

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-15-20

УДК (UDC) 543.544

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

© Е. С. Бродский, А. А. Шелепчиков, Г. А. Калинин, Е. Я. Мир-Кадырова

Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН, Москва, Россия; e-mail: eco-analit@mail.ru

*Статья поступила 24 марта 2017 г.*

Проведен сравнительный анализ трех методик определения полихлорированных бифенилов в электроизоляционных жидкостях методом капиллярной газовой хроматографии (ГХ) с детектированием по захвату электронов: ГОСТ Р МЭК 61619–2013, ГОСТ EN 12766-2–2014 и ФР 1.31.2012.13568. Первый метод, требующий определения всех конгенов в анализируемой пробе, сталкивается с невозможностью идентификации многих из них при их относительно малых содержаниях и наличии мешающих примесей в отработанных маслах. Второй метод, основанный на определении шести выбранных индикаторных конгенов (28, 52, 101, 153, 138 и 180) и умножении суммы их содержаний на коэффициент 5, дает более высокие результаты, но не позволяет оценить правильность определения. Третий метод, основанный на использовании для градуировки технических продуктов, а для идентификации типа технического продукта и определения его содержания — произвольного числа конгенов, распределенных по всему интервалу элюирования, дает промежуточный результат по сравнению с двумя предыдущими методами и позволяет оценить неопределенность результата.

**Ключевые слова:** полихлорированные бифенилы; ПХБ; ГХ-ЭЗД; электроизоляционные жидкости; трансформаторные масла.

## DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCB) IN INSULATING FLUIDS

© E. S. Brodskii, A. A. Shelepchikov, G. A. Kalinkevich, and E. Ya. Mir-Kadyrova

*Submitted March 24, 2017.*

A comparative analysis of three methods of PCB determination in insulating fluids is carried out using capillary gas chromatography with a detection by electron capture (GC-ECD — IEC 61619:1997 “Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) – Method of determination by capillary column gas chromatography; EN 12766-2:2001 “Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products”; FR 1.31.2012.13568 “Method for determination of sum of polychlorinated biphenyls and sum of polychlorinated terphenyls in mineral and synthetic oils, petroleum products and wastes by capillary column gas chromatography”). The first method requires determination of all the congeners in the analyzed sample and encounters the impossibility of their identification at the relatively low content of congeners and interfering impact of the impurities present in the used oils. The second method based on determination of six selected congeners (28, 52, 101, 153, 138, and 180) and subsequent multiplying of the sum of their contents by a factor of 5 is much better, but does not provide evaluation of the accuracy of the results thus obtained. The third method based on the use of technical products for calibration, and an arbitrary number of congeners distributed throughout the elution interval for determination of the content and type of the technical product occupies an intermediate position in comparison with the two previously considered methods and provides estimation of the uncertainty of the result. This method gives an intermediate result in comparison with the two previous ones and allows us to estimate the uncertainty of the result.

**Keywords:** polychlorinated biphenyls (PCB); capillary gas chromatography with detection by electron capture (GC-ECD); insulating fluids; transformer oils.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к самым опасным органическим загрязнителям. Они токсичны, как и многие хлорсодержащие вещества, а двадцать из них, не имеющие заместителей или имеющие только один в *орто*-положении, обладают специфической токсичностью, характерной для диоксинов, и называются диоксиноподобными. Полихлорированные бифенилы являются продуктами крупнотоннаж-

ного производства и ранее их широко использовали в технике и производили в виде технических смесей с разным содержанием хлора: Арохлор (США), Канехлор (Япония), Хлорфен (Германия), Фенохлор (Франция), Фенхлор (Италия), Совол, Совтол, Трихлордифенил (СССР и РФ) и др.

Стокгольмской конвенцией ПХБ включены в перечень стойких органических загрязнителей, которые

запрещено производить, использовать и хранить. Существующие запасы подлежат инвентаризации и утилизации. В соответствии с этим возникает задача определения ПХБ в технических материалах и объектах окружающей среды.

Эта задача решается разными способами в зависимости от цели анализа. В токсикологических исследованиях определяют 12 диоксиноподобных ПХБ, к которым относятся планарные, моно-*орто*- и некоторые ди-*орто*-замещенные соединения. Их концентрации обычно очень малы. Четыре планарных ПХБ определяют в одной фракции с диоксинами методом ГХ/МС (обычно ГХ/МСВР) после фракционирования на активном угле, а остальные диоксиноподобные ПХБ — также методом ГХ/МС в другой фракции.

При определении общего содержания ПХБ в объектах окружающей среды используют два подхода:

1) конгенер-специфический анализ методами ГХ-ЭЗД или ГХ/МС: определяют все индивидуальные конгенеры ПХБ и суммированием их концентраций получают общее содержание;

2) определяют несколько наиболее представительных конгенов (обычно 6 или 7), по которым через пересчетный коэффициент вычисляют суммарное содержание ПХБ (пересчетные коэффициенты можно установить для известных технических смесей).

Особый случай — анализ электроизоляционных жидкостей: трансформаторных и конденсаторных масел и некоторых гидравлических жидкостей на основе технических смесей ПХБ. Объектами анализа являются исходные, отработанные и обработанные (подвергшиеся определенной обработке, например, дехлорированию) продукты. В соответствии с законодательством ЕС (директива ЕС 96/59/ЕС) группа соединений «полихлорированные бифенилы» должна складываться из суммы ПХБ, суммы полихлорированных терфенилов (ПХТ) и суммы полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ).

Как правило, основным методом анализа этих объектов является ГХ-ЭЗД [1 – 5]. Это высокочувствительный, селективный, сравнительно простой и недорогой метод, он особенно удобен, так как для основной массы компонентов минеральных и большинства синтетических масел сигнал ЭЗД мал или вообще отсутствует, и ПХБ хорошо проявляются на их фоне. Поэтому обычно не требуется специально выделять их из смеси и можно ограничиться только очисткой от полярных соединений. Процедуру очистки выбирают в зависимости от вида образца. Для малозагрязненных масел достаточна очистка на колонке с оксидом алюминия, для сильнозагрязненных используют очистку на колонках с бензолсульфокислотой, силикагелем с нанесенной серной кислотой, фракционирование на сорбентах, распределение в смеси растворителей, термический удар [3].

Однако при анализе электроизоляционных жидкостей этим методом возникают определенные трудности.

Во-первых, сложно определять низкохлорированные конгенеры из-за их малого содержания в трансформаторных маслах и помех со стороны других соединений.

Во-вторых, в сильно загрязненных маслах возникают помехи от фона матрицы и наложения мешающих соединений, так что пики конгенов с малым содержанием сложно обнаружить и измерить.

В-третьих, возникают проблемы с идентификацией. Хотя есть стандарты, позволяющие определять и при необходимости корректировать экспериментальное время удерживания практически для всех конгенов, трудно использовать основной метод идентификации — анализ характерного профиля конгенов, т.е. распознавание образов. Если этот профиль нарушен вследствие каких-либо причин, надежность распознавания уменьшается.

Все это делает желательным использование дополнительного метода, позволяющего более надежно идентифицировать ПХБ, — ГХ/МС. Этот метод обеспечивает высокую селективность и чувствительность, но требует удаления основной массы матрицы и большей части полярных кислородсодержащих соединений в отработанном масле.

Возможны различные методы расчета общего содержания ПХБ, ПХТ или ПХБТ по данным измерений.

1) Определяют сумму всех индивидуальных конгенов (в том числе неразделенных, рассматриваемых как один компонент). В этом случае при использовании ГХ-ЭЗД необходимо иметь коэффициенты чувствительности для каждого определяемого конгенера (а для неразделенных конгенов — средний коэффициент).

2) Определяют сумму нескольких заданных конгенов и через пересчетный коэффициент вычисляют суммарное содержание ПХБ (пересчетные коэффициенты можно определить только для известных технических смесей).

Метод определения суммарного содержания ПХБ в целом проще и дешевле, чем изомер-специфический метод. Он применим также для определения полихлорированных терфенилов (ПХТ) и полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ) [4, 6 – 8].

В 2014 г. в РФ для определения ПХБ в электроизоляционных жидкостях принят ГОСТ Р МЭК 61619–2013 [1]. Эта методика предусматривает разделение смеси конгенов ПХБ на капиллярной колонке, определение и суммирование всех возможных конгенов.

Для идентификации конгенов ПХБ по временам удерживания в анализируемую смесь в качестве внутренних стандартов вводят два конгенера (ПХБ-30 и ПХБ-209), элюирующихся в начале и в конце хромато-

граммы. Они служат для определения относительного времени удерживания пиков конгенов ПХБ по положению в интервале между двумя стандартами и для определения по отношению к ПХБ-209. Вычисляют экспериментальные относительные времена удерживания (ERRT) каждого конгенера, используя в качестве стандарта специальную контрольную смесь, составленную из Арохлор-1242, Арохлор-1254 и Арохлор-1260 в соотношении 2:1:1. При этом возможны два подхода к идентификации неразделенных конгенов: «все вероятные варианты» и «все возможные варианты». Первый подразумевает наличие в образце определенной технической смеси, в которой вероятны некоторые сочетания совместно присутствующих конгенов. Второй — неизвестную смесь, в которой набор конгенов не обязательно соответствует определенной технической смеси, а может иметь другое происхождение. Для обработки хроматограмм требуется справочный массив данных, содержащий результаты анализа контрольных смесей, литературные данные и т.п., в том числе относительные времена удерживания (ERRT) и относительные коэффициенты отклика (RRF) для обоих вариантов. Относительные коэффициенты чувствительности находят по нескольким индивидуальным соединениям — опорным конгенам, каждый из которых находится в одном из девяти выделенных интервалов элюирования конгенов ПХБ и для которого экспериментально определен калибровочный коэффициент. Калибровочные коэффициенты других конгенов внутри сегмента устанавливают по литературным данным и корректируют по данным анализа для опорных соединений.

По экспериментально определенным относительным коэффициентам чувствительности в каждом из девяти выделенных сегментов корректируют табличные значения RRF для всех конгенов (или неразделенных пар) и рассчитывают их концентрации, которые суммируют для получения общего содержания ПХБ.

Практическое применение этого стандарта сопряжено с определенными трудностями.

1) Необходимо добиться хроматографического разрешения не хуже, чем на эталонной хроматограмме (90 наблюдаемых пиков и воспроизводимость относительных времен удерживания  $\pm 0,0015$ ). Полного разделения всех необходимых пиков не всегда удается достичь даже на новой колонке, а через некоторое время работы с сильно загрязненными отработанными маслами она не сможет этого обеспечить. В этом случае приходится мириться с тем, что со временем появляется все больше пар неразделенных пиков.

2) Согласно методике в качестве газа-носителя используют водород или гелий, а в качестве газа-разбавителя — азот. Однако на практике азот можно и желательно использовать и в качестве газа-разбавителя, и в качестве газа-носителя.

3) Согласно методике определяемым показателем является сумма всех ПХБ, но градуировку проводят по 14 выбранным индивидуальным соединениям (18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194, 209), коэффициенты чувствительности других конгенов берут из справочного массива.

4) Необходимо контролировать систему обработки данных, т.е. проверять правильность измерения времен удерживания и площадей нескольких десятков пиков, что требует определенной квалификации и значительного времени.

5) Процедура идентификации технических смесей ПХБ, предложенная в этой методике (визуальное сравнение хроматограмм образца и стандарта), не всегда дает правильный результат.

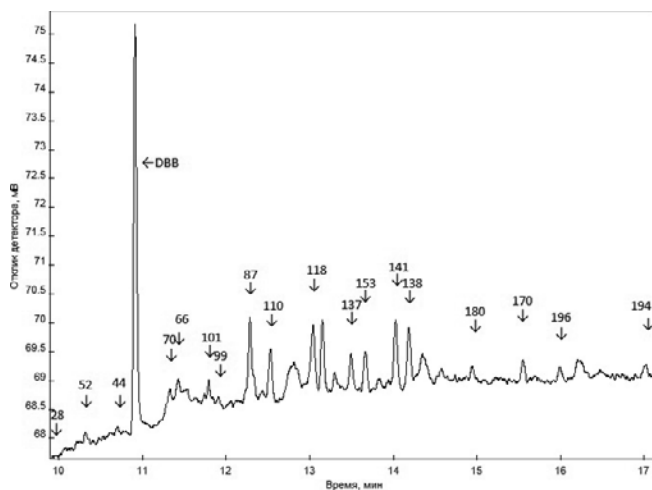
6) Определение общего содержания ПХБ путем суммирования концентраций обнаруженных конгенов может дать заниженный результат, так как при высоком химическом шуме далеко не все пики ПХБ удается обнаружить и не всегда возможно определить их площадь или высоту.

С 1 июля 2016 г. введен еще один стандарт ГОСТ EN 12766–2014, состоящий из трех частей [2–4]. Первая часть регламентирует методы подготовки пробы, ее очистки и получения хроматограмм. Вторая часть описывает методы определения ПХБ: метод А — определение всех конгенов, метод В — определение шести наиболее представительных конгенов — ПХБ 28, 52, 101, 138, 153, 180. Для вычисления общей суммы ПХБ сумму шести конгенов умножают на множитель пять. Нижний предел обнаружения отдельных конгенов — 0,2 мг/кг.

Метод А — вычисляют содержание всех вероятных или возможных компонентов. Процедура идентификации конгенов ПХБ и вычисления их концентраций аналогична приведенной в ГОСТ Р МЭК 61619–2013. Метод В — определяют сумму шести конгенов (28, 52, 101, 138, 153, 180), а общую сумму ПХБ получают умножением этой величины на коэффициент пять. Это не зависит от вида технического продукта, так как в легких продуктах преобладают более легкие конгенеры, а в более тяжелых продуктах — тяжелые. Этот метод рекомендуется для отработанных масел и объектов неизвестного происхождения с низким содержанием ПХБ.

Третья часть [4] посвящена определению полихлорированных терфенилов (ПХТ) и полихлорированных бензилтолуолов (ПХБТ).

Методика [5] позволяет определять суммарное содержание полихлорированных бифенилов и полихлорированных терфенилов в минеральных и синтетических маслах и нефтепродуктах методом капиллярной газовой хроматографии. В основе этой методики лежит предположение о том, что ПХБ в анализируемых образцах находятся в виде определенных технических смесей или их комбинаций, так что на основании определения одного или нескольких индивидуальных



Типичная хроматограмма образца отработанного трансформаторного масла, загрязненного ПХБ

соединений — отдельных конгенов ПХБ — можно оценить содержание всей смеси в целом (или комбинации нескольких смесей).

Используемые внутренние стандарты — тетрахлорсилол, дибромбифенил и ПХБ-209 (декалорбифенил) — элюируются в начале, середине и конце хроматограммы ПХБ (здесь же начало хроматограммы ПХТ). Градуировку проводят по градуировочным растворам технических смесей ПХБ, например, смесей Арохлор, Совол и др. При этом градуировку строят для каждого из выбранных конгенов ПХБ. Таким образом, по каждому из выбранных конгенов можно определять содержание соответствующей смеси ПХБ.

Идентификацию технической смеси ПХБ осуществляют не только по наличию и временам удерживания соответствующих конгенов, но и по их профилю, который специфичен для каждой технической смеси ПХБ. Соответствующую техническую смесь подбирают путем сравнения профилей распределения используемых характеристических пиков на хроматограмме анализируемого образца и хроматограммах разных технических смесей. Для каждой градуировочной технической смеси рассчитывают ряд отношений площадей аналитических пиков  $x_j$  к соответствующим характеристикам анализируемого образца  $x_{j0}$ :  $a_j = x_j/x_{j0}$ . Градуировочная техническая смесь, для которой  $a_j$  для всех пиков одинаковы (в пределах погрешности измерения), ближе всего к анализируемой. Если эти отношения систематически изменяются, можно предполагать, что анализируемая смесь содержит несколько стандартных технических продуктов [9].

После подбора градуировочной смеси концентрацию ПХБ в анализируемом объекте рассчитывают следующим образом.

Площадь (или высота)  $I_{ij}$  хроматографического пика, соответствующего  $j$ -му компоненту в  $i$ -й смеси,

пропорциональна количеству или концентрации этого компонента  $p_i$ :

$$I_{ij} = K_j p_i.$$

Коэффициенты чувствительности  $K_j$  определяют по градуировочным растворам соответствующей стандартной технической смеси ПХБ:

$$K_j = I_{oj} / p_o,$$

где  $I_{oj}$  — площадь хроматографического пика  $j$ -го компонента в градуировочном растворе,  $p_o$  — количество или концентрация стандартной технической смеси ПХБ в градуировочном растворе.

Поскольку каждый из выбранных хроматографических пиков может характеризовать общее содержание ПХБ как содержание определенной технической смеси, эти значения могут быть усреднены, а разброс значений содержания ПХБ, рассчитанных по разным конгенерам, характеризует неопределенность измерений.

В случае если в анализируемой смеси обнаруживается присутствие двух или более технических смесей, содержание каждой из них рассчитывают путем решения системы уравнений

$$I_{ij} = \sum_{j=1}^n K_{ij} p_i.$$

Таким образом, эта методика допускает выбор любого числа аналитических пиков, удовлетворяющих условию покрытия всего диапазона возможных конгенов для установления типа технической смеси. Градуировку проводят по техническим смесям ПХБ. Вид технической смеси определяют путем сравнения ее профиля конгенов с профилем анализируемого образца, разброс значений содержания ПХБ, рассчитанных по разным конгенерам, характеризует неопределенность измерений.

Однако жестким требованием является соответствие ПХБ в анализируемых образцах стандартным техническим смесям ПХБ. Если в результате изменений состава исходных смесей вследствие выветривания или изменения состава в пищевых цепях этого соответствия нет, то в принципе должна быть проведена определенная коррекция [10]. Известно, что для разных технических продуктов можно подобрать наиболее представительные конгенеры. Поэтому набор определяемых конгенов должен быть распределен по всей области хроматограммы от три- до гептахлорбифенилов.

В методе [5] конгенеры, для которых отношение к соответствующим компонентам технического продукта отличается от основного, могут считаться признаком наличия других технических продуктов, которые можно попытаться подобрать по стандартным образцам других продуктов.

Содержание смеси Совтол в образцах отработанных трансформаторных масел (мг/кг)

Образец	Методика анализа		
	ГОСТ Р МЭК 61619–2013 [1]	ГОСТ EN 12766-2–2014 [3]	ФР 1.31.2012.13568 [5]
Раствор Совтола в трансформаторном масле (1 мг/кг)	1,07	1,16	1,03 (0,07)
Отработанное трансформаторное масло			
Образец 1	9,69	11,72	11,56 (1,04)
Образец 2	6,42	8,56	6,64 (0,60)
Образец 3	7,80	10,74	8,55 (0,60)

**Примечание.** В скобках указаны значения среднеквадратичного отклонения.

Если нельзя определить тип технической смеси ПХБ, то определяют большое число индивидуальных конгенов, которые служат мерой концентрации ПХБ либо как сумма конгенов, либо в пересчете на смесь.

Сравнение этих трех методов было проведено для образца чистого трансформаторного масла, к которому добавили 1 мг/кг Совтола, а также для трех образцов отработанных трансформаторных масел. Содержание ПХБ определяли по методам [1, 3, 5] с использованием газового хроматографа «Хромос-1000» с электронозахватным детектором. Пробу массой 0,5 г разбавляли гексаном до 5 мл и хорошо перемешивали. Отбирали аликвоту 100 мкл, добавляли раствор внутреннего стандарта 4,4'-дибромбифенила (0,01 мкг). Очистку проводили в колонке-трубке Пастера с 2 см силикагеля, импрегнированного серной кислотой (44 %). Колонку промывали 2 мл *n*-гексана, затем пропускали через колонку пробу и элюировали ее двумя порциями *n*-гексана по 0,5 мл. Очистку проводили дважды до исчезновения окраски. Элюаты объединяли и упаривали до 100 мкл.

Разделение проводили на капиллярной колонке VB-5 50 м × 0,25 мм (0,25 мкм) при следующих условиях: температурная программа — 150 °С (1 мин) — 25 °С/мин до 230 °С — 10 °С/мин до 290 °С (15 мин); газ-носитель и газ-разбавитель — азот (1 и 20 мл/мин соответственно); температура инжектора — 270 °С, детектора — 300 °С. Инжектировали 1 мкл раствора в режиме без деления потока с задержкой продувки 0,1 мин. Пики конгенов ПХБ идентифицировали по временам удерживания, используя стандартный раствор смесей Арохлор 1242, 1254, 1260 (2:1:1), и сравнением профиля пиков на хроматограмме с хроматограммами растворов различных смесей Арохлор и Совол. Градуировку проводили по растворам Совтола от 0,05 до 5 мкг/мл, содержащим 0,1 мкг/мл внутреннего стандарта 4,4'-дибромбифенила.

Несмотря на довольно жесткую очистку хроматограммы содержали много пиков примесей, часть которых элюировалась вместе с конгенерами ПХБ, поэтому не все пики удалось надежно обнаружить и измерить. На рисунке приведена типичная хроматограмма образца отработанного трансформаторного масла, загрязненного ПХБ, на которой стрелками показаны положения пиков некоторых конгенов ПХБ. Наложения

в ряде случаев сильно искажают форму и площадь пиков.

При использовании методик [1] и [5] были выбраны 17 пиков, в том числе неразделенных, которые можно было достаточно хорошо идентифицировать и измерить (28, 52, 44, 70, 66, 101, 99, 115, 110, 118, 153, 141, 138, 180, 170, 196, 194), а при использовании методики [3] (метод В) — рекомендуемые пики конгенов 28, 52, 101, 153, 138 и 180. Для определения коэффициентов чувствительности указанных конгенов по методике [1] использовали значения содержания каждого из них в Соволе [11]. Результаты приведены в таблице.

Все методы дали близкие результаты, определение по методу [1] — несколько меньшие, чем два других метода.

Таким образом, при определении ПХБ в электроизоляционных жидкостях, где они присутствуют в виде определенных технических смесей, не всегда возможно определить все конгенеры, как требует метод [1], из-за чего может получиться заниженный результат. Результаты определения по методу [3] выше, что не удивительно, так как метод [1] позволяет определить не все конгенеры, а только те, которые удается обнаружить и измерить. Но в этом случае трудно оценить правильность результатов. По-видимому, целесообразно ограничиться определением набора наиболее представительных конгенов, выбранных во всем интервале времен элюирования. Тогда их профиль позволяет идентифицировать тип технического продукта, а площадь хроматографического пика каждого из них — определить содержание ПХБ.

*Авторы выражают благодарность компании «Хромос» за предоставление для исследований газового хроматографа «Хромос-1000» с электронозахватным детектором.*

## ЛИТЕРАТУРА

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

3. ГОСТ EN 12766-2-2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 2. Определение содержания PCB.
4. ГОСТ EN 12766-3-2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 3. Определение и вычисление содержания полихлорированных терфенилов (PCT) и полихлорированных бензилтолуолов (PCBT) методом газовой хроматографии (GC) с использованием электронозахватного детектора (ECD).
5. ФР 1.31.2012.13568. Методика измерений массовой доли полихлорированных бифенилов (суммарно) и полихлорированных терфенилов (суммарно) в минеральных и синтетических маслах и нефтепродуктах методом капиллярной газовой хроматографии. Свидетельство об аттестации ФГУП УНИИМ № 222.0172/01.00258/2012.
6. **van der Velde E. G., Linders S. H. M. A., Wammes H. I. J., et al.** GC-MS analysis of the PCB substitute Ugilec 141 and its occurrence in waste mineral oils / *J. High Res. Chromatogr.* 1995. Vol. 18. N 10. P. 647 – 652.
7. **Ehmann J., Ballschmiter K.** Isomer-specific determination of tetrachlorobenzyltoluenes (TCBT) in the technical mixture Ugilec 141 by capillary gas chromatography / *Fresenius Z. Ranal. Chem.* 1989. Vol. 332. N 8. P. 904 – 911.
8. Директива Совета Европейского Союза 96/59/EC от 16 сентября 1996 г. относительно утилизации полихлорированного бифенила и полихлорированного терфенила (PCB/PCT). (Текст в редакции Регламента 596/2009 Европейского парламента и Совета ЕС от 18 июня 2009 г.)
9. **Бродский Е. С., Калинин Г. А., Шелепчиков А. А. и др.** Определение полихлорированных бифенилов в трансформаторных маслах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73. № 10. С. 13 – 18.
10. **Sather P. J., Ikononou M. G., Addison R. F., et al.** Similarity of an Aroclor-based and a full congener-based method in determining total PCBs and a modeling approach to estimate Aroclor speciation from congener-specific PCB data / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. N 24. P. 4874 – 4880.
11. **Шелепчиков А. А., Бродский Е. С.** Изомерно-специфический анализ состава технических смесей полихлорбифенилов: Совол, Совтол и Трихлордифенил / *Масс-спектрометрия.* 2015. Т. 12. № 3. С. 201 – 209.

## REFERENCES

1. RF State Standard GOST R МЭК 61619-2013. Insulating liquids — Contamination by polychlorinated biphenyls (PCB) — Method of determination by capillary column gas chromatography [in Russian].
2. RF State Standard GOST EN 12766-1-2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 1. Separation and determination of the isolated related PCB by gas chromatography (GC) using an electron-implanted ECD detector [in Russian].
3. RF State Standard GOST EN 12766-2-2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 2. Determination of PCB content [in Russian].
4. RF State Standard GOST EN 12766-3-2014. Petroleum products and used oils — Determination of PCBs and related products. Part 3. Determination and calculation of the content of polychlorinated terphenyls (PCT) and polychlorinated benzyltoluenes (PCBT) by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD) [in Russian].
5. ФР 1.31.2012.13568. Method for determination of sum of polychlorinated biphenyls and sum of polychlorinated terphenyls in mineral and synthetic oils, petroleum products and wastes by capillary column gas chromatography] FGUP UNIIM N 222.0172/01.00258/2012 [in Russian].
6. **van der Velde E. G., Linders S. H. M. A., Wammes H. I. J., et al.** GC-MS analysis of the PCB substitute Ugilec 141 and its occurrence in waste mineral oils / *J. High Res. Chromatogr.* 1995. Vol. 18. N 10. P. 647 – 652.
7. **Ehmann J., Ballschmiter K.** Isomer-specific determination of tetrachlorobenzyltoluenes (TCBT) in the technical mixture Ugilec 141 by capillary gas chromatography / *Fresenius Z. Ranal. Chem.* 1989. Vol. 332. N 8. P. 904 – 911.
8. Council Directive 96/59/EC on the disposal of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls (PCB/PCT).
9. **Brodskii E. S., Kalinkevich G. A., Shelepchikov A. A., et al.** Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oils / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 10. P. 13 – 18 [in Russian].
10. **Sather P. J., Ikononou M. G., Addison R. F., et al.** Similarity of an Aroclor-based and a full congener-based method in determining total PCBs and a modeling approach to estimate Aroclor speciation from congener-specific PCB data / *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. N 24. P. 4874 – 4880.
11. **Shelepchikov A. A., Brodskii E. S.** Isomeric-specific analysis of the composition of technical mixtures of polychlorinated biphenyls: Sovol, Sovtol and Trichlorodiphenyl / *Mass-spektrometriya.* 2015. Vol. 12. N 3. P. 201 – 209 [in Russian].