МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ IEC 61619— 2014

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

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

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

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, 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 официального перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5, который выполнен ФГУП «Стандартинформ»

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 29 мая 2015 г. № 479-ст межгосударственный стандарт ГОСТ IEC 61619—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

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

Международный стандарт разработан техническим комитетом IEC/TC 10 «Жидкости для применения в электротехнике» Международной электротехнической комиссии.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

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 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Сущность метода 1
5 Реактивы и вспомогательные материалы 2
6 Аппаратура 3
7 Отбор и подготовка проб 4
8 Условия работы хроматографа 5
9 Система обработки данных 6
10 Проверка характеристик приборов 6
11 Проведение испытаний 8
12 Протокол испытаний 12
13 Предел обнаружения 12
14 Прецизионность 13
Приложение А (обязательное) Испытуемые смеси 14
Приложение В (справочное) Общая информация 26
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 31
Библиография 32

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЖИДКОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ

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

Insulating liquids. Determination of contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) using capillary column gas chromatography method

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

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

Метод позволяет определить общее содержание PCB и выполнить подробный анализ родственных PCB.

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

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный стандарт. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта.

IEC 60475:1974[1)] Method of sampling liquid dielectrics (Метод отбора проб жидких диэлектриков)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

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[2)], которые не соответствуют порядку элюирования на хроматограмме.

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.

1) Заменен на IEC 60475:2011.

2) Международный союз теоретической и прикладной химии.

Издание официальное

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

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-триметил-пентан) х. ч., не содержащие примесей PCB с минимальным содержанием веществ, на которые реагирует ECD.

5.1.2 Гексахлорбензол

Для проверки чувствительности детектора используют гексахлорбензол чистотой не менее 99 %.

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), имеющийся в продаже 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), имеющийся в продаже 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. приложение B.3).

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

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 имеется раствор концентрации 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 — имеющиеся в продаже 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 (при необходимости).

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 (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 (гелий или водород) 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 Колонка

Используют капиллярную колонку из кварцевого стекла с нанесенной фазой из сшитого 5 %-ного фенилметилсилоксана 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 приложении В.2.

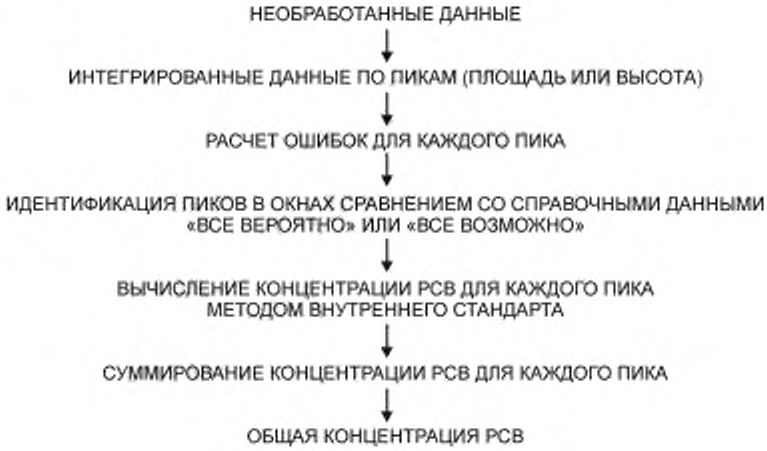
6.1.3 Детектор

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 следующих процедур:



7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

Отбор проб — по IEC 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 приготовления образцов и анализа пригодна только стеклянная или металлическая аппаратура за исключением пластмассовых одноразовых наконечников для пипеток и колонок. Все используемое 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 непрозрачная 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). 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 50:1;
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 температуре 130 °С (например, 270 кПа для He).

Примечание — Использование 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 $см^3$/мин 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):

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

Два набора *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 основании [3], [4] и [5] был вычислен средневзвешенный коэффициент отклика для каждого пика родственного PCB.

«Все вероятно»

Некоторые родственные PCB никогда не содержатся в имеющихся в продаже смесях PCB. Поэтому в 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 возможно»

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) для разных наборов наблюдают разные значения.

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 приборов

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. Периодически контролируют правильность работы прибора.

10.1 Проверка чувствительности

ECD должен иметь чувствительность, достаточную 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 полу-

чения растворов, например с 1, 2, 5, 20, 50 и 100-кратным разбавлением. Очищают 500 мкл каждого раствора по 11.1.3, помещают в мерную колбу вместимостью 5 см^3, затем добавляют 10 мкл раствора С30 (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 С30 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 С209 (DCB).

Измеряют площадь или высоту пика R_j для родственных PCB 31, 118, 180 и С209 в каждом растворе и вычисляют концентрацию B_j каждого родственного PCB в мг/см^3.

Правильность введенного объема проверяют по площади или высоте пика С30. Площадь/высота пика С30 для серии введений не должна отличаться от среднеарифметического значения более чем на ±5 %. Испытания повторяют, если результаты не соответствуют этому требованию.

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

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

Строят график зависимости S_j от B_j (рисунок 1).

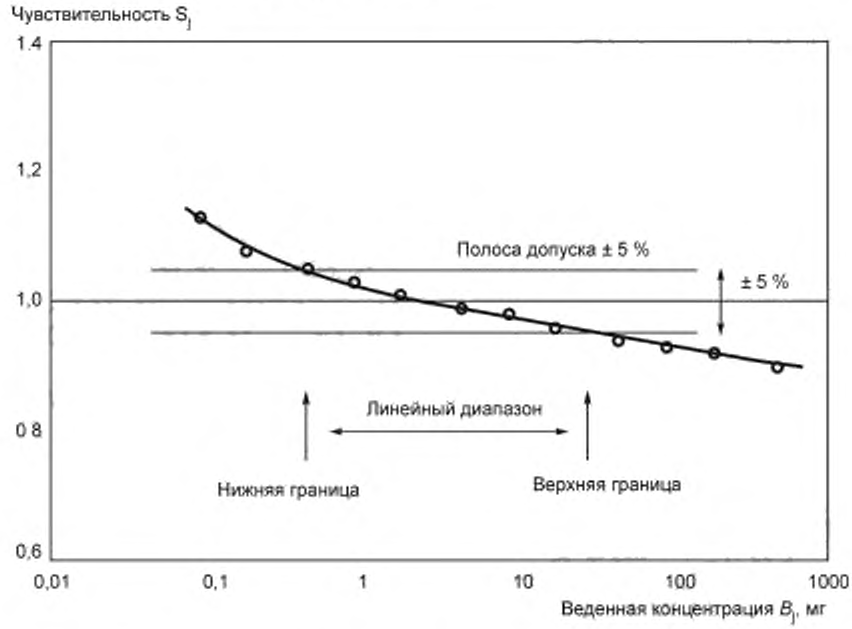


Рисунок 1 — Проверка линейности отклика ECD

10.2.3 На рисунке 1 приведен линейный диапазон детектора. Линейный диапазон включает значения в пределах 5 % от постоянного значения, полученного методом наименьших квадратов. Верхнее предельное значение линейного диапазона — это точка, в которой график пересекает полосу –5 %, а нижнее предельное значение — это точка, в которой график пересекает полосу +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 (см. таблицу 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 — Приведены приблизительные значения концентрации; раствор, содержащий 500 нг/см^3 Aroclor®, является раствором 1:100 раствора стандарта Aroclor® 50 мг/л.			

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 C28/C31 и C141/C179 (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.

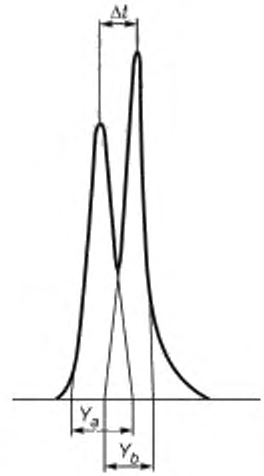


Рисунок 2 — Хроматограмма пары родственных PCB

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

Меры предосторожности

Принимают обычные меры предосторожности. Используют перчатки, устойчивые к воздействию нефтяного масла и низкокипящих углеводородных растворителей. С незначительными объемами огнеопасных растворителей можно работать на лабораторном столе; с большими объемами — работают в вытяжном шкафу.

Обеспечивают надлежащую обработку и утилизацию PCB и оборудования, загрязненного PCB, в соответствии с действующими регламентами.

11.1 Обработка пробы (очистка)

11.1.1 Проба для испытания

Взвешивают в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ от 0,9 до 1,0 г испытуемого образца с точностью до 0,001 г. 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 раствор внутреннего стандарта IS 2 (5.4.1). Для проб с предполагаемым содержанием PCB не более 20 мг/кг для большей точности используют раствор внутреннего стандарта 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 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. приложение В.5).

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. Вычисляют общее количество PCB для Aroclor® в каждом растворе, используя метод внутреннего стандарта (11.7.2.2), и степень извлечения, %, по формуле

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

Вычисленное значение степени извлечения должно быть не менее 95 %.

11.1.5 Имеющиеся в продаже стандарты PCB

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

Имеющиеся в продаже стандарты PCB также обрабатывают по 11.1.

11.2 Проверка фонового сигнала

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

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

11.3 Определение

11.3.1 Пробу, имеющиеся в продаже стандартные растворы PCB и раствор B (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 мг/кг и 50 мг/кг (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, при тех же условиях хроматографирования, что и при анализе проб. Идентифицируют все пики путем сравнения с примером, приведенным на рисунке A.1, и вычисляют *ERRT* для каждого пика по формуле

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}, \quad (4)$$

где x — выбранный пик;

30 — родственный PCB C30 (контрольный);

209 — родственный PCB C209 (контрольный и внутренний стандарт);

t — время удерживания с момента ввода.

Результаты заносят в таблицу аналогично примеру, приведенному в таблице A.1, и вводят результаты в массив данных (раздел 9).

Примечания

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

2 Определяют *ERRT*, используя в качестве контрольных родственные PCB C30 и C209, 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:

Значения *ERRT* родственных PCB, приведенные в таблице 2 (определенные по 11.4.1), используют для обозначения контрольных пиков в системе обработки данных.

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 присутствуют не 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), 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* (примеры)	*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 формуле

$$ERRF_i = \frac{A_i \cdot M_s}{A_s \cdot M_i}, \quad (5)$$

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 не менее трех определений *ERRF*.

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

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

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, вычисленный 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 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 концентрации 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 элюирующихся PCB (для каждого *i*-го пика) вычисляют методом внутреннего стандарта, с использованием скорректированных относительных коэффициентов отклика и скорректированных коэффициентов отклика, выведенных из столбца *RRF* «все возможно» значения для дехлорированных проб (9.1).

$$m_i = \frac{m_s \cdot A_i \cdot RRF_s}{A_s \cdot CRRF_i}, \quad (7)$$

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 Общую массу PCB в растворе В получают, суммируя 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 содержанию PCB в пробе, мг/кг.

$$\text{Концентрация PCB в пробе} = \frac{\Sigma m_i \cdot 1000}{\text{масса пробы (г)}}. \quad (8)$$

12 Протокол испытаний

В протоколе испытаний указывают общее содержание PCB, мг/кг, с точностью до 1 мг/кг.

Указывают использованный массив данных, например «все вероятно».

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 не менее 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 $(2 + 0{,}1x)$ (где x — среднеарифметическое 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 $(2 + 0{,}25x)$ (где x — среднеарифметическое двух среднеарифметических значений) только в одном случае из 20.

Приложение А
(обязательное)

Испытуемые смеси

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

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

Порядок элюирования PCB приведен в таблице А.2.

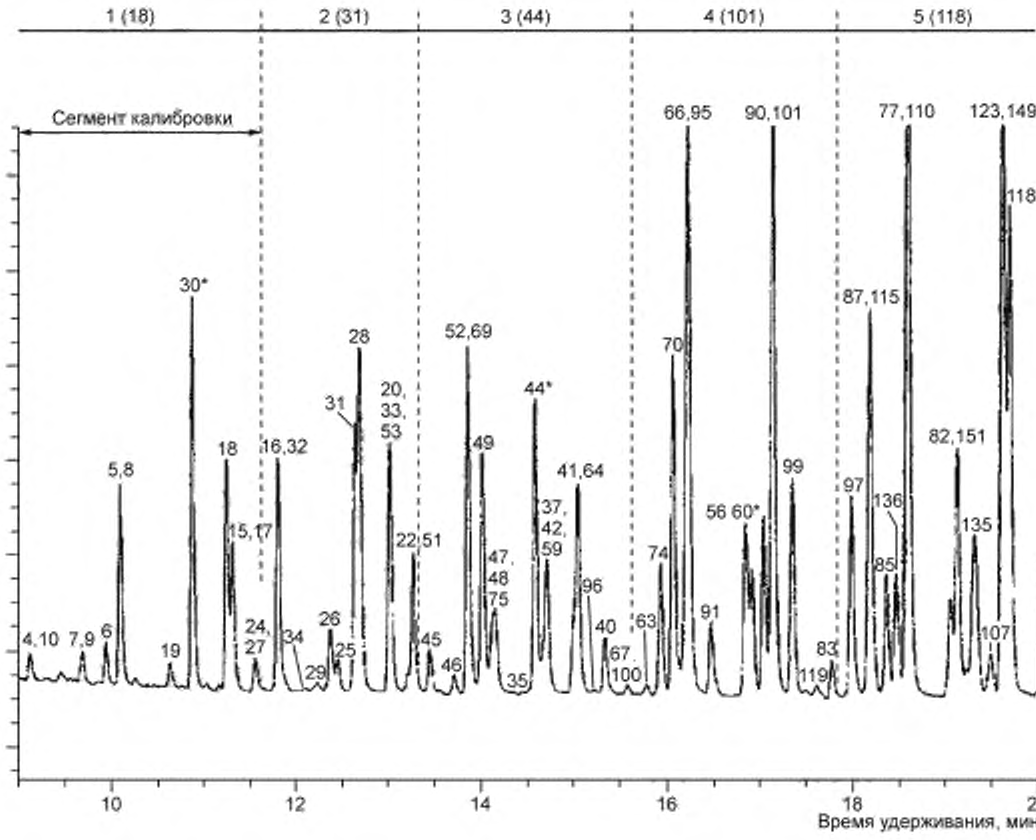
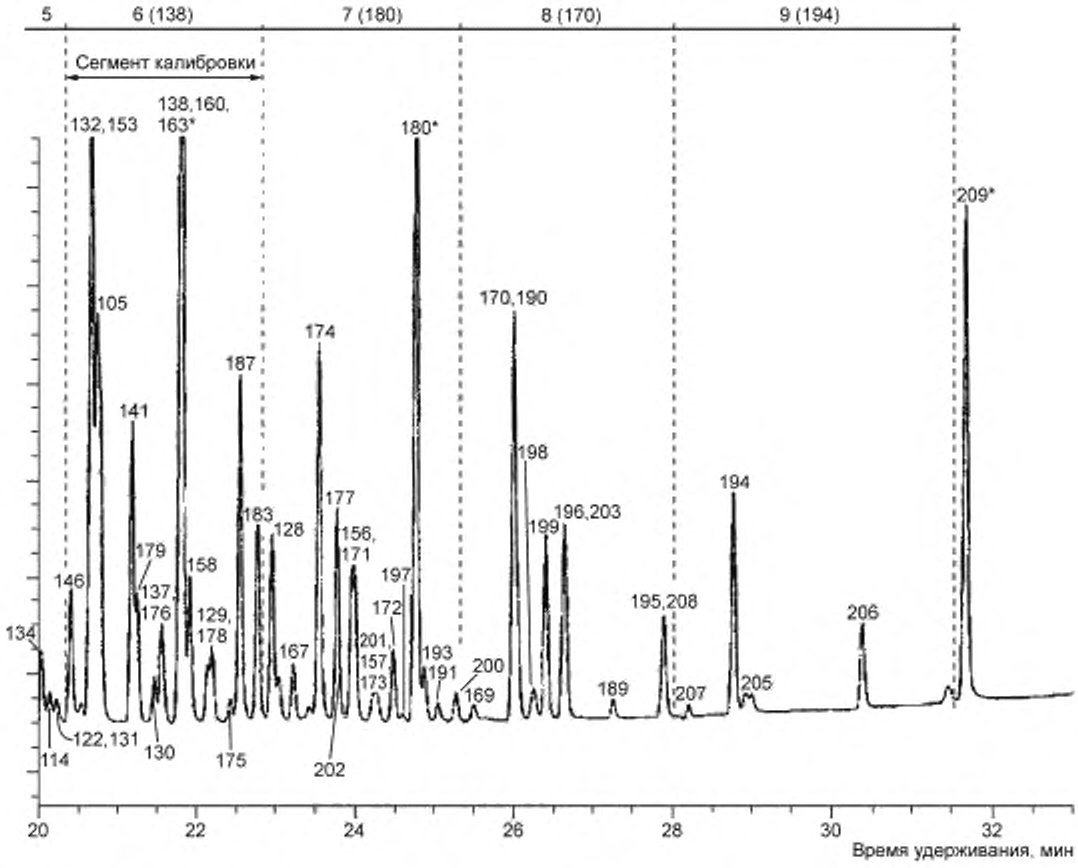


Рисунок А.1 — Хроматограмма испытуемой смеси Aroclors® 1242, Aroclors® 1254, Aroclors® 1260 (5.5)



* Контрольные пики, см. 11.4.2.
Родственные PCB, см. 11.5.3.

Рисунок А.1, лист 2

Таблица А.1 — Перечень родственных PCB, времена удерживания и относительные коэффициенты отклика

Калибровка	Сегмент	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB		*RRF* (для DCB)	
Номер пика			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

Продолжение таблицы А.1

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

Продолжение таблицы А.1

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

Продолжение таблицы А.1

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

Окончание таблицы А.1

Примечания

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

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

3 Данные [1], [2], [3], [4] и [5] использованы для облегчения идентификации родственных PCB, представленных каждым пиком в испытуемой смеси, приведенным в данной таблице и показанным на хроматограмме на рисунке А.1.

Таблица А.2 — Порядок элюирования PCB

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
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
54	0,362	0,320
29	0,364	0,556
26	0,373	0,529

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
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

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
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
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

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
119	0,569	0,723
150	0,569	0,498
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
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

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
118	0,638	0,764
139	0,639	0,634
140	0,693	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
166	0,721	0,915

Продолжение таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
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

Окончание таблицы А.2

Номер PCB (IUPAC)	Относительное время удерживания до DCB	Относительный коэффициент отклика
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

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 вычислены 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′

Продолжение таблицы В.1

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
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'	168	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
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

Окончание таблицы В.1

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
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 Таблица взята из [4] и показывает нумерацию Ballschmiter.

3 Номера отличаются от номеров по правилам IUPAC:

199 (Ballschmiter) — 200 (IUPAC)

200 (Ballschmiter) — 201 (IUPAC)

201 (Ballschmiter) — 199 (IUPAC)

В.1 Имеющиеся в продаже PCB[3)]

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[3)]

Колонка	Изготовитель
Rt_x5	Restek
DB5	J&W
SPB-5	Supelco
OV-5	Ohio Valley
HP-5, Ultra-Z	Hewlett Packard
RSL-200	Alltech
CP SIL 8CB	Chromopack
BP5	SGE
007-2	Quadrex
TRB-5	Tracer

В.3 Поставщики калибровочных растворов родственных PCB[4)]

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).

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

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

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.

B.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.

B.5 Процедуры очистки проб

B.5.1 Очистка серной кислотой

Переносят (2,00 ± 0,02) $см^3$ раствора A (11.1.1) в мерную колбу вместимостью 20 $см^3$, доводят до метки растворителем (5.1.1). Перемешивают энергичным встряхиванием. Этот раствор обозначают как раствор B.1. Переносят 10 $см^3$ раствора B.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.

B.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.

B.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 при этом значительно повышается.

При проведении работ следует защищать лицо и руки.

Хранят смесь в закрытом эксикаторе над P_2O_5.

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

Непосредственно перед процедурой подготовки пробы помещают (0,50 ± 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 1 недели.

Выполняют процедуру по 11.1 настоящего стандарта.

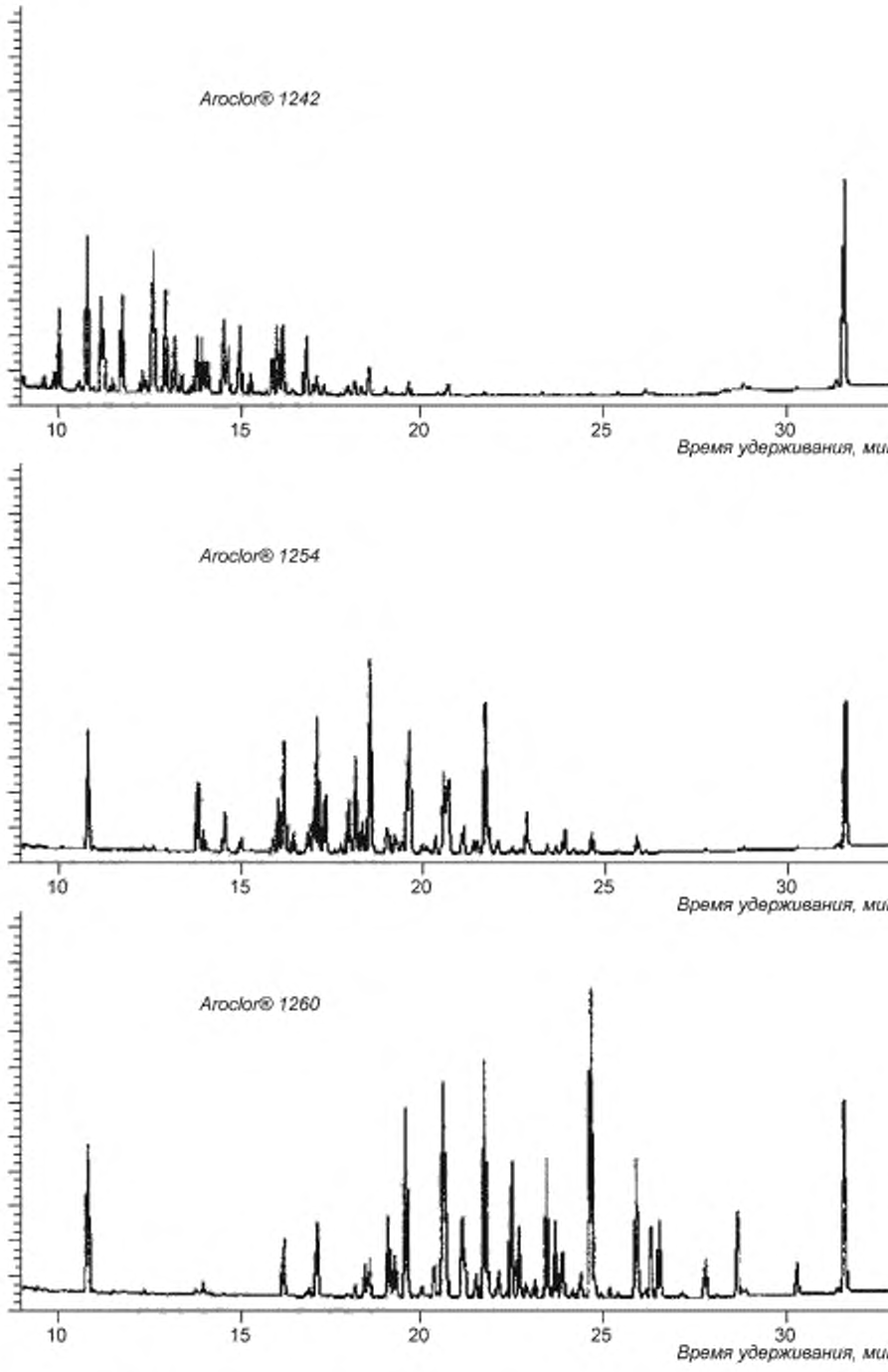


Рисунок В.1 — Примеры хроматограмм, полученных для трех основных Aroclor®

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
IEC 60475:1974	IDT	ГОСТ IEC 60475—2014 «Жидкости изоляционные. Отбор проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - IDT — идентичный стандарт.		

Библиография

[1] Ballschmiter K., Schaefer W. and Buchert H. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 326, 3 (1987), 263
[2] Mullin M.D., Pochini C.M., 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 für 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 МКС 13.020 17.220.99 29.040.10 IDT

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

Редактор *М.В. Терехина*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 08.03.2019. Подписано в печать 11.06.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,55.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru