3,3′,4,6′	167	2,3′,4,4′,5′,6
98	2,2′,3′,4,6	133	2,2′,3,3′,5,5′	169	3,3′,4,4′,5,5′
99	2,2′,4,4′,5	134	2,2′,3,3′,5,6	Гептахлорбифенил	
100	2,2′,4,4′,6	135	2,2′,3,3′,5,6′	170	2,2′,3,3′,4,4′,5
101	2,2′,4,5,5′	136	2,2′,3,3′,6,6′	171	2,2′,3,3′,4,4′,6
102	2,2′,4,5,6′	137	2,2′,3,4,4′,5	172	2,2′,3,3′,4,5,5′
103	2,2′,4,5′,6	138	2,2,3,4,4′,5′	173	2,2′,3,3′,4,5,6
104	2,2′,4,6,6′	139	2,2′,3,4,4′,6	174	2,2′,3,3′,4,5,6′
105	2,3,3′,4,4′	140	2,2′,3,4,4′,6′	175	2,2′,3,3′,4,5′,6

Окончание таблицы В.1

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
106	2,3,3',4,6	141	2,2',3,4,5,5'	176	2,2',3,3',4,6,6'
107	2,3,3',4',5	142	2,2',3,4,5,6	177	2,2',3,3',4',5,6
108	2,3,3',4,5'	143	2,2',3,4,5,6'	178	2,2',3,3',5,5',6
109	2,3,3',4,6	144	2,2',3,4,5',6	179	2,2',3,3',5,6,6'
110	2,3,3',4',6	145	2,2',3,4,6,6'	180	2,2',3,4,4',5,5'
111	2,3,3',5,5'	146	2,2',3,4',5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6
112	2,3,3',5,6	147	2,2',3,4',5,6	182	2,2',3,4,4',5,6'
113	2,3,3',5',6	148	2,2',3,4,5,6'	183	2,2',3,4,4',5',6
114	2,3,4,4',5	149	2,2',3,4',5'6	184	2,2',3,4,4',6,6'
115	2,3,4,4',6	150	2,2',3,4',6,6'	185	2,2',3,4,5,5',6
116	2,3,4,5,6	151	2,2',3,5,5',6	186	2,2',3,4,5,6,6'
117	2,3,4',5,6	152	2,2',3,5,6,6	187	2,2',3,4',5,5',6
118	2,3',4,4',5	153	2,2',4,4',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
119	2,3',4,4',6	154	2,2',4,4,5,6'	189	2,3,3',4,4',5,5'
120	2,3',4,5,5'	155	2,2',4,4',6,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
121	2,3',4,5',6	156	2,3,3',4,4',5	191	2,3,3',4,4',5',6
192	2,3,3',4,5,5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
193	2,3,3',4',5,5',6	199	2,2,3,3',4',5,5',6	Нонахлорбифенил	
Октахлорбифенил		200	2,2',3,3',4,5,6,6'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	201	2,2',3,3',4,5',6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
195	2,2',3,3',4,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
196	2,2',3,3',4,4',5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6	Декахлорбифенил	
197	2,2',3,3',4,4',6,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

Примечания

1 Номер используют как синоним наименования соответствующего соединения PCB в таблицах и рисунках.

2 Настоящая таблица взята из [4] и показывает нумерацию Ballsclimiter.

3 Номера отличаются от номеров по правилам IUPAC:

199 (Ballsclimiter) – 200 (IUPAC);

200 (Ballsclimiter) – 201 (IUPAC);

201 (Ballsclimiter) – 199 (IUPAC).

В.1 Имеющиеся в продаже PCB[1)]

Изготовитель	**Страна**	**Торговое наименование**
Monsanto	США и Великобритания	Aroclor®
Bayer	Германия	Clophen®
Prodelec	Франция	Phenoclor® и Pyralene®
Kanegafuchi	Япония	Kanechtor®
Mitsubishi	Япония	Santotherm®
Caffaro	Италия	Fenchlor®/Apirolio®
Kenneclor	Япония	Kenneclor®
Sovol	Россия	
Hevi-duty Corp. Ferranti-Packard Ltd. Universal Mfg. Co.	США	Askarel®

В.2 Изготовители подходящих колонок GC[1)]

Колонка	**Изготовитель**
Rt$_s$5	Restek
DB5	J&W
SPB-5	Supelco
OV-5	Ohio Valley
HP-5, Ultra-Z	Hewlett Packard

[1)] Данная информация приводится только для удобства пользователей настоящего стандарта. Можно использовать аналогичную продукцию при условии получения аналогичных результатов

RSL-200	Alltech
CP SIL 8CB	Chromopack
BP5	SGE
007-2	Quadrex
TRB-5	Tracer

В.3 Поставщики калибровочных растворов родственных PCB[1)]

В.3.1 Национальный исследовательский совет Канадского института биологических наук; Программа стандартов по биологической аналитической химии (National Research Council of Canada Institute for Marine Biosciences, Marine Analytical Chemistry Standards Program, 1411 Oxford Street, Halifax Nova Scotia B3H3Z, Canada).

Стандарт CLB-1

Стандарт CLB-1 включает четыре раствора (A, B, C и D), содержащих 51 родственный PCB.

Поставляется в ампулах вместимостью 1 $см^3$, содержащих растворы 14-15 родственных PCB каждый, при этом DCB (209) содержат все растворы. Концентрации PCB сертифицированы, значения приведены в сопроводительной документации.

Используют только растворы CLB1-A и CLB1-D, которые содержат следующие родственные PCB:

CLB1-A: 18, 31, 40, 44, 49, 54, 77, 86, 87, 121, 153, 156, 159, 209.

CLB1-D: 15, 101, 118, 138, 141, 151, 153, 170, 180, 187, 194, 195, 196, 199, 209.

B.3.2 Supelco Switzerland, Chemin du Lavasson 2, CH-1196 Gland, Switzerland

Смесь родственных PCB компании Supelco: 10156, ампулы вместимостью 1 $см^3$, содержащие раствор следующих родственных PCB концентрацией 10 мкг/мл в гексане:

18, 31, 28, 20, 44, 52, 101, 105, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194. 209.

Концентрации сертифицированы, и значения приведены в сопроводительной документации.

B.3.3 Promochem, Postfach 1246, D-46469 Wessel, Germany.

В.4 Имеющиеся в продаже стандарты PCB

Стандарты имеются у различных поставщиков. Сертифицированные стандарты (Aroclors®) можно приобрести в Национальном институте стандартов и технологии, National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce, Standard Reference Materials, Building 202, Room 204, NIST, Gaithersburg, MD 20899.

[1)] Данная информация приводится только для удобства пользователей настоящего стандарта. Можно использовать аналогичную продукцию, при условии получения аналогичных результатов

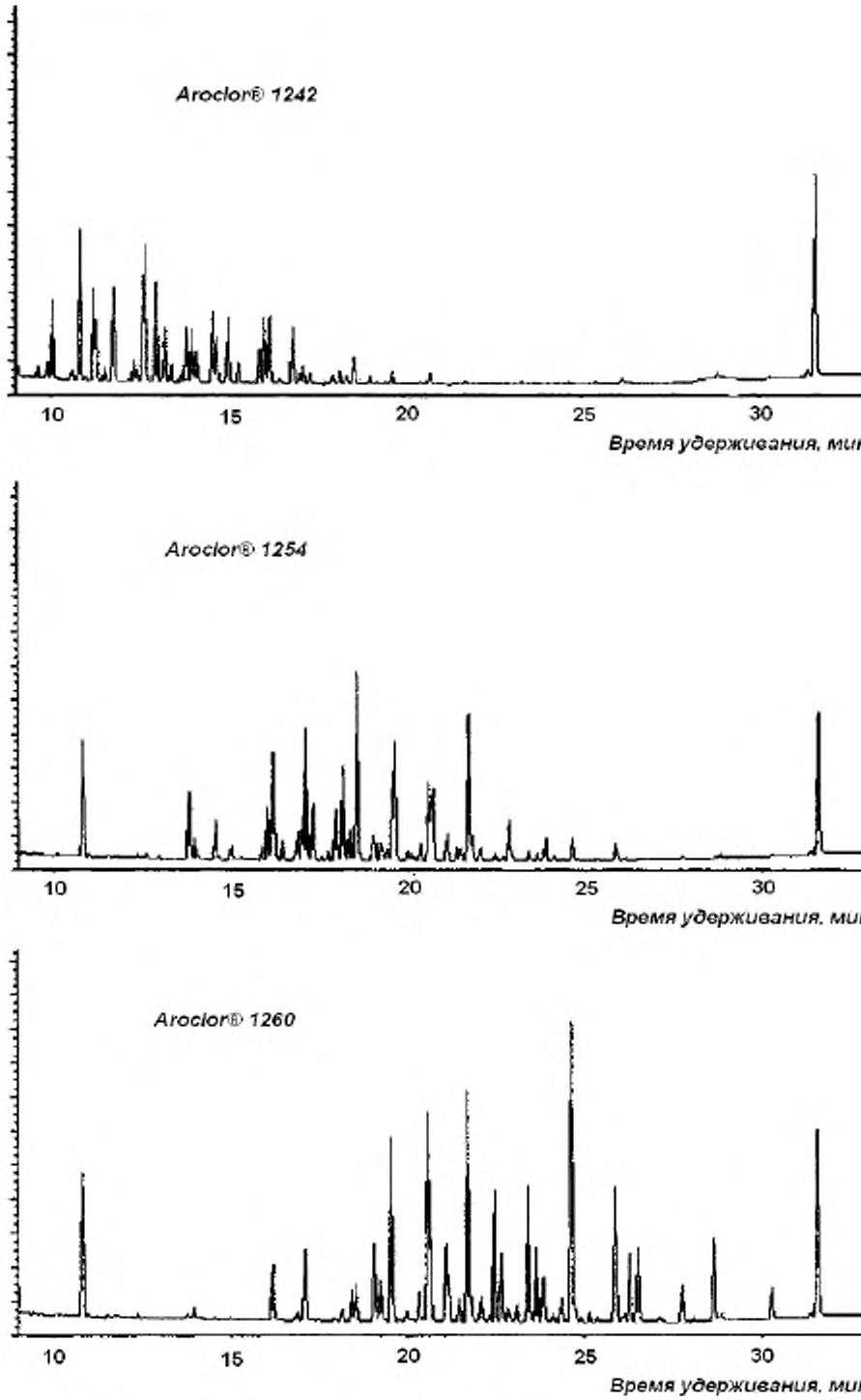


Рисунок В.1 — Примеры хроматограмм, полученных для трех основных Aroclor®

В.5 Процедуры очистки проб

В.5.1 Очистка серной кислотой

Переносят (2 ± 0,02) $см^3$ раствора А (11.1.1 настоящего стандарта) в мерную колбу вместимостью 20 $см^3$. Доводят до метки растворителем (5.1.1 настоящего стандарта). Перемешивают энергичным встряхиванием. Этот раствор обозначают раствор В.1. Переносят 10 $см^3$ раствора В.1 в стеклянную колбу с притертой пробкой или другой сосуд, осторожно добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, закрывают сосуд и содержимое энергично встряхивают с перерывами в течение 5 мин. Дают слоям полностью разделиться (примерно 15 мин).

При необходимости слои разделяют центрифугированием. Для газохроматографического анализа отбирают порцию из верхнего слоя.

В.5.2 Колонка с бензолсульфоновой кислотой/серной кислотой

Такая очистка аналогична процедуре очистки по 11.1 настоящего стандарта, за исключением того, что в верхнюю часть колонки с бензолсульфоновой кислотой дополнительно добавляют смесь силикагеля с серной кислотой.

В.5.2.1 Приготовление смеси силикагеля с серной кислотой

Взвешивают (28 ± 1) г активированного силикагеля хроматографической чистоты (размер частиц — от 100 до 200 мкм) и (22 ± 1) г серной кислоты (концентрацией 96 % – 98 %) в колбе Эрленмейера вместимостью 200 $см^3$. Встряхивают до исчезновения всех хлопьев. Температура смеси значительно повышается.

При проведении работ защищают лицо и руки.

Хранят смесь в закрытом эксикаторе над P_2O_5.

В.5.2.2 Подготовка колонки с комбинированной фазой: бензолсульфоновая кислота/серная кислота

Непосредственно перед процедурой подготовки пробы помещают (0,5 ± 0,05) г смеси силикагель/серная кислота в верхнюю часть 3 $см^3$ делительной колонки с бензолсульфоновой кислотой. Смесь силикагель/серная кислота используют в течение одной недели.

Выполняют процедуру по 11.1 настоящего стандарта.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
МЭК 60475:2011	IDT	ГОСТ Р МЭК 60475 — 2013 Жидкости изоляционные. Отбор проб
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: IDT — идентичные стандарты.		

Библиография

[1] Ballschmiter K., Schaefer W. and Buchert H. Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie, 326, 3, (1987), 263

[2] Mullin M.D., Pochini CM., McCrindle S., Romkes M. Safe S.H. and Safe L.M. Environ. Sci. Technnoi., 18, 6, (1984), 468

[3] Albro P.W.. Corbett J.T. and Schroeder J.L. Journal of Chromatography. 205. (1981), 103

[4] Ballschmiter K.and Zell M. Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie. 302. (1980), 20

[5] Schulz D.E., Petrick G. and Duinker J.C. Environ. Set. Technoi. 1989, 23, 852 – 859

УДК 621.315.612:006.354	ОКС 75.100	Б19	ОКСТУ 0209

Ключевые слова: изоляционные жидкости, загрязнение полихлорированными бифенилами (PCB), метод газовой хроматографии, капиллярная колонка

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 3,72. Тираж 34 экз. Зак. 3215

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
info@gostinfo.ru
gost.e-ecolog.ru

ОКС 75.100

Поправка к ГОСТ Р МЭК 61619—2013 Жидкости изоляционные. Определение загрязнения полихлорированными бифенилами (PCB) методом газовой хроматографии на капиллярной колонке

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Библиографические данные	ОКС 75.100	ОКС 13.020.99 17.220.99 29.040.10

(ИУС № 9 2025 г.)

gost.e-ecolog.ru