МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 12766-2– 2014

НЕФТЕПРОДУКТЫ И ОТРАБОТАННЫЕ МАСЛА

Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений

Часть 2

Определение содержания PCB

(EN 12766-2:2001, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила, рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 5 стандарта

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2014 г. № 72-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 мая 2015 г. № 417-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 12766-2–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 12766-2:2001 Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content [Нефтепродукты и отработанные масла. Определение PCB и родственных соединений. Часть 2. Определение содержания полихлорированных бифенилов (PCB)].

Европейский региональный стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 19 «Газообразные и жидкие топлива, смазочные материалы и родственные продукты нефтяного, синтетического и биологического происхождения»

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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

Содержание

1 Область применения ……
2 Нормативные ссылки ……
3 Термины и определения……
4 Методы вычисления……
5 Вычисление прецизионности……
6 Протокол испытаний……
Приложение А (обязательное) Рисунок и таблицы……
Приложение В (обязательное) Прецизионность……
Библиография……
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным региональным стандартам……

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ И ОТРАБОТАННЫЕ МАСЛА
Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений
Часть 2
Определение содержания PCB

Petroleum products and used oils. Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and related products. Part 2. Determination of PCB content

Дата введения – 2016–07–01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает два метода (метод А и метод В) определения содержания полихлорированных бифенилов (PCB). Основой для количественного определения содержания PCB методом настоящего стандарта являются результаты хроматографирования по EN 12766-1, в котором приведены все необходимые экспериментальные процедуры для конкретного анализа неиспользованных, отработанных и обработанных (например, дехлорированных) нефтепродуктов, в том числе синтетических смазочных масел и смесей растительных масел.

Способ можно применять к нефтепродуктам и синтетическим смазочным маслам, извлеченным из других материалов, например из отходов. Оба метода имеют достоинства и недостатки, приведенные ниже, которые следует изучить до использования в конкретном случае. Следует тщательно рассмотреть до использования в конкретном случае правильное применение каждого метода.

При использовании метода А следует быть внимательным, чтобы избежать помех от веществ, не являющихся PCB, которые могут наблюдаться на хроматограмме. Метод А можно использовать преимущественно для анализа используемых и неиспользованных изоляционных масел. Для других продуктов не рекомендуется использовать вычисления по методу А без специальных мер предосторожности. Вычисления по методу А можно проводить с применением двух альтернативных наборов данных: «Все возможно» и «Все вероятно». Таким образом, необходимо соблюдать осторожность для предотвращения неверного интерпретирования результатов анализа.

Издание официальное

По методу В в качестве значения промежуточной суммы используют суммарные результаты анализа шести родственных PCB, которые входят в состав почти всех промышленных материалов, тем самым минимизируя потенциальные помехи от других созлюирующих веществ, не содержащих PCB. Содержание PCB вычисляют умножением промежуточной суммы шести родственных PCB на коэффициент умножения. Вычисление по методу В целесообразно использовать для анализа отработанных жидкостей, отходов неизвестного происхождения и образцов с низким содержанием PCB.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN 12766-1:2000 Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 1: Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD) [Нефтепродукты и отработанные масла. Определение PCB и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD)]

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

EN ISO 4259 Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test (ISO 4259:1992) [Нефтепродукты. Определение и применение данных по прецизионности методов испытаний (ИСО 4259:1992)]

3 Термины и определения

В соответствии с некоторыми правиламии и законодательствами, например с Директивой 96/59/EC, термин «полихлорированные бифенилы (PCB)» включает полихлорированные терфенилы (PCT), а также полихлорированные бензилтолуолы (PCBT). Однако полихлорированные бифенилы (PCB) определяются молекулярной химической структурой и их количественное измерение приведено в EN 12766-1 и настоящем стандарте. Кроме того, полихлорированные терфенилы (PCT), а также полихлорированные бензилтолуолы (PCBT) рассмотрены с химической точки зрения

в стандарте [1], который предусматривает их определение и количественное измерение.

Для соблюдения указанной директивы общая сумма PCB должна содержать сумму результатов анализа PCB по настоящему стандарту и PCT плюс PCBT по стандарту [1].

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **полихлорированный бифенил (PCB)** [polychlorinated biphenyl (PCB)]: 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** (congeners): Все хлорированные производные бифенилов (PCB), независимо от числа атомов хлора.

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

3.3 **декахлорбифенил (DCB)** [decachlorobiphenyl (DCB)]: Родственный PCB 209, используемый в качестве контрольного и внутреннего стандарта.

4 Методы вычисления

Не следует смешивать результаты, полученные по методу А и методу В.

4.1 Метод А

Процедура вычисления основана на EN 61619.

Для метода А используют метод газовой хроматографии идентичный EN 61619 и EN 12766-1. Калибровочные стандарты и испытательные смеси также одинаковы.

Содержание PCB по методу А определяют как сумму всех родственных полихлорированных бифенилов. Может произойти некоторое перекрывание пиков родственных бифенилов из-за невозможности их хроматографического разделения.

Для вычисления содержание PCB методом по EN 61619 используют две таблицы значений относительных коэффициентов отклика, полученные из научной литературы (см. библиографию), принимая во внимание относительные соотношение соэлюирующих родственных PCB в каждом пике.

Не все соединения откалиброваны. Пики девяти родственных PCB приняты контрольными по всему диапазону времени элюирования, предоставленному девя-

тью сегментами. Для каждого соединения внутри каждого сегмента калибровочный коэффициент устанавливают экстраполированием по коэффициенту отклика из научной литературы.

4.1.1 Система обработки данных

Система обработки данных должна быть установлена в соответствии с инструкцией изготовителя. Для большинства систем требуется обозначение не менее двух опорных точек, в том числе внутреннего стандарта декахлорбифенила (DCB).

4.1.2 Массив данных

Для метода требуется массив данных, содержащих экспериментальные относительные времена удерживания (*ERRT*), и данные, полученные из научной литературы. Для каждого отдельного пика или пика соэлюирующих родственных соединений в порядке возрастания относительного времени удерживания (см. таблицу А.1 приложения А) регистрируют следующие данные:

- экспериментальное относительное время удерживания (*ERRT*),
- номер родственного бифенила,
- относительный коэффициент отклика (*RRF*).

Два набора *RRF*, основанных на данных, полученных из [2], приведены в таблице А.1, приложение А. Для каждого пика, содержащего соэлюирующие родственные бифенилы, был вычислен взвешенный коэффициент отклика с использованием относительной доли PCB в промышленных смесях с использованием данных [3] – [5].

Вариант «Все вероятно»

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, относительный коэффициент отклика группы родственных PCB анализируют исключением родственных PCB, не обнаруженных в имеющихся в продаже смесях. Этот набор данных используют при исследовании неизвестных смесей и смесей имеющихся в продаже продуктов.

Вариант «Все возможно»

Эта категория включает все 209 родственных PCB. Этот набор данных применяют для дехлорированных материалов. 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 *RRF* для разных наборов.

Значения *RRF* в таблице А.1 приложения А скорректированы для прибора, используемого для калибровки по 4.1.5.

4.1.3 Совместно элюирующие родственные PCB

Несколько родственных PCB могут элюировать совместно одним пиком. Программа должна группировать пики вместе, если они попадают в интервал ± 0,0015 от относительного времени удерживания (*RRT*).

Примечание – В таблице А.2 приложения А приведены значения *RRT* родственных PCB и порядок элюирования.

4.1.4 Определение экспериментального относительного времени удерживания (*ERRT*)

4.1.4.1 Пропускают испытуемую смесь (по EN 12766-1, 5.4.6), подготовленную по EN 12766-1 (8.4), в тех же условиях хроматографирования, при которых анализируют пробу. Идентифицируют все пики путем сравнения с примером, приведенным на рисунке А.1 приложения А, и вычисляют $ERRT_x$ для каждого пика по формуле

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}, \quad (1)$$

где t_x – время удерживания выбранного пика x с момента ввода;

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

t_{209} – время удерживания родственного PCB 209 (контрольный и внутренний стандарт).

Результаты включают в таблицу, аналогичную таблице 1, и вводят в массив данных (4.1.2).

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

Определяют *ERRT*, используя в качестве контрольных родственные PCB 30 и PCB 209, 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*.

4.1.4.2 Контрольные пики для системы обработки данных

Используя значения *ERRT* родственных PCB, приведенные в таблице 1, определенные по 4.1.4.1, обозначают контрольные пики в системе обработки данных.

Таблица 1 – Контрольные пики/родственные PCB

Номер пика	Номер пика контрольного родственных PCB	*ERRT* (пример)
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 – Приведенные пики родственных PCB, за исключением PCB 30 и PCB 209, были выбраны в качестве контрольных потому, что они являются основными компонентами смесей, имеющихся в продаже. В пробах масла не будут присутствовать все приведенные PCB, и количество контрольных пиков будет зависеть от конкретной смеси PCB.		

4.1.5 Вычисление скорректированных относительных коэффициентов отклика (*CRRF*)

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

4.1.5.1 Хроматограмму делят на 9 сегментов (см. рисунок А.1 приложения А), каждый из которых содержит один родственный PCB, приведенный в таблице 2. Эти родственные PCB обычно присутствуют в качестве основных компонентов (см. таблицу А.1 приложения А) в смесях, имеющихся в продаже.

4.1.5.2 Используя условия хроматографирования по EN 12766-1, раздел 9, вводят подходящую аликвоту очищенного по EN 12766-1, раздел 8, калибровочного раствора смеси родственных PCB.

Определяют экспериментальные относительные коэффициенты отклика (по DCB) для родственных PCB, перечисленных в таблице 2, по формуле

$$ERRF_i = \frac{A_i\, m_{209}}{A_{209}\, m_i}, \qquad (2)$$

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

m_{209} – содержание внутреннего стандарта (DCB), мкг/см^3;

A_{209} – площадь/высота пика внутреннего стандарта (DCB);

m_i – содержание i-го родственного PCB, мкг/см³.

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

Вычисляют среднеарифметическое значение *ERRF* не менее чем для трех определений.

Таблица 2 – 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

4.1.5.3 Используя полученное значение *ERRF* и значение *RRF* (теоретическое), приведенное в таблице 2, вычисляют поправочный коэффициент K_i для каждого i-го родственного PCB по формуле

$$K_i = ERRF_i/RRF_i. \quad (3)$$

Например, для родственного PCB 180 полученное значение $ERRF_{180} = 1,030$, теоретическое значение *RRF* по научной литературе источникам $RRF_{180} = 1,137$ (таблица 2, номер пика 90) поправочный коэффициент равен

$$K_{180} = 1,030/1,137 = 0,906. \quad (4)$$

4.1.5.4 Умножают значения *RRF* всех пиков каждого сегмента хроматограммы (таблица А.1 приложения А) на поправочный коэффициент, вычисленный для соответствующего выбранного родственного PCB.

Например в сегменте 7 (выбран родственный PCB 180) умножают значение *RRF* каждого PCB на 0,906.

Результирующую таблицу скорректированных относительных коэффициентов отклика (*CRRF*) для вариантов «Все возможно» и «Все вероятно» вносят в массив данных (4.1.2).

4.1.6 Исследование хроматограмм

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

Примечание – Можно к PCB ошибочно причислить полихлорбензилтолуолы (PCT) и тетрахлорбензилтолуолы [имеющуюся в продаже смесь (Ugilec)]. Их идентифицируют по отличающейся форме пиков и для их количественного определения используют [5].

4.1.7 Вычисление содержания PCB

4.1.7.1 Качественный анализ

Сравнивают хроматограмму пробы со стандартными хроматограммами, полученными по EN 12766-1, 5.4.6, для идентификации имеющихся в продаже смесей, таких как Aroclor 1242, 1254 и 1260.

4.1.7.2 Количественный анализ

4.1.7.2.1 Процедура вычисления

Компьютерная программа/программное обеспечение должно выводить данные, содержащие номер пика с соответствующим номером родственного PCB и массой PCB (мг) для каждого пика, вычисленного по массе внутреннего стандарта декахлорбифенила (DCB) в пробе.

4.1.7.2.2 Масса PCB для каждого пика

Массу m_i, мг, каждого родственного PCB или совместно элюирующих PCB (для каждого i-го пика) вычисляемых методом внутреннего стандарта с использованием значения скорректированных относительных коэффициентов отклика, полученных с использованием варианта «Все вероятно» для проб, о дехлорировании которых неизвестно, или варианта «Все возможно» для дехлорированных проб, вычисляют по формуле

$$m_i = \frac{m_{209} \cdot A_i \, RRF_{209}}{A_{209} \, CRRF_i}, \qquad (5)$$

где m_{209} – масса внутреннего стандарта DCB, мг, в пробе для испытания (номинально 0,002 или 0,0005), мг;

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

RRF_{209} – относительный коэффициент отклика внутреннего стандарта (= 1,000)

A_{209} – площадь/высота пика внутреннего стандарта DCB;

$CRRF_i$ – значение скорректированного относительного коэффициента отклика i-го пика.

4.1.7.2.3 Общее содержание PCB

Для получения значения общей массы PCB, мг, в растворе суммируют массу всех пиков отдельных PCB испытуемого образца, приготовленного в соответствии с EN 12766-1, 8.4.

Общее содержание PCB в пробе, мг/кг, вычисляют, используя значение начальной массы пробы, г, по формуле

$$\text{Содержание PCB в пробе} = \frac{1000\ \Sigma m_i}{\text{масса пробы (г)}}. \quad (6)$$

После округления результат должен быть представлен с точностью до 0,1 мг/кг.

4.2 Метод B

Газовая хроматография, используемая в методе B, идентична методам по EN 61619 и EN 12766-1. Калибровочные стандарты и испытуемые смеси также одинаковы.

Для вычисления промежуточной суммы в методе B используют шесть родственных PCB, перечисленных в 4.2.1, которую затем для получения содержания PCB умножают на коэффициент умножения.

4.2.1 Вычисление содержания PCB

Определяют следующие шесть PCB в соответствии с EN 12766-1.

Номер родственного PCB	Массовая доля отдельно взятого соединения, мг/кг
28	w_1
52	w_2
101	w_3
153	w_4
138	w_5
180	w_6

Для вычисления содержания PCB w, мг/кг, сумму массовых долей каждого из перечисленных родственных PCB умножают на множитель пять и округляют с точностью до 0,1 мг/кг.

$$w = 5 \sum_{i=1}^{i=6} w_i . \quad (7)$$

Примечание – Коэффициент умножения является средневзвешенным значением коэффициента, представляющего усредненное содержание шести выбранных родственных PCB в большом количестве технических отходов, установленное опытным путем во

многих европейских странах в течение последних 15 лет. Более подробная информация о вычислении этого коэффициента и диапазоне его значений приведена в [6] – [12].

5 Вычисление прецизионности

Прецизионность определена по EN ISO 4259.

Прецизионность обоих методов (метода А и метода В) приведена в приложении В.

6 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) обозначение настоящего стандарта и использованный метод (например, метод А вариант «Все вероятно» или метод А вариант «Все возможно», или метод В);

b) тип и идентификацию испытуемого образца;

c) использованную процедуру отбора проб;

d) использованную процедуру очистки;

e) вычисленное содержание PCB;

f) любые отклонения от процедуры испытаний;

g) дату проведения испытаний.

Приложение А

(обязательное)

Рисунок и таблицы

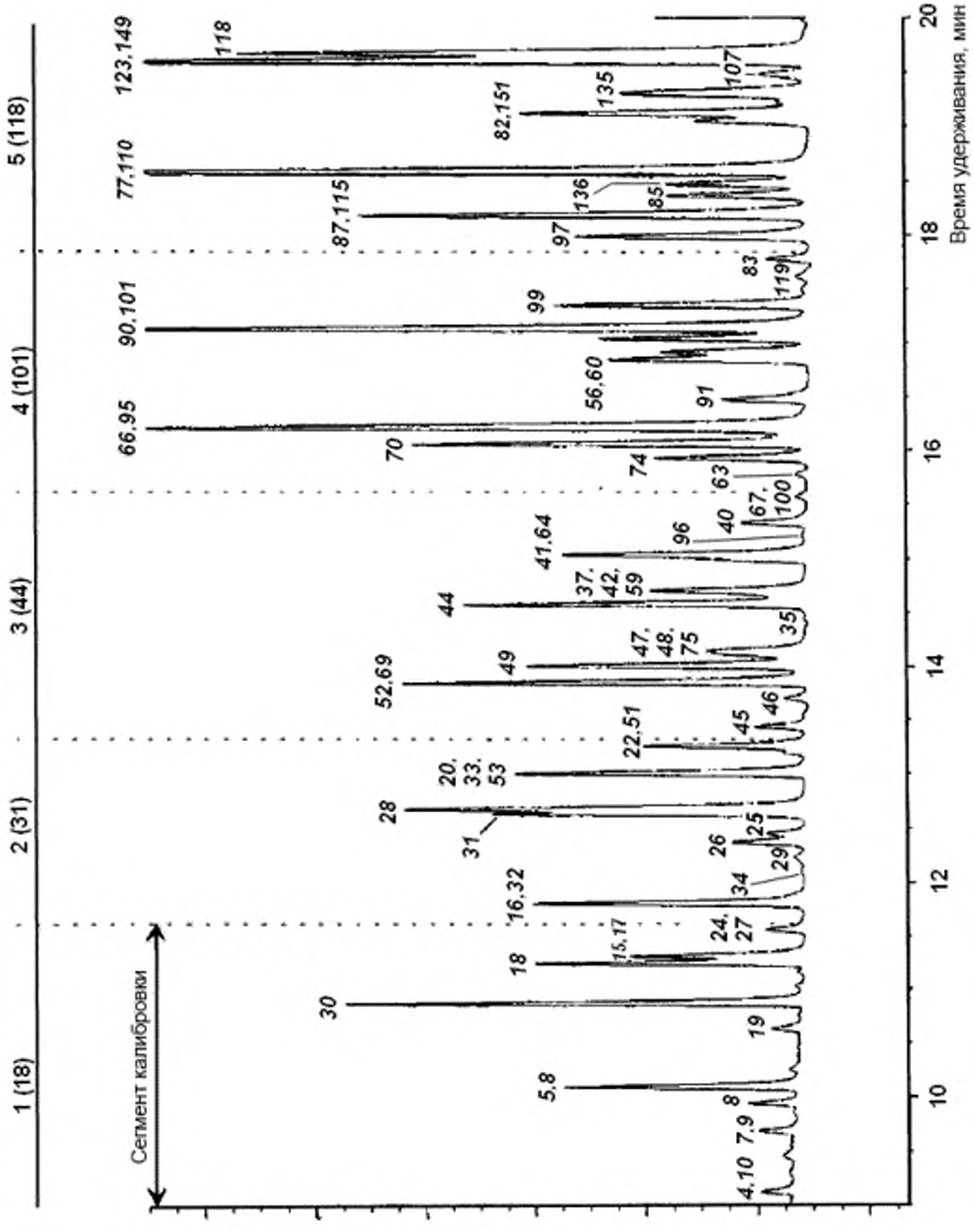

Рисунок А.1 – Хроматограмма испытуемой смеси Aroclors 1242, 1254, 1260

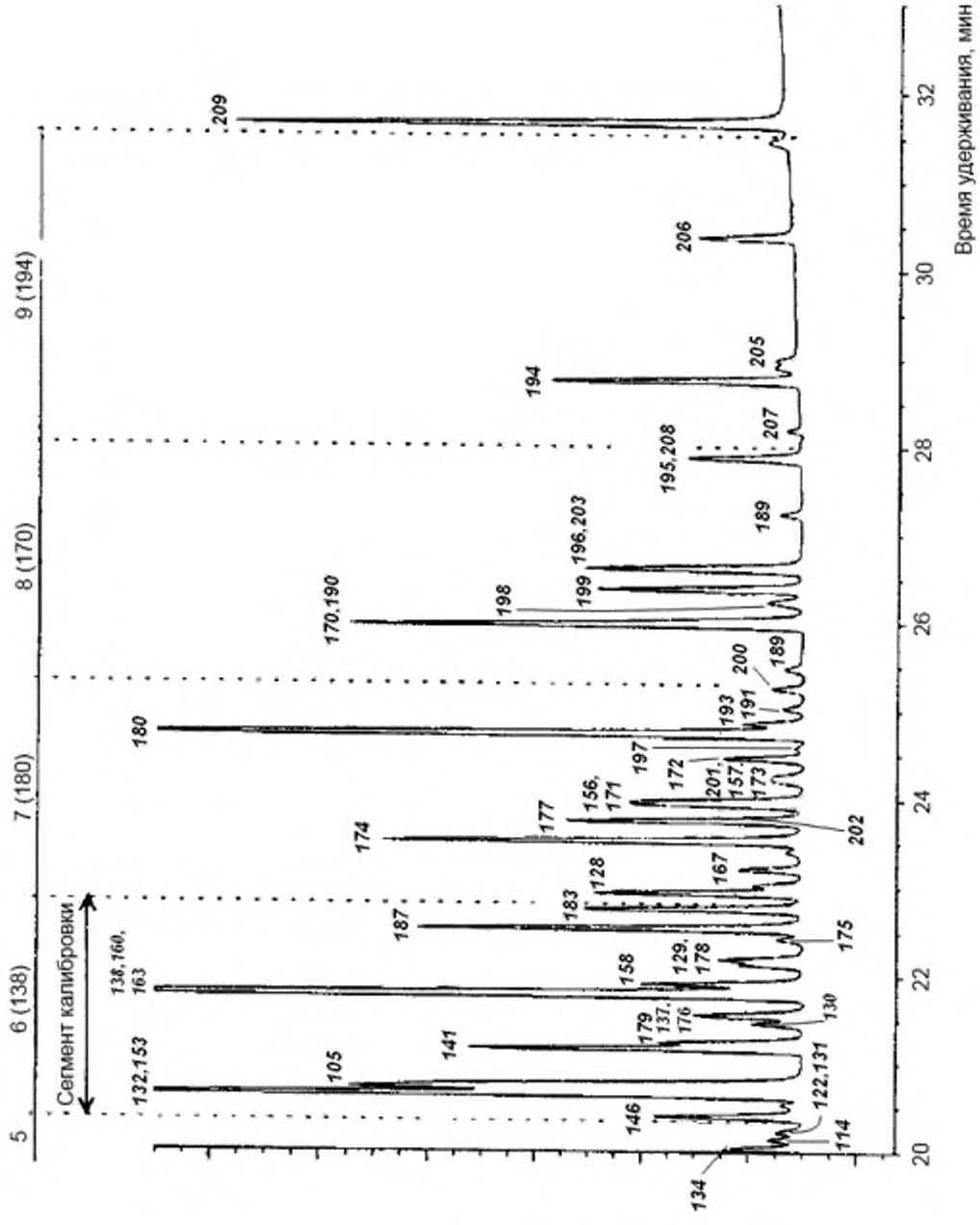

Рисунок А.1, лист 2

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

Номер пика при калибровке	Сегмент	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB		*RRF* (для DCB)	
			Все вероятно (номер по IUPAC)	Все возможно (номер по IUPAC)	Все вероятно	Все возможно
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

Продолжение таблицы А.1

Номер пика при калибровке	Сегмент	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB		*RRF* (для DCB)	
			Все вероятно (номер по IUPAC)	Все возможно (номер по IUPAC)	Все вероятно	Все возможно
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
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

Окончание таблицы А.1

Номер пика при калибровке	Сегмент	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB		*RRF* (для DCB)	
			Все вероятно (номер по IUPAC)	Все возможно (номер по IUPAC)	Все вероятно	Все возможно
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
105		1,000	209 (внутренний стандарт)	209 (внутренний стандарт)	1,000	1,000

* Пронумерован по UPAC, нумерация по Ballschmiter&Zell [4] следующая:
199 (IUPAC) = 201 (Ballschmiter;)
200 (IUPAC) = 199 (Ballschmiter);
201 (IUPAC) = 200 (Ballschmiter).

Примечание 1 – Значения *ERRT* в настоящей таблице являются примерами, определенными по хроматограмме на рисунке А.1, и их не следует использовать при анализе по настоящему методу. Следует использовать значения *ERRT*, определенные для индивидуальной системы GC.

Примечание 2 – Значения в скобках являются вычисленными значениями для пиков (родственных соединений), которых нет в испытуемой смеси, например значение *ERRT* для пика 44 = (0,322).

Примечание 3 – Для облегчения идентификации родственных PCB, представленных каждым пиком в испытуемой смеси и показанных на хроматограмме (рисунок А.1) были использованы калибровочные стандарты.

Таблица А.2 – Порядок элюирования PCB

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания (*RRT*) относительно DCB	Относительный коэффициент отклика (*RRF*)
1	0,147	0,035
2	0,185	0,035
3	0,188	0,017
10	0,214	0,230
4	0,214	0,033
7	0,245	0,606
9	0,245	0,341
6	0,258	0,334
8	0,265	0,181
5	0,265	0,105
14	0,283	0,268
19	0,290	0,267
30	0,302	0,720
11	0,309	0,394
12	0,314	0,157
13	0,316	0,176
18	0,322	0,275
15	0,323	0,094
17	0,324	0,362
24	0,334	0,696
27	0,336	0,435
16	0,345	0,392
32	0,346	0,244
23	0,359	0,439
34	0,360	0,535

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания (*RRT*) относительно DCB	Относительный коэффициент отклика (*RRF*)
54	0,362	0,320
29	0,364	0,556
26	0,373	0,529
25	0,375	0,439
50	0,382	0,599
31	0,383	0,493
28	0,384	0,750
21	0,394	0,931
33	0,397	0,392
20	0,397	0,636
53	0,399	0,317
51	0,404	0,527
22	0,406	0,960
45	0,413	0,474
36	0,417	0,259
46	0,424	0,411
39	0,428	0,305
69	0,430	0,705
73	0,434	0,510
52	0,434	0,367
43	0,437	0,442
38	0,438	0,413
49	0,439	0,569
47	0,442	0,745
75	0,442	0,567
48	0,443	0,488
65	0,445	0,738
62	0,446	1,008
35	0,451	0,329
104	0,453	0,400
44	0,460	0,460
37	0,463	0,509
59	0,463	0,527
42	0,464	0,695
72	0,475	0,484
71	0,475	0,411
41	0,475	0,480
64	0,476	0,539
68	0,480	0,637
96	0,482	0,378
40	0,486	0,634
103	0,490	0,533
57	0,491	0,527
100	0,497	0,515
67	0,497	0,527
58	0,502	0,535
63	0,504	0,639
61	0,508	1,074

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания (*RRT*) относительно DCB	Относительный коэффициент отклика (*RRF*)
94	0,508	0,396
74	0,509	0,589
70	0,515	0,578
76	0,515	0,509
98	0,516	0,548
102	0,517	0,400
93	0,518	0,586
66	0,519	0,567
80	0,521	0,639
95	0,521	0,389
88	0,523	0,605
121	0,526	0,672
91	0,529	0,501
55	0,530	0,728
155	0,540	0,515
56	0,541	0,728
60	0,541	0,892
92	0,547	0,472
84	0,547	0,339
89	0,551	0,493
90	0,554	0,536
101	0,554	0,587
113	0,559	0,530
99	0,560	0,538
79	0,562	0,774
119	0,569	0,723
150	0,569	0,498
112	0,570	0,776
109	0 573	0,845
112	0,570	0,776
109	0 573	0,845
78	0,574	0,979
83	0,574	0 557
152	0,578	0,460
97	0,581	0,554
86	0,582	0,700
116	0,584	1,228
125	0,585	0,488
81	0,586	0,629
145	0,586	0,596
117	0,586	0,781
115	0,588	0,995
87	0,588	0,896
111	0,589	0,580
85	0,593	0,649
148	0,595	0,486
120	0,596	0,654
136	0,596	0,390

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания (*RRT*) относительно DCB	Относительный коэффициент отклика (*RRF*)
77	0,600	0,335
110	0,602	0,571
154	0,605	0,500
82	0,615	0,679
151	0,619	0,689
135	0,625	0,617
144	0,629	0,769
124	0,627	0,745
147	0,630	0,527
108	0,631	0,935
107	0,632	0,718
123	0,634	0,583
149	0,636	0,502
106	0,636	0,882
118	0,638	0,764
139	0,639	0,634
140	0,639	0,591
143	0,647	0,622
134	0,648	0,644
114	0,651	0,901
142	0,652	1,069
131	0,653	0,746
122	0,655	0,636
133	0,655	1,008
165	0,659	0,946
188	0,659	0,644
146	0,663	0,639
161	0,664	0,849
184	0,668	0,882
132	0,670	0,641
153	0,670	0,604
105	0,672	0,825
168	0,673	0,735
127	0,674	0,512
141	0,686	1,187
179	0,686	0,723
130	0 694	0,836
176	0,696	0,923
137	0,698	0,976
160	0,705	1,046
163	0,705	0,876
164	0,705	0,865
138	0,705	0,726
186	0,707	1,074
158	0,708	0,994
129	0,715	0,875
126	0,716	0,418
178	0,718	0,545

Окончание таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания (*RRT*) относительно DCB	Относительный коэффициент отклика (*RRF*)
166	0,721	0,915
175	0,725	0,335
182	0,729	0,990
187	0,729	0,985
159	0,729	0,872
183	0,736	0,857
162	0,737	0,906
128	0,739	1,043
167	0,745	0,936
185	0,748	1,262
174	0,759	0,708
181	0,759	1,409
177	0,765	0,886
171	0,771	1,028
202	0,771	1,023
156	0,772	1,220
173	0,777	1,795
157	0,780	1,051
201	0,781	0,324
204	0,783	0,705
192	0,788	1,404
172	0,789	1,029
197	0,790	0,836
180	0,797	1,137
193	0,800	1,247
191	0,805	1,294
200	0,809	1,010
169	0,822	0,734
170	0,833	0,659
190	0,833	1,150
198	0,843	0,939
199	0,846	0,705
196	0,852	1,082
203	0,852	1,430
189	0,871	1,325
208	0,888	1,032
195	0,888	0,364
207	0,898	1,164
194	0,917	1,640
205	0,922	1,234
206	0,963	1,469
209	1,000	1,000

Примечание 1 – Результаты получены на высокоэффективной колонке с: неподвижной фазой – сшитая 5%-ная фенил-метилсиликоновая смола длиной 50 м, внутренним диаметром 0,2 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 0,11 мкм.

Примечание 2 – Значения *RRT* и *RRF* были вычислены по данным, приведенным в [5] относительно значения для DCB.

Приложение В

(обязательное)

Прецизионность

В.1 Метод А

Измерением коммерческих смесей Aroclor в изоляционном масле были получены значения прецизионности метода. Это – данные для технической смеси в идеальной ситуации.

Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае в двадцати:

повторяемость $r = 2 + 0{,}1\ X$ (где X – среднеарифметическое значение двух результатов измерений).

Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном анализируемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати:

воспроизводимость $R = 2 + 0{,}25X$ (где X – среднеарифметическое значение двух результатов измерений).

В отработанном масле, где содержание родственных PCB может изменяться, при измерении для единичных родственных PCB была получена повторяемость $r = 0{,}12(X + 0{,}2)$ и воспроизводимость $R = 0{,}51(X + 0{,}05)$. Эти два результата являются граничными точками и истинная прецизионность будет между ними.

В.2 Метод В

Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученные одним оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице В.1, только в одном случае в двадцати.

Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном анализируемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превышать значения, приведенные в таблице В.1, только в одном случае из двадцати.

Таблица В.1 – Повторяемость и воспроизводимость

Содержание PCB, мг/кг	Повторяемость	Воспроизводимость
5	0,5	2,0
20	2,0	8,5
50	4,0	22,5

Библиография

[1] EN 12766-3:2004 Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 3: Determination and quantification of polychlorinated terphenyls (PCT) and polychlorinated benzyl toluenes (PCBT) content by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD) [Нефтепродукты и отработанные масла. Определение PCB и родственных соединений. Часть 3. Определение и вычисление содержания полихлорированных терфенилов (PCT) и полихлорированных бензилтолуолов (PCBT) методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD)]

[2] M. D. Mullin, C. M. Pochini, S. McCrindle, M. Romkes, S. H., Safe and L. M. Safe, Environ. Sei. Technol., 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 für Analytische Chemie, 302, (1980), 20.

[5] Schulz D.E., Petrick G. and Duinker J.C., Environ. Sei. Technol. 23, (1989), 852-859

[6] Sauvain, J.J. et al, Fresenius J. Anal. Chem 350 (1994), 555–562

[7] Brenk, F.-R. et al, Erdöl und Kohle – Erdgas Petrochemie 38 (1985), 469–470

[8] Van den Berg, M. et al, Environmental Health Perspective, 106(12), 775–792,1988

[9] Frame, G. et al, J. High Resol. Chromatogr. 1996, 19, 657–668

[10] Schulz, D. et al, J. Environ. Sei. Technol. 1989, 23, 852–859

[11] Frame, G. et al, Chemosphere 1996, 33, 603–623

[12] Capel, P. et al, Chemosphere 19

Приложение ДА

(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным региональным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 12766-1:2000 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение PCB и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD)	IDT	ГОСТ EN 12766-1–2014 Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных родственных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD)
EN 61619:1997 Изоляционные жидкости. Загрязнение полихлорированными бифенилами (PCB). Метод определения газовой хроматографией на капиллярной колонке (IEC 61619:1997)	IDT	ГОСТ IEC 61619–2014 Жидкости изоляционные. Определение загрязнения полихлорированными бифенилами (PCB) методом газовой хроматографии на капиллярной колонке
EN ISO 4259 Нефтепродукты. Определение и применение данных по прецизионности методов испытаний (ISO 4259:1992)	*	–

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

IDT – идентичные стандарты.

УДК 665.7:543.544.32:006.354 МКС 75.100 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты, отработанные масла, определение PCB и родственных соединений, определение полихлорированных бифенилов (PCB)

Первый заместитель директора
ФГУП «ВНИЦСМВ» Е.И. Выбойченко

Начальник отдела 140 Р.С. Хартюнова

Ведущий инженер отдела 140 С.Н. Галимова

gost.e-ecolog.ru