



PRIRUČNIK ZA UZORKOVANJE I ANALIZE PCB-a U ELEKTROOPREMI

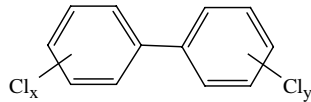


Projekat: "Pravilno upravljanje i finalno odlaganje PCB-a u Republici Srbiji"

1. ŠTA JE PCB_s?

PCBs su sintetička aromatska jedinjenja, kod kojih atom vodonika iz bifenilnog molekula (dva prstena benzene su spojena jednostrukom ugljeničnom C-C vezom) može biti zamenjen sa najviše 10 atoma hlora.

Najčešće je u četiri - šest, od 10 mogućih slučajeva, vodonik zamenjen atomom hlora (Environment Canada, 1988). U slučaju dielektričnih fluida, u upotrebi su mešavine PCB koje uglavnom sadrže tri-, četiri- ili petohlorne homologe.



Hemijska struktura PCB jedinjenja

Pošto je PCBs stabilan pri zagrevanju i biodegradaciji, jednom ispušten u životnu sredinu, on se akumulira u organskim komponentama u zemljištu, sedimentima, biološkim tkivima i kao organski ugljenik rastvoren u vodenoj sredini, i na taj način ulazi u lanac ishrane živih organizama.

2. UPOTREBA

PCB je imao veoma široku primenu u industriji i opštoj upotrebi. Primene su kategorisane kao: kompletno zatvorenog tipa, delimično zatvorenog tipa i otvorenog tipa.

Zatvoreni sistemi

Električni transformatori

Električni kondenzatori (uključujući prigušnice na banderama)

Električni prekidači i releji

Električni kablovi

Električni izolatori

Automatski prekidači

Električni regulatori

Elektromotor i magneti (veoma male količine);

Smernice za pravilno upravljanje PCB uljem, kao i uređajima i otpadom koji sadrže PCB, prikazan u ovom dokumentu, odnosi se samo na zatvoreni sistem PCB, i to:

- Električni transformatori;
- Električni kondenzatori (uključujući prigušnice na banderama).

3. DA LI PCB_s ŠTETAN PO ZDRAVLJE LJUDI?

Laboratorijski eksperimenti na životinjama pokazali su da:

- Se PCB jedinjenja lako apsorbuje kroz sve izložene delove i ostaju u najvećem delu u masnom tkivu, gde imaju tendenciju akumulacije;
- Više od 90% od apsorbovanog PCB prelaze u zidove creva i ostaju u organizmu;
- Omiljeni organ PCB je jetra, gde se akumulira (razvoj benignih tumora je primećena na miševima i kod majmuna koji su bili izloženi PCB), što kod ljudi izaziva:
 - Akne, kože iritacije, hiperpigmentaciju;
 - Hipersekreciju suznih žlezda, konjunktivitis;
 - Poremećaj rada jetre (hipertrofija i enzimske promene);
 - Oštećenje krvi (anemija i hiperleucitosis);
 - Reproductive efekte: promene u epidermu (gubitak kose) i koži (akne, edem) krajem proleća kod izloženih majki, kao i niska porođajna težina i abnormalnosti na kostima.

Međunarodna agencija za istraživanje raka (IARC), koja je deo Svetske zdravstvene Organizacija (WHO), meri kancerogeni rizik od raznih hemikalija i svrstava ih u dve grupe:

- Oni koji su "kancerogeni za ljude" (grupa 1);
- Oni koji su "verovatno kancerogeno za ljude" (grupa 2).

Ova druga grupa je dalje podeljena na grupe A i B:

- Grupu 2 A, karcinogenosti je "prilično dobro uspostavljena";
- Ggrupu 2 B, karcinogenost je "manje dobro uspostavljena".

PCB su svrstani u grupu 2B.

Napomena: Profesionalna izloženost može izazvati iritaciju kože i sluzokože (oči i respiratorni sistem), hloracin i kod izloženosti jačim koncentracijama, poremećaje jetre.

4. FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE PCB-A KOJI SE KORISTI U ELEKTRO OPREMI

- Razlikuju se po sadržini hlora;
- ;
- Praktično su nerastvorljivi u vodi – posebno oni sa većim sadržajem hlora - ali s druge strane, neznatno su rastvo organskih rastvarača;
- Svetlo ne utiče na PCB;
- - i mogu se raspasti tek na vrlo visokim temperaturama (> 1000 ° C);
- PCB imaju visok stepen hemijske inercije i veoma su otporni na različite hemijske agense kao što su kiseline, baze i oksidanti;
- Iako ne utiče na bazne metale, rastvaraju ili omekšavaju određene gume i plastiku.

5. UZORKOVANJE, ANALIZE I MONITORING

Za informacije o dobroj laboratorijskoj praksi mogu se koristiti serije OECD (OECD, različit godine izdanja) i Uputstvo za dobru laboratorijsku praksu (WHO, 2009); može se koristiti dokument o opštim metodološkim razmatranjima za Globalni Plan monitoringa POPs (UNEP, 2004a); i više informacija o POPs analizama mogu se dobiti iz UNEP/Global Environment Facility (GEF) za potrebe izgradnje kapaciteta za analiziranje POPs na www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm.

UZORKOVANJE

- Broj uzoraka koji treba uzeti, učestalost uzorkovanja, trajan osiguranje kvaliteta);

- lokalizacija);
- Identitet osobe koja je uzela uzorak i uslove tokom uzorkovanja;
- Puni opis karakteristika uzorka - označavanje;
- Pravilno čuvanje uzoraka tokom transporta i skladištenja (pre analize);
- Bliska saradnja između uzorkivača i analitičke laboratorije
- Kvalifikacije osoblja za uzorkovanje.

Treba poštovati sve ove korake da bi proces uzorkovanja bio uspešan. Slično tome, dokumentacija treba da bude temeljna i precizna.

Zaštitna oprema

Da bi sprečili da kožu i oči dođu u kontakt sa PCB-om, neophodna je upotreba propisane zaštitne opreme:

- Zaštitne naočare;
- Štitnik za lice;
- Uzemljeni utikači;
- Neklizajuće cipele sa gumenim đonom i metalnim vrhom,;
-);
-);
- Duga guma kecelja;
- Šlem;
- Kaljače za jednokratnu upotrebu;
- Respiratori i kasete;
- Izolacioni aparat za disanje (po potrebi);
- Nitril/butil gumene rukavice;
- .

Oprema za uzimanje uzoraka

Četvrtasti ključ; Otvarač; Sifon; Sempleri za tečnost, talog; Boca za uzorke; (npr stakleni sempler); Bušilice, mistrije; Scoop sampler; Boce/kontejneri za uzorke (sertifikovane čiste boce sa poklopcima obloženim teflonom); Oznake za

obeležavanje; Traka za obeležavanje; Vodootporna olovka za staklo; Led (ako je to zahteva laboratorije); Kontejner za kontaminirani materijal; Oznake opasnosti za dostavu uzorke; Termometar; PCB oznake; Zaptivači; Tuferi od gaze.

Potrebno je preduzeti sve preventivne mere kako bi se sprečilo ispuštanje izolacionih tečnosti kontaminirane PCB-om u životnu sredinu.

Svi otpaci moraju biti odloženi na ekološki prihvatljiv način - metoda odlaganja uvek zavisi od rezultata analize

Minimalne količine uzoraka i vrste posuda

Metoda	Matriks	Količina	Posuda
Hlor-N-ulje	Ulje	10 ml	Staklena bočica od 20 ml (beli poklopac)
Hlor-N-čvrsto	Čvrsto (npr. zemlja, beton, prašina is l.)	10 g	Staklena bočica od 60 ml (beli poklopac) PE-HD posuda od 250 ml (plastični sa plavim poklopcem)
L 200o DX	Ulje	10 ml	Staklena bočica od 20 ml (beli poklopac) Staklena bočica od 30 ml Hexavis (beli poklopac)
L 2000 DX	Čvrsto (npr. zemlja, beton, prašina is l.)	min 10 g	Staklena bočica od 60 ml (beli poklopac) PE-HD posuda od 250 ml (plastični sa plavim poklopcem)
GC (lab)	Ulje	20 ml	Boca od 20 ml do 0,5 l
GC (lab)	Čvrsto (npr. zemlja, beton, prašina is l.)	10 gl	Staklena bočica od 60 ml (beli poklopac) PE-HD posuda od 250 ml (plastični sa plavim poklopcem)

Označavanje uzoraka:

- Važno je jasno označiti uzorak odmah nakon uzorkovanja
- Iste oznake moraju postojati na uzorku i protokolu za uzorkovanje
- Popuniti sve potrebne stavke iz protokola za uzorkovanje: osnovne podatke o transformatoru, stanje opreme (ulje curi, korozija), lokacija,

postojanje rezervoara, radni status, ukupna masa opreme i ulja, vremena tokom uzorkovanja itd.



Stakleni poklopac

Staklena boca Hexavis

Staklena posuda



Staklena boca od 60 ml

PE-HD posuda od 250 ml

PE-HD posuda od 750 ml

Uzimanje uzoraka iz transformatora

Uzorkovanja i skrininga PCB-a izvodi se:

- Ukoliko je transformator već identifikovana kao PCB transformator, neophodno je izvršiti uzorkovanje;
- Ukoliko dielektrik iz transformatora nije identifikovan, mora se izvršiti uzorkovanje. Bilo koji neidentifikovani transformator se smatra PCB transformatorom;

Uzorak se uzima pomoću odvodne slavine, koja je obično na dnu transformator. Ako je transformator odvojen od napajanja više od 72 sata, uzorak se generalno uzima sa dna, jer se PCB taloži na dnu transformatora zbog svoje veće

gustine. Zbog mogućeg oštećenja zaptivke kada se odvodna slavina otvor, preporučljivo da uvek bude pripremljena rezervna guma.

poklopca za punjenje ulja (napomena: mora se koristiti nova ručna pumpa za svaki transformator).



Uzimanje uzoraka iz transformatora

Uzorkovanje iz transformatora sastoji se iz sledećih koraka:

- Postaviti posudu za kapanje ispod odvodne slavine,
- Označiti uzorak bočice sa istim serijskim brojem kao na spisku,
- Isprazniti traženo ulje u staklenu bočicu - količina koja zavisi od skringinga/analize
- Pažljivo zategnite zatvarač
- Staviti nalepnicu na transformator sa istim serijskim brojem kao na spisku i staklenoj bočici. Etiketa obično sadrži identifikacioni broj i datum uzorkovanja

- Prvo ispustiti 1 do 2 litra ulja kako bi očistili odvod od čestica koje su se nakupile,
- Količina potrebnog ulja: 0,5 do 1 litra,
- Ostaviti ulje 24 h da bi se istaložile čestice i voda,
-

- Vratiti ostatak ulja u transformator (samo ako je poklopac za punjenje ulja van visokog napona, inače isključiti transformator pre ponovnog punjenja ispražnjenog ulja)

Napomena: Uzimanje uzoraka je takođe prilika za prikupljanje korisnih informacija za bazu podataka.

Često je slučaj da se uzorkovanje iz transformatora vrši kada je on van funkcije. Mere zaštite i sigurnosti, kao i odgovornosti moraju biti poznati u bilo kom trenutku!

Uzimanje uzoraka faznih i izduvnih transformatora






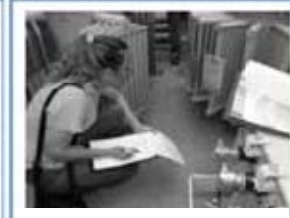



U zavisnosti od veličine transformatora, upotrebe, privremeno uskladišteni i ispražnjeni u trenutku izrade inventara PCB-a moguće je da sadrže i nekoliko litara zaostalog ulja na dnu transformatora. Međutim, tada obično nema dovoljno ulja za uzorkovanje preko odvodne slavine.

U takvim slučajevima uređaj mora biti uzorkovan kroz otvor na vrhu. Čvrste cevi (npr. staklo ili PE) mogu se koristiti za uzimanje uzorka ulja na dnu transformatora.

Ukoliko u uređaju nema zaostalog ulja, mogu se uzorkovati i analizirati čvrsti materijali iz aktivnog dela transformatora (papir, drvo ili izolacija). Međutim, takva analiza se može izvršiti samo u laboratoriji gasnom hromatografijom.

Iz praktičnih razloga transformatore treba označiti kao kontaminirane PCB-om i navesti to u izveštaju o fizičkom nadzoru lokacije (odnosno odgovarajućoj formi inventara) i ostavite za naknadno ispitivanje.

Postupak uzorkovanja iz transformatora

		
<p>Pripremite opremu za uzorkovanje i obeležite staklenu posudu</p>	<p>Postavite posudu za kapanje ispod odvodne slavine, nosite rukavice i naočare</p>	<p>Odvrnuti slavinu/ventil (najbolje od strane obučene osoblja)</p>
		
<p>Uzorkovati ulje (30-50 ml za skringing, 1 l za test kvaliteta)</p>	<p>Postavite etiketu za uzorkovanje na transformator</p>	<p>U izveštaj uneti informacije o uzorku i sadržaju etikete</p>
		
<p>Skringing ulja Color-N-Oil ili L2000 DX Analyzer-om</p>	<p>Sakupiti i odložiti material od uzorkovanja kao opasan otpad</p>	<p>Nakon dobijanja rezultata testiranja, postaviti novu etiketu</p>

Uzorkovanje iz malih kondenzatora

Da bi se izvršilo uzorkovanje, potrebno je pažljivo napraviti mali otvor na gornjoj površini opreme. Nakon uzimanja uzorka, otvor treba zatvoriti.

Energetski kondenzatori su ugrađeni u hermetički zatvorene kontejnere i zbog toga nema direktnog pristupa tečnosti. U mnogim slučajevima, proizvođač je obezbedio informacije o tipu dielektrične tečnosti, bilo sa identifikacijom tablicom ili sa

posebnom oznakom koja potvrđuje da je sadržaj štetan za okolinu. Takve kondenzatore nema potrebe dalje ispitivati.



Identifikacija fluida u kondenzatoru

Ako nema oznaka i relevantne informacije od proizvođača nisu dostupne, jedini način za testiranje dielektrične tečnosti je bušenje otvora na vrhu kućišta ili uzeti uzorak sečenjem izolacije. Ovo se može uraditi pomoću pipete (za jednokratnu upotrebu).

Nakon otvaranja kondenzatora, s obzirom na oštećenje koje nastaje on je neupotrebljiv i postaje otpad sa kojim se postupa u skladu sa tim. Ovaj material treba čuvati u odgovarajućim kontejnerima (npr. u čeličnom buretu u skladu sa važećim standardima).

U slučaju više istih kondenzatora, dovoljno je uzorkovati samo dva uređaja van serije. Poželjno je analizirati mešoviti uzorak koji potiče iz dva kondenzatora sa najnižim serijskim brojevima. Treba biti oprezan ako analiza otkrije prisustvo PCB-a, čak iako je to samo neznatna kontaminacija.



Mali kondenzatori



Uzorak

Postupak uzorkovanja iz kondenzatora

<p>Korak 1 – Godina proizvodnje</p>	<p>Proveriti na pločici godinu proizvodnje. Ako je kondenzator proizveden u ili posle 19** godini →"ne sadrži PCB"</p> <p>Ne postoji opšteprihvaćen rok. U mnogim zemljama za rok je uzeta 1993. godina</p>	
<p>Korak 2 – Deklaracija</p>	<p>Proveriti na pločici naziv "PCB" ili "proizvođački naziv PCB", npr. Aroclor, Askorel, Clophen, Delor, Elaol, Fenclor, No Flamol Phenoclor, Pyralene, Pyranol, Sovol, itd. →"sadrži PCB"</p>	
<p>Korak 3 – Lista kondenzatora</p>	<p>Uporediti naziv na pločici/serijski broj sa listom kondenzatora. Dosta uređaja može biti identifikovano na osnovu liste kondenzatora. →"ne sadrži PCB" ili "možda sadrži PCB"</p>	
<p>Korak 4 – Uzorkovanje/analize</p>	<p>Ukoliko se ne može izvršiti identifikacija na osnovu koraka od 1 – 3, mora se izvršiti utorkovanje i analize uzoraka. Postoji mogućnos proglašavanja transformatora za PCB transformator</p>	

laboratoriji i analizirati gasnom hromatografijom. Svi alati i materijali koji su došli u kontakt s kondenzatorima moraju se očistiti npr. acetonom, ili se odlažu kao opasan otpad.

Kondenzatori koji su i dalje u upotrebi i proizvedeni pre , moraju biti označeni kao oprema koja je kontaminirana PCB-om

Test gustine:



Ispitivanje gustine

- Uzmite 10 ml u posudu;
- Sipajte malo vode u čašu;
- Dodajte malo dielektrika u čašu;
- 1. Ovo znači da je svakako sadržaj PCB-a veći od 50 ppm i nema potrebe da se nastavi testiranje;
- Ukoliko "uljna" faza ostaje iznad vode, to znači da je u pitanju mineralno ulje, i da je njegova gustina ispod 1, tako da treba sprovesti dalje testiranje da bi se utvrdilo da li je ulje kontaminirano PCB-om.

Upotreba test kitova

- S obzirom da su PCB hlorna jedinjenja, test

Lična zaštitna oprema obuhvata:

- rukavice,
- zaštitne naočare i
- u slučaju loše ventilacije, respiratornu masku!!!

1 cm³ slojeva izolacije i provodnika i staviti ih u staklenu bočicu od 60 ml. Uzorci se zatim mogu pripremiti u



Република Србија
МИНИСТАРСТВО
ПОСРЕДСТВА И ЗАШТИТЕ
ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ



- Negativni rezultati su pokazatelji da PCB nije prisutan;
- Pozitivni rezultati samo ukazuju na to da PCB može biti prisutan i potrebna je verifikacija od strane ovlašćene laboratorije.



Negativan test: tamna Pozitivan test: svetla

Prednosti i mane skringing testova na lokaciji

Skringing test na terenu	
Prednosti	Nedostaci
Vreme: U kratkom roku može se dokazati prisustvo ili < od 20/50/100 ppm PCBs	Može dati pogrešan – pozitivan rezultat (ali nikada negativan)
Laka upotreba: Svako može obaviti test sledeći jednostavnu proceduru	
Relativno jeftino: Utvrđivanje prisustva PCBs je mnogo jeftinije nego u laboratoriji	
Ekonomičnost: Smanjuje se broj uzoraka koji se analiziraju putem GC	

Detekcija PCB sa analizatorom na bazi specifične jonske elektrode

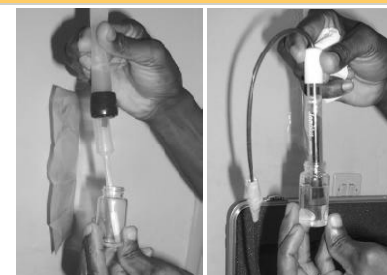
Primer za ovu vrstu detektora je:

L2000DX PCB/Chloride ANALYZER System (LP-200)

Analiza	PCB, Hlorovana organska jedinjenja	
Matriks	Voda, Transformatorsko ulje, Obris sa površina, zemljište	
Metoda detekcije	Elektrohemijska	
Nivo	Zemljište:	2-2000ppm
	Voda:	10ppb-2000ppm
	Wipe: 2-2000ug/100cm ²	
Vreme analize	Ulje - 5 min, Zemljište, Obris i Voda - 10 min.	



Elektrodna analiza



Uzimanje uzorka

ANALIZE

Za potrebe laboratorijskih ispitivanja PCB u elektrto opremi treba imati u vidu sledeće standarde:

- **SRPS EN 60475:2013** Method of sampling insulating liquids (IEC 60475/2011)
- **ASTM Standard D-923-15** "Standard Practices for Sampling Electrical Insulating Liquids"
- **SRPS EN 61619:2010** Insulating liquids - Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) - Method of determination by capillary column gas chromatography IEC 61619
- **SRPS EN 60475:2013** Method of sampling insulating liquids IEC 60475/2011
- **SRPS EN 12766-1:2011** Petroleum products and used oils - Determination of PCBs and related products - Part 1: Separation and determination of

selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)

- **SRPS EN 12766-2:2011** Petroleum products and used oils - Determination of PCBs and related products - Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content
- **SRPS EN 12766-3:2011** Petroleum products and used oils - Determination of PCBs and related products - Part 3: Determination and quantification of polychlorinated terphenyls (PCT) and polychlorinated benzyl toluenes (PCBT) content by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)
- **SRPS EN 60296:2013** Fluids for electro-technical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear IEC 60296/2012
- **SRPS EN 60422:2013** Mineral insulating oils in electrical equipment - Supervision and maintenance guidance IEC 60422/2013
- **IEC 62321 (2008):** Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).

U svrhe preliminarnog ispitivanja, test kitovi su pogodni za kvantifikaciju PCB-a u uljima i zemljištu (bazirani na imunološkim ili hlornim određivanjima). Ako je rezultat negativan, potvrđujuće analize za PCB nisu potrebne. Ako je rezultat pozitivan, potrebno je uraditi hemijske analize u svrhu potvrde i preciznijeg određivanja koncentracije PCB u uzorku, ili se može smatrati da je otpad kontaminiran sa PCB-om.

ulju.

Svi prikupljeni uzorci se ispituju brzim eliminacionim metodama koje obuhvataju:

- Kolorimetrijski metod za određivanje PCB sa testovima,
- Elektrohemijska metoda za određivanje PCB sadržaja sa jonskom specifičnom elektrodom - US EPA SV-846 metoda 9079

Nakon izvršene analize, uzorci se klasifikuju prema dobijenim rezultatima kao:

- "Ne-kontaminirani PCB" (<50 ppm PCB) ili
- "Kontaminiran PCB" (> 50 ppm PCB)

Prednosti i mane gasne hromatografije

Gasni hromatograf	
Prednosti	Nedostaci
Precizni rezultati	Relativno visoka cena
Identifikacija pojedinačnih tipova PCBs	Vreme potrebno za dobijanje rezultata

