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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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 12766-1:2000, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной 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 и 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 стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

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. № 416-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 12766-1—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 12766-1:2000 Petroleum products and used oils — Determination of PCB 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)].

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, международных 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 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Основные положения 2
5 Реактивы и материалы 3
6 Аппаратура 4
7 Отбор и подготовка проб 4
8 Процедура очистки 5
9 Условия работы газового хроматографа (GC) 6
10 Проверка характеристик прибора 7
11 Калибровка 9
12 Определение 10
13 Вычисления 10
14 Оформление результатов 11
15 Прецизионность 11
16 Протокол испытаний 11
Приложение А (обязательное) Идентификация пиков PCB 12
Приложение В (обязательное) Альтернативная и дополнительная процедуры очистки 20
Приложение С (справочное) Систематическая нумерация PCB 23
Приложение D (справочное) Торговые наименования PCB и изготовители 25
Приложение Е (справочное) Определение тетрахлорбензилтолуолов (TCBT) 26
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам 29
Библиография 30

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

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)

Petroleum products and used oils. Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) and related products. Part 1. Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания до 12 индивидуальных или небольших групп неразделенных родственных полихлорированных бифенилов (PCB) в нефтепродуктах и родственных продуктах методом газовой хроматографии. Разделение PCB методом газовой хроматографии используют для процедур количественного определения, приведенных в части 2 настоящего стандарта.

Настоящий стандарт распространяется на неиспользованные, отработанные и обработанные (например, дехлорированные) нефтепродукты, в том числе синтетические смазочные масла, и нефтепродукты и синтетические смазочные масла, регенерированные из других материалов, например из отходов.

Примечание 1 — Прецизионность не зависит от номинального диапазона применения, нижний предел определения для отдельно взятого соединения составляет приблизительно 0,2 мг/кг.

Примечание 2 — В настоящем стандарте выражения % об. и % масс. означают соответственно процент по объему и процент по массе.

Настоящий стандарт не применяют для определения полихлорированных бифенилов в изоляционных жидкостях, для которых предназначен метод по EN 61619. В зависимости от требований законодательства, может возникнуть необходимость определения содержания суммы или отдельных родственных PCB. Метод по EN 61619 можно использовать для определения общего содержания PCB после процедуры очистки по разделу 8 настоящего стандарта.

Предупреждение — Настоящий стандарт не ставит своей целью решить все вопросы безопасности, связанные с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за установление соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет пригодность упомянутых ограничений перед применением стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа.

Издание официальное

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторных анализов. Спецификация и методы испытаний)

ISO 3170:1998 Petroleum liquids — Manual sampling (Жидкие нефтепродукты. Ручной отбор проб)

ISO 3171:1988 Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling (Жидкие нефтепродукты. Автоматический отбор проб из трубопровода)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

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

Примечание — Существует 209 родственных бифенилов (см. приложение С), для облегчения идентификации которых приведены номера, которые не соответствуют порядку хроматографического элюирования.

3.3 **разрешение** (resolution): Отношение расстояния между максимумами двух пиков к среднеарифметическому значению ширины этих пиков, вычисляемое по формуле

$$\frac{2\Delta t}{Y_a + Y_b},$$ где Δt, Y_a и Y_b показаны на рисунке 1.

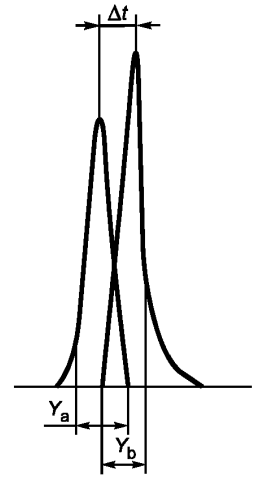


Рисунок 1 — Параметры для определения разрешения

4 Основные положения

Для удаления большей части примесей, которые могут помешать определению, используют процедуру подготовки образца (очистку). Процедуру очистки выбирают в зависимости от типа образца. Родственные PCB определяют методом газовой хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки, электронозахватного детектора и внутреннего стандарта.

PCB разделяются на отдельные пики или небольшие группы перекрывающихся родственных соединений. Одиночные родственные соединения и небольшие группы перекрывающихся родственных соединений определяют, используя стандартную испытательную смесь, полученную из Aroclors[1)] и хро-

[1)] Промышленное использование продуктов, содержащих PCB, запрещено. Aroclors являются единственными доступными продуктами, содержащими PCB, и только для использования в качестве справочного материала при испытаниях.

матограмму, приведенную в А.1 приложения А. Вычисляют экспериментальные относительные времена удерживания *ERRT* по разделу 11. Для калибровки и количественного определения идентифицированных пиков используют индивидуальные родственные соединения и внутренний стандарт.

Примечание 1 — Родственный PCB 138 не может быть отделен от родственного PCB 163 на указанной GC колонке (6.3). Пики в технических смесях, перекрывающиеся на 25 %—35 %, можно проанализировать. Содержание родственного PCB 138, включающего родственный PCB 163, определяют по настоящему методу, используя коэффициент чувствительности родственного PCB 138.

Примечание 2 — Следует убедиться, что пик родственного PCB 101 полностью разделяется с пиком родственного PCB 84 на колонке (6.3), используемой в настоящем методе.

5 Реактивы и материалы

Используют реактивы квалификации ч. д. а. и воду класса 3 по ISO 3696.

5.1 Общие положения

Все реактивы и материалы, в том числе используемые для процедуры очистки (раздел 8 и приложение В), не должны содержать PCB и соединений, мешающих определению с помощью электронозахватного детектора (ECD).

Приведено объемное приготовление растворов препаратов и т. д., можно использовать гравиметрическое приготовление растворов.

5.2 Реактивы и материалы для подготовки проб (очистки)

5.2.1 Применяют растворители высокой чистоты, не содержащие PCB с минимальным содержанием соединений, на которые реагирует ECD. Предпочтительно использовать гептан, но можно использовать гексан, циклогексан или 2,2,4-триметил-пентан.

5.2.2 Сульфат натрия гранулированный, безводный.

5.2.3 Серная кислота чистотой от 96 % масс. до 98 % масс.

5.2.4 Очищающий материал — активный силикагель размером частиц от 100 до 200 мкм.

5.2.5 Колонки для твердофазной экстракции, приведенные в перечислениях a) и b):

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

b) колонка вместимостью 3 $см^3$ с бензолсульфоновой кислотой; масса бензолсульфоновой кислоты — 500 мг с размером частиц 40 мкм.

5.2.6 Адаптер для соединения двух колонок.

5.2.7 Вакуумная система с устройством для подключения к колонкам (при необходимости).

5.3 Реактивы и материалы для GC анализа

5.3.1 Гексахлорбензол чистотой не менее 99 % об.

5.3.2 Газ-носитель — гелий или водород.

5.3.3 Нагнетаемый газ — азот, или смесь аргона и метана 95 % об./5 % об.

Примечание — Чистота всех газов должна быть не менее 99,99 % об. Система подачи газа должна быть оснащена осушающим фильтром и картриджем для поглощения кислорода.

5.4 Стандарты

Примечание — Стандарты, приведенные в настоящем пункте, можно приобрести в виде растворов известной концентрации (точность ±5 %) в углеводородном растворителе (5.2.1), полученных из веществ чистотой не менее 99 % масс., или можно приготовить из чистых материалов.

5.4.1 Раствор родственного PCB 30 номинальной концентрацией 10 $мг/дм^3$.

5.4.2 Раствор родственного PCB 209 (DCB) номинальной концентрацией 10 $мг/дм^3$.

5.4.3 Раствор внутреннего стандарта, содержащий 2 $мг/дм^3$ родственного PCB 30 и 2 $мг/дм^3$ родственного PCB 209. В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ пипеткой переносят 5 $см^3$ раствора (5.4.1) и 5 $см^3$ раствора (5.4.2) и доводят до метки растворителем (5.2.1).

5.4.4 Раствор сертифицированной калибровочной смеси в растворителе (5.2.1), содержит 14 выбранных родственных PCB 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 и 209 с концентрацией каждого PCB 10 $мг/дм^3$, в соответствии с рекомендациями приложения D3 настоящего стандарта.

Примечание 1 — В зависимости от используемого метода количественного определения, некоторые родственные PCB могут не потребоваться.

Примечание 2 — Родственный PCB 170 используют только при определении содержания PCB по стандарту [1], метод А.

5.4.5 В продаже имеются следующие растворы Aroclors в растворителе (5.2.1):

a) раствор Aroclor 1242 концентрацией 1 г/дм^3;

b) раствор Aroclor 1254 концентрацией 1 г/дм^3;

c) раствор Aroclor 1260 концентрацией 1 г/дм^3.

5.4.6 Раствор испытательной смеси.

Раствор содержит 0,5 мг/дм^3 Aroclor 1242, по 0,25 мг/дм^3 Aroclor 1254 и Aroclor 1260 и по 0,02 мг/дм^3 родственных PCB 30 и PCB 209 в растворителе (5.2.1).

5.5 Неиспользованное базовое масло, не содержащее PCB

Примечание — Можно использовать техническое белое масло RL 110 с диапазоном температуры кипения от 370 °С до 570 °С (CEC L-33-T-82 RL 110).

6 Аппаратура

6.1 Общие положения

Все детали аппарата, контактирующие с образцом, например, насадочные колонки для жидкостной хроматографической очистки, не должны содержать PCB и мешающих веществ. Стеклянную посуду следует очищать растворителем (5.2.1).

Используют обычное лабораторное оборудование и посуду.

6.2 Газовый хроматограф высокого разрешения с точно воспроизводимой контролируемой температурой термостата, обеспечивающий разделение испытуемой смеси (5.4.6) в заданных условиях при использовании соответствующей колонки не хуже, чем приведено на рисунке А.1 приложения А (не менее 90 пиков), и воспроизводящий экспериментальное относительное время удерживания (*ERRT*) с точностью ±0,0015.

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

Примечание 1 — При использовании инжектора с делителем/без делителя потока необходимо иметь управление в режиме без делителя потока (9.2).

Газовый хроматограф должен быть оснащен ECD и системой подачи газа в соответствии с инструкцией изготовителя.

Примечание 2 — Используют тип ECD в соответствии с национальными правилами по радиационной защите.

6.3 Колонки

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

- длина — от 50 до 60 м;
- внутренний диаметр — от 0,2 до 0,25 мм;
- толщина пленки неподвижной фазы — от 0,1 до 0,25 мкм.

Примечание — Подходящие колонки и их изготовители приведены в приложении D.2.

7 Отбор и подготовка проб

Если в спецификации на продукцию нет других указаний, пробы отбирают по ISO 3170 или ISO 3171, и/или в соответствии с требованиями национальных стандартов или правил отбора проб продуктов для испытания.

Для отбора проб, хранения образцов и для испытания следует использовать только стеклянные или металлические емкости.

Примечание 1 — Можно использовать пипетки и колонки из пластмассы.

Для подготовки жидких образцов, не содержащих свободную воду, используют метод, приведенный ниже.

Примечание 2 — Эмульгированную воду, воспринимаемую как мутность образца, удаляют встряхиванием с безводным сульфатом натрия до получения прозрачной пробы.

При наличии в образце фазы несвязанной воды перед проведением испытания ее отделяют от масляной фазы, например центрифугированием или с помощью делительной воронки. Твердые вещества, содержащиеся в нефтепродуктах, должны быть предварительно удалены, например центрифугированием или экстракцией твердого вещества растворителем.

Пробу гомогенизируют с помощью высокоскоростной мешалки или ультразвуковой бани, или встряхиванием вручную в течение 3 мин.

Примечание 3 — При необходимости пробу можно предварительно слегка нагреть.

В мерную колбу вместимостью 10 см^3 взвешивают приблизительно 1,000 г гомогенизированной пробы с точностью до 1 мг. Добавляют примерно 8 см^3 растворителя (5.2.1) и тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см^3 раствора внутреннего стандарта (5.4.3) и доводят до метки растворителем (5.2.1).

8 Процедура очистки

8.1 До проведения газохроматографического (GC) анализа пробу очищают по относительно простой процедуре, приведенной в 8.2—8.4 и на рисунке 2. Если эта очистка неудовлетворительна, можно использовать процедуру, приведенную в В.1 приложения В. В В.2—В.5 приложения В приведены процедуры дополнительной очистки.

Примечание 1 — Очистку приготовленного раствора пробы проводят для предотвращения загрязнения GC системы и удаления соединений, влияющих на определение родственных PCB. Отсутствует общая процедура очистки для удаления всех мешающих соединений из образцов, представляющих собой сложные смеси, такие как отработанные масла.

Примечание 2 — Галогенированные ароматические соединения, такие как тэтрахлорбензилтолуолы, не удаляются при процедуре очистки, приведенной в настоящем стандарте. Это может привести к помехам, приведенным в приложении Е (рисунок Е.1).

Для определения степени извлечения указанного родственного PCB проводят очистку растворов стандартов в растворителе (5.2.1) и сравнивают полученные результаты с результатами, полученными для аналогичных растворов без очистки. Вычисленная степень извлечения указанного родственного PCB должна быть не менее 95% при содержании 1 мкг/г.

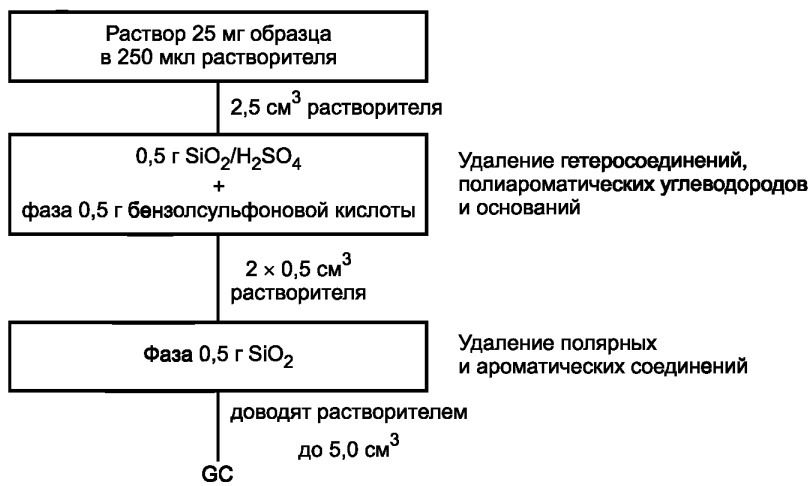


Рисунок 2 — Процедура очистки

Вышеуказанная процедура не учитывает особенности масел, присутствующих в образце, влияющих на степень извлечения после процедуры очистки в колонках. Если это подозревается, должна быть определена степень извлечения с помощью стандартных растворов, содержащих дополнительно неиспользованное базовое масло (5.5) или образец масла, присутствующего в образце без PCB, в концентрации примерно 10 % масла в растворителе.

Указанные количества растворителей для элюирования PCB из колонок (см. 8.4 или приложение В) проверяют и при необходимости оптимизируют определением степени извлечения при использовании новой партии материалов.

Примечание 3 — Степень извлечения не учитывают при получении стабильных результатов. Если используют другие растворители, кроме гептана, может отличаться элюирующий объем.

8.2 Подготовка очищающего материала силикагель/серная кислота

Перед использованием активируют очищающий материал силикагель (5.2.4) при температуре 180 °С в течение 3 ч.

В коническую колбу вместимостью 200 $дм^3$ взвешивают (28 ± 1) г силикагеля (5.2.4) и (22 ± 1) г серной кислоты (5.2.3) и встряхивают до исчезновения хлопьев.

Предостережение — Защищают лицо и надевают перчатки, так как смесь разогревается.

Хранят смесь в закрытом эксикаторе не более одной недели.

8.3 Подготовка комбинированной колонки с бензолсульфоновой кислотой/серной кислотой

Непосредственно перед процедурой подготовки пробы помещают (0,50 ± 0,05) г смеси силикагель/серная кислота (8.2) в верхнюю часть колонки с бензолсульфоновой кислотой вместимостью 3 $см^3$.

8.4 Подготовка испытуемого раствора

С помощью адаптера устанавливают комбинированную колонку с бензолсульфоновой кислотой/серной кислотой на колонку с силикагелем вместимостью 3 $см^3$. Очищают неподвижные фазы, элюируя обе колонки тремя порциями по 2 $см^3$ растворителя (5.2.1), затем сушат под вакуумом.

Переносят 250 мкл растворов образцов, приготовленных по разделу 6, на верхний слой неподвижной фазы силикагель/серная кислота и промывают 0,5 $см^3$ растворителя (5.2.1).

Используя низкий вакуум, равномерно распределяют пробу по наполнителю верхней колонки. Перед элюированием выдерживают не менее 30 с. Элюируют верхнюю колонку двумя порциями по 1 $см^3$ растворителя (5.2.1). Снимают верхнюю колонку.

Элюируют колонку с силикагелем двумя порциями примерно по 0,5 $см^3$ растворителя (5.2.1), элюат собирают в мерную колбу вместимостью 5 $см^3$. Доводят до метки растворителем (5.2.1).

При необходимости определение PCB повторяют при разных разбавлениях образца с маслом (5.5), чтобы результаты измерения попали в линейный диапазон ECD.

9 Условия работы газового хроматографа (GC)

9.1 Настройка GC

Можно использовать рабочие условия, приведенные в 9.2—9.5, но для каждой GC системы их следует оптимизировать разбавлением испытуемой смеси 5.4.6, чтобы получить хроматограмму, аналогичную приведенной в приложении А.1. В приведенном примере в качестве газа-носителя использован водород. Другие газы-носители дают другие времена удерживания.

9.2 Инжектор

Устанавливают инжектор в соответствии с инструкцией изготовителя.

Примечание — Обычные установочные параметры для настоящего анализа следующие:

a) Инжектор с делителем/без делителя потока

Режим без делителя:	температура от 240 °С до 280 °С;
С делителем клапан закрыт между	0,5 мин — 1,5 мин
Режим с делителем	температура от 250 °С до 280 °С
Отношение деления потока	5 : 1
b) Инжектор для ввода проб непосредственно в колонку	температура от 50 °С до 110 °С в зависимости от используемого растворителя.

9.3 Программа температуры термостата

Программу температуры термостата следует выбирать, чтобы получить соответствующую хроматограмму.

Примечание — Типичными являются следующие параметры

Начальный изотермический период	1 мин	или	0,5 мин
Начальная температура	50 °С	или	70 °С
Температурный режим	От 50 °С до 168 °С со скоростью 50 °С/мин	или	От 70 °С до 130 °С со скоростью 40 °С/мин
	От 168 °С до 310 °С со скоростью 4,0 °С/мин		От 130 °С до 290 °С со скоростью 2,5 °С/мин
Изотермический период	10 мин	или	5 мин
Охлаждение до	50 °С	или	70 °С

Для получения требуемой хроматограммы эти параметры могут быть изменены.

Начальная температура и начальный изотермический период могут изменяться в зависимости от растворителя и способа ввода пробы.

9.4 Скорость потока газа-носителя

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

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

9.5 Параметры электронозахватного детектора

Температура должна быть от 300 °С до 350 °С.

Для обеспечения наилучших условий линейности детектора используют параметры, рекомендуемые изготовителем.

Скорость потока газа должна составлять 20—40 $см^3$/мин для обеспечения лучшей чувствительности к PCB.

10 Проверка характеристик прибора

10.1 Общие положения

Перед проведением первого испытания по настоящему методу после капитального ремонта и замены важных деталей оборудования (особенно детектора и GC колонки) проводят контроль программы управления. Контроль должен включать в себя проверку чувствительности прибора, разрешения и диапазона линейности. Периодически контролируют правильность работы прибора.

10.2 Проверка чувствительности

При использовании заданных условий эксплуатации (раздел 9) ECD должен иметь чувствительность, достаточную для получения отношения сигнал/шум (S/N) более 20 для 1 пикограмма гексахлорбензола (5.3.1), введенного в колонку.

10.3 Проверка линейности

Отклик электронозахватного детектора (ECD) пропорционален количеству введенного PCB только в ограниченном диапазоне; если количество PCB, проходящих через детектор, становится избыточным, отклик детектора перестанет быть линейным.

Линейный диапазон детектора определяют по 10.3.1—10.3.3.

10.3.1 Разбавляют стандарты (5.4.4) растворителем (5.2.1) в подходящем соотношении для получения линейного отклика детектора, как приведено на рисунке 3, например, разбавляют в 20, 50, 200, 1000, 5000, 10 000 раз.

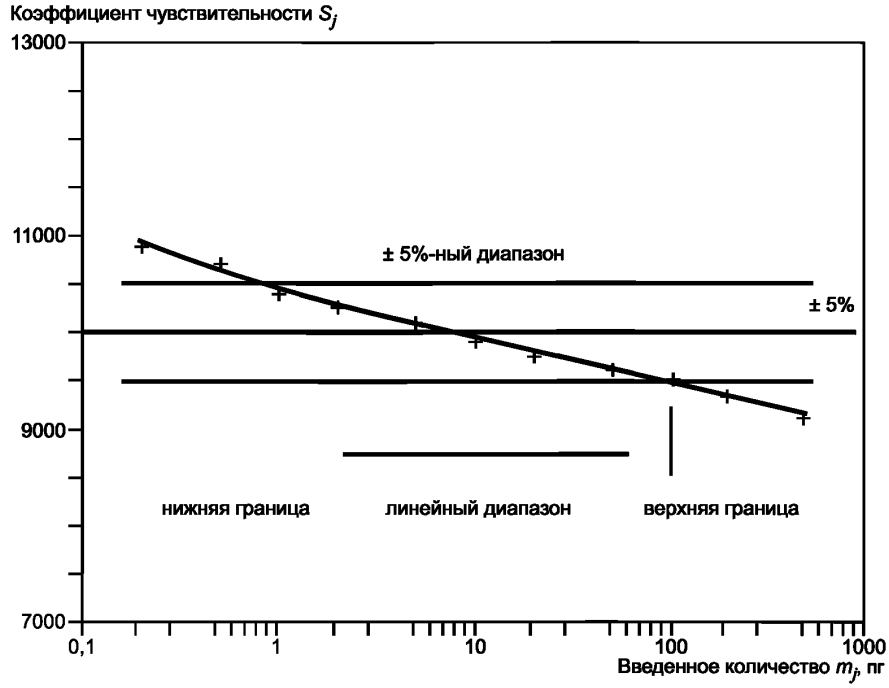


Рисунок 3 — Проверка линейности

В качестве внутреннего стандарта добавляют родственный PCB 30 (5.4.1) для получения концентрации 10 нг/дм^3. Вводят в газовый хроматограф соответствующее количество раствора (каждый раз то же самое) в соответствии с системой впрыска, используя условия работы хроматографа по разделу 9.

10.3.2 Измеряют площадь или высоту пика (R_j) для указанных 12 родственных PCB и родственного PCB 209 и вычисляют введенное количество (m_j) каждого соединения в пикограммах для каждого разбавления. Используя площадь или высоту пика родственного PCB 30, проверяют правильность введенного объема. Площадь/высота пика родственного PCB 30 в серии введений не должна отличаться более чем на 5 % от среднеарифметического значения для этой серии введений. Испытания, которые выпадают из этого диапазона, следует повторить.

Вычисляют коэффициент чувствительности S_j для каждого соединения и каждого разбавления по формуле

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

где R_j — площадь или высота пиков родственных PCB;

m_j — введенное количество каждого соединения, пг.

Зависимость S_j от m_j приведена на рисунке 3.

10.3.3 Линейный участок — линия, проходящая через точки данных (рисунок 3). Верхняя граница линейного диапазона — точка, в которой график пересекает линию — 5 %, а нижнее предельное значение — точка, в которой график пересекает линию +5 %. Линейный диапазон детектора определяют по рисунку 3.

Примечание — Нелинейность калибровки можно проверить, применяя те же самые критерии — диапазон ±5 %, как показано на рисунке 3.

10.4 Проверка разрешения

Используют стандартные параметры хроматографического процесса и подходящий раствор испытательных смесей (5.4.6) в линейном диапазоне. Идентифицируют пики, сравнивая с хроматограммой в приложении А.1.

Разрешение для пары родственных PCB 28 и 31 должно быть не менее 0,5 (т. е. 50 %), для пары родственных PCB 141/197 — не менее 0,8 (т. е. 80 %), а для пары родственных PCB 118/149 — не менее 0,5 (т. е. 50 %).

10.5 Холостой опыт

Каждую новую партию растворителя проверяют пропусканием через газовый хроматограф (GC) холостого раствора, приготовленного с неиспользованным базовым маслом (5.5), чтобы убедиться в отсутствии любых ложных пиков от растворителя или GC. Холостой опыт проводят с каждой партией проб и не менее чем через каждые 20 проб.

11 Калибровка

Примечание 1 — Газовый хроматограф калибруют в линейном диапазоне ECD. Калибровочный раствор должен содержать количество нефтяного масла, аналогичное раствору для последнего анализа, чтобы помехи ECD обеих инъекций были сопоставимы.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5,000 г подходящего масла (5.5), взвешенного с точностью до 5 мг, и готовят калибровочный стандарт добавлением 1 см^3 раствора калибровочной смеси (5.4.4) и 1 см^3 раствора родственного PCB 30 (5.4.1), затем доводят до метки растворителем (5.2.1).

Очищают 250 мкл калибровочного стандарта по разделу 8. При необходимости дополнительно проводят процедуру очистки, приведенную в приложении B.

Вводят раствор калибровочного стандарта в газовый хроматограф и запускают GC в соответствии с разделами 9.3 и 10.3.

Идентифицируют пики по таблице 1, сравнивая с примером в приложении A.2, и вычисляют экспериментальное относительное время удерживания, *ERRT*, для каждого пика по формуле

$$ERRT = \frac{t_i - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}, \quad (2)$$

где t_i — время удерживания выбранного пика с момента ввода;

t_{30} — время удерживания родственного PCB 30 (контрольный) с момента ввода;

t_{209} — время удерживания родственного PCB 209 (контрольный и внутренний стандарты) с момента ввода.

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

Примечание 2 — Пики родственных PCB 30 и 209 выбраны в качестве контрольных для определения *ERRT* поскольку их пики в имеющихся в продаже смесях находятся на концах хроматограммы (испытательной смеси) отдельно от пиков других родственных PCB и позволяют получать точно повторяемые значения *ERRT*.

Вычисляют значение экспериментального относительного фактора отклика $ERRF_i$ для каждого родственного PCB калибровочной смеси по массовой концентрации β_i и β_{st} и значению соответствующего отклика пика R_i и R_{st}, по формуле

$$ERRF_i = \frac{\beta_{st} R_i}{R_{st} \beta_i}, \quad (3)$$

где β_i — массовая концентрация *i*-го родственного PCB, нг/см^3;

β_{st} — массовая концентрация внутреннего стандарта (родственного PCB 209), нг/см^3;

R_i — отклик пика *i*-го родственного PCB;

R_{st} — отклик пика внутреннего стандарта (родственного PCB 209).

Составляют калибровочную таблицу, аналогичную таблице 1, в которой приводят значения *ERRT* и *ERRF* для каждого соединения.

Таблица 1 — Калибровочные родственные PCB

Номер родственного PCB	Экспериментальное относительное время удерживания *ERRT* (пример)	Экспериментальный относительный фактор отклика *ERRF* (пример)
30	0,0000	0,72
18	0,0284	0,27
31	0,1144	0,49
28	0,1165	0,74
52	0,1850	0,41
44	0,2254	0,46
101	0,3557	0,58
149	0,4743	0,57
118	0,4769	0,76
153	0,5210	0,68
138	0,5744	0,72
180	0,7034	1,13
194	0,8767	1,64
209	1,0000	1,00

12 Определение

Вводят такой же объем подготовленного испытуемого раствора (8.4), который был использован для калибровки GC. Регистрируют хроматограмму при той же настройке газового хроматографа, которая была использована при калибровке по разделу 11.

Используют количества определяемых соединений PCB и внутреннего стандарта в пределах калиброванного, линейного диапазона отклика детектора. При необходимости повторяют определение с другими разбавлениями или количествами образца.

Калибровочные стандартные растворы вводят с каждой серией образцов, или не менее одного раза в день.

13 Вычисления

Примечание — Общее содержание PCB вычисляют по стандарту [1] (3.1, метод A).

Пики идентифицируют по их экспериментальному относительному времени удерживания (*ERRT*), вычисленному для каждого пика по уравнению (2), пример распределения PCB приведен в приложении A.1.

Пики выбранных PCB не должны перекрываться. Для количественного расчета хроматограммы используют метод внутреннего стандарта.

Вычисляют массовое содержание w_i калиброванных родственных PCB, мг/кг, по формуле

$$w_i = \frac{R_i m_{st}}{R_{st} m_p ERRF_i}, \quad (4)$$

где R_i — площадь или высота пика i-го PCB;

m_{st} — масса внутреннего стандарта в использованном растворе пробы (раздел 6), нг;

R_{st} — площадь или высота пика внутреннего стандарта (родственного PCB 209);

m_p — масса пробы, мг;

$ERRF_i$ — экспериментальный относительный коэффициент отклика i-го PCB;

Проводят холостой опыт по 10.5. Корректируют значение вычисленной площади или высоты пика с учетом результатов холостого опыта для каждого пика калибровочного родственного PCB.

14 Оформление результатов

Записывают содержание каждого индивидуального родственного PCB с точностью до 0,1 мг/кг.

15 Прецизионность

15.1 Повторяемость

Расхождение результатов двух 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 выполнении метода испытаний, может превышать значения, приведенные в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

Таблица 2 — Повторяемость и воспроизводимость

В миллиграммах на килограмм

Массовая доля индивидуального соединения	Повторяемость	Воспроизводимость
0,2	0,04	0,1
0,5	0,08	0,2
1,0	0,1	0,5
1,5	0,2	0,7
2,0	0,2	1,0

15.2 Воспроизводимость

Расхождение результатов двух отдельных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превышать значения, приведенные в таблице 2, только в одном случае в двадцати.

16 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) тип и идентификацию испытуемого образца;
b) обозначение настоящего стандарта;
c) обозначение стандарта на метод отбора проб (см. раздел 7);
d) использованную процедуру очистки (см. раздел 8);
e) результаты испытаний (см. раздел 14);
f) любые отклонения от процедуры испытания;
g) дату проведения испытания.

Приложение А
(обязательное)

Идентификация пиков PCB

А.1 Идентификация пиков промышленной смеси PCB

Хроматограмму, полученную для растворов испытуемой смеси (5.4.6), следует сопоставить с данными, приведенными на рисунке А.1.

Значения *ERRT*, приведенные в таблице А.1, не следует использовать в вычислениях по настоящему методу, поскольку они являются примером, определенным по хроматограмме, показанной на рисунке А.1. Следует использовать значения *ERRT,* определенные для индивидуальной GC системы (9.1).

В скобках приведены значения, вычисленные для пиков родственных PBC, отсутствующих в растворе испытуемой смеси (5.4.6), например, для пика PBC 44 вычисленное значение *ERRT* равно (0,3220).

Все вероятно: регистрируют только родственные PCB, присутствующие в заметных количествах в промышленной смеси.

Все возможно: регистрируют все возможные родственные PCB.

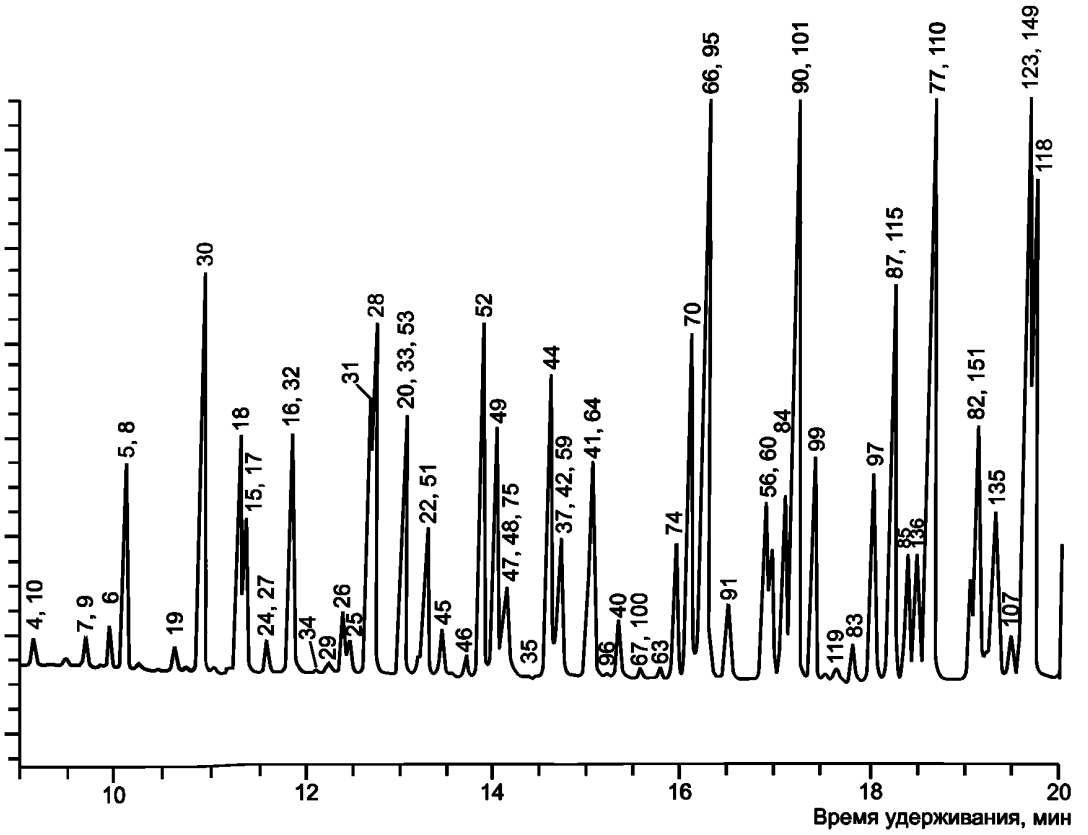


Рисунок А.1 — Хроматограмма раствора испытуемой смеси (5.4.6), полученная с использованием водорода в качестве газа-носителя (Aroclor 1242/1254/1260 (2 : 1 : 1) плюс родственные PCB 30 и 209)

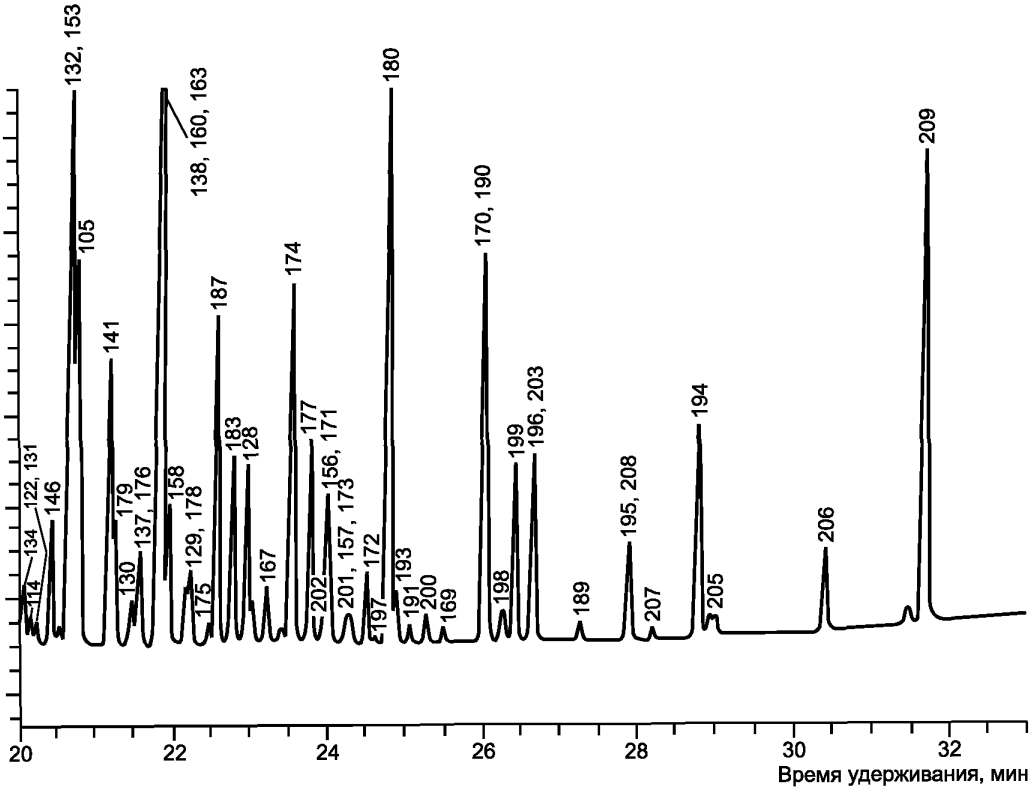


Рисунок А.1, лист 2

А.2 Идентификация пиков калибровочного стандартного раствора (см. раздел 11)

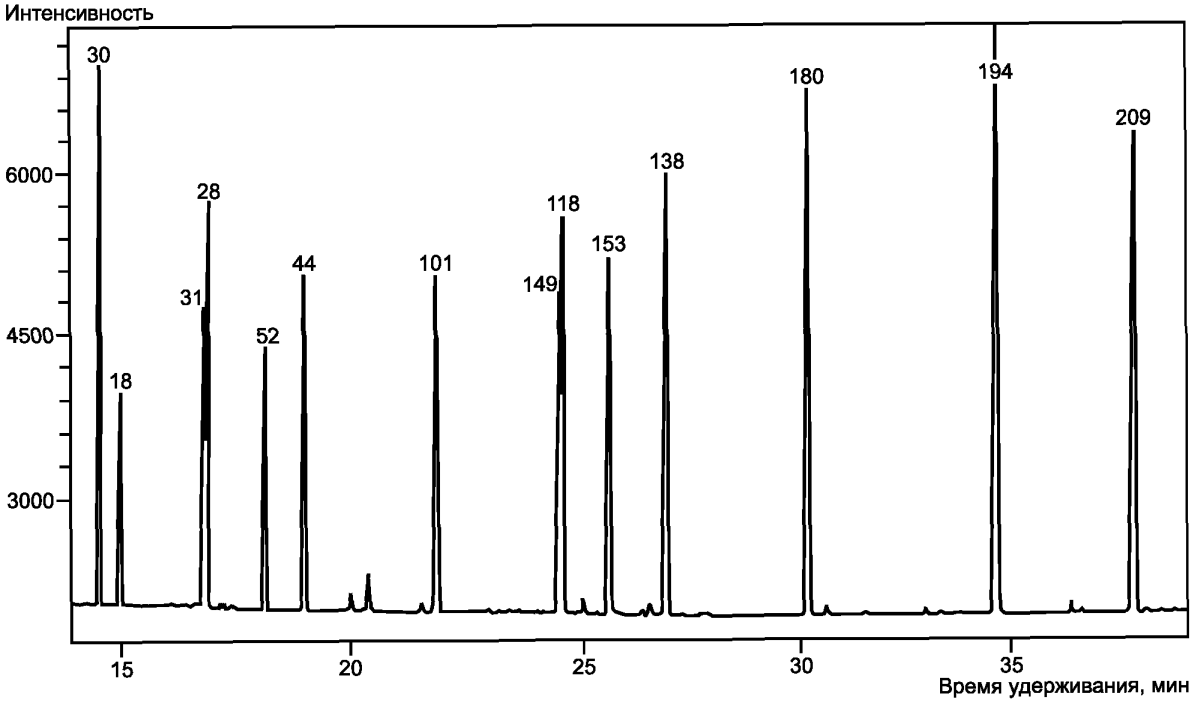


Рисунок А.2 — Хроматограмма калибровочного стандартного раствора (см. раздел 11)

А.3 Идентификация пиков PCB в растворе испытуемой смеси Aroclor (5.4.6)

Значения *ERRT* в таблице А.1 являются примером определения по хроматограмме, приведенной на рисунке А.1, и их не следует использовать в настоящем методе. Значения *ERRT* для индивидуальной GC системы должны быть определены по разделу 9 настоящего стандарта.

В скобках приведены значения, вычисленные для пиков родственных PBC, отсутствующих в растворе испытуемой смеси (5.4.6), например, для пика PBC 44 вычисленное значение *ERRT* равно (0,3220).

Вариант «Все вероятно»: регистрируют только родственные PCB, присутствующие в заметных количествах в технической продукции.

Вариант «Все возможно»: регистрируют все возможные родственные PCB.

Таблица А.1 — Родственные PCB и группы PCB, присутствующих в пиках промышленной смеси

Номер пика при калибровке	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB для варианта	
		«Все вероятно» (номер по IUPAC)	«Все возможно» (номер по IUPAC)
1	(–0,2227)	—	1
2	(–0,1271)	2, 3	2, 3
3	–0,1241	4, 10	4, 10
4	–0,0816	7, 9	7, 9
5	–0,0620	6	6
6	–0,0516	5, 8	5, 8
7	(–0,0323)	—	14
8	–0,0138	19	19
9	0,0000	—	30
10	(0,0057)	—	11
11	(0,0134)	—	12, 13
12	0,0284	18	18
13	0,0318	15, 17	15, 17
14	0,0482	24, 27	24, 27
15	0,0644	16, 32	16, 32
16	(0,0724)	—	23
17	0,0818	34	34, 54
18	0,0886	29	29
19	0,0988	26	26
20	0,1019	25	25
21	(0,1104)	—	50
22	0,1144	31	31
23	0,1165	28	28
24	0,1360	20, 33, 53	20, 21, 33, 53
25	0,1444	21	21
26	0,1509	22, 51	22, 51
27	0,1587	45	45
28	0,1769	46	46

Продолжение таблицы А.1

Номер пика при калибровке	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB для варианта	
		«Все вероятно» (номер по IUPAC)	«Все возможно» (номер по IUPAC)
29	0,1850	52	39, 52, 69, 73
30	0,1934	49	38, 43, 49
31	0,1994	47, 48, 75	47, 48, 62, 65, 75
32	(0,2164)	35	35, 104
33	0,2254	44	44
34	0,2317	37, 42, 59	37, 42, 59
35	0,2411	71, 72	71, 72
36	0,2494	41, 64	41, 64
37	0,2550	96	68, 96
38	0,2658	40	40, 57, 103
39	(0,2832)	67, 100	67, 100
40	0,2867	63	58, 63
41	0,2942	74	61, 74, 94
42	0,3020	70	70, 76, 96
43	0,3101	66, 95	66, 80, 88, 93, 95, 102
44	(0,3220)	121	121
45	0,3232	91	55, 91
46	0,3424	56, 60	56, 60, 155
47	(0,3457)	92	92
48	0,3529	84	84
49	0,3557	101	89, 90, 101
50	0,3659	99	79, 99, 113
51	0,3779	119	112, 119, 150
52	0,3881	83	78, 83, 109
53	0,3980	97	86, 97, 152
54	0,4079	87, 115	81, 87, 111, 115, 116, 117, 125, 145
55	0,4156	85	85
56	0,4222	136	120, 136, 148
57	0,4274	77, 110	77, 110
58	(0,4482)	82	82, 154
59	0,4509	151, 82	151, 82
60	0,4600	135	124, 135, 144
61	0,4678	107	107, 108, 147
62	0,4743	149	106, 123, 149

Продолжение таблицы А.1

Номер пика при калибровке	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB для варианта	
		«Все вероятно» (номер по IUPAC)	«Все возможно» (номер по IUPAC)
63	0,4769	118	118, 139, 140
64	0,4949	134	134, 143
65	0,4988	114	114
66	0,5030	122, 131	122, 131, 133, 142
67	0,5095	146	146, 161, 165, 188
68	0,5210	132, 153	132, 153, 184
69	0,5283	105,132	105, 127, 168
70	0,5457	141	141
71	0,5496	179	179
72	0,5588	130	130
73	0,5640	137, 176	137, 176
74	0,5744	138, 160	138, 160, 163, 164
75	0,5786	158	158, 186
76	0,5903	126, 129, 178	126, 129, 178
77	0,6013	175	166, 175
78	0,6070	187	159, 182, 187
79	0,6161	183	162, 183
80	0,6268	128	128
81	0,6364	167	167
82	(0,6414)	185	185
83	0,6515	174	174, 181
84	0,6617	177	177
85	(0,6695)	202	202
86	0,6711	156, 171	156, 171
87	0,6826	201*, 157, 173	201*, 157, 173
88	0,6912	172	172, 204
89	0,6964	197	172, 192, 197
90	0,7034	180	180
91	0,7081	193	193
92	0,7159	191	191
93	0,7269	200*	200*
94	0,7362	169	169
95	0,7589	170, 190	170, 190
96	0,7686	198	198

Окончание таблицы А.1

Номер пика при калибровке	*ERRT* (пример)	Номер родственного PCB для варианта	
		«Все вероятно» (номер по IUPAC)	«Все возможно» (номер по IUPAC)
97	0,7751	199*	199*
98	0,7845	196, 203	196, 203
99	0,8116	189	189
100	0,8376	195, 208	195, 208
101	0,8522	207	207
102	0,8767	194	194
103	0,8848	205	205
104	0,9447	206	206
105	1,0000	209 (внутренний стандарт)	209 (внутренний стандарт)
* Приведена нумерация родственных PCB по Ballschmitter и Zell: 199 (IUPAC) = 201 (Ballschmitter); 200 (IUPAC) = 199 (Ballschmitter); 201 (IUPAC) = 200 (Ballschmitter).			

А.4 Порядок элюирования PCB

В таблице А.2 приведены относительные времена удерживания родственных PCB, полученные на высокоэффективной колонке с использованием сшитой 5 %-ной фенил-метилсиликоновой смолы в качестве неподвижной фазы, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,2 мм с толщиной пленки неподвижной фазы 0,11 мкм.

Таблица А.2 — Относительные времена удерживания родственных PCB по отношению к родственному PCB 209 (DCB)

Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB
1	0,1471	13	0,3158	31	0,3834
2	0,1845	18	0,3218	28	0,3840
3	0,1882	15	0,3227	21	0,3940
10	0,2137	17	0,3237	33	0,3966
4	0,2139	24	0,3342	20	0,3973
7	0,2445	27	0,3355	53	0,3989
9	0,2448	16	0,3454	51	0,4041
6	0,2581	32	0,3464	22	0,4065
8	0,2651	23	0,3592	45	0,4129
5	0,2653	34	0,3603	36	0,4168
14	0,2832	54	0,3620	46	0,4240
19	0,2901	29	0,3639	39	0,4276
30	0,3015	26	0,3726	69	0,4297
11	0,3085	25	0,3751	73	0,4339
12	0,3142	50	0,3818	52	0,4342

Продолжение таблицы А.2

Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB
43	0,4370	93	0,5180	87	0,5883
38	0,4376	66	0,5190	111	0,5891
49	0,4392	80	0,5206	85	0,5930
47	0,4420	95	0,5206	148	0,5948
75	0,4424	88	0,5227	120	0,5960
48	0,4431	121	0,5257	136	0,5961
65	0,4450	91	0,5287	77	0,5997
62	0,4464	55	0,5299	110	0,6016
35	0,4514	155	0,5398	154	0,6049
104	0,4532	56	0,5408	82	0,6148
44	0,4604	60	0,5408	151	0,6192
37	0,4628	92	0,5471	135	0,6253
59	0,4630	84	0,5473	144	0,6293
42	0,4640	89	0,5506	124	0,6273
72	0,4748	90	0,5539	147	0,6296
71	0,4753	101	0,5541	108	0,6313
41	0,4754	113	0,5585	107	0,6315
64	0,4763	99	0,5602	123	0,6343
68	0,4802	79	0,5615	149	0,6357
96	0,4818	119	0,5686	106	0,6364
40	0,4861	150	0,5687	118	0,6377
103	0,4899	112	0,5703	139	0,6390
57	0,4911	109	0,5732	140	0,6390
100	0,4966	78	0,5739	143	0,6468
67	0,4968	83	0,5744	134	0,6475
58	0,5018	152	0,5775	114	0,6505
63	0,5040	97	0,5812	142	0,6524
61	0,5079	86	0,5816	131	0,6529
94	0,5079	116	0,5842	122	0,6546
74	0,5089	125	0,5852	133	0,6546
70	0,5151	81	0,5858	165	0,6593
76	0,5152	145	0,5858	188	0,6593
98	0,5159	117	0,5859	146	0,6626
102	0,5174	115	0,5879	161	0,6639

Окончание таблицы А.2

Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB	Номер родственного PCB (по IUPAC)	Относительное время удерживания по отношению к DCB
184	0,6684	175	0,7251	197	0,7901
132	0,6702	182	0,7291	180	0,7967
153	0,6703	187	0,7292	193	0,8000
105	0,6716	159	0,7293	191	0,8048
168	0,6734	183	0,7355	190	0,8327
127	0,6743	162	0,7371	198	0,8427
141	0,6863	128	0,7394	199	0,8456
179	0,6864	167	0,7445	200	0,8093
130	0,6940	185	0,7477	169	0,8217
176	0,6960	174	0,7589	170	0,8327
137	0,6983	181	0,7591	196	0,8516
160	0,7046	177	0,7651	203	0,85161
163	0,7046	171	0,7707	189	0,8710
164	0,7049	202	0,7707	208	0,8880
138	0,7053	156	0,7722	195	0,8880
186	0,7065	173	0,7767	207	0,8978
158	0,7078	157	0,7797	194	0,9165
129	0,7146	201	0,7810	205	0,9221
126	0,7157	204	0,7829	206	0,9626
178	0,7181	192	0,7878	209	1,000
166	0,7214	172	0,7887		

Приложение В
(обязательное)

Альтернативная и дополнительная процедуры очистки

Альтернативная процедура очистки приведена в В.1. Эта процедура дает более чистые экстракты, чем полученные по разделу 8 настоящего стандарта, но является более трудоемкой.

Методы, приведенные в В.2, В.3, В.4 и В.5, можно использовать в дополнение к методам по разделу 8 или В.1.

В.1 Альтернативная процедура очистки

В.1.1 Основные положения

Большую часть матрицы масла (особенно нафтены) удаляют импрегнированным оксидом алюминия. Вещества темно-коричневого цвета, присутствующие в отработанном масле, удаляют силикагелем, что исключает перекрывание пиков, появляющихся в более поздней части хроматограммы, но не устраняет перекрывание рано элюирующих пиков. Хлорированные парафины по-видимому также удаляются комбинацией обеих колонок.

В.1.2 Аппаратура

В.1.2.1 Обычное лабораторное оборудование.

В.1.2.2 Гомогенизатор/роликовый аппарат.

В.1.2.3 Вибратор (например, Chrompack 8480).

В.1.2.4 Концентратор, например Кудерна-Даниша с колонками Снайдера.

В.1.3 Реактивы и материалы

В.1.3.1 Гидроксид калия квалификации ч. д. а., насыщенный раствор в воде высокой степени чистоты.

В.1.3.2 Сульфат натрия квалификации ч. д. а., безводный.

В.1.3.3 Оксид алюминия основный (Woelm), активностью I.

В.1.3.4 Силикагель квалификации ч. д. а., 70—230 меш.

В.1.3.5 Азот технического сорта.

В.1.3.6 Осушитель, например пятиокись фосфора.

В.1.3.7 Стеклянная хроматографическая колонка 1 (оксид алюминия) длиной 320 мм, внутренним диаметром 6 мм (см. рисунок В.1).

В.1.3.8 Стеклянная хроматографическая колонка 2 (силикагель) длиной 400 мм, внутренним диаметром 9 мм (см. рисунок В.2).

В.1.4 Очистка пробы основным оксидом алюминия

В.1.4.1 Подготовка очищающей колонки (В.1.3.7)

Переносят оксид алюминия из оригинального контейнера в чашку Петри и активируют нагреванием в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 ч. Для остывания горячую чашку Петри с оксидом алюминия помещают в эксикатор с осушителем. Переносят часть активированного материала в контейнер, записывают массу и добавляют 20 % масс. насыщенного раствора гидроксида калия, равномерно распределяя его по поверхности оксида алюминия. Закрывают контейнер и гомогенизируют содержимое в гомогенизаторе. Помещают тампон из стекловаты в хроматографическую колонку 1. Переносят 3 г гомогенизированного импрегнированного оксида алюминия в хроматографическую колонку 1. Используя вибратор, обеспечивают надлежащую набивку. Дополнительно помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см поверх оксида алюминия и еще раз подвергают вибрации.

Элюируют колонку 10 $см^3$ растворителя (5.2.1). Убеждаются, что колонка смочена растворителем.

В.1.4.2 Выбор оптимального режима фракционирования

Помещают градуированную пробирку под колонку. Количественно переносят 1,0 $см^3$ раствора образца, подготовленного по разделу 6, в колонку и элюируют, пока мениск не коснется поверхности сульфата натрия. Промывают двумя порциями растворителя по 1 $см^3$. В колонку добавляют 10 $см^3$ растворителя и элюируют со скоростью приблизительно 1 $см^3$/мин. Собирают элюат. Выпаривают его в слабом токе азота приблизительно до 1 $см^3$.

В.1.5 Фракционирование образца на силикагеле

В.1.5.1 Подготовка очищающей колонки (В.1.3.8)

Переносят силикагель из исходного контейнера в чашку Петри и активируют в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 4 ч. Горячую чашку Петри с силикагелем для остывания переносят в эксикатор с осушителем. Переносят часть активированного силикагеля в контейнер, записывают его массу и добавляют 0,5 % масс. дважды дистиллированной воды, равномерно распределяя ее по поверхности силикагеля.

Закрывают контейнер и гомогенизируют содержимое в гомогенизаторе. Помещают тампон из стекловаты в хроматографическую колонку 2. Переносят 2 г гомогенизированного деактивированного силикагеля в хроматографическую колонку 2. Набивают колонку, например с использованием вибратора. Дополнительно помещают поверх силикагеля слой безводного сульфата натрия высотой 1 см и опять используют вибратор.

Элюируют колонку 10 $см^3$ растворителя (5.2.1). Убеждаются, что колонка пропитана растворителем.

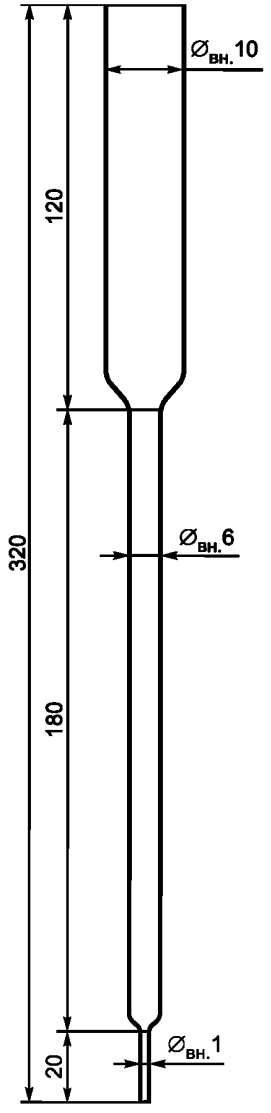


Рисунок В.1 — Хроматографическая колонка 1 для очистки и фракционирования экстракта (В.1.3.7)

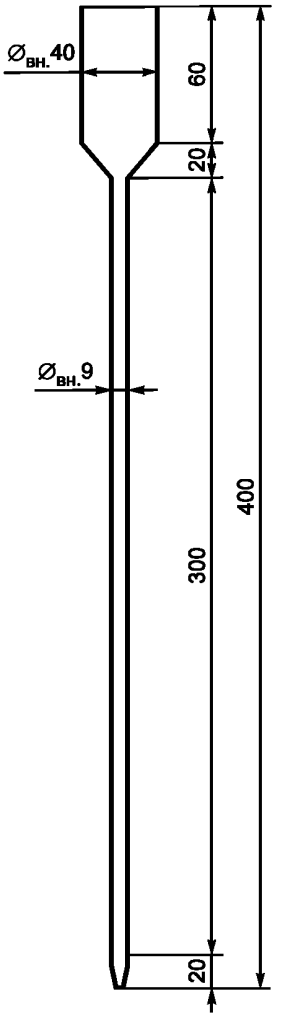


Рисунок В.2 — Хроматографическая колонка 2 для очистки и фракционирования экстракта (В.1.3.8)

В.1.5.2 Выбор оптимального режима фракционирования

Помещают градуированную пробирку под колонку. Экстракт, полученный по В.1.4.2, количественно переносят в верхнюю часть колонки 2, подготовленной по В.1.5.1, и элюируют, пока мениск не коснется поверхности сульфата натрия. Затем в колонку добавляют 25 см^3 растворителя и элюируют со скоростью приблизительно 1 см^3/мин. Собирают первую фракцию объемом 5 см^3. Заменяют градуированную пробирку и собирают во вторую пробирку еще 5 см^3. Повторяют эту процедуру еще два раза. Концентрируют содержимое всех градуированных пробирок в слабом токе азота до 0,5 см^3, затем доводят до 1 см^3 растворителем.

Определяют наличие PCB во всех фракциях путем последовательного введения в газовый хроматограф и анализа 1 мкл каждой фракции. Если последняя фракция все еще содержит любой PCB, сбор фракций продолжают. И в конце процедуры определяют общий оптимальный объем растворителя, необходимый для элюирования всех PCB.

В.1.5.3 Подготовка исследуемого раствора

Дополнительно очищают концентрированный экстракт, полученный по В.1.4.2, по В.1.5.2, собирая объем, соответствующий оптимальному общему объему, определенному по В.1.5.2. Концентрируют элюат, например в концентраторе Кудерна-Даниша, до нескольких миллилитров. Остаток концентрируют в слабом токе азота до 1 см^3.

Примечание — Дополнительную информацию можно получить из публикаций [2], [3].

В.2 Обработка серной кислотой

Эту процедуру рекомендуется использовать в присутствии сульфированных соединений.

Предупреждение — Следует использовать защитные щитки для лица, перчатки и защитную одежду.

В удобный стеклянный сосуд, закрывающийся пробкой, помещают 1 $см^3$ раствора образца (раздел 6 настоящего стандарта). Добавляют 19 $см^3$ растворителя (5.2.1). Осторожно добавляют в образец с растворителем 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и энергично встряхивают с перерывами в течение 5 мин.

Дают слоям полностью разделиться (примерно 15 мин).

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

В.3 Обработка медью

Эту процедуру рекомендуется применять для удаления свободной серы из отработанного масла с высоким содержанием свободной серы.

Предварительно очищают медную фольгу или гранулы меди промыванием раствором 6 моль HCl, затем чистым ацетоном и далее — растворителем по 5.2.1 настоящего стандарта. Встряхивают раствор из очищающей колонки (по разделу 8 настоящего стандарта) с медной фольгой или гранулами для удаления свободной серы.

Проводят газохроматографический анализ раствора.

В.4 Способ неразрушающего удаления серы

Эта процедура рекомендуется для проб из окружающей среды (например, осадка и почвы).

В.4.1 Тетрабутиламмоний сульфитный реагент (ТВА реагент)

Раствор 3,39 г (0,01 моль) тетрабутиламмоний гидросульфата в 100 $см^3$ воды, экстрагируют 3 раза порциями по 20 $см^3$ растворителя по 5.2.1 настоящего стандарта (для удаления примесей), а затем насыщают 25 г (0,2 моль) сульфита натрия квалификации ч. д. а.

В.4.2 Удаление серы

В центрифужной пробирке встряхивают 2 $см^3$ раствора образца (раздел 6 настоящего стандарта) с 1 $см^3$ изопропанола и 1 $см^3$ ТВА реагента не менее 1 мин. Если осадок сульфита натрия растворяется, дополнительно порциями по 10 мг добавляют сульфит натрия до тех пор, пока твердый осадок будет оставаться после неоднократного встряхивания. Добавляют в пробирку 5 $см^3$ воды и встряхивают в течение еще 1 мин, затем центрифугируют и фазу растворителя переносят в пробирку для газохроматографического анализа.

В.5 Предварительный термический удар

В.5.1 Общее положение

Предварительный термический удар следует использовать, если другие методы очистки не могут удалить мешающие примеси, например хлорированные парафины.

В.5.2 Аппаратура

В.5.2.1 Аналитические весы, обеспечивающие взвешивание до 1 кг с точностью до 0,1 г.

В.5.2.2 Двугорлая стеклянная круглодонная колба вместимостью 500 $см^3$ с коническим шлифами или без них (одно горло в центре и одно для термометра сбоку).

В.5.2.3 Подходящий колбонагреватель с регулятором температуры.

В.5.2.4 Термометр, обеспечивающий измерение температуры от 0 °С до 500 °С, с ценой деления 1 °С.

В.5.2.5 Притертое стеклянное соединение с пластиковым колпачком с резьбой, просверленным для размещения термометра, или гладким шлифом.

В.5.2.6 Шариковый холодильник со шлифом или без него.

В.5.2.7 Трубка для аэрации, обеспечивающая введение контролируемого потока азота в колбу.

В.5.3 Процедура

Помещают 100,0 г образца, взвешенного с точностью до 0,1 г, в круглодонную колбу (В.5.2.2).

Устанавливают круглодонную колбу в колбонагреватель (В.5.2.3) и помещают в вытяжной шкаф.

Размещают термометр (В.5.2.4) в боковое горло, а трубку для аэрации (В.5.2.7) — в центральное горло и устанавливают поток азота до 2 $дм^3$/мин.

Примечание — Азот обеспечивает испарение воды в процессе обезвоживания.

Нагревают колбу до температуры 150 °С и до исчезновения капель воды в верхней части колбы.

Оставляют колбу для охлаждения до температуры окружающей среды, удаляют термометр и взвешивают содержимое колбы для определения массы испарившейся воды.

Возвращают колбу в колбонагреватель, заменяют термометр и устанавливают шариковый холодильник. Доводят температуру колбы до 370 °С и выдерживают при этой температуре примерно 15 мин.

Оставляют колбу для охлаждения до температуры окружающей среды, удаляют холодильник и продолжают подготовку пробы.

Содержимое колбы считают исходным образцом (см. приложение Е, рисунок Е.2.b).

Приложение С
(справочное)

Систематическая нумерация PCB

Номер PCB является синонимом соответствующего соединения PCB в таблицах и рисунках.

Таблица С.1 — Систематическая нумерация PCB

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
Монохлорбифенилы		22	2,3,4′	45	2,2′,3,6	69	2,3′,4,6
1	2	23	2,3,5	46	2,2′,3,6′	70	2,3′,4′,5
2	3	24	2,3,6	47	2,2′,4,4′	71	2,3′,4′,6
3	4	25	2,3′,4	48	2,2′,4,5	72	2,3′,5,5′
Дихлорбифенилы		26	2,3′,5	49	2,2′,4,5′	73	2,3′,5′,6′
4	2,2′	27	2,3′,6	50	2,2′,4,6	74	2,4,4′,5
5	2,3	28	2,4,4′	51	2,2′,4,6′	75	2,4,4′,6
6	2,3′	29	2,4,5	52	2,2′,5,5′	76	2′,3,4,5
7	2,4	30	2,4,6	53	2,2′,5,6′	77	3,3′,4,4′
8	2,4′	31	2,4′,5	54	2,2′,6,6′	78	3,3′,4,5
9	2,5	32	2,4′,6	55	2,3,3′,4	79	3,3′,4,5′
10	2,6	33	2′,3,4	56	2,3,3′,4′	80	3,3′,5,5′
11	3,3′	34	2′,3,5	57	2,3,3′,5	81	3,4,4′,5
12	3,4	35	3,3′,4	58	2,3,3′,5′	Пентахлорбифенилы	
13	3,4′	36	3,3′,5	59	2,3,3′,6	82	2,2′,3,3′,4
14	3,5	37	3,4,4′	60	2,3,4,4′	83	2,2′,3,3′,5
15	4,4′	38	3,4,5	61	2,3,4,5	84	2,2′,3,3′,6
Трихлорбифенилы		39	3,4′,5	62	2,3,4,6	85	2,2′,3,4,4′
16	2,2′,3	Тетрахлорбифенилы		63	2,3,4′,5	86	2,2′,3,4,5
17	2,2′,4	40	2,2′,3,3′	64	2,3,4′,6	87	2,2′,3,4,5′
18	2,2′,5	41	2,2′,3,4	65	2,3,5,6	88	2,2′,3,4,6
19	2,2′,6	42	2,2′,3,4′	66	2,3′,4,4′	89	2,2′,3,4,6′
20	2,3,3′	43	2,2′,3,5	67	2,3′,4,5	90	2,2′,3,4′,5
21	2,3,4	44	2,2′,3,5′	68	2,3′,4,5′	91	2,2′,3,4′,6

Окончание таблицы С.1

Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура	Номер	Структура
92	2,2′,3,5,5′	123	2′,3,4,4′,5	153	2,2′,4,4′,5,5′	183	2,2′,3,4,4′,5′,6
93	2,2′,3,5,6	124	2′,3,4,5,5′	154	2,2′,4,4′,5,6′	184	2,2′,3,4,4′,6,6′
94	2,2′,3,5,6′	125	2′,3,4,5,6′	155	2,2′,4,4′,6,6′	185	2,2′,3,4,5,5′,6
95	2,2′,3,5′,6	126	3,3′,4,4′,5	156	2,3,3′,4,4′,5	186	2,2′,3,4,5,6,6′
96	2,2′,3,6,6′	127	3,3′,4,5,5′	157	2,3,3′,4,4′,5′	187	2,2′,3,4′,5,5′,6
97	2,2′,3′,4,5	Гексахлорбифенилы		158	2,3,3′,4,4′,6	188	2,2′,3,4′,5,6,6′
98	2,2′,3′,4,6	128	2,2′,3,3′,4,4′	159	2,3,3′,4,5,5′	189	2,3,3′,4,4′,5,5′
99	2,2′,4,4′,5	129	2,2′,3,3′,4,5	160	2,3,3′,4,5,6	190	2,3,3′,4,4′,5,6
100	2,2′,4,4′,6	130	2,2′,3,3′,4,5′	161	2,3,3′,4,5′,6	191	2,3,3′,4,4′,5′,6
101	2,2′,4,5,5′	131	2,2′,3,3′,4,6	162	2,3,3′,4′,5,5′	192	2,3,3′,4,5,5′,6
102	2,2′,4,5,6′	132	2,2′,3,3′,4,6′	163	2,3,3′,4′,5,6	193	2,3,3′,4′,5,5′,6
103	2,2′,4,5′,6	133	2,2′,3,3′,5,5′	164	2,3,3′,4′,5′,6	Октахлорбифенилы	
104	2,2′,4,6,6′	134	2,2′,3,3′,5,6	165	2,3,3′,5,5′,6	194	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′
105	2,3,3′,4,4′	135	2,2′,3,3′,5,6′	166	2,3,4,4′,5,6	195	2,2′,3,3′,4,4′,5,6
106	2,3,3′,4,5	136	2,2′,3,3′,6,6′	167	2,3′,4,4′,5,5′	196	2,2′,3,3′,4,4′,5,6′
107	2,3,3′,4′,5,	137	2,2′,3,4,4′,5	168	2,3′,4,4′,5′,6	197	2,2′,3,3′,4,4′,6,6′
108	2,3,3′,4,5′	138	2,2′,3,4,4′,5′	169	3,3′,4,4′,5,5′	198	2,2′,3,3′,4,5,5′,6
109	2,3,3′,4,6	139	2,2′,3,4,4′,6	Гептахлорбифенилы		199	2,2′,3,3′,4,5,6,6′
110	2,3,3′,4′,6	140	2,2′,3,4,4′,6′	170	2,2′,3,3′,4,4′,5	200	2,2′,3,3′,4,5′,6,6′
111	2,3,3′,5,5′	141	2,2′,3,4,5,5′	171	2,2′,3,3′,4,4′,6	201	2,2′,3,3′,4,5,5′,6
112	2,3,3′,5,6	142	2,2′,3,4,5,6	172	2,2′,3,3′,4,5,5′	202	2,2′,3,3′,5,5′,6,6′
113	2,3,3′,5′,6	143	2,2′,3,4,5,6′	173	2,2′,3,3′,4,5,6	203	2,2′,3,4,4′,5,5′,6
114	2,3,4,4′,5	144	2,2′,3,4,5′,6	174	2,2′,3,3′,4,5,6′	204	2,2′,3,4,4′,5,6,6′
115	2,3,4,4′,6	145	2,2′,3,4,6,6′	175	2,2′,3,3′,4,5′,6	205	2,3,3′,4,4′,5,5′,6
116	2,3,4,5,6	146	2,2′,3,4′,5,5′	176	2,2′,3,3′,4,6,6′	Нонахлорбифенилы	
117	2,3,4′,5,6	147	2,2′,3,4′,5,6	177	2,2′,3,3′,4′,5,6	206	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6
118	2,3′,4,4′,5	148	2,2′,3,4′,5,6′	178	2,2′,3,3′,5,5′,6	207	2,2′,3,3′,4,4′,5,6,6′
119	2,3′,4,4′,6	149	2,2′,3,4′,5′,6	179	2,2′,3,3′,5,6,6′	208	2,2′,3,3′,4,5,5′,6,6′
120	2,3′,4,5,5′	150	2,2′,3,4′,6,6′	180	2,2′,3,4,4′,5,5′	Декахлорбифенилы	
121	2,3′,4,5′,6	151	2,2′,3,5,5′,6	181	2,2′,3,4,4′,5,6	209	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6,6′
122	2′,3,3′,4,5	152	2,2′,3,5,6,6′	182	2,2′,3,4,4′,5,6′		

Примечание 1 —Приведенная таблица взята из [4].

Примечание 2 — Следующие номера PCB отличаются от номеров PCB по правилам IUPAC:

199 (Ballschmitter) = 200 (IUPAC)

200 (Ballschmitter) = 201 (IUPAC)

201 (Ballschmitter) = 199 (IUPAC)

Приложение D
(справочное)

Торговые наименования PCB и изготовители

D.1 Промышленные PCB

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®

D.2 Изготовители подходящих колонок GC

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	Teknonormar

D.3 Подходящие калибровочные стандарты

Сертифицированные калибровочные смеси в растворителе (5.2.1), содержащие, как правило, следующие PCB в концентрации 10 мг/дм^3: 18,28,31,44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170 , 180, 194 и 209.

Калибровочная смесь не должна содержать родственный PCB 30 и другие родственные PCB, пики которых не перекрываются с родственными PCB на установленной колонке (6.3).

Можно использовать следующие стандарты:

Стандарт CLB-1, поставляемый Национальным исследовательским советом Канады, Институтом морских биологических наук, программой стандартов морской аналитической химии, 1411 Оксфорд-стрит, Галифакс, Новая Шотландия, Канада B3H 3Z1 (National Research Council of Canada, Institute for Marine Biosciences, Marine Analytical Chemistry Standards Program, 1411 Oxford Street, Halifax, Nova Scotia, Canada B3H 3Z1).

Смесь 15 родственных PCB, поставляемая Supelco, не содержащая PCB 209.

Приложение Е
(справочное)

Определение тетрахлорбензилтолуолов (ТСВТ)

Примечание — Тетрахлорбензилтолуолы (торговая марка Ugilec 141) производят для электротехнической и горнодобывающей промышленности. При неправильной погрузке эти продукты могут загрязнять образцы отработанного масла.

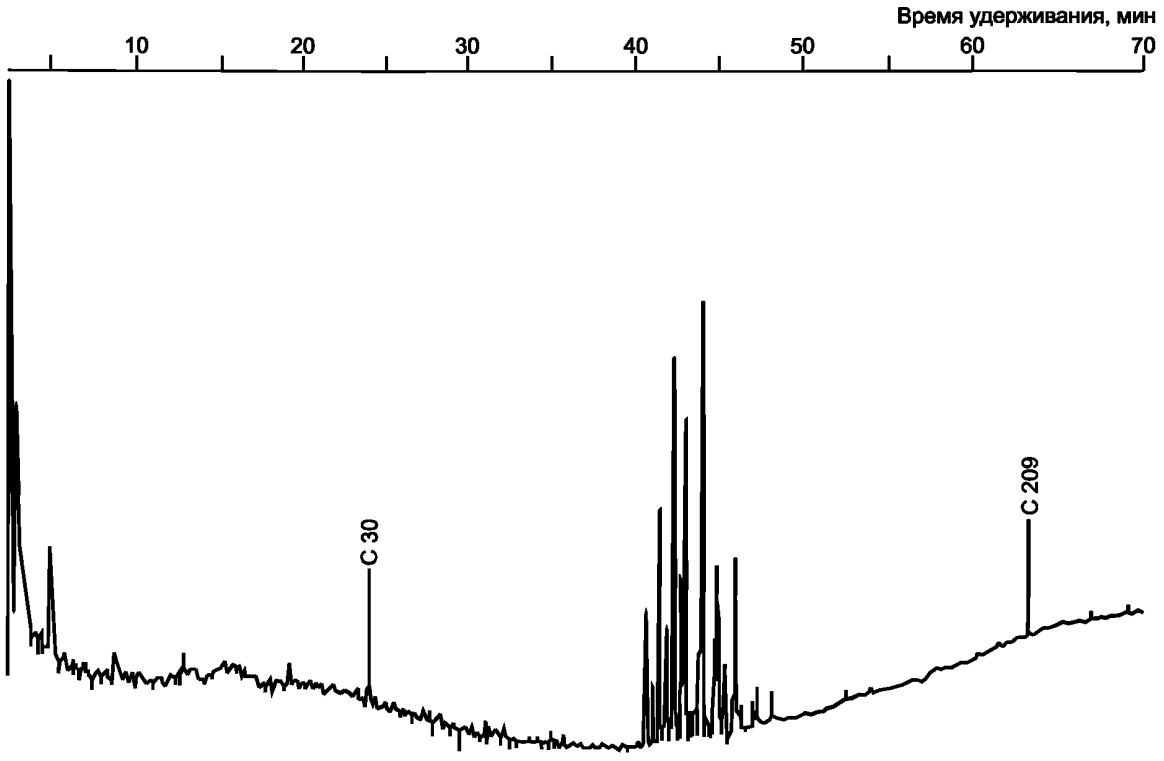


Рисунок Е.1 — Тетрахлорбензилтолуол в нефтяном масле 50 м/кг + внутренний стандарт (5.4.3) в условиях хроматографирования по разделу 9 настоящего стандарта

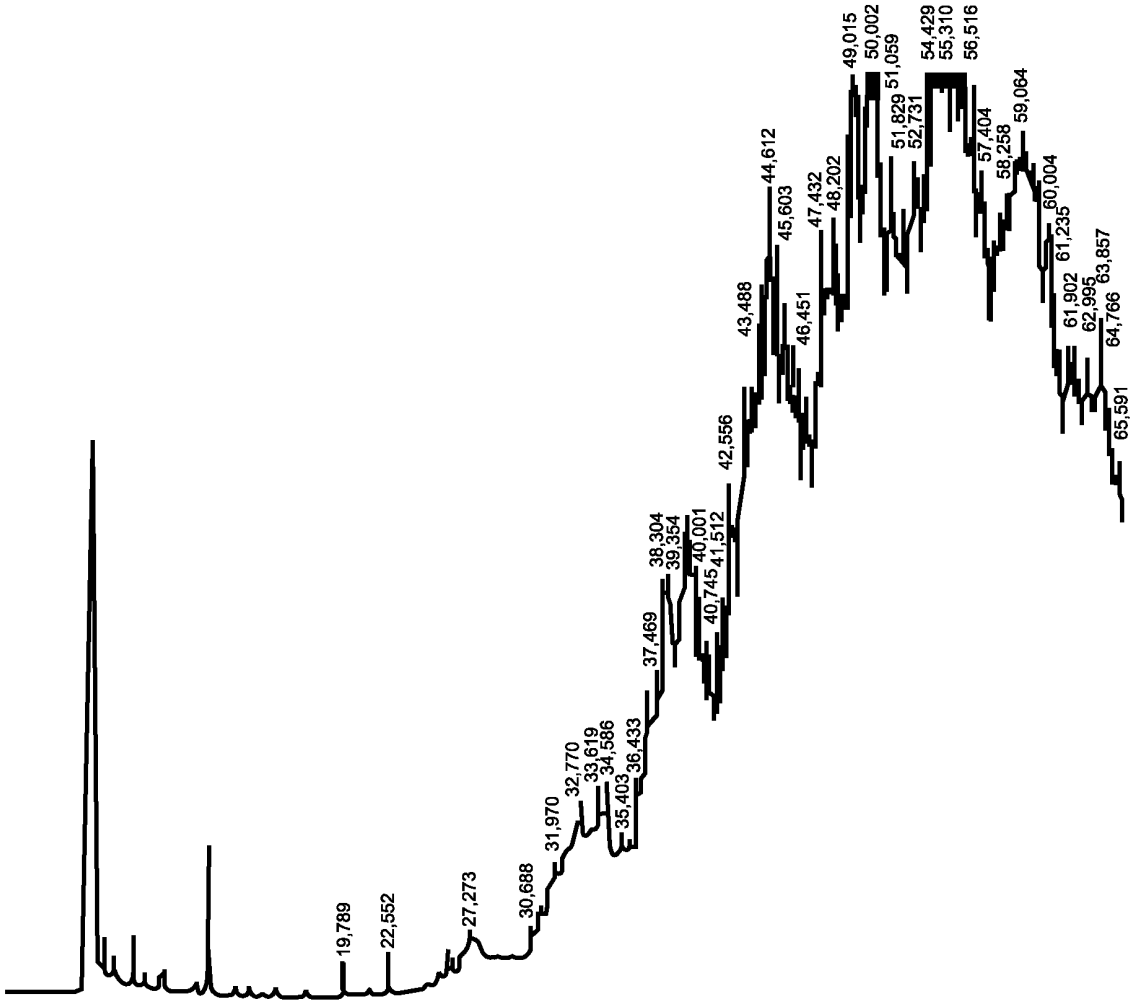


Рисунок E.2.a — Хроматограмма отработанного масла, содержащего хлорированные парафины (обычная очистка по разделу 8 настоящего стандарта)

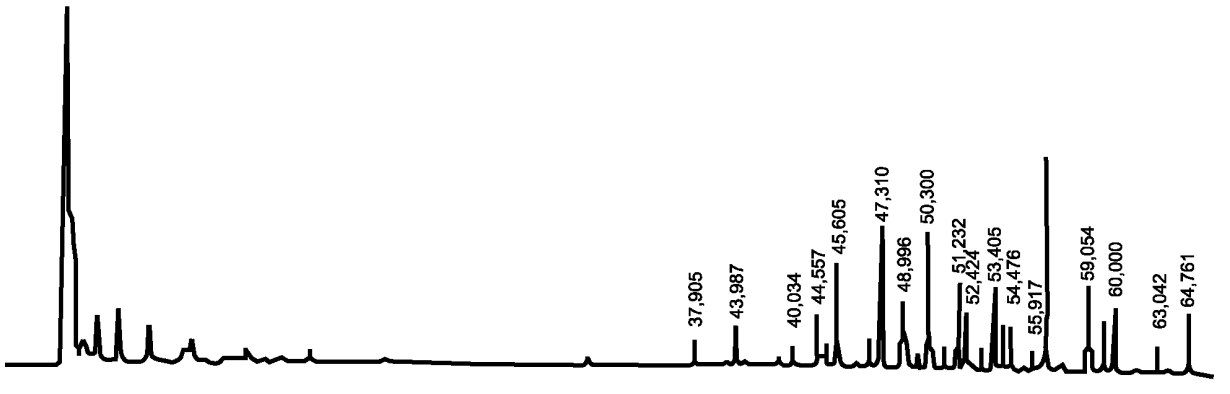
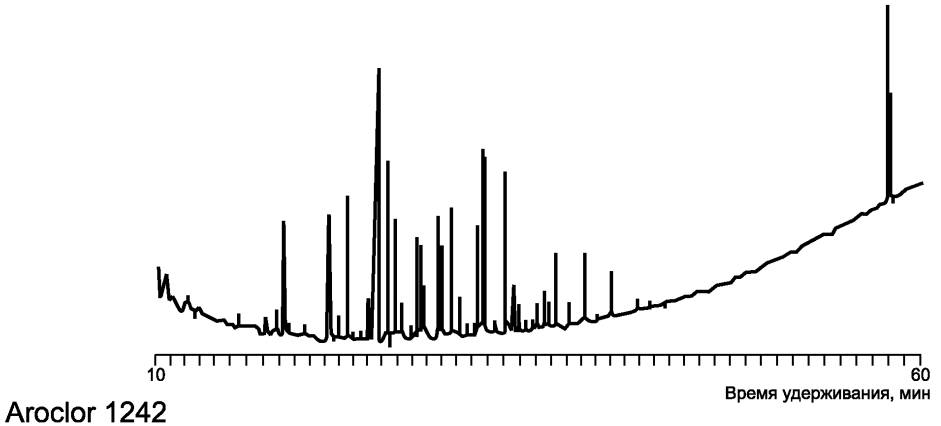
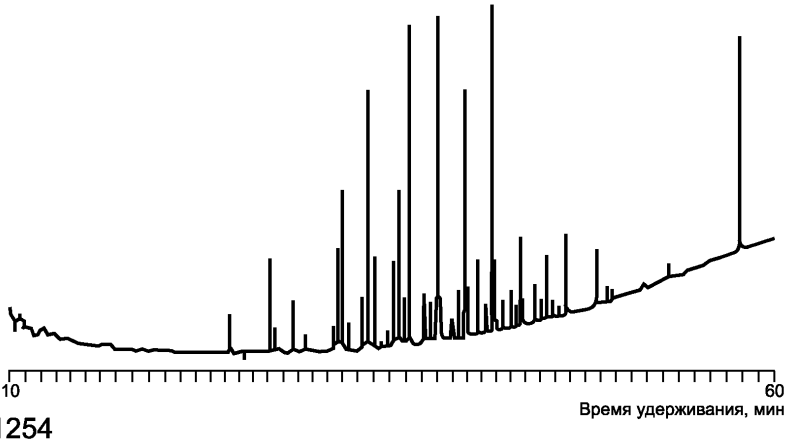


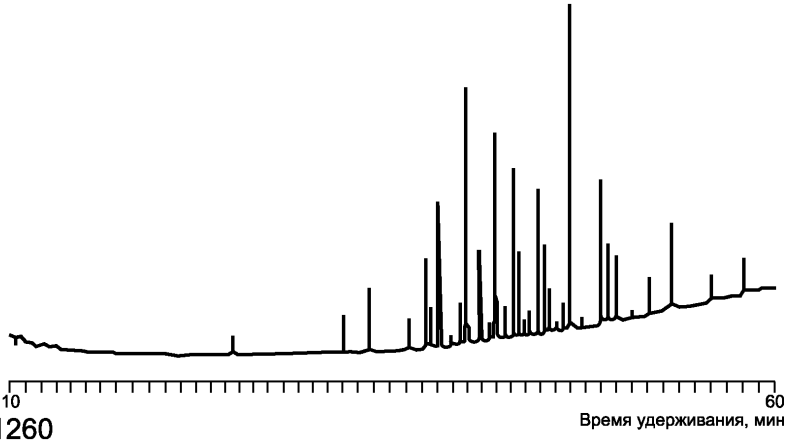
Рисунок E.2.b — Хроматограмма отработанного масла, приведенная на рисунке E.2.a, после очистки термическим ударом



Aroclor 1242



Aroclor 1254



Aroclor 1260

Рисунок Е.3 — Примеры хроматограмм Aroclor

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3696:1987 Вода для лабораторных анализов. Спецификация и методы испытаний	—	*
ISO 3170:2004 Жидкие нефтепродукты. Ручной отбор проб	—	*
ISO 3171:1988 Жидкие нефтепродукты. Автоматический отбор проб из трубопровода	—	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

Библиография

[1] 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 полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 2. Вычисление содержания PCB)

[2] RIVM (1989). Werkdocument rondzending analyses van PCB's in afvalolie volgens de IvM methode, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, Bilthoven.

[3] Wegener, J.W.M., P. de Voogt en H. Govers (1987) Voorschrift voor de bepaling van polychloorbifenylen in minerale olien, IvM 87-17, Instituut voor Milieuvraagstukken, Vrije Universiteit van Amsterdam.

[4] K. Ballschmitter, W. Schaefer, and H. Bechert, Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 326, (1987), 253.

УДК 665.7:543.544.32:006.354 МКС 75.080
75.100 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты; отработанные масла; полихлорированные бифенилы (PCB) и родственные соединения; метод газовой хроматографии (GC), электронозахватный детектор (ECD)

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 22.06.2015. Подписано в печать 23.07 .2015. Формат 60 ×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,70. Тираж 37 экз. Зак. 2560.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru