ΓΝΩΜΟΔΟΤΗΣΗ

ΕΠΙ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΟΚΙΜΩΝ – ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ

ΤΕΧΝΙΚΟΣ ΣΥΒΟΥΛΟΣ :
ΜΑΡΚΟΣ Γ. ΧΡΥΣΟΣ
Διπλ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ, ΜΒΑ ΕΕΔΕ
Αρ. Μητρ. Τ.Ε.Ε. : 88833
Πραγματογνώμονας ADR : Αρ. Μητρώου Υπουργείου Μεταφορών : 120
Εμ. ΚΑΟΥΝΗ 1, 74100 , ΡΕΘΥΜΝΟ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περιεχόμενα **Σελ.**

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα γνωμοδότηση αφορά στην ανάθεσή καθηκόντων μου από την κα Καρυστιανού αναφορικά στην παρουσία μου κι αξιολόγηση της πειραματικής διαδικασίας για τη διεξαγωγή δοκιμών πειραμάτων για τα δείγματα ελαίου σιλικόνης από τις Υπηρεσίες του Γενικού Χημείου του Κράτους. Η ανάθεση των εν λόγω αναλύσεων παραγγέλθηκε από τον κ. Εφέτη Ανακριτή κ. Σ. Μπαϊκάμη, δυνάμει του σχετικού εγγράφου με αρ. 427/30-09-2024. Οι αναλύσεις που ζητήθηκαν να διεξαχθούν από τον κ. Εφέτη Ανακριτή περιελάμβαναν τον ποσοτικό προσδιορισμό (συγκεντρώσεις) των ακολούθως αναφερόμενων ενώσεων στα δείγματα σιλικόνης που ελήφθησαν μέσα από τους μετασχηματιστές των τριών (03) μηχανών των δύο συρμών που ενεπλάκησαν στο δυστύχημα των Τεμπών.

- Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο (Το οποίο για λόγους συντομίας στην παρούσα αναφορά θα αναφέρετε με το συντομογραφικό του όρο : D3).
- Οκταμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο (Το οποίο για λόγους συντομίας στην παρούσα αναφορά θα αναφέρετε με το συντομογραφικό του όρο : D4).
- Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο (Το οποίο για λόγους συντομίας στην παρούσα αναφορά θα αναφέρετε με το συντομογραφικό του όρο : D5).

Επίσης ζητήθηκε ο έλεγχος του σημείου αναφλεξιμότητας των δειγμάτων του ελαίου σιλικόνης.
Ο διορισμός μου πραγματοποιήθηκε από την κα Καρυστιανού Μαρία με σχετικό της έγγραφο ημερομηνία 12/12/2024 προς τον κ. Εφέτη Ανακριτή και το οποίο σας επισυνάπτω στο Παράρτημα Α της παρούσης εκθέσεως μου.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

2.1 ΗΜΕΡΑ 1η : ΑΡΧΙΚΗ ΕΠΙΣΚΕΨΗ ΚΑΙ ΕΝΑΡΞΗ ΔΟΚΙΜΩΝ

Κατά την 1η ημέρα τρεις Τεχνικοί Σύμβουλοι (κ. Αχιλλέας Μιχόπουλος, Διπλ. Χημικός Μηχανικός – κ. Καράβελας Νικόλαος, Διπλ. Χημικός Μηχανικός καθώς κι ο υπογράφων την παρούσα Τεχνική

Έκθεση Δοκιμών Μάρκος Χρυσός, Διπλ. Χημικός Μηχανικός) παρουσιαστήκαμε στις εγκαταστάσεις της Β' Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών (Αν. Τσόχα 16, 11521, Αθήνα) την 10η πρωινή σύμφωνα με το πρωτόκολλο. Κατόπιν σχετικών ελέγχων ταυτοπροσωπίας και παρουσίας συνοδού, οδηγηθήκαμε στο Δ' Τμήμα της Υπηρεσία το οποίο, μεταξύ άλλων, είναι αρμόδιο για τον έλεγχο αγνώστων χημικών ουσιών σε δείγματα.

Κατόπιν σύντομης επίσκεψης στο τμήμα των δοκιμών μας υποδέχθηκε η προϊσταμένη του Τμήματος κα Λαμπή (Δρ. Χημικός) στο γραφείο της. Κατά τη συνάντησή μας με την κα Λαμπή (παρουσία και των δύο αναλυτών του Δ' Τμήματος της Β' Χ.Υ. κ.κ. Δρ Σάββα Θρασύβουλου κι Θεοδοσίου Δημητρίου, MSc Διπλωματούχων Χημικών Μηχανικών) συζητήθηκαν κι αναλύθηκαν τα ακόλουθα :

- Γενική οργάνωση – Τμήματα των Υπηρεσιών του Γενικού Χημείου του Κράτους.
- Πρόγραμμα δοκιμών που θα ακολουθηθεί (συνολικά) για εκπλήρωση της παραγγελίας του κ. Εφέτη Ανακριτή (κ. Μπαϊκάμη).
- Εργαστηριακός εξοπλισμός που θα χρησιμοποιηθεί.
- Δεδομένα εργαστηριακού εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί.
- Μεθοδολογία που θα ακολουθήσουν οι εργαστηριακοί αναλυτές για την ολοκλήρωση των δοκιμών.
- Χρονοδιάγραμμα διάρκειας δοκιμών (3 ημέρες για τις αρχικές αναλύσεις και 1 ημέρα για τη δοκιμή αναφλεξιμότητας).Συμφωνήθηκε ότι οι περιγραφόμενες χρονικές διάρκειες είναι ενδεικτικές και θα εξαρτηθούν από την πρόοδο της διαδικασίας.

Ακολούθως οδηγηθήκαμε στο εργαστήριο εκτέλεσης των δοκιμών για την έναρξη της διαδικασίας. Η αρχική μας παρατήρηση ήταν ότι τα δείγματα (έλαιο σιλικόνης) τα οποία είχαν συλλεχθεί με διαδικασία σιφωνισμού από τους τρεις μετασχηματιστές των αμαξοστοιχιών σε μη σφραγισμένες συσκευασίες (γυάλινα βάζα) αλλά εντός σφραγισμένων αυτοκόλλητων πλαστικών φακέλων της ΑΑΔΕ ήταν ανοικτά. Αυτό, αν κι παράτυπο, δε μας προβλημάτισε ιδιαιτέρως καθώς ενημερώθηκα από τους αναλυτές του εργαστηρίου ότι ήθελαν να δουν την κατάσταση των δειγμάτων. Επίσης τονίζω ότι πρόκειται για διακριβωμένο εργαστήριο κι ενημερωθήκαμε ότι ακολουθήθηκε διαδικασία αποσφράγισης από τριμελή επιτροπή (Μου επιδείχθηκε το πρωτόκολλο αποσφράγισης τη 2η ημέρα στο υπολογιστή του κ. Θεοδοσίου οπότε και το θεωρώ αποδεκτό), Τα τέσσερα (04) συλλεγμένα δείγματα ήταν ως ακολούθως (ποσοτικά) :

Αριθμός Δείγματος	Ποσότητα (σε ml)
Δείγμα 1	600
Δείγμα 2	100
Δείγμα 3	400
Δείγμα 4	9

Πίνακας 1. : Ποσότητες δειγμάτων ελαίου σιλικόνης σε ml

Σύμφωνα με τις ανωτέρω ποσότητες διαπιστώθηκε, εξ' αρχής, ότι έλεγχος αναφλεξιμότητας μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο για το δείγμα ένα καθώς έπρεπε να γίνουν 2 δοκιμές ανά δείγμα (για λόγους επαναληψιμότητας και, σύμφωνα με το πρωτόκολλο δοκιμών, απαιτείται ποσότητα 70 ml ανά δοκιμή και τουλάχιστο 2 δοκιμές ανά δείγμα).

Κατά το χρόνο αυτό μας παραδόθηκε επίσης το πλήρες πρωτόκολλο της διαδικασία των δοκιμών για τον ποσοτικό προσδιορισμό των "επίμαχων" χημικών D3 – D4 – D5 το οποίο και παραθέτω στο Παράρτημα Γ της παρούσας έκθεσής μου. Η μέθοδος έχει σχεδιαστεί IN-HOUSE από το προσωπικό του εργαστηρίου κάτι το οποίο σημαίνει ότι δεν είναι διακριβωμένη επίσημα αλλά ο σχεδιασμός της, κατά την κρίση τόσο τη δική μου όσο και των συναδέλφων, συνάδει με τις αρχές της τέχνης και της επιστήμης για την ολοκλήρωση των εν λόγω αναλύσεων. Ως εκ τούτου η συγκεκριμένη μέθοδος η οποία σχεδιάστηκε κι ελέγχθηκε για την ακρίβεια της είναι απολύτως αποδεκτή εκ μέρους μου.

Σε συνέχεια, παρουσία κι των 3^{ων} τεχνικών συμβούν πραγματοποιήθηκε η προετοιμασία των προς ανάλυση δειγμάτων (ζυγίσεις, διαδικασία εκχύλισης με ακετόνη, και τοποθέτηση σε αυτόματο ανακινητή για 12 ώρες για την ολοκλήρωση της εκχύλισης). Τονίζεται επίσης ότι διαπιστώθηκε υψηλή συγκέντρωση σε νερό στο δείγμα 3 (πιθανώς λόγω της παρατεταμένης έκθεσης σε δυσμενείς καιρικές συνθήκες προ της δειγματοληψίας), οπότε αποφασίστηκε η προσθήκη Silica και Θειικού Νατρίου στο δείγμα για κατακράτηση του ύδατος και την δυνατότητα ορθής εκτέλεσης της αναλύσεων. Η απόφαση αυτή ήταν των αναλυτών του εργαστηρίου η οποία όμως μας βρήκε και τους 3 τεχνικού συμβούλους απολύτως σύμφωνους.

Με την ολοκλήρωση της προετοιμασίας των δειγμάτων και την τοποθέτησή τους στον ανακινητή, ολοκληρώθηκε η 1η μέρα επισκέψεως μας στην Υπηρεσία και μας ζητήθηκε να προβούμε τη 2η ημέρα (και πάλι την 10η πρωινή) για τη συνέχιση των αναλύσεων.

2.2 ΗΜΕΡΑ 2η : ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Την 2η ημέρα που επισκέφθηκα την Υπηρεσία τα δείγματα ήταν έτοιμα προς ανάλυση. Τοποθετήθηκαν σε αυτόματο σύστημα αέριο χρωματογράφου με ανιχνευτή MS, μοντέλο GC6890N/MS5973inert με αυτόματο δειγματολήπτη και στήλη τύπου DB-5. Το εν λόγω όργανο ήταν βαθμονομημένο ορθά καθώς μου επιδείχθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης τις οποίες είμαι σε θέση έχω αξιολογήσει κι να αποδεκτώ. Η διαδικασία που είχαμε προσυμφωνήσει με τους κ.κ. Αναλυτές του εργαστηρίου κκ. Σάββα και Θεοδοσίου να ακολουθηθεί (κι η οποία είναι τεχνικά & επιστημονικά σωστή κι άρτια) είχε ως ακολούθως :

1. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
2. Δείγμα 1.1 (Από το δείγμα 1 η 1η δοκιμή).
3. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
4. Δείγμα 1.2 (Από το δείγμα 1 η 2η δοκιμή).
5. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
6. Δείγμα 2.1 (Από το δείγμα 2 η 1η δοκιμή).
7. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
8. Δείγμα 2.2 (Από το δείγμα 2 η 2η δοκιμή).
9. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
10. Δείγμα 3.1 (Από το δείγμα 3 η 1η δοκιμή).
11. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
12. Δείγμα 3.2 (Από το δείγμα 3 η 2η δοκιμή).
13. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
14. Δείγμα 4.1 (Από το δείγμα 4 η 1η δοκιμή).
15. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).
16. Δείγμα 4.2 (Από το δείγμα 4 η 2η δοκιμή).
17. Τυφλό δείγμα ακετόνης (καθαρισμός συσκευής).

Για λόγους εξοικονόμησης χρόνου (τονίζεται ότι κάθε δείγμα, ακόμη κι το τυφλό, ήθελα αρκετό χρόνο παρουσίας στη συσκευή), αποφασίσαμε και συμφωνήσαμε με του κ.κ. Αναλυτές (απουσία των υπολοίπων 2 Τεχνικών Συμβούλων οι οποίοι δεν παρευρέθηκαν στις δοκιμές πλην της 1ης ημέρας) να πραγματοποιήσουμε 2 δοκιμές ανά δείγμα αλλά σε περίπτωση αποκλίσεων να πραγματοποιηθούν και συμπληρωματικές αναλύσεις.
Με την εκκίνηση της διαδικασίας μου παρουσιάστηκε το πρόγραμμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και συγκεκριμένα σε φύλλο υπολογισμών του Excel από τους κ.κ. Αναλυτές το οποίο είχαν προσχεδιάσει κι ελέγξει για την ποσοτική επεξεργασία των δεμένων του χρωματογράφου. Το εν λόγω πρόγραμμα το έλεγξα «επί της οθόνης» (καθώς δε μου παραδόθηκε), αλλά κρίνω ότι ήταν άρτια σχεδιασμένο κι ορθό για την σωστή διεξαγωγή των τελικών αποτελεσμάτων.
Δυστυχώς, λόγω τεχνικού προβλήματος, του αυτόματου αέριου χρωματογράφου, ολοκληρώθηκε μόνο η ανάλυση των Δειγμάτων 1.1 & 1.2 αν και πήραμε τα πρώτα αποτελέσματα. Έτσι αποφασίστηκε να αφεθεί η συσκευή σε λειτουργεί καθόλο το βράδυ της 17ης Δεκεμβρίου ώστε να ολοκληρωθούν οι αναλύσεις.

2.3 ΗΜΕΡΑ 3η : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Την 3η ημέρα είχε ολοκληρωθεί η ανάλυση των δειγμάτων από τον αυτόματο αέριο χρωματογράφο. Με χρήση κώδικα που δημιουργήθηκε σε περιβάλλον Excel οι κ.κ. Αναλυτές του εργαστηρίου ολοκλήρωσαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων τα οποία και μου παραδόθηκαν ενώ τα απέστειλα μέσω κινητού τηλεφώνου κι στους συναδέλφους Τεχνικούς Συμβούλους οι οποίοι δεν ήταν παρόντες.
Αναλυτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών για την ύπαρξη των D3 – D4 & D5 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (κι όπως παρουσιάζονται στο πρωτόκολλο παρουσίας μου κατά την 3η ημέρα των δοκιμών):

	D3	D4	D5
ΔΕΙΓΜΑ 1-Α	<2 mg/kg	<2 mg/kg	138,6 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 1-Β	<2 mg/kg	<2 mg/kg	138,5 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 2-Α	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 2-Β	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 3-Α	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 3-Β	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 4-Α	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg
ΔΕΙΓΜΑ 4-Β	<2 mg/kg	<2 mg/kg	<2 mg/kg

Πίνακας 2 : Αποτελέσματα ποσοτικών αναλύσεων χημικών ενώσεων D3 – D4 – D5

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ :

1. Τα όρια ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε ΥΠΕΡΒΑΙΝΟΥΝ τα 2 mg/kg (ή αντίστοιχης μονάδας ppm). Αν κι ανιχνεύθηκαν οι συγκεκριμένες λοιπόν ουσίες (είδαμε την ύπαρξη τους στις καμπύλες αποτελεσμάτων του αέριου χρωματογράφου) δε μπορούν να ποσοτικοποιηθούν λόγω ευαισθησίας της μεθόδου δοκιμής.
2. Δε γίνεται καμία αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από το συντάκτη της παρούσα εκθέσεως. Βεβαιώνω όμως ότι η διαδικασία, ο τρόπος εκτέλεσης των αναλύσεων, ο χρησιμοποιηθέν εξοπλισμός καθώς και η επιστημονική κατάρτιση των κ.κ. Αναλυτών ήταν κορυφαία. Ως εκ τούτου δεν υπάρχει ουδείς λόγος να αμφισβητηθούν τα εξαχθέντα αποτελέσματα.

2.4 ΗΜΕΡΑ 4η : ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

Κατά την 4η μέρα των δοκίμων μετέβηκα στο εργαστήριο του Β' Τμήματος της Χ.Υ. Πειραιά (Ακτή Κονδύλη 32& Αιτωλικού, 18510, Πειραιάς), κατά την 11ή πρωινή ώστε να παραστώ στις δοκιμές ανάφλεξης του ελαίου σιλικόνης με χρήση των δειγμάτων που είχαν ήδη εξεταστεί για την περιεκτικότητά τους σε D3 – D4 & D5. Ως τεχνικός σύμβουλος παρευρεθεί κι ο κ. Ταβουλάρης

Γεώργιος (Χ.Μ.). Μετά τον έλεγχο των στοιχείων μας οδηγηθήκαμε στο γραφείο της κ. προϊσταμένης κας Κωτσοβόλου. Τα δείγματα είχαν μεταφερθεί από τους κ.κ. Αναλυτές του Δ' Εργαστηρίου στις εγκαταστάσεις στον Πειραιά για τη διεξαγωγή των δοκιμών. Υπεύθυνος για τη διεξαγωγή των δοκιμών ήταν ο κ. Ινζιρτζής (Χημικός) με μεγάλη εμπειρία στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Το πρωτόκολλο των δοκιμών αναφλεξιμότητας, όπως μας είχε ενημερώσει κι η κα Λαμπή, θα ήταν το D92 (Δοκιμή αναφλεξιμότητας με ανοικτό δοχείο Cleveland), το οποίο και παραθέτω στο Παράρτημα 4. Αποφασίστηκε εκ των προτέρων να γίνουν 2 δοκιμές ανά δείγμα ενώ, σε περίπτωση αποκλίσεων, να επαναληφθεί η διαδικασία. Λόγω των ποσοτήτων των δειγμάτων και καθώς απαιτείται η ποσότητα των 70ml από κάθε δείγμα (ήτοι τουλάχιστο 140ml δείγματος για 2 δοκιμές) έγινε προφανές ότι τα μόνα υποψήφια δείγματα ήταν το No1 & No 3 (ποσότητες δειγμάτων Πίνακας 1). Καθώς διαπιστώθηκε πολύ μεγάλη ποσότητα ύδατος στο δείγμα No3, αν και υπήρχε αρκετή ποσότητα εξ' αυτού (άνω των 140ml) για τη διεξαγωγή των δοκιμών, αποφασίστηκε από τους κ.κ. Αναλυτές η ΜΗ διεξαγωγή δοκιμών στο συγκεκριμένο δείγμα για λόγους ασφαλείας και αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Οι παρευρισκόμενοι τεχνικοί σύμβουλοι συμφώνησαν σε αυτό. Ως εκ τούτου αποφασίστηκε η πραγματοποίηση δοκιμών σημείου αναφλεξιμότητας μόνο στο Δείγμα No 1 (Πίνακας 1). Η μόνη παρατήρηση την οποία μπορώ να εκφέρω, ως τεχνικός σύμβουλος, κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών είναι ότι η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν παλαιού τύπου κι απαιτούσε τη μετακίνηση της φλόγας πάνω από την επιφάνεια του υπό θέρμανση δείγματος, χειροκίνητα. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μην μπορεί να τηρηθεί επακριβώς ο χρόνος διέλευσης φλόγας του 1 δευτερολέπτου σύμφωνα με το πρωτόκολλο. Τονίζω όμως ότι η εμπειρία του κ. Ιντζιρτζή (αναλυτής που διεξήγαγε τις δοκιμές) δε με αφήνει να θεωρήσω κάτι διαφορετικό από την απόλυτη κι επιτυχημένη διεξαγωγή των δοκιμών.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα :

Αριθμός Δείγματος	**Θερμοκρασία Εμφάνισης Φλόγας (°C)**
Δείγμα 1-1	290,00
Δείγμα 1-2	288,00

<u>Πίνακας 3</u> : Αποτελέσματα δοκιμών αναφλεξιμότητας δειγμάτων

Παρατηρήσεις :

- Ως αναφέρθηκε ελέγχθηκε μόνο το 1° δείγμα για την αναφλεξιμότητά του.

- Η διαφορά των 2 ºC μεταξύ των 2 αποτελεσμάτων θεωρήθηκε ελάχιστη κι αποδεκτή οπότε αποφασίστηκε, από κοινού, η μη αναγκαιότητα διεξαγωγής επιπλέον δοκιμής.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΩΝ

Τα ακόλουθα συμπεράσματα εξάγονται – καταγράφονται κι αναφέρονται σύμφωνα με τις Αρχές της Τέχνης και της Επιστήμης αλλά και σύμφωνα με το επιστημονικό τεχνικό υπόβαθρο του υπογράφοντος της παρούσας έκθεσης :

- ➔ Ξεκινώντας θεωρώ υποχρεωτικό να ευχαριστήσω του κ.κ. Σάββα, Θεοδοσίου & Ιτζιρτζή για τον επαγγελματισμό και την τεχνική τους κατάρτιση αλλά και για όλη τη βοήθεια που παρείχαν κατά τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων δοκιμών – πειραμάτων.
- ➔ Τόσο η in-house πειραματική διαδικασία για τον ποιοτικό - ποσοτικό έλεγχο των D3 – D4 – D5, όσο και η πειραματική διαδικασία για την εύρεση της αναφλεξιμότητας των δειγμάτων ελέγχθηκε κι ευρέθηκε αποδεκτή. Ως εκ τούτου τα αποτελέσματα των αναλύσεων – δοκιμών θεωρούνται αποδεκτά από τον υπογράφων. Τα αποτελέσματα των δοκιμών – αναλύσεων έχουν ήδη αναγραφεί σε προηγούμενες ενότητες της παρούσας αναφοράς.
- ➔ Πρέπει να τονιστεί ότι, παρόλη τη σωστή διαδικασία δειγματοληψίας, (παρόντος και του συναδέλφου κ. Μιχόπουλου) και η οποία πραγματοποιήθηκε κατά ορθό τρόπο, διατηρούνται επιφυλάξεις για την ποιότητα των δειγμάτων. Τα δείγματα, προερχόμενα από τους 3 μετασχηματιστές των μηχανών, ευρισκόταν εκτεθειμένα για μεγάλο χρονικό διάστημα (19 μηνών περίπου), σε καιρικά φαινόμενα.
- ➔ Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η ανάπτυξη ελαίων σιλικόνης για χρήση σε μετασχηματιστές υψηλής τάσης έγινε για να αποφευχθούν θέματα πυρκαγιών κι άλλων σχετικών φαινομένων. Τα έλαια σιλικόνης είναι ανθεκτικά σε θερμοκρασία, ηλεκτρικές εκκενώσεις και γενικά είναι σχεδιασμένα για μείωση θεμάτων ασφαλείας που προϋπήρχαν με την χρήση κλασσικών ελαίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών – πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα 2 εργαστήρια του Γ.Χ.Κ. εκτιμώ υπεύθυνα ότι **δεν είναι δυνατή** η δημιουργία πυρόσφαιρας από τα έλαια σιλικόνης. **Τονίζεται επίσης ότι, σύμφωνα με τις οπτικές μας παρατηρήσεις, δεν υπήρχε ουδεμία αποδόμηση των δειγμάτων λόγω κακής συντήρησης (αντικατάστασης αυτών συμφώνως του χρόνου λειτουργίας τους) αλλά και / ή λόγω**

θερμικής αποδόμησης κατόπιν εκθέσεως σε υψηλή θερμοκρασία (Φωτιά). Σε κάθε περίπτωση θα μπορούσαμε να έχουμε υψηλή αναφλεξιμότητα των ελαίων σιλικόνης αν υπήρχε παρουσία εύφλεκτων υδρογονανθράκων (D3 – D4 – D5) αλλά, όπως αποδεικνύεται σύμφωνα με τα εκτελεσθέντα πειράματα, η παρουσία των εν λόγω πτητικών υδρογονανθράκων είναι σχεδόν μηδενική και δεν επηρεάζει, σε καμία περίπτωση, τις ιδιότητες τις βασικές του ελαίου σιλικόνης.

- ➔ Όπου αναγράφεται στον Πίνακα 2 ποσότητα ελεγχόμενων χημικών < 2 mg/kg αυτό δε σημαίνει ότι δεν ευρέθησαν τα συγκεκριμένα χημικά **αλλά** η μέθοδος που εφαρμόστηκε δε μπορούσε να δώσει αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα κάτω από την εν λόγω συγκέντρωση. Σε κάθε περίπτωση η παρουσία των εν λόγω ενώσεων είναι άνευ ουσίας λόγω της ελάχιστης τους συγκέντρωση η οποία δε μπορεί, σε καμία περίπτωση, να επηρεάσει τις φυσικο-χημικές ιδιότητες του ελαίου σιλικόνης.
- ➔ Αναφορικά στην πειραματική δοκιμή αναφλεξιμότητας (διαπιστώθηκε αναφλεξιμότητα 288 – 290 ºC), δεν δικαιολογείται κάποια αποδόμηση του εν χρήση ελαίου σιλικόνης. Τα αποτελέσματα είναι φυσιολογικά (κι εντός των πειραματικών παραμέτρων) του ελαίου σιλικόνης όπου (σύμφωνα με τα φύλλα τεχνικών δεδομένων της παραγωγού εταιρείας) η θερμοκρασία αναφλεξιμότητας είναι 300 – 320ºC. Η μικρή απόκλιση που παρατηρείται μπορεί να οφείλετε στο χρόνο που μεσολάβησε μεταξύ ατυχήματος – δειγματοληψίας κι έκθεσης σε καιρικές συνθήκες αλλά και στη φυσιολογική φθορά από την παραμονή του ελαίου σιλικόνης εντός των μετασχηματισμός (φυσιολογικός κύκλος χρήσης). Σε κάθε όμως περίπτωση, τονίζεται, ότι τα πειραματικά δεδομένα δε μπορούν να υποστηρίζουν τη δημιουργία πυρόσφαιρας, πιδάκων φωτιάς αλλά και γενικότερα της συμπεριφοράς φωτιάς που παρατηρείται στο βιντεοληπτικό υλικό, να έχουν προκληθεί από το έλαιο σιλικόνης που ευρισκόταν εντός των μετασχηματιστών των μηχανών. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήγουμε ευκόλως λόγω της χαμηλής παρουσίας πτητικών υδρογονανθράκων, υψηλού σημείου αναφλεξιμότητας αλλά και ποσοτήτων ελαίου σιλικόνης που εβρέθησαν υπό μορφής λιμναζόντων υγρών, συμφώνως με φωτογραφικό υλικό, στο σημείο του δυστυχήματος.
- ➔ Τέλος θεωρώ ότι η ζήτηση των εν λόγω περαμάτων – δοκιμών από τα συγκεκριμένα τμήματα του Γενικού Χημείου του Κράτους ήταν η βέλτιστη δυνατή καθώς, πέρα από τις διακριβώσεις που διαθέτει από τον ΕΣΥΔ, το Δ' Τμήμα είναι αρμόδιο κι ειδικεύεται σε αναλύσεις αγνώστων

χημικών ουσιών και το τμήμα δοκιμών στις εγκαταστάσεις του Πειραιά έχει εξαιρετική κατάρτιση στις αναλύσεις που πραγματοποιεί.

➔ Όλα τα ανωτέρω τα δηλώνω ενόρκως ακολουθώντας τον όρκο μου ως Διπλωματούχος Μηχανικός και σύμφωνα με τις επιστημονικές και τεχνικές μου γνώσεις.

Παραμένω στη διάθεσή σας,

MARKOS CHRYSOS

Digitally signed by MARKOS CHRYSOS
Date: 2025.01.16 17:51:37 +02'00'

Μάρκος Γ. Χρυσός

Διπλ. Χημικός Μηχανικός Α.Π.Θ., MBA ΕΕΔΕ

Πραγματογνώμονας Επικίνδυνων Μεταφορών (ADR120)

Μελετητής Υ.ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ Κατ. 15,27 Αρ. Πτυχίου 18500

Επιθεωρητής ISO 9001 – 22000 – 14001 – 18001

Εκπαιδευτής Ε.Φ.Ε.Τ. (Α.Μ. 8791233956)

Ενεργειακός Επιθεωρητής (Α.Μ. 8868)

Ενεργειακός Ελεγκτής (Α.Μ. 1560)

Επιθεωρητής Υπουργείου Ανάπτυξης & Ανταγωνιστικότητας (Α.Μ. 10)

Μεταφραστής Αγγλικής Γλώσσας από και προς την Ελληνική (Αρ. Πιστ. 936GR0128029)

Εμ. Καούνη 1, 74100, Ρέθυμνο

Τηλ : 28310 50057

Fax : 28310 50089

Κιν : 6937027549

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α :

ΑΝΑΘΕΣΗ ΥΠΗΡΕΣΙΩΝ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΟΥ

ΕΝΩΠΙΟΝ ΤΟΥ ΕΙΔΙΚΟΥ ΕΦΕΤΗ ΑΝΑΚΡΙΤΗ ΛΑΡΙΣΑΣ

κ. ΣΩΤΗΡΙΟΥ ΜΠΑΚΑΪΜΗ

ΔΗΛΩΣΗ ΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΟΥ

Της Μαρίας Καρυστιανού του Παναγιώτη, κατοίκου Θεσσαλονίκης, επί της οδού [redacted] Α.Δ.Τ.: [redacted], αναφορικά με τη σχηματισθείσα δικογραφία με **ΑΒΜ: ΕΕΕ 11/2023**.

Θεσσαλονίκη 12.12.2024

Όπως γνωρίζετε, σε εκτέλεση της υπ'αριθμ. 427/30-9-2024 παραγγελίας Σας για τη διενέργεια αναλύσεων επί των δειγμάτων ελαίου σιλικόνης των ουγκρουσθεισών αμαξοστοιχιών, θα πραγματοποιηθούν

Α) στο εργαστήριο του Δ' Τμήματος της Β' Χ.Υ. Αθηνών, Αν. Τσόχα 16,11521 Αθήνα οι αναλύσεις για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων Εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Hexamethylcyclotrisiloxane (D3), Οκταμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Octamethylcyclo- tetrasiloxane (D4) και Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο - Decamethylcyclo- pentasiloxane (D5) στα 4 δείγματα ελαίου σιλικόνης. Οι αναλύσεις θα ξεκινήσουν τη Δευτέρα 16/12/2024 στις 10:00. Ο χρόνος ολοκλήρωσής τους δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, εκτιμάται δε ότι δεν θα ξεπεράσει τις τρεις ημέρες.

Β. Στο εργαστήριο του Β' Τμήματος της Χ.Υ. Πειραιά, Ακτή Κονδύλη 32 & Αιτωλικού, 185 10 Πειραιάς θα γίνει ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης στα 2 από τα 4 δείγματα (στα οποία είναι εφικτός). Οι αναλύσεις θα πραγματοποιηθούν από χημικούς της Χ.Υ. Πειραιά παρουσία των χημικών της Β'Χ.Υ. Αθηνών και θα ξεκινήσουν την Πέμπτη 19/12/2024 στις 11:00 και εκτός απροόπτου θα ολοκληρωθούν αυθημερόν. Κατόπιν τούτων,

ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ

Δηλώνω, ως υποστηρίζουσα την κατηγορία σύμφωνα με τη διάταξη του άρθρου 204 ΚΠΔ, **ότι διορίζω τεχνικό σύμβουλό μας με την ιδιότητα του Χημικού Μηχανικού τον κ. Μάρκο Χρυσό του Γεωργίου, Διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό ΑΠΘ, κάτοικο [redacted], οδός [redacted] αρ. [redacted], ΤΚ [redacted], (τηλ. [redacted], [redacted] Email: [redacted]), κάτοχο του δελτίου ταυτότητας με** αριθμό: ΑΖ 970739 και αριθμό μητρώου ΕΕΧ/ΤΕΕ: 88833, προκειμένου να ασκήσει τα αναγνωριζόμενα από τις διατάξεις των άρθρων 207 και 208 ΚΠΔ δικαιώματα, σχετικά με τις ενέργειες που υλοποιούνται σύμφωνα με τις Διατάξεις Σας και κατά την κείμενη νομοθεσία.

Η Δηλούσα

.....

Μαρία Καρυστιανού

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β :

ΑΝΤΙΓΡΑΦΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΤΕΧΝΙΚΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΟΥ

ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

Σήμερα, την 16η Δεκεμβρίου 2024, στο εργαστήριο του Δ΄ Τμήματος της Β' Χ.Υ. Αθηνών οι χημικοί Θρασύβουλος Σάββας και Δημήτριος Θεοδοσίου καθώς και η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών Ευγενία Λαμπή και οι τεχνικοί σύμβουλοι:

- Νικόλαος Καρνάβος,
- Αχιλλέας
- Μάρκος Χρυσός, ΑΔ [redacted], ΑΜ [redacted]

ξεκινήσαμε τις αναλύσεις στα τέσσερα δείγματα ελαίου σιλικόνης τα οποία μας αποστάλθηκαν, κατόπιν της με αρ. πρωτ. 427/30-09-2024 παραγγελίας του Εφέτη Ανακριτή κ. Σ. Μπακαΐμη, με το αρ. ΕΜΠ 93/27-09-2024 της Χ.Υ Λάρισας. Οι αναλύσεις που θα πραγματοποιηθούν αφορούν στον προσδιορισμό των ουσιών Εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Hexamethylcyclotrisiloxane (D3), Οκταμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Octamethylcyclo- tetrasiloxane (D4) και Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο - Decamethylcyclo-pentasiloxane (D5)

Υπογραφές

Οι Χημικοί

Δημήτριος. Θεοδοσίου

Θρασύβουλος Σάββας

Η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών

Ευγενία Λαμπή

Οι Τεχνικοί Σύμβουλοι

Νικόλαος

Αχιλλέας

Μάρκος Χρυσός

ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

Σήμερα, την 17η Δεκεμβρίου 2024, στο εργαστήριο του Δ΄ Τμήματος της Β' Χ,Υ, Αθηνών οι χημικοί του εργαστηρίου Θρασύβουλος Σάββας και Δημήτριος Θεοδοσίου και η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών Ευγενία Λαμπή , παρουσία του τεχνικού συμβούλου:

• Μάρκου Χρυσού, ΑΔΤ: [redacted], ΑΜ [redacted]

συνέχισαν τη χημική ανάλυση στα τέσσερα δείγματα ελαίου σιλικόνης τα οποία μας αποστάλθηκαν, κατόπιν της με αρ. πρωτ. 427/30-09-2024 παραγγελίας του Εφέτη Ανακριτή κ. Σ. Μπακαΐμη, με το αρ. ΕΜΠ 93/27-09-2024 της Χ.Υ Λάρισας. Οι αναλύσεις που εκτελούνται αφορούν στον προσδιορισμό των ουσιών Εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Hexamethylcyclotrisiloxane (D3), Οκταμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο - Octamethylcyclo- tetrasiloxane (D4) και Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο - Decamethylcyclo-pentasiloxane (D5)

Υπογραφές

Οι Χημικοί

Δημήτριος. Θεοδοσίου

Θρασύβουλος Σάββας

Η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών

Ευγενία Λαμπή

Ο Τεχνικός Σύμβουλος

Μάρκος Χρυσός

ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

Σήμερα, την 18η Δεκεμβρίου 2024, στο εργαστήριο του Δ΄ Τμήματος της Β' Χ.Υ. Αθηνών οι χημικοί του εργαστηρίου Θρασύβουλος Σάββας και Δημήτριος Θεοδοσίου και η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών Ευγενία Λαμπή , παρουσία του τεχνικού συμβούλου:

• Μάρκου Χρυσού, ΑΔΤ: [redacted], ΑΜ ΕΕΧ/ΤΕΕ: 88833

ολοκλήρωσαν τη χημική ανάλυση στα τέσσερα δείγματα ελαίου σιλικόνης τα οποία μας απεστάλησαν, κατόπιν της με αρ. πρωτ. 427/30-09-2024 παραγγελίας του Εφέτη Ανακριτή κ. Σ. Μπακαΐμη, με το αρ. ΕΜΠ 93/27-09-2024 της Χ.Υ Λάρισας. Τα αποτελέσματα που αφορούν τις συγκεντρώσεις των ουσιών Εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνιο (Hexamethylcyclotrisiloxane) (D3), Οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνιο (Octamethylcyclotetrasiloxane) (D4) και Δεκαμεθυλοκυκλοπεντασιλοξάνιο (Decamethylcyclopentasiloxane) (D5) που προσδιορίστηκαν (εις διπλούν) στα δείγματα ελαίου σιλικόνης καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα

Συγκέντρωση D3, D4, D5 στα δείγματα σε mg/Kg

	D3	D4	D5
ΔΕΙΓΜΑ 1-Α	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	138,6 mg/Kg
ΔΕΙΓΜΑ 1-Β	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	138,5 mg/Kg
ΔΕΙΓΜΑ 2-Α	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	3,0 mg/Kg
ΔΕΙΓΜΑ 2-Β	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	2,9 mg/Kg
ΔΕΙΓΜΑ 3-Α	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]
ΔΕΙΓΜΑ 3-Β	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]
ΔΕΙΓΜΑ 4-Α	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]
ΔΕΙΓΜΑ 4-Β	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]	<2 mg/Kg[1]

[1] Όριο αναφοράς (συγκέντρωση στο δείγμα που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του χαμηλότερου προτύπου βαθμονόμησης)

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο 1304SIL01 (GC-MS) του Γενικού Χημείου του Κράτους.

Υπογραφές

Οι Χημικοί

Δημήτριος Θεοδοσίου

Θρασύβουλος Σάββας

Η Προϊσταμένη της Β΄Χ.Υ. Αθηνών

Ευγενία Λαμπή

Ο Τεχνικός Σύμβουλος

Μάρκος Χρυσός

ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΙΛΙΚΟΝΗΣ

Σήμερα, την 19η Δεκεμβρίου 2024, στο εργαστήριο του Β΄ Τμήματος της Χ.Υ. Πειραιά ο χημικός του εργαστηρίου Γ. Ιντζιστζής παρουσία των τεχνικών συμβούλων:

- Μάρκου Χρυσού, ΑΔΤ: [redacted], ΑΜ [redacted]

[redacted]

ολοκλήρωσε τη χημική ανάλυση στο δείγμα 1 ελαίου μετασχηματιστή (120022) το οποίο μας απεστάλη, κατόπιν της με αρ. πρωτ. 427/30-09-2024 παραγγελίας του Εφέτη Ανακριτή κ. Σ. Μπακαΐμη, με το αρ. ΕΜΠ 93/27-09-2024 της Χ.Υ Λάρισας. Τα αποτελέσματα που αφορούν στο σημείο ανάφλεξης που προσδιορίστηκε στο δείγμα ελαίου μετασχηματιστή (120022) καταγράφεται στην έκθεση εξέτασης με αρ. πρωτ 30/020/000/ 5803/2024 που επισυνάπτεται και αποτελεί αναπόσπαστο παράρτημα του πρωτοκόλλου.

Στο δείγμα υγρού από αγωγό μετασχηματιστή (120023) δεν κατέστη εφικτός ο προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης καθώς πρόκειται για υδατικό δείγμα και δεν διαχωρίζεται οργανική στοιβάδα.

Υπογραφές

Ο Χημικός

Γ. Ιντζιστζής

Η Προϊσταμένη του Β Τμήματος
της Χ.Υ. Πειραιά
Σ. Κωτσοβόλου

Οι Τεχνικοί Σύμβουλοι

Μάρκος Χρυσός

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ :

ΑΝΤΙΓΡΑΦΟ IN-HOUSE ΜΕΘΟΔΟΥ Γ.Χ.Κ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ταυτοποίηση και προσδιορισμός της περιεκτικότητας των υπολειμμάτων πτητικών κυκλικών μεθυλοσιλοξανίων D3, D4 και D5 σε έλαια σιλικόνης.
Η μέθοδος αυτή έχει βασιστεί στην μέθοδο της παραπομπής 1 και έχει προσαρμοστεί και επικυρωθεί στο εργαστήριο του Δ΄ Τμήματος της Β΄ Χ. Υ. Αθηνών.

2. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η μέθοδος αυτή περιγράφει τον τρόπο προσδιορισμού της περιεκτικότητας των υπολειμμάτων πτητικών κυκλικών μεθυλοσιλοξανίων D3, D4 και D5 σε έλαια σιλικόνης.
Η παρούσα μέθοδος έχει επικυρωθεί και εφαρμόζεται από το Τμήμα Δ' της Β' Χημικής Υπηρεσίας Αθηνών.
Εξετάζεται η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου τόσο για άλλα μεθυλοσιλοξάνια (κυκλικά ή άκυκλα) όσο και για διαφορετικά υποστρώματα, όπως καλλυντικά προϊόντα, καθαριστικά προϊόντα, κλπ.

3. ΟΡΙΣΜΟΙ, ΣΥΜΒΟΛΑ, ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

D3: Εξαμεθυλο κυκλοτρισιλοξάνιο (CAS No 541-05-9)
D4: Οκταμεθυλο κυκλοτετρασιλοξάνιο (CAS No 556-67-2).
D5: Δεκαμεθυλο κυκλοπεντασιλοξάνιο (CAS No 541-02-6)

C12: Δωδεκάνιο.

4. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Εκχύλιση του ελαίου σιλικόνης σε ακετόνη που περιέχει εσωτερικό πρότυπο (κ-δωδεκάνιο) με σκοπό την παραλαβή των σιλοξανίων D3, D4 και D5. Τα σιλοξάνια D3, D4 και D5 διαλύονταιστη φάση της ακετόνης από την οποία και ποσοτικοποιούνται με τη χρήση καμπύλης αναφοράς με δωδεκάνιο ως εσωτερικό πρότυπο. Ο ποσοτικός προσδορισμός των σιλοξανίων επιτυγχάνεται με αεριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας, χρησιμοποιώντας την τεχνική SIM (ιόν ποσοτικοποίησης D3: m/z 207, D4: m/z 281, D5: m/z 355, δωδεκάνιο: 57).

5. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

5.1. Διαλύτης ακετόνη HPLC grade.
5.2. Εξαμεθυλο κυκλοτρισιλοξάνιο (D3), καθ. >98%.
5.3. Οκταμεθυλο κυκλοτετρασιλοξάνιο (D4), καθ. >98%.
5.4. Δεκαμεθυλο κυκλοπεντασιλοξάνιο (D5), καθ. >97%.
5.5. n – Δωδεκάνιο (C12), καθ.>98%.
Το 5.2 βρίσκεται σε στερεά μορφή , ενώ όλες οι υπόλοιπες ουσίες είναι υγρές σε συνθήκες περιβάλλοντος

6. ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΒΟΗΘΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

6.1. Σύστημα αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή MS, μοντέλο GC6890N/MS5973inert ή GC8890N/MS5977 με αυτόματο δειγματολήπτη και στήλη τύπου DB-5 25m x 0.25 mm x 0.25μm (ή άλλη ανάλογη).
6.2. Αναλυτικός ζυγός υποδιαίρεσης 0.0001g.
6.3. Γυάλινα φιαλίδια (vials) των 20mL σφραγιζόμενα με το ειδικό πώμα τους.
6.4. Γυάλινα φιαλίδια (vials) των 2mL σφραγιζόμενα με το ειδικό πώμα τους.
6.5. Σφραγιστικό σύστημα για τα φιαλίδια αν αυτά σφραγίζουν.
6.6. Ογκομετρικές φιάλες των 1000ml, 100 ml, 50 ml και 25 ml.
6.7. Γυάλινα σιφώνια των 1.0, 5.0 ml,10ml και 20ml.
6.8. Ποτήρια ζέσεως των 100 mlή 50 ml.
6.11. Υάλινες πιπέτες παστέρ, πουάρ
6.13. Μεταλλικές σπάτουλες
6.14 Αυτόματος ανακινητής
6.15 Φυγόκεντρος

7. ΤΡΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

7.1. Καμπύλη Αναφοράς – Βαθμονόμησης

7.1.1. Παρασκευή διαλύματος εσωτερικού προτύπου

Σε ογκομετρική φιάλη των 50ml ζυγίζονται περίπου 0,5g κ-δωδεκανίου και ο όγκος συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με ακετόνη (5.1) [διάλυμα ΕΣ1- 10000 mg/lt σε C12]. Στη συνέχεια παρασκευάζονται με διαδοχικές αραιώσεις τα διαλύματα

Ονομασία Διαλύματος	Όγκος Διαλύματος	Διάλυμα προέλευσης	Λαμβανόμενος όγκος για αραίωση
ΕΣ2- 100 mg/lt σε C12	100 ml	ΕΣ1-10000 mg/lt	1 ml
ΕΣ3- 5 mg/lt σε C12	1000 ml	ΕΣ2- 100 mg/lt	50 ml

7.1.2. Παρασκευή πυκνού προτύπου διαλύματος Stock των D3, D4, D5 συγκέντρωσης 1000 mg/L

Σε ογκομετρική φιάλη των 100ml ζυγίζονται διαδοχικά 0,1g περίπου D4 και 0,1g περίπου D5 (και τα δύο μαζί στην ίδια φιάλη) και διαλυτοποιούνται προσθέτοντας ποσότητα διαλύματος εσωτερικού προτύπου ΕΣ3.

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ή 100ml ζυγίζεται περίπου 0,1g D3 και διαλυτοποιείται με διάλυμα εσωτερικού προτύπου ΕΣ3. Το προκύπτον διάλυμα μεταφέρεται προσεκτικά στην ογκομετρική φιάλη που περιέχει τα D4 και D5 και το ποτήρι εκπλένεται 2-3 φορές με διάλυμα ΕΣ3 μεταφέροντας τα εκπλύματα στην ογκομετρική. Τέλος, συμπληρώνεται ο όγκος μέχρι τη χαραγή με διάλυμα εσωτερικού προτύπου ΕΣ3. Η συγκέντρωση του διαλύματος για καθένα από τα D3, D4 και D5 είναι 1000 mg/lt [διάλυμα Α0].

7.1.3 Παρασκευή λοιπών προτύπων διαλυμάτων D3, D4, D5

Από το πυκνό διάλυμα Α0 παρασκευάζονται με διαδοχικές αραιώσεις με διάλυμα ΕΣ3 σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα τα παρακάτω διαλύματα

Ονομασία Διαλύματος	Συγκέντρωση D3, D4, D5	Όγκος Διαλύματος	Διάλυμα προέλευσης	Λαμβανόμενος όγκος για αραίωση
A1	100 mg/lt	100 ml	A0	10 ml
A2	10 mg/lt	100 ml	A1	10 ml
A3	5 mg/lt	100 ml	A1	5 ml
A4	1 mg/lt	50 ml	A2	5 ml
A5	0,5 mg/lt	50 ml	A3	5 ml
A6	0,1 mg/lt	50 ml	A4	5 ml

Όλα τα διαλύματα φυλάσσονται στο ψυγείο για 6 μήνες.

7.1.4 Τοποθετούνται 1-2 ml από τα διαλύματα A2, A3, A4, A5 και A6 σε αντίστοιχα φιαλίδια αέριου χρωματογράφου, τα οποία στη συνέχεια διατάσσονται στο δίσκο του αυτόματου δειγματολήπτη για να ακολουθήσει ανάλυση τους με GC-MS και κατασκευή της καμπύλης αναφοράς . Ενδεικτικές συνθήκες ανάλυσης δίνονται στο 7.3.1.2.

7.1.6. Από τον λόγο εμβαδών των κορυφών των ουσιών D3, D4 και D5 και του εσωτερικού προτύπου C12 στα χρωματογραφήματα των αντίστοιχων ιόντων (207 για

το D3, 281 για το D4, 355 για το D5, 57 για το C12) και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των προτύπων A2, A3, A4, A5 και A6 στις παραπάνω ουσίες κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης στο excel. Στον άξονα του x τοποθετούμε τις τιμές των επιπέδων συγκέντρωσης (σε mg/lt) και στον άξονα y τις τιμές του λόγου των εμβαδών. Για την αποδοχή της καμπύλης αναφοράς πρέπει ο συντελεστής συσχέτισης (r^2) να είναι ίσος ή μεγαλύτερος από 0.9900. Κατασκευάζεται μια καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε ουσία (D3, D4, D5) στην περιοχή συγκεντρώσεων 0,1mg/lt – 10mg/lt.

7.2.1. Προετοιμασία του Δείγματος.

7.2.1.1. Δειγματοληψία

Το δείγμα ελαίου σιλικόνης αναδεύεται καλά για λόγους ομογενοποίησης. 0,5g περίπου από το ομογενοποιημένο δείγμα, λαμβάνονται με γυάλινη πιπέτα παστέρ (6.11), και ζυγίζονται σε γυάλινο φιαλίδιο (6.3) με ακρίβεια 0,1mg. Η ακριβής μάζα της ζύγισης **M** καταγράφεται. Για κάθε δείγμα ελαίου σιλικόνης πραγματοποιούνται δυο αναλύσεις.

7.2.1.2. Εκχύλιση του δείγματος

Στο γυάλινο φιαλίδιο των 20 ml που περιέχει το δείγμα προστίθενται με σιφώνι (6.7) 10 ml διαλύματος εσωτερικού προτύπου σε ακετόνη (διάλυμα ΕΣ3). Ακολουθεί ανακίνηση του φιαλιδίου σε ανακινητή (6.14) για τουλάχιστον 12 ώρες, με ήπιο ρυθμό (ρυθμός 100 στροφών/min είναι επαρκής).

7.2.1.3. Παραλαβή του εκχυλίσματος

Το εκχύλισμα αφήνεται να ηρεμήσει για 5 λεπτά και ακολούθως λαμβάνονται 1-2 ml αυτού με γυάλινη πιπέτα (6.11) από το επάνω μέρος του υγρού και εισάγονται σε φιαλίδιο χρωματογραφίας των 2ml (6.4) για ανάλυση. Σε περιπτώσεις διφασικών δειγμάτων ή δειγμάτων με αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να απαιτείται διαχωρισμός ή καθαρισμός του εκχυλίσματος προ της ανάλυσης με φυγοκέντρηση.

7.2.1.4 Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος

Ταυτοποίηση των ουσιών D3, D4 και D5 στο εκχύλισμα γίνεται με τη χρήση GC-MS (6.1) σε λειτουργία πλήρους σάρωσης. Ταυτοποίηση επιτυγχάνεται

i) όταν συμπίπτουν οι χρόνοι έκλουσης των παραπάνω ουσιών στο δείγμα και στο πρότυπο διάλυμα με μέγιστη απόκλιση ±0,1min και
ii) όταν επιτυγχάνονται ποσοστά ταύτισης των φασμάτων μάζας των ουσιών στο δείγμα με τα αντίστοιχα φάσματα των D3, D4 ή D5 της βιβλιοθήκης NIST, ανώτερα του 70% .

7.3.1. Αεριοχρωματογραφική Ανάλυση - Ποσοτικοποίηση

7.3.1.1. Τα υπό εξέταση διαλύματα αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή MS (σε λειτουργία SIM). Για την ποσοτικοποίηση αξιολογούνται τα ιόντα μάζας 207 (D3), 281 (D4), 355 (D5) και 57 (C12) στους χρόνους κατακράτησης των ουσιών των προτύπων διαλυμάτων της καμπύλης αναφοράς. Στην περίπτωση που είναι αναγκαίο, τα υπό εξέταση εκχυλίσματα αραιώνονται με διάλυμα ΕΣ3.

7.3.1.2. Χρησιμοποιείται η μέθοδος: GENERAL_AS_SIM.M.

Ενδεικτικές συνθήκες ανάλυσης είναι οι εξής:
Στήλη: HP-5 MS (30m x 0,25mm x 0,25μm)
Ροή: 1 ml/min, σταθερή, έγχυση split
Όγκος έγχυσης: 1μL.
Θερμοκρασία Φούρνου: 45 ^{0}C (παραμονή για 5min), αύξηση με ρυθμό 15 ^{0}C/min μέχρι τους 300 ^{0}C (παραμονή για 15 min).
Split Ratio: 1/10
Θερμοκρασία Εισαγωγέα: 250 ^{0}C.

Οι συνθήκες του φασματομέτρου μάζας είναι:
Solvent delay: 4 min.
Μέθοδος MS: SIM Mode.
SIM Mode ions: m/z 57, m/z 207, m/z 281, m/z 355 .
Θερμοκρασία πηγής (MS Source): 230^{0}C.
Θερμοκρασία Τετραπόλου (MS Quad): 150^{0}C.

8. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

8.1 Από τον λόγο των εμβαδών των κορυφών των D3, D4 και D5 προς το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου και από την καμπύλη αναφοράς (βλέπε §7.1.2) υπολογίζεται η συγκέντρωση των σιλοξανίων σε mg/L όπως δίδεται παρακάτω:

Από το χρωματογράφημα του δείγματος υπολογίζουμε τους λόγους (ratios) (y_{D3}, y_{D4}, y_{D5}) των εμβαδών των κορυφών των σιλοξανίων D3, D4 ή D5 προς το εμβαδόν της κορυφής του εσωτερικού προτύπου (IS) από τον τύπο:

$$y_{Di} = \text{Εμβαδό (Di) /Εμβαδόν (IS)} \qquad (1) \quad \text{όπου } i=3,4,5$$

Επιλύουμε την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς **(2)** για το δείγμα ως προς C_{Di} :

$$y_{Di} = aC_{Di} + b \qquad (2) \quad \text{όπου } i=3,4,5$$

όπου: y_{Di}: ο λόγος του εμβαδού της κορυφής του σιλοξανίου D_i προς εκείνο του εσωτερικού προτύπου στο διάλυμα

b: το σημείο τομής της καμπύλης με τον άξονα y
a: η κλίση της καμπύλης αναφοράς
C_{Di}: η συγκέντρωση των κυκλικών μεθυλοσιλοξανίων D3, D4 ή D5 στο εκχύλισμα του δείγματος σε mg/lt για καθένα από αυτά

Από τη **C_{Di}** (σε mg/lt) και τον όγκο του εκχυλίσματος **V** (V=0,01lt) προκύπτει η μάζα **M_{Di}, (**i=3,4,5) των σιλοξανίων D3, D4 και D5 που περιέχονται στη μάζα του δείγματος ελαίου σιλικόνης που έχουμε ζυγίσει ως εξής

$$M_{Di} = C_{Di} \times V / 1000, \text{ σε g} \quad i = 3, 4, 5 \quad (3)$$

Τελικά, υπολογίζεται η περιεκτικότητα κατά βάρος του ελαίου σιλικόνης σε D3, D4 και D5 εκφρασμένη είτε σε ppm (mg/Kg) (εξίσωση 3), είτε ως εκατοστιαία περιεκτικότητα (εξίσωση 4)

$$Di = 10^6 \times M_{Di} / M \quad (3)$$
$$\%Di = 100 \times M_{Di} / M \quad (4)$$

όπου ι=3,4,5 και M η μάζα του δείγματος ελαίου σιλικόνης που εκχυλίστηκε, σε g

Υπολογίζεται η μέση τιμή των δύο μετρήσεων και αυτή δίνεται ως περιεκτικότητα σε D3, D4 και D5.
Το αποτέλεσμα εκφράζεται με ένα δεκαδικό ψηφίο.

9. ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

9.1 Επικύρωση της μεθόδου

Για την επικύρωση της μεθόδου υπολογίσθηκαν η γραμμικότητα, η ορθότητα και η πιστότητα υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας. Τα αναλυτικά στοιχεία και ο τρόπος εργασίας για την επικύρωση της μεθόδου περιέχονται και στο φάκελο ΑΡΧ ΜΕΘ 13 SIL "ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ SIL" Φ1".

Α. ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Οι καμπύλες αναφοράς των D3, D4, D5 είναι γραμμικές τουλάχιστον στην περιοχή συγκέντρωσης 0,1 mg/lt – 10 mg/lt, όπως προκύπτει και από το συντελεστή συσχέτισης **(r^2)** της καμπύλης αναφοράς, ο οποίος βρέθηκε μεγαλύτερος ή ίσος του 0.9990.

Β. ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΟΤΗΤΑ

Οι ουσίες D3, D4 και D5 διαχωρίζονται επαρκώς μεταξύ τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των ουσιών περιέχονται στο παρακάτω πίνακα. Η παρουσία παρεμβολών από το υπόστρωμα της σιλικόνης είναι πιθανή, ωστόσο οι παρεμβολές που παρατηρήθηκαν είναι αμελητέες για τα επίπεδα συγκέντρωσης που εξετάζονται και τα ιόντα που ποσοτικοποιούνται κατά την εκτέλεση της μεθόδου.

Πίνακας 1. Χρόνοι κατακράτησης D3, D4, D5 και C12 (IS)

Αναλύτης / Συγκέντρωση	**Χρόνος κατακράτησης [min] (μέση τιμή)**	**Τυπική απόκλιση [min]**
IS (C12)	11,834	0,003
D3	5,930	0,003
D4	9,352	0,000
D5	11,312	0,000

Γενικά, παρατηρείται αξιοσημείωτη σταθερότητα των χρόνων κατακράτησης. Απαιτείται η συλλογή περισσότερων αποτελεσμάτων σε διάφορες συγκεντρώσεις, για την εξαγωγή των αποδεκτών ορίων διακύμανσης του χρόνου.

Β. ΠΙΣΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ελέγχθηκε η πιστότητα της μεθόδου υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας. Για το σκοπό αυτό, αναλύθηκε δείγμα ελαίου σιλικόνης που είχε παραληφθεί τον Μάρτιο του 2023 στα πλαίσια των δειγματοληψιών για το

σιδηροδρομικό δυστύχημα στα Τέμπη. Ο προκαταρκτικός έλεγχος αυτού του ελαίου σιλικόνης (Δείγμα Α) με GC-MS (τεχνική headspace) έδειξε την παρουσία κυκλικών διμεθυλοσιλοξανίων D3, D4 και D5, αν και σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Η ανάλυση του δείγματος Α πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Επίσης, έξι υποδείγματα του δείγματος Α, μάζας 0,5g περίπου, προζυγίστηκαν σε γυάλινα φιαλίδια (6.3) και εμβολιάστηκαν το καθένα με 25μlt διαλύματος D3, D4 και D5 σε ακετόνη, συγκέντρωσης 1051mg/lt D3, 993mg/lt D4 και 1248mg/lt D5 (Δείγματα Β). Τα δείγματα Β αναλύθηκαν με την παρούσα μέθοδο και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Πιστότητα της μεθόδου υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας

ΔΕΙΓΜΑ Α	D3	D4	D5
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (mg/Kg)	3,9	23,5	57,6
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	0,12	0,21	7,87
% RSD	3,1	0,9	13,7

ΔΕΙΓΜΑ Β	D3	D4	D5
ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (mg/Kg)	51,7	68,9	115,2
ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ	1,30	2,92	5,02
% RSD	2,5	4,2	4,4

Γ. ΟΡΘΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΑΝΑΚΤΗΣΗ

Όπως περιγράφηκε στην παραπάνω ενότητα Β, αναλύθηκε δείγμα ελαίου σιλικόνης (Δείγμα Β) το οποίο προήλθε από το δείγμα Α με προσθήκη γνωστής ποσότητας των D3, D4 και D5. Τα ποσοστά ανάκτησης για την κάθε ουσία απεικονίζονται στον Πίνακα 3. Η ανάκτηση υπολογίστηκε από την εξίσωση

Ανάκτηση = 100 x ($^{B}C_{Di}$ x V- $^{A}C_{Di}$ x V) / (ποσότητα Di που εμβολιάστηκε) , i=3,4,5

όπου $^{B}C_{Di}$ είναι η προσδιορισθείσα συγκέντρωση στο δείγμα Β και $^{A}C_{Di}$ είναι η προσδιορισθείσα μέση συγκέντρωση στο δείγμα Α ως προς τον αναλύτη D_i (βλ. Πίνακα 2) και V ο όγκος του εκχυλίσματος.

Πίνακας 3. Ποσοστό ανάκτησης

ΔΕΙΓΜΑΤΑ Β	D3	D4	D5
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ	91,4	92,1	92,9
% RSD ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ	2,3	6,7	8,1

Δ. ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ

Η επικύρωση δεν επικεντρώθηκε στον ακριβή προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης καθώς μόνο η παρουσία πολύ υψηλών συγκεντρώσεων των D3, D4 ή D5 μπορεί να θεωρηθεί ως σημαντική για την ευφλεκτότητα ενός ελαίου σιλικόνης που τις περιέχει. Από το χρωματογράφημα του μικρότερου προτύπου βαθμονόμησης που έχει συγκέντρωση σε D3, D4 και D5 0,1mg/lt περίπου προκύπτει ότι ο λόγος σήματος προς θόρυβο είναι αρκετά μεγαλύτερος από 10. Συνεπώς, η τιμή συγκέντρωσης του μικρότερου προτύπου 0,1mg/lt που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 2mg/Kg των D3, D4, D5 στο αρχικό έλαιο σιλικόνης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως όριο αναφοράς κάτω από το οποίο δεν θα πραγματοποιείται ποσοτικοποίηση των ουσιών D3, D4 και D5.

10. ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ

Α. ΠΙΘΑΝΕΣ ΠΗΓΕΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ – ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΠΗΓΩΝ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Για την εκτίμηση της αβεβαιότητας ελήφθησαν υπόψιν η συνεισφορά της Σχετικής Τυπικής Αβεβαιότητας της μεθόδου (RSD_m) , η συνεισφορά της αβεβαιότητας της καμπύλης αναφοράς(RSD_{cal}) και η συνεισφορά της αβεβαιότητας των προτύπων ουσιών RSD_p.. Άλλες πηγές αβεβαιότητας όπως η ζύγιση, μέτρηση όγκων κ.λ.π. θεωρείται ότι συνεισφέρουν αμελητέα στην τελική αβεβαιότητα.

Β.1 Σχετική τυπική αβεβαιότητα της μεθόδου (RSD)

Η αβεβαιότητα αυτή εκτιμήθηκε από τα δεδομένα ενδιάμεσης πιστότητας της μεθόδου που προέκυψαν από την ανάλυση εμβολιασμένων και μη εμβολιασμένων δειγμάτων ελαίου σιλικόνης (§ 9.1 Β). Οι τιμές της αβεβαιότητας αυτής απεικονίζονται στον Πίνακα 4 σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης για κάθε ουσία και έχουν προκύψει από τις τιμές RSD του πίνακα 2

Πίνακας 4 . Σχετική τυπική αβεβαιότητα (RSD_m)

Συγκέντρωση	D3	Συγκέντρωση	D4	Συγκέντρωση	D5
~4 mg/lt	0,031	~23 mg/lt	0,009	~58 mg/lt	0,137
~52 mg/lt	0,025	~69 mg/lt	0,042	~115 mg/lt	0,044

Β.2 Αβεβαιότητα της Καμπύλης Αναφοράς

Για την αβεβαιότητα που απορρέει από τη χρήση της καμπύλης αναφοράς ισχύει η εξίσωση (Παραπομπή 2 , Παρ Δ')

$$u_{cal}(C_o)=\frac{S_{resid}}{b}\sqrt{\frac{1}{m}+\frac{1}{n}+\frac{(C_o-\bar{C})^2}{\sum_i(C_i-\bar{C})^2}}$$ όπου

b = η κλίση της καμπύλης αναφοράς
n= ο συνολικός αριθμός των μετρήσεων για την καμπύλη αναφορά
m= ο αριθμός των επαναλήψεων για τον προσδιορισμό της Co
Co = η προσδιοριζόμενη συγκέντρωση

$\bar{C}$ = η μέση τιμή των συγκεντρώσεων της μετρούμενης ουσίας, που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή της καμπύλης αναφοράς
C_i = η συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος ι, i=1,…,n που χρησιμοποιήθηκε στην καμπύλη αναφοράς
Sresid = η τυπική απόκλιση των υπολοίπων των τιμών y που προκύπτουν από τη γραμμική συσχέτιση που υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$S_{resid}=\sqrt{\frac{\sum_i(y_i-\bar{y})^2}{n-2}}$$

Η σχετική τυπική αβεβαιότητα υπολογίσθηκε ως u_{cal}/c και απεικονίζεται στον πίνακα 6

Πίνακας 6 . Σχετική τυπική αβεβαιότητα της καμπύλης βαθμονόμησης (RSD_{cal})

Συγκέντρωση	D3	Συγκέντρωση	D4	Συγκέντρωση	D5
~5 mg/lt	0,015	~23 mg/lt	0,041	~60 mg/lt	0,032
~50 mg/lt	0,015	~68 mg/lt	0,014	~120 mg/lt	0,018

Β.3. Αβεβαιότητα προτύπων

Οι αβεβαιότητες u_p των προτύπων ουσιών των κυκλικών μεθυλοσιλοξανίων D3, D4, D5 που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των διαλυμάτων βαθμονόμησης εκτιμώνται από την καθαρότητα p που δίνει ο κατασκευαστής θεωρώντας ορθογωνική κατανομή, λόγω έλλειψης άλλων πληροφοριών

.

Πίνακας 5. Σχετική τυπική αβεβαιότητα προτύπων

	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ	u_p	$RSD_p = u_p/p$
D3	≥ 98%	(1-0,98)/√3 = 0,0115	0,0117

D4	≥ 98%	(1-0,98)/√3 = 0,0115	0,0117
D5	≥ 97 %	(1-0,97)/√3 = 0,0173	0,0178

p= %καθαρότητα/100

Β.4 Συνδυασμένη αβεβαιότητα

Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω πηγές αβεβαιότητας εκτιμάται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα από την ακόλουθη σχέση

$$u = \sqrt{RSD^2 + (\frac{u_p}{P})^2 + (\frac{u_{cal}}{c})^2}$$

Η εκτεταμένη αβεβαιότητα της μεθόδου U υπολογίζεται για επίπεδο εμπιστοσύνης 95% από την εξίσωση

$U = k\,u$, όπου k=2

11. ΕΚΘΕΣΗ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

Η έκθεση εξέτασης πρέπει να περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

α) Όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τον καθορισμό του δείγματος.
β) Τον κωδικό της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε.
γ) Τα αποτελέσματα της ανάλυσης.
στ) Αβεβαιότητα της μεθόδου για τα μη κανονικά δείγματα
ζ) Σε δείγμα που δεν ταυτοποιείται D3, D4 ή D5, αναγράφεται στα αποτελέσματα εξέτασης του δείγματος: δεν ταυτοποιείται D3, D4 ή D5.

12. ΑΣΦΑΛΕΙΑ

12.1 Όλες οι εργασίες με τα διαλύματα γίνονται στον απαγωγό και με χρήση προστατευτικών γαντιών.
12.2 Πρέπει να αποφεύγεται η εισπνοή της ακετόνης και η επαφή της με θερμές επιφάνειες.
12.3 Δηλώσεις επικινδυνότητας για τους διαλύτες και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται.

Χημική Ένωση	Δηλώσεις Επικινδυνότητας
Ακετόνη	H225, H319, H336, EUH066
Δωδεκάνιο	H304, H319, H226, EUH066

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ :

ΑΝΤΙΓΡΑΦΟ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ASTM ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑΣ

Designation: D92 – 24

American Association State
Highway and Transportation Officials Standard
AASHTO No.: T48
DIN 51 376

Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester[1]

This standard is issued under the fixed designation D92; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.

INTRODUCTION

This flash point and fire point test method is a dynamic method and depends on definite rates of temperature increases to control the precision of the test method. Its primary use is for viscous materials having flash point of 79 °C (175 °F) and above. It is also used to determine fire point, which is a temperature above the flash point, at which the test specimen will support combustion for a minimum of 5 s. Do not confuse this test method with Test Method D4206, which is a sustained burning test, open cup type, at a specific temperature of 49 °C (120 °F).

Flash point values are a function of the apparatus design, the condition of the apparatus used, and the operational procedure carried out. Flash point can therefore only be defined in terms of a standard test method, and no general valid correlation can be guaranteed between results obtained by different test methods, or with test apparatus different from that specified.

1. Scope*

1.1 This test method describes the determination of the flash point and fire point of petroleum products by a manual Cleveland open cup apparatus or an automated Cleveland open cup apparatus.

NOTE 1—The precisions for fire point were not determined in the current interlaboratory program. Fire point is a parameter that is not commonly specified, although in some cases, knowledge of this flammability temperature may be desired.

1.2 This test method is applicable to all petroleum products with flash points above 79 °C (175 °F) and below 400 °C (752 °F) except fuel oils.

NOTE 2—This test method may occasionally be specified for the determination of the fire point of a fuel oil. For the determination of the flash points of fuel oils, use Test Method D93. Test Method D93 should also be used when it is desired to determine the possible presence of small but significant concentrations of lower flash point substances that may escape detection by Test Method D92. Test Method D1310 can be employed if the flash point is known to be below 79 °C (175 °F).

1.3 *Units*—The values stated in SI units are to be regarded as standard. The values given in parentheses after SI units are provided for information only and are not considered standard.

1.4 **WARNING**—Mercury has been designated by many regulatory agencies as a hazardous substance that can cause serious medical issues. Mercury, or its vapor, has been demonstrated to be hazardous to health and corrosive to materials. Use Caution when handling mercury and mercury-containing products. See the applicable product Safety Data Sheet (SDS) for additional information. The potential exists that selling mercury or mercury-containing products, or both, is prohibited by local or national law. Users must determine legality of sales in their location.

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety, health, and environmental practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific warning statements, see 6.4, 7.1, 11.1.3, and 11.2.4.

1.6 *This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.*

[1] This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.08 on Volatility.

Current edition approved Nov. 1, 2024. Published November 2024. Originally approved in 1921. Last previous edition approved in 2018 as D92 – 18. DOI: 10.1520/D0092-24.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*[2]

D93 Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester

D140 Practice for Sampling Asphalt Materials

D1310 Test Method for Flash Point and Fire Point of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus

D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D4175 Terminology Relating to Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants

D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D4206 Test Method for Sustained Burning of Liquid Mixtures Using the Small Scale Open-Cup Apparatus

E1 Specification for ASTM Liquid-in-Glass Thermometers

E300 Practice for Sampling Industrial Chemicals

2.2 *Energy Institute Standard:*[3]

Specifications for IP Standard Thermometers

2.3 *ISO Standards:*[4]

ISO 17034 General requirements for the competence of reference material producers

ISO 33405 Reference materials—Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability

3. Terminology

3.1 *Definitions:*

3.1.1 For definitions of terms used in this test method, refer to Terminology D4175.

3.1.2 *dynamic, adj—in petroleum products*, the condition where the vapor above the test specimen and the test specimen are not in temperature equilibrium at the time that the ignition source is applied.

3.1.2.1 *Discussion*—This is primarily caused by the heating of the test specimen at the constant prescribed rate with the vapor temperature lagging behind the test specimen temperature.

3.1.3 *fire point, n—in flash point test methods*, the lowest temperature of the test specimen, adjusted to account for variations in atmospheric pressure from 101.3 kPa, at which application of an ignition source causes the vapors of the test specimen to ignite and sustain burning for a minimum of 5 s under specified conditions of test.

3.1.4 *flash point, n—in flash point test methods*, the lowest temperature of the test specimen, adjusted to account for variations in atmospheric pressure from 101.3 kPa, at which application of an ignition source causes the vapors of the test specimen to ignite under specified conditions of test.

4. Summary of Test Method

4.1 Approximately 70 mL of test specimen is filled into a test cup. The temperature of the test specimen is increased rapidly at first and then at a slower constant rate as the flash point is approached. At specified intervals, a test flame is passed across the cup. The flash point is the lowest liquid temperature at which application of the test flame causes the vapors of the test specimen of the sample to ignite. To determine the fire point, the test is continued until the application of the test flame causes the test specimen to ignite and sustain burning for a minimum of 5 s.

5. Significance and Use

5.1 The flash point is one measure of the tendency of the test specimen to form a flammable mixture with air under controlled laboratory conditions. It is only one of a number of properties that should be considered in assessing the overall flammability hazard of a material.

5.2 Flash point is used in shipping and safety regulations to define flammable and combustible materials. Consult the particular regulation involved for precise definitions of these classifications.

5.3 Flash point can indicate the possible presence of highly volatile and flammable materials in a relatively nonvolatile or nonflammable material. For example, an abnormally low flash point on a test specimen of engine oil can indicate gasoline contamination.

5.4 This test method shall be used to measure and describe the properties of materials, products, or assemblies in response to heat and a test flame under controlled laboratory conditions and shall not be used to describe or appraise the fire hazard or fire risk of materials, products, or assemblies under actual fire conditions. However, results of this test method may be used as elements of a fire risk assessment that takes into account all of the factors that are pertinent to an assessment of the fire hazard of a particular end use.

5.5 The fire point is one measure of the tendency of the test specimen to support combustion.

6. Apparatus

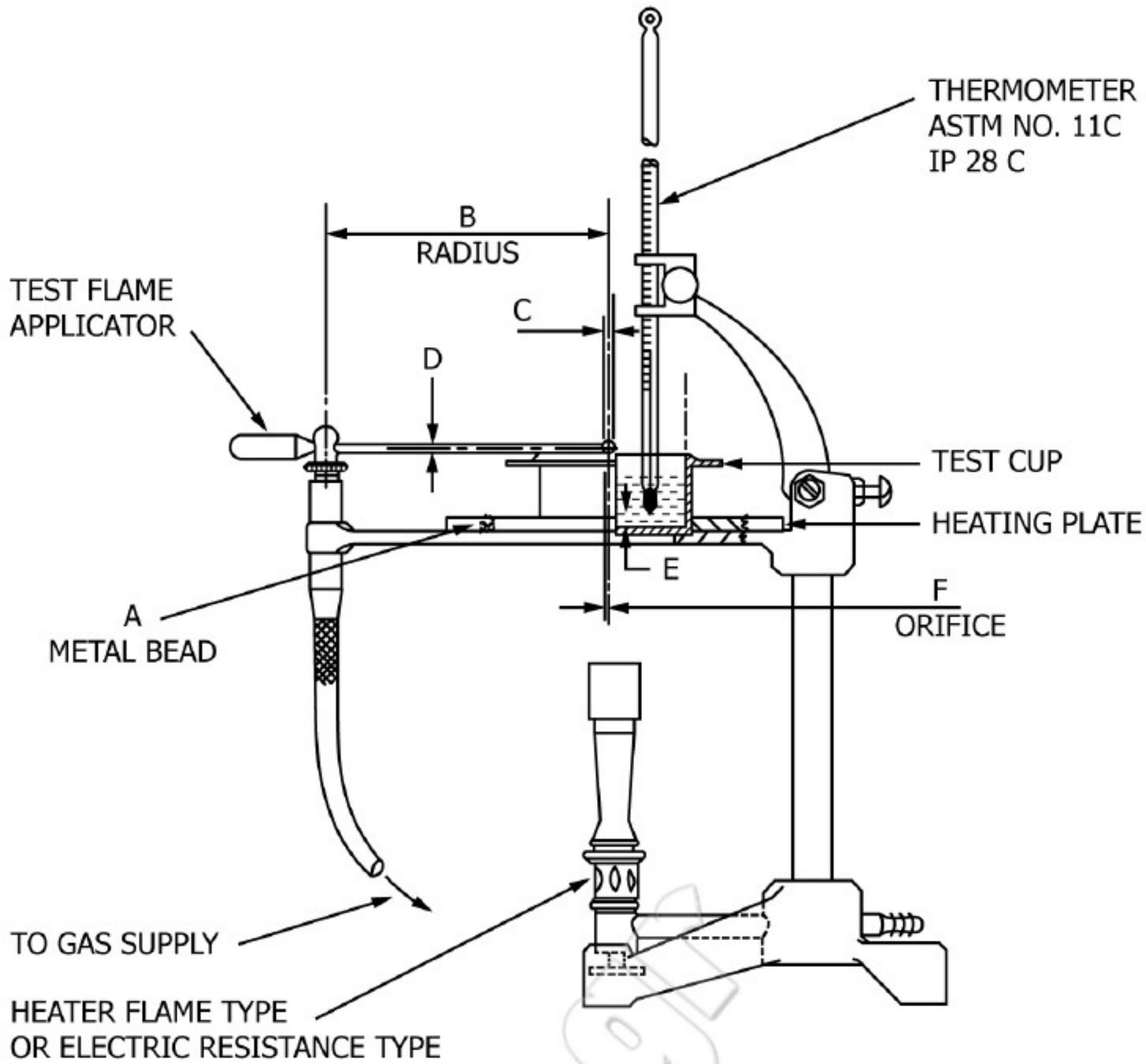
6.1 *Cleveland Open Cup Apparatus (manual)*—This apparatus consists of the test cup, heating plate, test flame applicator, heater, and supports described in detail in the Annex A1. The assembled manual apparatus, heating plate, and cup are illustrated in Figs. 1-3, respectively. Dimensions are listed with the figures.

6.2 *Cleveland Open Cup Apparatus (automated)*—This apparatus is an automated flash point instrument that shall perform the test in accordance with Section 11 Procedure. The apparatus shall use the test cup with the dimensions as described in Annex A1 and the application of the test flame shall be as described in Annex A1.

[2] For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at www.astm.org/contact. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

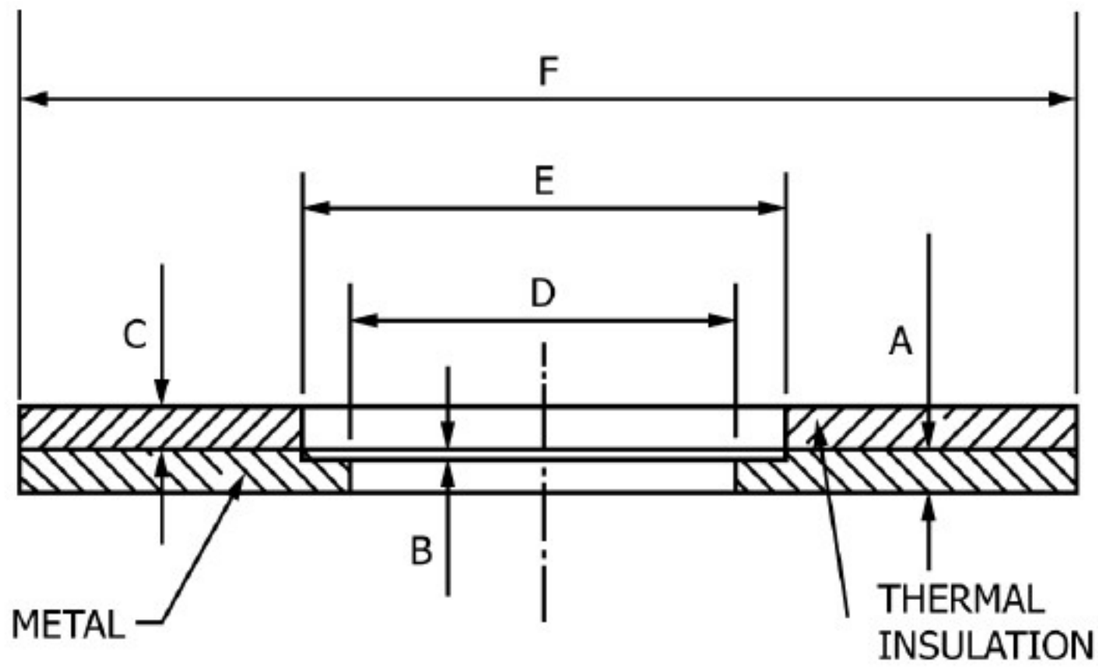
[3] Available from Energy Institute, 61 New Cavendish St., London, W1G 7AR, U.K., http://www.energyinst.org.

[4] Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036, http://www.ansi.org.



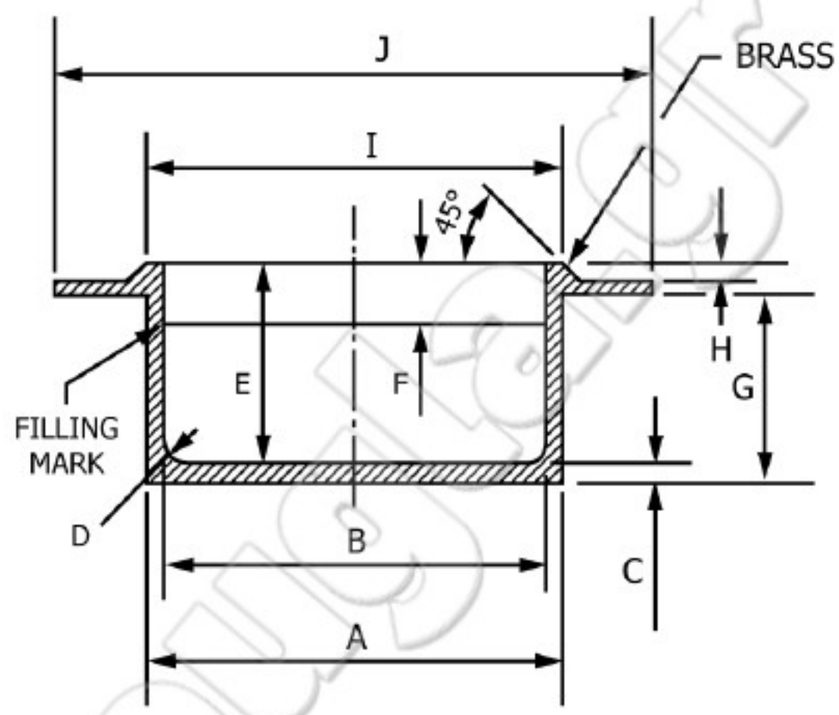
	millimetres		inches	
	min	max	min	max
A—Diameter	3.2	4.8	0.126	0.189
B—Radius	152	nominal	6	nominal
C—Diameter	1.6	nominal	0.063	nominal
D		2		0.078
E	5.9	6.9	0.23	0.27
F—Diameter	0.8	nominal	0.031	nominal

FIG. 1 Cleveland Open Cup Apparatus



	millimetres		inches	
	min	max	min	max
A	6	7	0.236	0.276
B	0.5	1.0	0.020	0.039
C	6	7	0.236	0.276
D—Diameter	55	56	2.165	2.205
E—Diameter	69.5	70.5	2.736	2.776
F—Diameter	146	159	5.748	6.260

FIG. 2 Heating Plate



	millimetres		inches	
	min	max	min	max
A	67.5	69	2.658	2.717
B	63	64	2.480	2.520
C	2.8	3.5	0.110	0.138
D — Radius	4	nominal	0.157	nominal
E	32.5	34	1.280	1.339
F	9	10	0.354	0.394
G	31	32.5	1.221	1.280
H	2.8	3.5	0.110	0.138
I	67	70	2.638	2.756
J	97	100	3.819	3.937

FIG. 3 Cleveland Open Cup

6.3 *Temperature Measuring Device*—A thermometer having the range as shown below and conforming to the requirements prescribed in Specification E1 or in the Specifications for IP Standard Thermometers, or an electronic temperature measuring device, such as a resistance thermometer or thermocouple. The device shall exhibit the same temperature response as the mercury thermometers.

Temperature Range	Thermometer Number ASTM	Thermometer Number IP
–6 °C to +400 °C	11C	28C
20 °F to 760 °F	11F	

6.4 *Test Flame*—Natural gas (methane) flame and bottled gas (butane, propane) flame have been found acceptable for use as the ignition source. The gas flame device is described in

detail in Annex A1. (**Warning—**Gas pressure supplied to the apparatus must not be allowed to exceed 3 kPa (12 in.) of water pressure.)

7. Reagents and Materials

7.1 *Cleaning Solvents*—Use suitable technical grade solvent capable of cleaning out the test specimen from the test cup and drying the test cup. Some commonly used solvents are toluene and acetone. (**Warning—**Toluene, acetone, and many solvents are flammable. Health hazard. Dispose of solvents and waste material in accordance with local regulations.)

8. Sampling

8.1 Obtain a sample in accordance with the instructions given in Practices D140, D4057, D4177 or E300.

8.2 At least 70 mL of sample is required for each test. Refer to Practice D4057.

8.3 Erroneously high flash points may be obtained if precautions are not taken to avoid the loss of volatile material. Do not open containers unnecessarily; this will prevent loss of volatile material and possible introduction of moisture. Do not make a transfer of the sample unless the sample temperature is at least 56 °C (100 °F) below the expected flash point. When possible, flash point should be the first test performed on a sample and the sample should be stored at low temperature.

NOTE 3—Typical sample storage temperature is normal room temperature or lower.

8.4 Do not store samples in gas-permeable containers since volatile material may diffuse through the walls of the enclosure. Samples in leaky containers are suspect and not a source of valid results.

8.5 Light hydrocarbons may be present in the form of gases, such as propane or butane, and may not be detected by testing because of losses during sampling and filling of the test cup. This is especially evident on heavy residuums or asphalts from solvent extraction processes.

8.6 Samples of very viscous materials can be warmed until they are reasonably fluid before they are tested. However, no sample shall be heated more than is absolutely necessary. It shall never be heated above a temperature of 56 °C (100 °F) below its expected flash point. When the sample has been heated above this temperature, allow the sample to cool until it is at least 56 °C (100 °F) below the expected flash point before transferring.

NOTE 4—Typically, the sample containers for these types of samples will remain closed during the warming process.

8.7 Samples containing dissolved or free water can be dehydrated with calcium chloride or by filtering through a qualitative filter paper or a loose plug of dry absorbent cotton. Samples of very viscous materials can be warmed until they are reasonably fluid before they are filtered, but they shall not be heated for prolonged periods or above a temperature of 56 °C (100 °F) below its expected flash point.

NOTE 5—If the sample is suspected of containing volatile contaminants, the treatment described in 8.6 and 8.7 should be omitted.

9. Preparation of Apparatus

9.1 Support the manual or automated apparatus on a level steady surface, such as a table.

9.2 Tests are to be performed in a draft-free room or compartment. Tests made in a laboratory hood or in any location where drafts occur are not to be relied upon.

NOTE 6—A draft shield is recommended to prevent drafts from disturbing the vapors above the test cup. This shield should cover at least three sides of the test cup vicinity. Some apparatus may already include a built-in draft shield.

NOTE 7—With some samples whose vapors or products of pyrolysis are objectionable, it is permissible to place the apparatus along with a shield into a hood, the draft of which is adjusted so that the vapors may be withdrawn without causing air currents over the test cup during the final 56 °C (100 °F) rise in temperature prior to the flash point.

9.3 Wash the test cup with the cleaning solvent to remove any test specimen or traces of gum or residue remaining from a previous test. If any deposits of carbon are present, they should be removed with a material such as a very fine grade of steel wool. Ensure that the test cup is completely clean and dry before using again. If necessary, flush the test cup with cold water and dry for a few minutes over an open flame or a hot plate to remove the last traces of solvent and water. Cool the test cup to at least 56 °C (100 °F) below the expected flash point before using.

9.4 Support the temperature measuring device in a vertical position with the bottom of the device located 6.4 mm ± 0.5 mm (¼ in. ± 1/50 in.) up from the bottom of the inside of the test cup and located at a point halfway between the center and the side of the test cup on a diameter perpendicular to the arc (or line) of the sweep of the test flame and on the side opposite to the test flame applicator mounting position. It is permissible for electronic temperature measuring devices to be mounted in a non-vertical position provided that performance is in accordance with the requirements given in 6.3.

NOTE 8—The immersion line engraved on the ASTM or IP thermometer will be 2 mm ± 0.5 mm (5/64 in. ± 1/50 in.) below the level of the rim of the cup when the thermometer is properly positioned.

NOTE 9—Some automated apparatus is capable of positioning the temperature measuring device automatically. Refer to the manufacturer's instructions for proper installation and adjustment.

9.5 Prepare the manual apparatus or the automated apparatus for operation according to the manufacturer's instructions for calibrating, checking, and operating the equipment.

10. Calibration and Standardization

10.1 Adjust the automated flash point detection system, when used, according to the manufacturer's instructions.

10.2 Calibrate the temperature measuring device according to the manufacturer's instructions.

10.3 Verify the performance of the manual apparatus or the automated apparatus at least once per year by determining the flash point of a certified reference material (CRM), such as those listed in Annex A2, which is reasonably close to the expected temperature range of the samples to be tested. The material shall be tested according to the procedure of this test method and the observed flash point obtained in 11.1.10 or 11.2.5 shall be corrected for barometric pressure (see Section

12). The flash point obtained shall be within the limits stated in Table A2.1 for the identified CRM or within the limits calculated for an unlisted CRM (see Annex A2).

10.4 Once the performance of the apparatus has been verified, the flash point of secondary working standards (SWSs) can be determined along with their control limits. These secondary materials can then be utilized for more frequent performance checks (see Annex A2).

NOTE 10—The verification fluid is a material with a predetermined, interlaboratory tested, flash point temperature that is used to verify proper operation of the apparatus. Calibration is undertaken by the operator according to the apparatus manufacturer's instructions should the result of the verification be outside the stated reproducibility.

10.5 When the flash point obtained is not within the limits stated in 10.3 or 10.4, check the condition and operation of the apparatus to ensure conformity with the details listed in Annex A1, especially in regard to the position of the temperature measuring device, the application of the test flame, and the heating rate. After adjustment of the apparatus, repeat the test with a fresh test specimen (see 10.3) with special attention to the procedural details prescribed in Section 11.

11. Procedure

11.1 *Manual Apparatus:*

11.1.1 Fill the test cup with the sample so that the top of the meniscus of the test specimen is level with the filling mark, and position the test cup on the center of the heating plate. The temperature of the test cup and the sample shall not exceed 56 °C (100 °F) below the expected flash point. If too much test specimen has been added to the cup, remove the excess using a syringe or similar device for withdrawal of fluid. However, if there is test specimen on the outside of the test cup, empty, clean, and refill it. Destroy any air bubbles or foam on the surface of the test specimen with a sharp knife or other suitable device and maintain the required level of test specimen. If a foam persists during the final stages of the test, terminate the test and disregard any results.

NOTE 11—Initially the test cup may be filled below the filling mark to allow for thermal expansion of the sample.

11.1.2 Solid material shall not be added to the test cup. Solid or viscous samples shall be heated until they are fluid before being poured into the test cup; however, the temperature of the sample during heating shall not exceed 56 °C (100 °F) below the expected flash point.

11.1.3 Light the test flame and adjust it to a diameter of 3.2 mm to 4.8 mm (⅛ in. to 3⁄16 in.) or to the size of the comparison bead, if one is mounted on the apparatus (see Annex A1). (**Warning—**Gas pressure supplied to the apparatus must not be allowed to exceed 3 kPa (12 in.) of water pressure.) (**Warning—**Exercise care when using a gas test flame. If it should be extinguished it will not ignite the vapors in the test cup, and the gas for the test flame that then enters the vapor space can influence the result.) (**Warning—**The operator shall exercise care and take appropriate safety precautions during the initial application of the test flame since test specimens containing low-flash material can give an abnormally strong flash when the test flame is first applied.) (**Warning—**As a safety practice, it is strongly advised, when using automated or manual apparatus, before heating the test cup and specimen, to pass the test flame across the specimen in the test cup to check for the presence of unexpected volatile material.) (**Warning—**The operator shall exercise care and take appropriate safety precautions during the performance of this test method. The temperatures attained during this test, up to 400 °C (752 °F), are considered hazardous.)

NOTE 12—Some further preliminary test flame applications during the initial heating phase may be useful in detecting whether unexpected volatile material is present in the sample. A typical interval is at the beginning of the initial heating phase and then every 10 °C up to the standard test flame application temperature. See 11.1.5.

11.1.4 Apply heat initially at such a rate that the temperature as indicated by the temperature measuring device increases 5 °C to 17 °C (9 °F to 30 °F)/min. When the test specimen temperature is approximately 56 °C (100 °F) below the expected flash point, decrease the heat so that the rate of temperature rise during the last 28 °C (50 °F) before the flash point is 5 °C to 6 °C (9 °F to 11 °F)/min.

NOTE 13—In practice the rate is not achieved immediately after application of the heat due to the thermal inertia in the apparatus.

NOTE 14—With low flash point material or with highly viscous material, it is advised to use the 5 °C/min to 6 °C/min heating rate from the start of the test to the end.

11.1.5 Apply the test flame when the temperature of the test specimen is approximately 28 °C below the expected flash point and each time thereafter at a temperature reading that is a multiple of 2 °C. Pass the test flame across the center of the test cup at right angles to the diameter, which passes through the temperature measuring device. With a smooth, continuous motion, apply the test flame either in a straight line or along the circumference of a circle having a radius of at least 150 mm ± 1 mm (6.00 in. ± 0.039 in.). The center of the test flame shall move in a horizontal plane not more than 2 mm (5⁄64 in.) above the plane of the upper edge of the test cup and passing in one direction only. At the time of the next test flame application, pass the test flame in the opposite direction of the preceding application. The time consumed in passing the test flame across the test cup in each case shall be approximately 1 s ± 0.1 s.

NOTE 15—Some automated apparatus pass the test flame in one single direction. Apparatus that operate in this manner will typically shut off the test flame gas after each application, return to the starting position without creating a draft near and over the test cup, and the test flame will be relighted in such a manner that no fuel gas enters the cup vapor space before the next test application.

NOTE 16—When determining the flash point of asphalt, it is recommended to carefully move fully to one side, such as with a spatula, any surface film formed before each application of the ignition source. Available data indicate that higher flash point is observed for asphalt samples when surface film formed is not moved aside, compared to the flash point observed when the surface film is moved aside prior to the application of the ignition source.

NOTE 17—An alternative to the moving aside of the formed surface film can be found in Appendix X1.

11.1.6 During the last 28 °C (50 °F) rise in temperature prior to the expected flash point, care shall be taken to avoid disturbing the vapors in the test cup with rapid movements or drafts near the test cup.

11.1.7 When a foam persists on top of the test specimen during the last 28 °C (50 °F) rise in temperature prior to the expected flash point, terminate the test and disregard any results.

11.1.8 Meticulous attention to all details relating to the test flame, size of the test flame, rate of temperature increase, and rate of passing the test flame over the test specimen is required for proper results.

11.1.9 When testing a sample whose expected flash point temperature is not known, bring the test specimen in the test cup to a temperature no greater than 50 °C (122 °F), or if the sample required heating to be transferred into the test cup, bring the test specimen in the test cup to that temperature. Apply the test flame, in the manner described in 11.1.5, beginning at least 5 °C (9 °F) above the starting temperature. Continue heating the test specimen at 5 °C to 6 °C (9 °F to 11 °F)/min and testing the test specimen every 2 °C (5 °F) as described in 11.1.5 until the flash point is obtained.

NOTE 18—Flash point results determined in an unknown expected flash point mode should be considered approximate. This value can be used as the expected flash point when a fresh specimen is tested in the standard mode of operation.

11.1.10 Record, as the observed flash point, the reading on the temperature measuring device at the time the test flame causes a distinct flash in the interior of the test cup.

11.1.10.1 The sample is deemed to have flashed when a large flame appears at any point on the surface of the test specimen and instantaneously propagates itself over the surface of the test specimen.

11.1.11 The application of the test flame can cause a blue halo or an enlarged flame prior to the actual flash point. This is not a flash point and shall be ignored.

11.1.12 When a flash point or fire point is detected during any preliminary test flame application, or on the first application of the test flame, see 11.1.5, the test shall be discontinued, the result discarded, and the test repeated with a fresh test specimen. The first application of the test flame with the fresh test specimen shall be at least 28 °C (50 °F) below the temperature found when the flash point was detected under the conditions in 11.1.12.

11.1.13 When the apparatus has cooled down to a safe handling temperature, less than 60 °C (140 °F), remove the test cup and clean the test cup and the apparatus as recommended by the manufacturer.

NOTE 19—Exercise care when cleaning the apparatus so as not to damage or dislocate the automated flash detection system, when used, or temperature measuring device. See the manufacturer's instructions for proper care and maintenance.

11.1.14 To determine the fire point, continue heating the test specimen after recording the flash point such that the test specimen temperature increases at a rate of 5 °C to 6 °C (9 °F to 11 °F)/min. Continue the application of the test flame at 2 °C (5 °F) intervals until the test specimen ignites and sustains burning for a minimum of 5 s. Record the temperature of the test specimen when the test flame, which caused the test specimen to ignite was applied. Sustain burning as the observed fire point of the test specimen.

11.1.15 When the apparatus has cooled down to a safe handling temperature, less than 60 °C (140 °F), remove the test cup and clean the test cup and the apparatus as recommended by the manufacturer.

11.2 *Automated Apparatus:*

11.2.1 The automated apparatus shall be capable of performing the procedure as described in 11.1, including control of the heating rate, application of the test flame, detection of the flash point, or fire point, or both, and recording the flash point or fire point, or both.

11.2.2 Fill the test cup with the sample so that the top of the meniscus of the test specimen is level with the filling mark, and position the test cup on the center of the heating plate. The temperature of the test cup and the sample shall not exceed 56 °C (100 °F) below the expected flash point. If too much test specimen has been added to the cup, remove the excess using a syringe or similar device for withdrawal of fluid; however, if there is test specimen on the outside of the test cup, empty, clean, and refill it. Destroy any air bubbles or foam on the surface of the test specimen with a sharp knife or other suitable device, and maintain the required level of test specimen. If a foam persists during the final stages of the test, terminate the test, and disregard any results.

NOTE 20—Initially the test cup may be filled below the filling mark to allow for thermal expansion of the sample.

11.2.3 Solid material shall not be added to the test cup. Solid or viscous samples shall be heated until they are fluid before being poured into the test cup; however, the temperature of the sample during heating shall not exceed 56 °C (100 °F) below the expected flash point.

11.2.4 Light the test flame, when necessary, and adjust it to a diameter of 3.2 mm to 4.8 mm (⅛ in. to 3⁄16 in.) or to the size of the comparison bead, if one is mounted on the apparatus. (**Warning**—Gas pressure supplied to the apparatus must not be allowed to exceed 3 kPa (12 in.) of water pressure.) (**Warning**—Exercise care when using a gas test flame. If it should be extinguished it will not ignite the vapors in the test cup, and the gas for the test flame that then enters the vapor space can influence the result.) (**Warning**—The operator shall exercise care and take appropriate safety precautions during the initial application of the test flame since test specimens containing low-flash material can give an abnormally strong flash when the test flame is first applied.) (**Warning**—The operator shall exercise care and take appropriate safety precautions during the performance of this test method. The temperatures attained during this test, up to 400 °C (752 °F), are considered hazardous.)

NOTE 21—Some automated apparatus can perform preliminary test flame applications during the initial heating phase.

NOTE 22—Some automated apparatus can light the test flame automatically and the size of the flame is preset.

NOTE 23—Test samples containing >1 % silicones can create an insulating deposit on ionization ring flash detectors, as used on most automated apparatus, that can lead to erroneous results. If test samples are known to contain silicones, the use of the manual test is recommended. Ionization ring flash detectors suspected of giving erroneous results can be cleaned using a suitable solvent.

11.2.5 Start the automated apparatus according to the manufacturer's instructions. The apparatus shall follow the procedural details described in 11.1.4 through 11.1.15.

12. Calculations

12.1 Observe and record the ambient barometric pressure (see Note 24) at the time of the test. When the pressure differs from 101.3 kPa (760 mm Hg), correct the flash point or fire point, or both, as follows:

$$\text{Corrected flash point} = C + 0.25\,(101.3 - K) \quad (1)$$

$$\text{Corrected flash point} = F + 0.06\,(760 - P) \quad (2)$$

$$\text{Corrected flash point} = C + 0.033\,(760 - P) \quad (3)$$

where:

C = observed flash point, °C,
F = observed flash point, °F,
P = ambient barometric pressure, mm Hg, and
K = ambient barometric pressure, kPa.

NOTE 24—The barometric pressure used in this calculation is the ambient pressure for the laboratory at the time of test. Many aneroid barometers, such as those used at weather stations and airports, are precorrected to give sea level readings and would not give the correct reading for this test.

12.2 Using the corrected flash point or fire point, or both, as determined in 12.1, round the values to the nearest 1 °C (2 °F) and record.

13. Report

13.1 Report the corrected flash point or fire point value, or both, as the Test Method D92 Cleveland open cup flash point or fire point, or both, of the test specimen.

14. Precision and Bias

14.1 *Precision*—The precision of this test method as determined by the statistical examination of the interlaboratory test results is as follows:

14.1.1 *Repeatability*—The difference between successive results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values in 1 case in 20.

Flash point	8 °C (15 °F)
Fire point	8 °C (15 °F)

14.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent results, obtained by different operators working in different laboratories on identical material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in 1 case in 20.

Flash point	18 °C (32 °F)
Fire point	14 °C (25 °F)

14.2 The precision data for fire point is not known to have been developed in accordance with Precision Manual RR:D02-1007.

NOTE 25—The precisions for fire point were not determined in the current interlaboratory program. Fire point is a parameter that is not commonly specified, although in some cases, this temperature may be desired.

NOTE 26—The precision for asphalt type samples which have had any formed surface film removed has not been determined.

NOTE 27—The precision for asphalt type samples which have utilized the procedure in Appendix X1 have not been determined.

14.3 *Bias*—The procedure of this test method has no bias because flash point and fire point can be defined only in terms of this test method.

14.4 *Relative Bias*—Statistical evaluation of the data did not detect any significant difference between the reproducibility variances of manual and automated Cleveland flash point results for the samples studied with the exception of multi-viscosity lubricating oil and white mineral oil. Evaluation of the data did not detect any significant difference between averages of manual and automated Cleveland flash point for the samples studied with the exception of multi-viscosity lubricating oil, which showed some bias. In any case of dispute, the flash point as determined by the manual procedure shall be considered the referee test.

14.5 The precision data for flash point were developed in a 1991 cooperative test program using seven samples of base oils, asphalt, and lubricating oils. Five laboratories participated with the manual apparatus and eight laboratories participated with the automated equipment. Information on the type of samples and their average flash point are in the research report available at ASTM Headquarters.[5]

15. Keywords

15.1 automated Cleveland open cup; Cleveland open cup; fire point open cup for flash point; flammability; flash point; petroleum products

[5] Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:S15-1009. Contact ASTM Customer Service at www.astm.org/contact.

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. CLEVELAND OPEN CUP TESTER

A1.1 *Test Cup*, conforming to Fig. 3 with dimensions as shown with the figure. The cup shall be made of brass or other non-rusting metal of equivalent heat conductivity. The cup may be equipped with a handle.

A1.2 *Heating Plate*, shall be of sufficient dimension and materials to ensure that thermal heat to the test cup is only applied to the bottom of the test cup and that extraneous heat to the test cup other than to the bottom is minimized. An example for manual apparatus that utilize Bunsen burners or exposed electric heating elements is shown in Fig. 2.

A1.3 *Ignition Source Applicator*—The device for applying the test flame may be of any suitable type. When using a test flame, it is suggested that the tip be 1.6 mm ± 0.05 mm (1⁄16 in.) in diameter at the end, and that the orifice be approximately 0.8 mm ± 0.05 mm (1⁄32 in.) in diameter. The device for operating the test flame applicator may be mounted in such a manner as to permit automated duplication of the sweep of the test flame, the radius of swing being not less than 150 mm (6 in.). The center of the test flame should be supported so that it swings in a plane not greater than 2 mm (5⁄64 in.) above the plane of the rim of the cup. It is desired that a bead, having a diameter of 3.2 mm to 4.8 mm (1⁄8 in. to 3⁄16 in.), be mounted in a convenient position on the apparatus so that the size of the test flame can be compared to it.

NOTE A1.1—A test flame relighting device, such as a pilot flame, is sometimes used to automatically relight the test flame in the event that it is extinguished during the test. This device should be designed such that the unburned gas will not spread out over the test cup during the relighting.

A1.4 *Heater*—Heat may be supplied from any convenient source. The use of a gas burner or alcohol lamp is permitted, but under no circumstances are products of combustion or free flame to be allowed to come up around the cup. An electric heater which can be controlled automatically or controlled by the user is preferred. The source of heat shall be centered under the opening of the heating plate with no local superheating. Flame-type heaters may be protected from drafts or excessive radiation by any suitable type of shield that does not project above the level of the upper surface of the heating plate.

A1.5 *Temperature Measuring Device Support*—Any convenient device that will hold the temperature measuring device in the specified position during a test and that will permit easy removal of the temperature measuring device from the test cup upon completion of a test may be used.

A1.6 *Heating Plate Support*—Any convenient support that will hold the heating plate level and steady may be employed.

A2. VERIFICATION OF APPARATUS PERFORMANCE

A2.1 *Certified Reference Material (CRM)*—CRM is a stable, pure (99 + mole % purity) hydrocarbon or other stable petroleum product with a method-specific flash point established by a method-specific interlaboratory study following RR:D02-1007[6] guidelines or ISO 17034 and ISO 33405.

A2.1.1 Typical values of the flash point corrected for barometric pressure for some reference materials and their typical limits are given in Table A2.1 (see Note A2.2). Suppliers of CRM's will provide certificates stating the method-specific flash point for each material of the current production batch. Calculation of the limits for these other CRM's can be determined from the reproducibility values of this test method multiplied by 0.7. This value provides a nominal coverage of at least 90 % with 95 % confidence.

TABLE A2.1 D92 Typical Flash Point Values and Typical Limits for CRM

Hydrocarbon	Purity (mole %)	Flash Point (°C)	Tolerance Limits (±0.7R), °C
n–tetradecane	99 +	115.5	12.5
n–hexadecane	99 +	138.8	12.5

NOTE A2.1—Supporting data for the interlaboratory study to generate the flash point in Table A2.1 can be found in research report RR:S15-1010.[7]

NOTE A2.2—Materials, purities, flash point values, and limits stated in Table A2.1 were developed in an ASTM interlaboratory program to determine suitability of use for verification fluids in flash point test methods. Other materials, purities, flash point values, and limits can be

[6] Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D02-1007. Contact ASTM Customer Service at www.astm.org/contact.

[7] Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:S15-1010. Contact ASTM Customer Service at www.astm.org/contact.

suitable when produced according to the practices of RR:D02-1007 or ISO 17034 and ISO 33405. Certificates of performance of such materials should be consulted before use, as the flashpoint value will vary dependent on the composition of each CRM batch.

A2.2 *Secondary Working Standard (SWS)*—SWS is a stable, pure (99 + mole % purity) hydrocarbon, or other petroleum product whose composition is known to remain appreciably stable.

A2.2.1 Establish the mean flash point and the statistical control limits (3σ) for the SWS using standard statistical techniques.[8]

[8] MNL7, *Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis*, 6th ed., ASTM International, 1990.

APPENDIX

(Nonmandatory Information)

X1. TECHNIQUE TO PREVENT SURFACE SKIN FORMATION WHEN TESTING FLASH POINT OF ASPHALTS BY TEST METHOD D92

X1.1 Introduction

X1.1.1 This technique to prevent surface skin formation when testing flash point of asphalts by Test Method D92 was developed by Imran Hussami of Frontier El Dorado Refining Company.

X1.2 Materials Required

X1.2.1 *Filter Paper,* qualitative, No. 417 (or equivalent), 7.5 cm diameter.

X1.2.2 *Restraining Tension Ring,* metal wire, circular, but with its 15 mm straight ends folded inwards, parallel to each other (see Fig. X1.1). Dimensions: wire about 2 mm thick, 62 to 63 outside diameter with bent ends 15 mm apart along the circumference of the circle. Total length of wire is about 210 mm. An ordinary metal coat hanger or similar material can be used to make the tension-ring.

X1.2.3 *Single-Hole Punch,* (or equivalent) capable of making a 6 mm diameter hole in the center of the filter paper.

X1.3 Procedure

X1.3.1 Determine the center of the filter paper by means of a ruler. Using the single-hole punch, punch a 6 mm diameter hole *in the center* of the 7.5 cm diameter qualitative filter paper.

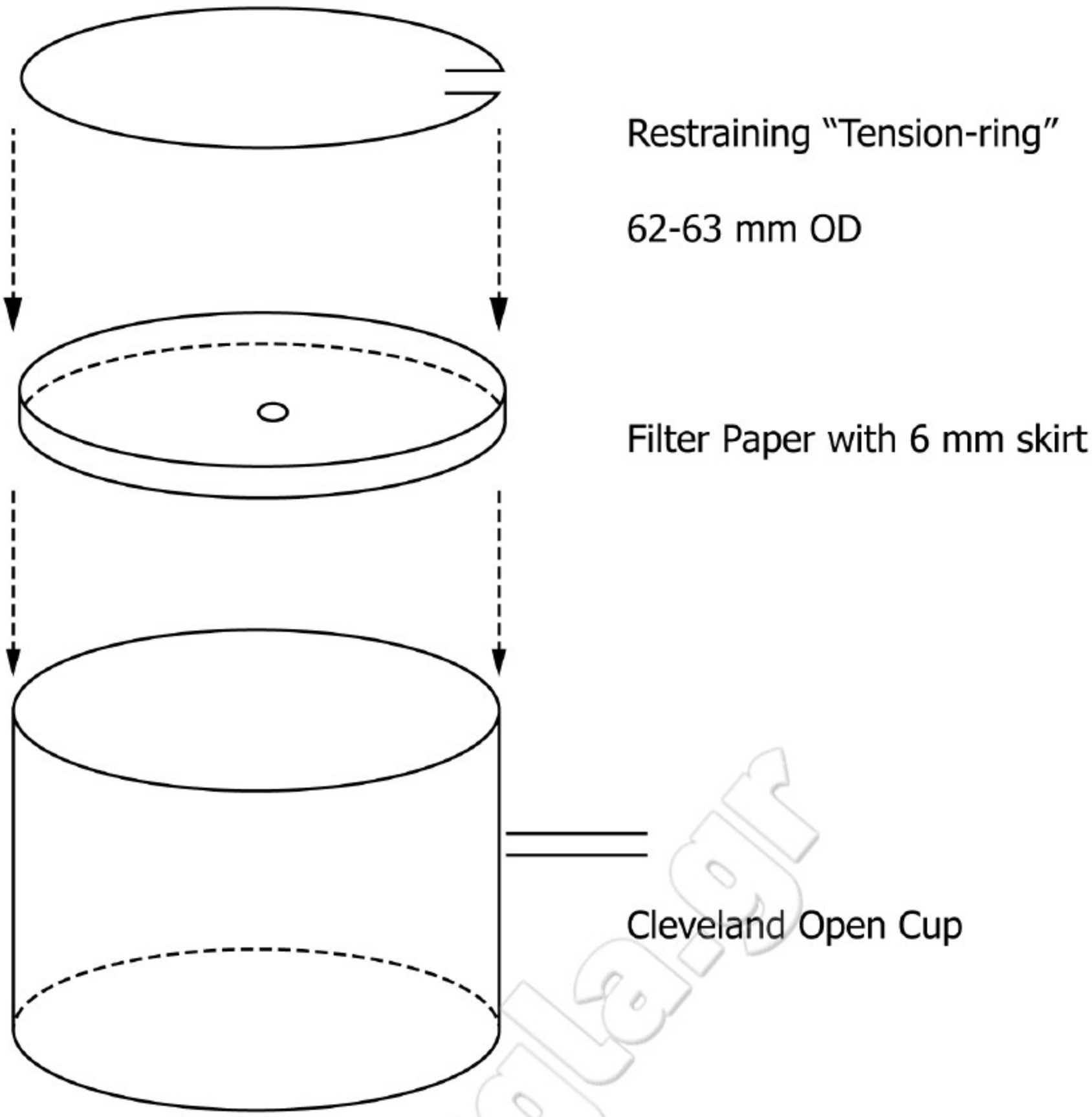
X1.3.2 Curl up the sides of the filter paper, about 6 mm all around, and place it in the base of the Cleveland open cup flash point test cup, with the 6 mm skirt facing upward (see Fig. X1.1).

X1.3.3 Place the restraining tension-ring snugly over the curved portion of the filter paper in the base of the cup. (The tension-ring prevents the filter paper from moving upward during the test.)

X1.3.4 Fill the cup with the sample *4 mm to 5 mm below the filling mark* (this is to compensate for the sample that is absorbed by the filter paper which will be released during the test). (**Warning—**Filling all the way to the filling mark could produce premature flash point results.)

X1.3.5 Start the test either using a manual tester or an automatic unit (following manufacturer's instructions) and determine the flash point.

X1.3.6 Report the flash point corrected for bariometric pressure to the nearest 1 °C.



NOTE 1—Use of this alternate technique may cause bubbling in some samples. Bubbling could interfere with automatic flash detection devices, and it also may cause a slower heating rate in some samples.

FIG. X1.1 Technique to Prevent Surface Skin Formation When Testing Flash Point of Asphalts by Test Method D92

SUMMARY OF CHANGES

Subcommittee D02.08 has identified the location of selected changes to this standard since the last issue (D92 – 18) that may impact the use of this standard. (Approved Nov. 1, 2024.)

(1) Revised Footnote 1 to remove joint standard information.
(2) Updated 1.3 to clarify SI units.
(3) Added Terminology D4175 to Sections 2 and 3.
(4) Added Note 13 regarding thermal inertia and renumbered subsequent.