Изображение государственного Герба Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

### ПОЧВА, БИОТХОДЫ И ИЛ.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИНОВ, ФУРАНОВ И ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ

### МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ОБНАРУЖЕНИЕМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

**СТ РК EN 16190 -**

*(EN 16190 : 2018 Soil, treated biowaste and sludge — Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC MS), IDT)*

*Настоящий национальный стандарт является идентичным осуществлением европейского стандарта: EN 16190:2018 и принят с разрешения CEN,*

*по адресу пр. Марникс 17, B-1000 Брюссель*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Астана**

**Предисловие**

**1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Республиканским государственным предприятием на праве хозяйственного ведения «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан.

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан от

### 3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту стандарту EN 16190:2018, Soil, treated biowaste and sludge — Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC MS) (Почва, биоотходы и ил. Определение содержания диоксинов, фуранов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии с масс-селективным обнаружением высокого разрешения).

Европейский стандарт EN 16190:2018разработан Техническим комитетом CEN/TC 444 «Методы испытаний экологических характеристик матриц твердых веществ».

Перевод с английского языка - (en).

Официальный экземпляр европейского стандарта, на основе которого подготовлен (разработан) настоящий стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта в связи с особенностями построения государственной системы технического регулирования.

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4** В настоящем стандарте реализованы нормы Экологического Кодекса Республики Казахстан от 2 января 2021 года № 400-VI ЗРК.

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях стандартов. В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в периодически издаваемых информационных указателях стандартов.*

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Содержание**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Введение |  |
| 1 | Область применения |  |
| 2 | Нормативные ссылки |  |
| 3 | Термины и определения |  |
| 4 | Сокращения |  |
| 5 | Принцип |  |
| 6 | Реагенты |  |
| 7 | Приборы и материалы |  |
| 8 | Хранение и предварительная обработка образца |  |
| 9 | Извлечение и очистка |  |
| 10 | Анализ ВЭГХМС |  |
| Приложение А (*информационное*) Коэффициент токсической эквивалентности (КТЭ) | |  |
| Приложение В (*информационное)* Примеры методов экстракции и очистки | |  |
| Приложение С (*информационное)* Примеры определений HRGC-HRMS. Пример | |  |
| Приложение D (*информационное)* Повторяемость и воспроизводимость данных | |  |
| Библиография | |  |

Введение

Две группы связанных хлорированных простых эфиров ароматического ряда, известные как полихлоридный дибензопарадиоксин (ПХДП) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ); они состоят из 210 отдельных веществ (конгенеров): 75 ПХДП и 135 ПХДФ.

Группа хлорированных ароматических соединений, подобных полихлоридным дибензопарадиоксинам (ПХДП) и полихлорированным дибензофуранам (ПХДФ), известна как полихлорированные бифенилы (ПХБ), которые состоят из 209 отдельных веществ.

ПХДП и ПХДФ могут образовываться при сжигании органических материалов; они также встречаются в качестве нежелательных побочных продуктов при производстве или дальнейшей переработке хлорированных органических химикатов. ПХДП/ПХДФ попадают в окружающую среду через эти пути выбросов и из-за использования загрязненных материалов. На самом деле они повсеместно присутствуют в очень малых концентрациях. 2,3,7,8-замещенные конгенеры являются токсикологически значимыми.   
С токсикологической точки зрения гораздо менее значимыми, чем четыреххлористые и октахлорированные ксантен-п-диоксины/дибензофураны, являются 74 однохлористые и треххлористые ксантен-п-диоксины/дибензофураны.

ПХБ производились в течение около 50 лет до конца 1990-х годов с целью различного использования в открытых и закрытых системах, например в качестве электрических изоляторов или диэлектрических жидкостей в конденсаторах и трансформаторах, в качестве специализированных гидравлических жидкостей, в качестве пластификатора в уплотнительных материалах. Во всем мире было произведено более миллиона тонн ПХД.

ПХДП/ПХДФ, а также ПХБ выбрасываются во время термических процессов, например, сжигание отходов. В 1997 году группа экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) зафиксировала показатели эквивалентной токсичности (ПЭТ) для ПХДП и двенадцати ПХБ, известных как диоксиноподобные полихлорированные бифенилы (см. Приложение А). Эти двенадцать диоксиноподобных ПХБ состоят из четырех не орто-ПХБ и восьми моно-орто-ПХБ (без атомов хлора или только с одним атомом хлора во 2-, 2'-, 6- и 6'-положениях), имеющих плоскую или преимущественно плоскую структуру. Диоксиноподобные ПХБ могут влиять на общее количество ВОЗ-ПЭТ.

Только квалифицированные операторы, обученные работе с высокотоксичными соединениями, должны применять метод, описанный в этом документе.

Настоящий стандарт применяется для нескольких типов матриц и утвержден для ила городских сточных вод (результаты валидации см. в приложении А).

# НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИНОВ, ФУРАНОВ И ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ХРАМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ОБНАРУЖЕНИЕМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

**Дата введения \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**1 Область применения**

Настоящий стандарт определяет метод количественного определения   
17 2,3,7,8-хлорзамещенных ксантен-п-диоксинов и дибензофуранов, а также диоксиноподобных полихлорированных бифенилов в иле, обработанных биологических отходах и почве с использованием методов очистки жидкостной хроматографической колонки и методом газовой хроматографии с высокоэффективным масс-селективным детектором (HRGC-HRMS).

Анализируемые вещества, необходимо определить по таблице 1.

Таблица 1 — Анализируемые вещества и их сокращения

|  |  |
| --- | --- |
| Вещество | Сокращения |
| Тетрахлородибензо-п-диоксин | TCDD |
| Пентахлородибензо-п-диоксин | PeCDD |
| Гексахлородибензо-п-диоксин | HxCDD |
| Гептахлородибензо-п-диоксин | HpCDD |
| Октахлородибензо-п-диоксин | OCDD |
| Тетрахлородибензофуран | TCDF |
| Пентахлородибензофуран | PeCDF |
| Гексахлородибензофуран | HxCDF |
| Гептахлородибензофуран | HpCDF |
| Октахлородибензофуран | OCDF |
| Полихлорированный бифенил | PCB |
| Трихлоробифенил | TCB |
| Тетрахлорбифенил | TeCB |

***Проект, редакция 2***

*Окончание таблицы 1*

|  |  |
| --- | --- |
| Вещество | Сокращения |
| Пентахлорбифенил | PeCB |
| Гексахлорбифенил | HxCB |
| Гептахлорбифенил | HpCB |
| Декахлорбифенил | DecaCB |

Предел обнаружения зависит от типа образца, конгенера, используемого оборудования и качества химических реагентов, используемых для экстракции и очистки. При условиях, указанных в настоящем стандарте, могут быть достигнуты пределы обнаружения выше  
1 нг/кг (в пересчете на сухое вещество).

Этот метод зависит от результатов деятельности. Разрешается изменять метод, если соблюдены все критерии эффективности, указанные в этом методе.

Примечание - Примечание растительности. Ответственность пользователя этого документа заключается в проверке применения этих матриц. Дальнейшее улучшение очистки может потребоваться для измерения в сложных матрицах, таких как летучая зола, адсорбированная на растительности. Это также может применяться к отложениям и минеральным отходам.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы по стандартизации. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

EN 15934 Sludge, treated biowaste, soil and waste — Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content (Отстой, обработанные биоотходы и почва. Расчет фракции сухого материала после определения сухого остатка или содержания воды)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Внутренний стандарт (internal standard): Меченный по углероду радиоактивным изотопом 13С12 2,3,7,8-PCDD/PCDF аналог, добавленный к образцам до экстракции, по которым рассчитываются концентрации оригинальных ПХДП и ПХДФ.

[ИСТОЧНИК: ISO 18073:2004, 3.1.5]

3.2 Cтандарт восстановления (recovery standard): Меченный по углероду радиоактивным изотопом 13С12 2,3,7,8-хлорозамещенный ПХДП/ПХДФ, добавленный перед введением в GC.

[ИСТОЧНИК: ISO 18073:2004, 3.1.12]

4 Сокращения

|  |  |
| --- | --- |
| I-TEF NATO/CCMS | Международный коэффициент токсического эквивалента, предложенный NATO-CCMS в 1988 г. (подробное описание см. в приложении A) |
| I-TEQ | Международный эквивалент токсичности, полученный путем умножения массы, определенной на соответствующий I-TEF, включая ПХДП и ПХДФ (подробное описание см. в приложении А). Следует использовать только для сравнения с более старыми данными |
| ПХДП/ПХДФ или ПХДП/Ф | Полихлоридные дибензопарадиоксины/дибензофураны |
| ВОЗ-ПЭТ | Коэффициент токсического эквивалента, предложенный ВОЗ в 2005 г. (подробное описание см. в приложении А) |
| WHO-TEQ | Токсический эквивалент, полученный путем умножения массы, определенной на соответствующим ВОЗ-ПЭТ, включая ПХДП, ПХДФ и ПХБ (подробное описание см. в приложении D). WHO-TEQPCB, WHO-TEQPCDD/PCDF следует использовать для различия классов соединений. |

5 Принцип

Настоящий документ по стандартизации основан на использовании газовой хроматографии/масс-спектрометрии в сочетании с методом изотопного разбавления для разделения, обнаружения и количественного определения ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ в иле, биологических отходах и почве. Для метода изотопного разбавления используются 17 внутренних стандартов, меченых ПХДП/ПХДФ, и 12 внутренних стандартов, меченых ПХД. Экстракты для измерений GC-MS содержат один или два стандарта восстановления. Параметры газовой хроматографии предлагают информацию, которая позволяет идентифицировать конгенеры (положение заменителей хлора), а параметры масс-спектрометрии позволяют различать изомеры с разным количеством заменителей хлора, а также ксантен-п-диоксины, фураны и ПХД.

Меченный по углероду радиоактивным изотопом 1312С меченые конгенеры ПХДП/ПХДФ и ПХБ добавляют в образец перед экстракцией и измерением HRGC-HRMS. Потери во время экстракции и очистки обнаруживаются и компенсируются за счет использования этих добавленных конгенеров в качестве внутренних стандартов для количественного определения вместе со стандартами восстановления, которые добавляются непосредственно перед анализом HRGC-HRMS. Для определения этих веществ необходимо отделить ПХБ от ПХДП/ПХДФ, и наоборот.

Основной целью процедуры очистки исходного экстракта пробы является удаление компонентов матрицы пробы, которые могут перегружать метод разделения, мешать количественному определению или иным образом серьезно влиять на эффективность метода идентификации и количественного определения и разделения ПХДП/ПХДФ из диоксиноподобных ПХБ. Кроме того, достигается обогащение аналитов в конечном экстракте образца. Процедуры экстракции основаны на методе Сокслета или эквивалентных методах экстракции высушенных, лиофилизированных образцов. Очистку проб проводят методом многоколоночной жидкостной хроматографии с использованием разных адсорбентов. Определение ПХДП/ПХДФ и ПХБ основано на количественном определении методом изотопного разбавления с использованием HRGC-HRMS.

6 Реагенты

6.1 Химические вещества:

Растворители, используемые для экстракции и очистки, должны быть классов пестицидов или эквивалентного качества, и проверяться на наличие пустых проб. Адсорбенты, такие как оксид алюминия, силикагель, диатомит и другие, используемые для очистки, должны иметь аналитическую степень чистоты или быть предварительно очищенными и активированными, если это необходимо.

Примечание - Конкретный перечень растворителей и химикатов см. в приложении B.

6.2 Стандарты:

— 13C-раствор с известным количеством вещества для ПХДП/ПХДФ (внутренний стандарт);

— 13C-раствор с известным количеством вещества для ПХБ (внутренний стандарт);

— калибровочные растворы ПХДП/ПХДФ;

— калибровочные растворы ПХБ;

— стандарт восстановления ПХДП/ПХДФ;

— стандарт восстановления ПХБ.

Примечание - Примеры концентрации стандартных растворов см. в приложении В.

7 Приборы и материалы

Перечисленные ниже приборы и материалы являются минимальными требованиями для «обычной» обработки проб с экстракцией в аппарате Сокслета и колоночной хроматографической очисткой. Может потребоваться дополнительное оборудование и материалы из-за разных методов извлечения проб и методов очистки.

7.1 Оборудование для подготовки образца:

7.1.1 Лабораторный вытяжной шкаф, достаточного размера для размещения нижеперечисленного оборудования для подготовки проб.

7.1.2 Сушилка.

7.1.3 Весы, аналитического типа, способные взвешивать 0,1 мг, и весов с загрузкой сверху, способных взвешивать 10 мг.

7.2 Экстрактор Сокслета:

7.2.1 Сокслет, внутренний диаметр 50 мм, вместимость 150 мл или 250 мл с 500 мл круглодонной колбой.

7.2.2 Наконечник, 43 мм × 123 мм, для аппарата Сокслета.

7.2.3 Полусферический нагреватель колб, для 500 мл круглодонной колбы.

7.3 Прибор для очистки:

7.3.1 Одноразовые пипетки, или одноразовые пипетки Пастера, или одноразовые серологические пипетки.

7.3.2 Стеклянные хроматографические колонки следующих размеров:

- 150 мм длина × 8 мм внутренний диаметр, с крупной стеклокерамической припой или пробкой из стекловаты, резервуаром 250 мл и запорным краном из стекла или политетрафторэтилена (ПТФЭ);

- 200 мм длина × 15 мм внутренний диаметр, с крупной стеклокерамической припой или пробкой из стекловаты, резервуаром 250 мл и запорным краном из стекла или ПТФЭ;

- 300 мм длина × 25 мм внутренний диаметр, с крупной стеклокерамической припой или пробкой из стекловаты, резервуаром 300 мл и запорным краном из стекла или ПТФЭ.

7.3.3 Печь, способна поддерживать постоянную температуру (± 5 °C) в диапазоне от 105 °C до 450 °C для обжига и хранения адсорбентов.

7.4 Прибор для концентрации:

7.4.1 Ротационный выпариватель, оборудован водяной баней с переменной температурой и:

— вакуумной установкой для ротационного выпаривателя, оборудованная клапаном отключения на выпаривателе и манометром;

— насос циркуляционной воды и охладитель, обеспечивающие воду для охлаждения с температурой (9 ± 4) °C (использование водопроводной воды для охлаждения испарителя приводит к потреблению больших объемов воды и может привести к нестабильной работе из-за изменения температуры и давления воды);

— круглодонная колба, 100 мл и 500 мл или больше, с фитингом матового стекла, предназначенным для роторного испарителя.

7.4.2 Прибор для продувки азота, оборудован или водяной баней с регулируемой температурой в диапазоне от 30 °C до 60 °C, или нагретым потоком азота или другого подходящего инертного газа, установленным в вытяжном устройстве.

7.4.3 Концентратор Кудерна-Даниша**[[1]](#footnote-1)**).

7.4.4 Флаконы для образцов, следующих типов:

— из янтарного стекла, номинальный объем от 2 мл до 5 мл, с завинчивающейся крышкой с ПТФЭ покрытием;

— из стекла, 0,3 мл, конические, с завинчивающейся или винтовой крышкой с ПТФЭ покрытием.

7.5 Прочее оборудование:

7.5.1 Газовый хроматограф, оборудован форсуночным отверстием без разделения или на колонке, или с термопрограммированием для использования с капиллярными колонками, и программой температуры для печи, позволяющей осуществлять изотермическую выдержку.

7.5.2 Колонка для ГХ для ПХДП/ПХДФ и для специфичности изомеров для   
2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксина (например, длина 60 м × внутренний диаметр 0,32 мм;   
0,25 мкм; капиллярная колонка из плавленого кварца с 5 % фенила, 94 % метила, 1 % винила с силиконовым наполнителем**).**

7.5.3 Масс-спектрометр, ионизация электронным ударом от 28 эВ до 80 эВ, позволяет неоднократно и выборочно контролировать двенадцать точных масс с высокой разрешающей способностью (более 10000) в течение периода около 1 с.

7.5.4 Система данных, помогает собирать, записывать и хранить масс-спектрометрические данные.

8 Хранение и предварительная обработка образца

8.1 Хранение образца

Образцы следует хранить в подходящих контейнерах с соответствующим укупорочным материалом, таким как политетрафторэтилен (ПТФЭ). Образцы, предназначенные для замораживания, могут храниться в алюминиевых контейнерах, предварительно очищенных путем нагревания до 450 °C в течение не менее 4 часов или путем промывания не хлорированным растворителем.

Образцы следует хранить в холодном (менее 8 °C) и в темном месте. Предварительная обработка проб должна проводиться в течение трех дней после отбора проб. Если это невозможно, образцы можно заморозить (минус 18 °C) сразу после отбора и хранить замороженными до предварительной обработки проб.

8.2 Предварительная обработка образца

Если не указано иное, сушку и гомогенизацию следует проводить в соответствии с   
EN 16179. Измельченный материал хранят в сушильной печи или плотно закрытой стеклянной емкости.

Определение содержания воды должно проводиться в соответствии с EN 15934.

9 Извлечение и очистка

9.1 Общие положения

В этом документе описаны минимальные требования к извлечению и очистке, а также примеры операций. Аналитик может использовать любую из нижеприведенных процедур и процедур, указанных в Приложении C, или любые подходящие альтернативные процедуры.

Определение ПХДП/ПХДФ основано на количественном определении методом изотопного разбавления с использованием ВЭГХМС. Меченные по углероду радиоактивным изотопом 13С12 2,3,7,8-хлорзамещенные конгенеры ПХДП/ПХДФ добавляют на разных стадиях всего метода. Потери во время экстракции и очистки можно обнаружить и компенсировать путем использования этих добавленных конгенеров в качестве внутренних стандартов для количественного определения вместе со стандартами извлечения, которые добавляются перед анализом HRGC-HRMS. Однако из-за возможных различий в характеристиках связывания и адсорбции между оригинальными ПХДП/ПХДФ и   
13С12-мечеными конгенерами, добавляемыми при анализе, полное обоснование эффективности извлечения и компенсации потерь при очистке не обеспечивается. Поэтому дополнительные применяемые методы должны быть тщательно валидированы. Примеры хорошо зарекомендовавших себя методов экстракции и очистки указаны в приложении С.

Основной целью процедуры очистки экстракта исходного образца является удаление компонентов матрицы проб, которые могут перегружать метод разделения, мешать количественному определению или иным образом серьезно влиять на эффективность метода идентификации и количественного определения, а также для отделения диоксиноподобных ПХБ из ПХДП/ПХДФ. Кроме того, достигается обогащение аналитов в конечном экстракте пробы. Процедуры экстракции основаны на экстракции в аппарате Сокслета фракции менее 2 мм сухого и измельченного или просеянного твердого образца. Очистку проб проводят методом многоколонной жидкостной хроматографии с использованием разных адсорбентов.

Теоретически, можно использовать любой метод очистки, который извлекает аналиты в достаточных количествах. Кроме того, окончательный экстракт пробы не должен отрицательно влиять на работу аналитической системы или этап количественного определения. Однако все применяемые методы должны быть тщательно испытаны и пройти ряд требований по валидации методов, прежде чем их можно будет использовать (см. приложение D). Кроме того, проверка эффективности метода для каждой отдельной пробы должна быть частью применяемого протокола обеспечения качества.

9.2 Извлечение

Количество образца, используемого для извлечения, может меняться от 5 г до 50 г в зависимости от ожидаемого уровня загрязнения.

Внутренний стандарт, состоящий из 13С12-меченных конгенеров, перечисленных в таблице 2, должен быть добавлен сразу же в образец перед извлечением.

Процедура извлечения проводится при помощи экстракции в аппарате Сокслета с толуолом. Продолжительность экстракции следует регулировать в зависимости от типа и количества используемой пробы. Минимальное требование составляет 50 циклов экстракции или около 12 часов.

Другие растворители или другие методы, такие как экстракция жидкости под давлением, также могут использоваться, но должны иметь доказанную равную эффективность.

Таблица 2 - 13C меченые конгенеры, включенные во внутренний стандарт

|  |  |
| --- | --- |
| 13C-раствор с известным количеством вещества. Внутренний стандарт | |
| конгенеры ПХДП/ПХДФ | конгенеры ПХБ |
| 2,3,7,8-13C12-TCDD | 13C12-PCB 77 |
| 1,2,3,7,8-13C12-PeCDD | 13C12-PCB 81 |
| 1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDD | 13C12-PCB 126 |
| 1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDD | 13C12-PCB 169 |
| 1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDD |  |
| 1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDD | 13C12-PCB 105 |
| 13C12-OCDD | 13C12-PCB 114 |

*Окончание таблицы 2*

|  |  |
| --- | --- |
| 13C-раствор с известным количеством вещества. Внутренний стандарт | |
| Конгенеры ПХДП/ПХДФ | Конгенеры ПХБ |
|  | 13C12-PCB 118 |
| 2,3,7,8-13C12-TCDF | 13C12-PCB 123 |
| 1,2,3,7,8-13C12-PeCDF | 13C12-PCB 156 |
| 2,3,4,7,8-13C12-PeCDF | 13C12-PCB 157 |
| 1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDF | 13C12-PCB 167 |
| 1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDF | 13C12-PCB 189 |
| 2,3,4,6,7,8-13C12-HxCDF |  |
| 1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDF |  |
| 1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDF |  |
| 1,2,3,4,7,8,9-13C12-HpCDF |  |
| 13C12-OCDF |  |

9.3 Очистка

9.3.1 Общие положения

Методы очистки должны соответствующим образом подготовить экстракт пробы для последующего количественного определения. Процедуры очистки должны концентрировать ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобные ПХБ в экстрактах и удалять мешающие матричные компоненты, присутствующие в исходном экстракте.

Должны использоваться проверенные процедуры очистки, включающие два или более из следующих методов, которые можно комбинировать в разном порядке. Подробное описание некоторых процедур см. в Приложении D.

Другие методы также можно использовать, но они должны иметь такую же эффективность, как и нижеописанные методы.

9.3.2 Гельпроникающая хроматография

Интересный диапазон молекулярной массы для ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ от 200 г/моль до 500 г/моль может быть выделен из более крупных молекул и полимеров, которые могут перегружать другие методы очистки. Этот метод также может использоваться для сероочистки.

9.3.3 Многослойная колонка

Используется многослойная колоночная жидкостная хроматография с использованием кремнезема разной степени активности и модификации поверхности. Соединения с химическими свойствами, отличными от ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ, можно удалить.

9.3.4 Обработка серной кислотой

Прямая обработка экстракта проб серной кислотой возможна, но не рекомендуется   
из-за риска несчастного случая. Кроме того, это следует проводить очень осторожно, чтобы избежать потерь ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ на образующихся углеродных поверхностях.

9.3.5 Колонка с активированным углем

Колоночная адсорбционная хроматография с использованием активированного угля может использоваться для отделения плоских ПХДП/ПХДФ и копланарных молекул ПХБ от моно-орто-ПХБ и других мешающих неплоских молекул.

9.3.6 Колонка с оксидом алюминия

Используется колоночная жидкостная хроматография на оксиде алюминия разной степени активности и кислотности/валентности. Мешающие соединения с небольшими различиями в полярности или структуре по сравнению с ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобными ПХБ могут быть удалены.

Кроме того, колонки с оксидом алюминия можно использовать для отделения ПХДП/ПХДФ от диоксиноподобных ПХБ.

9.3.7 Сероочистка

Сероочистка может быть достигнута путем дефлегмирования экстракта с порошкообразной медью или гельпроникающей хроматографией.

9.4 Конечная концентрация очищенного экстракта пробы

Для достижения достаточных пределов обнаружения очищенный экстракт пробы должен быть сконцентрирован до объема от 25 мкл до 100 мкл перед количественным определением. Конечным растворителем должен быть нонаном, толуолом или другим высококипящим растворителем.

Хотя ПХДП/ПХДФ имеют довольно высокие температуры кипения (более 320 °C), механизмы переноса паровой фазы и образование аэрозоля при испарении растворителя могут привести к существенным потерям при концентрации объемов менее 10 мл. В зависимости от метода, который будет использоваться для уменьшения объема растворителя, необходимо учитывать следующие меры предосторожности:

a) Ротационный испаритель:

Потери могут быть существенными при уменьшении объемов растворителя ниже   
10 мл. Мерами противодействия являются использование контролируемого вакуума в зависимости от давления паров и температуры кипения растворителя, добавление высококипящего растворителя в качестве противоокислителя, а также использование сосудов особой формы (например, клинообразной).

b) Испарители с потоком рабочего газа:

Объемы нельзя уменьшать менее чем 1 мл.

c) Поток азота:

Следует избегать чрезмерного потока азота, который нарушает поверхность растворителя. Форма флакона также оказывает некоторое влияние на возможные потери. Клинообразные флаконы или объемные вставки должны использоваться для уменьшения объема ниже 200 мкл.

d) Кудерна Даниш[[2]](#footnote-2)):

Чтобы избежать первоначальных потерь необходимо предварительно смочить колонку примерно 1 мл растворителя. Следует добавить стружку для кипячения. Отрегулировать вертикальное положение аппарата. При правильной скорости дистилляции, шары колонны активно вибрируют, но камеры не наполняются до краев. Отрегулировать температуру водяной бани. При достижении объема экстракта 1 мл, испарительную колбу извлекают, колонку Снайдера заменяют на меньшую и продолжают испарение.

9.5 Добавление восстановительного стандарта

Самым последним этапом перед количественным определением является добавление восстановительных стандартов для расчета темпов восстановления внутренних стандартов.

Восстановительные стандарты должны быть добавлены непосредственно перед процедурой количественного определения. Пробы с добавленным восстановительным стандартом, которые не могут быть проанализированы по эксплуатационным причинам (отказ прибора), должны храниться как можно дольше, и следует избегать любого дальнейшего неконтролируемого испарения растворителя.

Восстановительные стандарты должны быть добавлены после окончательного уменьшения объема. Следует избегать любого дальнейшего прямого снижения объема. Допустимо медленное испарение при комнатной температуре из открытого флакона с пробой до объема около 25 мкл.

10 Анализ HRGC-HRMS

10.1 Общие положения

ГХ-МС анализы ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ должны проводиться на приборе ГХ-МС высокого разрешения, оборудованным газовым хроматографом высокого разрешения, автодозатором, масс-селективным детектором высокого разрешения и системой данных для управления прибором, сбором и обработкой данных.

10.2 Газохроматографический анализ

Газохроматографическое разделение должно быть выполнено так, чтобы было достигнуто достаточное разделение всех конгенеров ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ, и чтобы соблюдались критерии качества, указанные в 10.4 и 10.5.

В настоящее время для ПХДП/ПХДФ не существует капиллярной колонки, позволяющей отделить все 2,3,7,8-замещенные конгенеры от всех других   
не-2,3,7,8-замещенных конгенеров. Полное разделение может быть достигнуто только при анализе пробы на разных капиллярных колонках разной полярности.

При анализе диоксиноподобных ПХБ существуют аналогичные проблемы для разделения всех копланарных и моно-орто конгенеров. В настоящее время доступная колонка, которая способна отделить все двенадцать диоксиноподобных конгенеров ПХБ от всех других недиоксиноподобных конгенеров ПХБ, отсутствует.

10.3 Масс-селективное обнаружение

Масс-селективный детектор высокого разрешения с минимальным разрешением   
10000 используется для обнаружения ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ. Это позволяет использовать 13С12-меченые конгенеры в качестве внутренних стандартов для всех 17 конгенеров ПХДП/ПХДФ и двенадцати диоксиноподобных конгенеров ПХБ.

Масс-селективный детектор используется в режиме MID (обнаружение нескольких ионов), ГХ колонка напрямую связана с масс-селективным детектором. Температура источника ионов должна быть в пределах от 250 °C до 270 °C в зависимости от типа прибора. Для достижения соответствующей чувствительности способность обнаружения должна быть не менее 200 фг для 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксина.

Массы, указанные в таблице 3 и таблице 4, должны быть записаны в режиме MID для идентификации и количественного определения. Для каждого представляющего интерес конгенера ПХДП/ПХДФ или ПХБ как минимум два иона кластера молекулярных изотопов должны быть зарегистрированы как для оригинального, так и для добавленного  
13C12-меченного конгенера.

Кроме того, массы для контроля качества точного определения массы должны быть измерены в зависимости от типа прибора, например, фиксированная масса, калибровочная масса, проверка фиксированной массы.

Интервалы времени для окон MID должны быть определены калибровочными методами так, чтобы все представляющие интерес конгенеры элюировались в пределах соответствующего окна MID. В случае, когда необходима сумма концентраций групп изомеров, интервал времени удерживания для всех изомеров группы изомеров должен быть определен путем измерения стандартной смеси, содержащей первый и последний элюирующие изомеры каждой группы изомеров, соответствующие используемой колонке ГХ. В качестве альтернативы можно использовать экстракт летучей золы или любой другой раствор, содержащий все оригинальные конгенеры ПХДП/ПХДФ.

Таблица 3 - Массы для обнаружения и количественного определения ПХДП/ПХДФ

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Дибензофураны | | Дибензо-п-диоксины | |
| 12C | 13C | 12C | 13C |
| Tetra-CDD/F | 303,901 6 | 315,941 9 | 319,8965 | 331,936 8 |
| 305,898 7 | 317,938 9 | 321,8937 | 333,933 9 |
| Penta-CDD/F | 339,859 8 | 351,900 0 | 355,8547 | 367,894 9 |
| 341,856 9 | 353,897 0 | 357,8518 | 369,891 9 |
| Hexa-CDD/F | 373,820 8 | 385,861 0 | 389,8157 | 401,855 9 |
| 375,817 9 | 387,858 0 | 391,8128 | 403,852 9 |
| Hepta-CDD/F | 407,781 8 | 419,822 0 | 423,7767 | 435,816 9 |
| 409,778 9 | 421,819 0 | 425,7738 | 437,814 0 |
| Octa-CDD/F | 441,742 8 | 453,783 0 | 457,7377 | 469,777 9 |
| 443,739 9 | 455,780 1 | 459,7348 | 471,775 0 |

Таблица 4 - Массы для обнаружения и количественного определения ПХБ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Гомологичные группы | 12C | 13C |
| Trichloro-PCB | 255,961 3 | 268,001 6 |
| 257,958 4 | 269,998 6 |
| Tetrachloro-PCB | 289,922 3 | 301,962 6 |
| 291,919 4 | 303,959 7 |
| Pentachloro-PCB | 325,880 4 | 337,920 7 |
| 327,877 5 | 339,917 7 |
| Trichloro-PCB | 255,961 3 | 268,001 6 |
| 257,958 4 | 269,998 6 |
| Tetrachloro-PCB | 289,922 3 | 301,962 6 |
| 291,919 4 | 303,959 7 |
| Pentachloro-PCB | 325,880 4 | 337,920 7 |
| 327,877 5 | 339,917 7 |
| 499,679 7 | 511,719 9 |

10.4 Минимальные требования для идентификации ПХДФ/ПХДП и ПХД

10.4.1 Соотношение изотопов между двумя регистрируемыми ионами молекулярного изотопного кластера должно соответствовать теоретическому значению в пределах (± 15) % (см. таблицу 5).

Таблица 5 - Пределы изотопных отношений

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Нижняя граница изотопного отношения | Теоретическое значение изотопного отношения | Верхняя граница изотопного отношения |
| TCDD/F | 0,65 | 0,77 (M/M+2) | 0,88 |
| PeCDD/F | 0,55 | 0,64 (M+4/M+2) | 0,75 |
| HxCDD/F | 0,69 | 0,81 (M+4/M+2) | 0,94 |
| HpCDD/F | 0,83 | 0,96 (M+4/M+2) | 1,13 |
| OCDD/F | 0,74 | 0,89 (M+2/M+4) | 1,009 |

10.4.2 Время выдержки оригинального 2,3,7,8-хлорзамещенного изомера (конгенеры от Cl4 до Cl6) должно находиться в пределах окна времени от плюс 3 с до минус 3 с, на основании времени выдержки соответствующего 13C12-меченого изомера в пробе. Для идентификации низких концентраций (S/N < 10) допустим временный интервал (± 10) с. В качестве альтернативы можно рассчитать относительное время выдержки на основании восстановительного стандарта (например, 13C12-1,2,3,4-TCDF). Разница не должна быть более 0,3 % по сравнению с калибровочным стандартом.

10.4.3 Отношение сигнал/шум необработанных данных должно быть не менее 3:1 для трех последовательных сканирований сигнала, используемого для идентификации. Шум базисной линии должен быть измерен перед сигналом оригинального конгенера в пределах окна без сигнала, соответствующего десятикратной ширине сигнала на половине высоты. Берется двойное амплитудное значение.

10.5 Минимальные требования для количественного определения ПХДФ/ПХДП и ПХД

10.5.1 В настоящее время для анализа ПХДП/ПХДФ не существует хроматографической колонки, способной отделить все 2,3,7,8-хлорзамещенные конгенеры от всех других, не-2,3,7,8-хлорзамещенных конгенеров. Полное разделение может быть достигнуто только путем многостороннего анализа пробы на разных колонках разного характера (полярности) или с использованием прибора GC-QQQ.

С помощью этого метода можно сообщать данные одной колонки, однако в случаях, когда превышен нормативный предел или требуются данные, специфичные для конгенера, необходимо провести подтверждающий анализ на второй колонке или с использованием прибора GC-QQQ.

Для анализа диоксиноподобных ПХБ существуют аналогичные проблемы для разделения всех копланарных и моно-орто конгенеров. В настоящее время не существует доступной колонки, которая способна отделить все двенадцать диоксиноподобных конгенеров ПХБ от всех других не диоксиноподобных конгенеров ПХБ. Популярным методом является использование одной относительно неполярной колонки (например, DB-5). Разделение конгенера ПХБ-123 является ключевым моментом газохроматографического разделения. Но из-за незначительного вклада в общий ТЭ это приводит к несущественному увеличению неопределенности метода.

10.5.2 Форма пика газохроматографического сигнала конгенера должна содержать десять и более мест отбора проб (сканирующих устройств).

10.5.3 2,3,7,8-ТХПД должен быть отделен от всех других мешающих изомеров в пределах 25 % впадины ниже вершины второстепенного пика по отношению к высоте этого пика.

10.5.4 Коэффициент восстановления каждого отдельного 2,3,7,8-хлорзамещенного ПХДП/ПХДФ внутренних стандартов в каждой пробе должен быть в пределах:

- от 50 % до 130 % для тетра- и шестихлористых конгенеров;

- от 40 % до 130 % для гепта- и октахлорированных конгенеров.

Если вышеуказанные диапазоны превышены для одного или нескольких конгенеров, то нижеуказанные диапазоны допустимы для конгенеров с выходом за пределы этих диапазонов, если сумма концентраций этих конгенеров составляет менее 10 % от общего ТЭ в пробе.

- от 30 % до 150 % для тетра- и шестихлористых конгенеров;

- от 20 % до 150 % для гепта- и октахлорированных конгенеров.

10.5.5 Отношение сигнал/шум сигнала 13C12-меченых конгенеров, используемых для количественного определения, должно быть более 20:1.

10.5.6 Диапазон измерения должен быть линейным (по крайней мере, в диапазоне концентраций в 100 раз). Стандартное отклонение коэффициента относительной чувствительности не должно превышать 15 % и должно основываться как минимум на пяти измерительных точках во всем диапазоне.

10.5.7 Аналитический холостая проба должна быть проанализирована в соответствии с пунктом 10.6. Значения для холостой пробы всех представляющих интерес конгенеров должны быть равны или меньше предела обнаружения метода. Или же, обнаруженные уровни должны быть как минимум в 10 раз ниже самых низких измеренных концентраций в серии проб.

10.6 Калибровка системы HRGC-HRMS

10.6.1 Общие положения

Калибровку проводят не менее чем с пятью калибровочными растворами. Эти растворы содержат все представляющие интерес оригинальные конгенеры в разных точно определенных количествах и все 13C12-меченые стандарты (внутренние стандарты и восстановительные стандарты) в тех же концентрациях, что и ожидаемые в растворах проб с добавками, принимая во внимание 100 % восстановление. Диапазон калибровки должен охватывать концентрации пробы.

10.6.2 Калибровка для 2,3,7,8-конгенеров

Калибровочная кривая используется для расчета коэффициента относительной чувствительности для каждого изучаемого конгенера. Коэффициенты относительной чувствительности используются вместе с 13C12-мечеными конгенерами, добавляемыми в пробу для количественного определения массы изучаемых оригинальных конгенеров методом изотопного разбавления.

Частота калибровки зависит от стабильности прибора. Должны выполняться ежедневные проверки калибровки. Кроме того, полную калибровку необходимо повторять после внесения существенных изменений, таких как:

a) использование нового или отремонтированного оборудования;

b) замена колонок ГХ;

c) после очистки систем разделения и обнаружения;

d) если отклонение введенной калибровочной меры превышает 20 %.

Коэффициент относительной чувствительности для конгенера i определяется и рассчитывается по формуле (1):

(1)

Где: *rrf*i – это коэффициент относительной чувствительности оригинального конгенера i относительно 13C12-меченого конгенера i;

Ai[12C] – область оригинального конгенера i;

Ai[13C] – область 13C12-меченого конгенера i;

*c*i[12C] – концентрация оригинального конгенера i в калибровочном растворе;

*c*i[13C] – концентрация 13C12-меченого конгенера i в калибровочном растворе.

10.6.3 Калибровка по сумме групп гомологов

Калибровка масс-селективного детектора выполняется таким же образом и с такими же калибровочными растворами, что и для отдельных конгенеров. Коэффициент относительной чувствительности для каждой группы гомологов рассчитывают путем сложения всех площадей пиков всех оригинальных конгенеров одной и той же группы гомологов, которые включены в калибровочный раствор относительно одного 13C12-меченого конгенера. В таблице 6 показаны отношения между оригинальными конгенерами и 13C12-мечеными конгенерами.

Таблица 6 - Отношение для калибровки групп гомологов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Калибровка ПХДП гомологов | | Калибровка ПХДФ гомологов | |
| Оригинальный изомер | 13C-изомер | Оригинальный изомер | 13C-изомер |
| Тетрахлоро гомологи | 2,3,7,8 | 2,3,7,8 | 2,3,7,8 | 2,3,7,8 |
| Пентахлор гомологи | 1,2,3,7,8 | 1,2,3,7,8 | 1,2,3,7,8  2,3,4,7,8 | 1,2,3,7,8 |
| Гексахлор гомологи | 1,2,3,4,7,8  1,2,3,6,7,8  1,2,3,7,8,9 | 1,2,3,7,8,9 | 1,2,3,4,7,8  1,2,3,6,7,8  1,2,3,7,8,9  2,3,4,6,7,8 | 2,3,4,6,7,8 |
| Гептахлор гомологи | 1,2,3,4,6,7,8 | 1,2,3,4,6,7,8 | 1,2,3,4,6,7,8  1,2,3,4,7,8,9 | 1,2,3,4,6,7,8 |

10.7 Количественное определение результатов HRGC-HRMS

10.7.1 Количественное определение концентраций 2,3,7,8-конгенеров

Концентрация конгенера i в пробе рассчитывается по Формуле (2):

(2)

где: *rrf*i — это коэффициент относительной чувствительности оригинального конгенера i относительно 13C12-меченого конгенера i;

Ai[12C] - область оригинального конгенера i;

Ai[13C] - область 13C12-меченого конгенера i;

*c*i[12C] - концентрация оригинального конгенера i пробе на основании сухого вещества;

*c*i[13C] - концентрация 13C12-меченого конгенера i в пробе.

Концентрации всех изучаемых конгенеров в образцах должны находиться в пределах линейного диапазона метода. Высокие концентрации оригинальных конгенеров приводят к наложению в диапазоне масс между высокими изотопными ионами (т.е. M+12, M+14) оригинальных конгенеров с низкими изотопными ионами (M, M+2) 13C12-меченых стандартов, особенно для более высоких хлорированных конгенеров. Это приведет к существенному отклонению от линейности за пределами массового соотношения 100. Следует избегать переоценки степени восстановления и недооценки количества оригинального конгенера. Пробы, превышающие массовое соотношение более чем в 100 раз, необходимо повторить с меньшим количеством пробы.

10.7.2 Количественное определение степеней восстановления 13C-меченых стандартов

Степени восстановления внутренних стандартов выражаются количественно по сравнению с восстановительным стандартом с использованием формулы (3):

(3)

где: Ri – степень восстановления внутреннего стандарта в процентах;

rrfi - коэффициент относительной чувствительности внутреннего стандарта i относительно 13C12-меченого восстановительного стандарта;

A[R] – область восстановительного стандарта;

Ai[E] – область внутреннего стандарта i;

c[R] – концентрация восстановительного стандарта;

ci[E] – концентрация внутреннего стандарта i.

10.7.3 Количественное определение суммы групп гомологов

Сумма концентраций всех конгенеров группы гомологов в пробе рассчитывается по формуле (4):

(4)

где: rrfi - коэффициент относительной чувствительности оригинального конгенера i относительно 13C12-меченого конгенера;

Ʃ*A*i[12C] – сумма областей всех оригинальных конгенеров группы гомологов;

*A*i[13C] - область 13C12-меченого конгенера i;

Ch[12C] – сумма концентраций всех оригинальных конгенеров группы гомологов в пробе;

*c*i[13C] – концентрация 13C12-меченого конгенера i в пробе.

10.7.4 Расчет токсического эквивалента

Общая концентрация ТЭ ПХДП/ПХДФ рассчитывается по Формуле (5) путем сложения концентраций 17 отдельных 2,3,7,8-хлорзамещенных ПХДП/ПХДФ, умноженных на соответствующий ПЭТ (см. приложение А).

Общая концентрация ТЭ диоксиноподобных ПХБ рассчитывается по Формуле (5) путем сложения концентраций двенадцати отдельных копланарных и моно-орто конгенеров ПХБ, умноженных на соответствующий ПЭТ (см. Приложение D).

(5)

где: TEQ - сумма концентраций всех оригинальных изучаемых конгенеров, умноженных на соответствующий коэффициент токсической эквивалентности;

ci[12C] - концентрация оригинального конгенера i в пробе;

TEFi - коэффициент токсической эквивалентности конгенера i.

10.7.5 Расчет предела обнаружения и предела количественного определения

10.7.5.1 Расчет предела обнаружения

Если аналитическая холостая проба не может быть обнаружена, предел обнаружения (Xld) рассчитывается путем количественного определения виртуального наименьшего возможного пика, определяемого минимальными требованиями для идентификации и количественного определения (см. 10.4.3). Иначе среднее значение аналитической холостой пробы, добавленное к трехкратному стандартному отклонению аналитической холостой пробы, определяется в виде Xld.

Примечание - Аналитические холостые пробы обычно не обнаруживаются для ПХДП/ПХДФ, если стеклянная тара и другое лабораторное оборудование очищаются должным образом и используются химические вещества высокого качества. В случае ПХБ невозможно полностью отказаться от аналитических холостых проб из-за их широкого применения во всем мире в течение длительного периода времени в разных областях и, как следствие, повсеместного фонового уровня. Следовательно, растворители и адсорбенты, а также воздух в помещении могут быть загрязнены в обнаруживаемых концентрациях, что приводит к повсеместным значениям для холостой пробы.

10.7.5.2 Расчет предела количественного определения

Если аналитическая холостая проба не может быть обнаружена, предел количественного определения (LOQ) рассчитывается путем количественного определения виртуального наименьшего возможного пика, как описано в 10.4.3, но с использованием отношения сигнал/шум 6 или 10 вместо 3, в зависимости от принятой неопределенности результатов.

При иных обстоятельствах LOQ определяется в виде среднего аналитического значения холостой пробы плюс пяти/десятикратное стандартное отклонение аналитического значения холостой пробы. Коэффициент от пяти до десяти зависит от принятой неопределенности результатов.

11 Выражение результатов

Должны быть указаны массовые концентрации отдельных соединений в нанограммах на килограмм (нг/кг) в пересчете на сухое вещество с двумя значащими цифрами.

*Примеры:* OCDD 11 нг/кг DM

1,2,3,6,7,8-HxCDF 1,2 нг/кг DM

DL PCB 81 0,14 нг/кг DM

Это также применяется к расчету суммы групп гомологов (10.7.3), пределов обнаружения (10.7.5.1) и количественного определения (10.7.5.2).

ПЭТ рассчитывают и выражают, как указано в 10.7.4.

12 Точность

Производные показатели данных метода были оценены (см. приложение D).

13 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на документ по стандартизации (EN 16190);

b) полную идентификацию образца;

c) отчет о предварительной обработке;

d) краткое описание метода экстракции и очистки пробы;

e) аналитические результаты, содержащие уровни отдельных конгенеров ПХДП/ПХДФ и ПХД (см. п.11);

f) восстановление отдельных внутренних стандартов;

g) любые данные, не указанные в данном документе или являющиеся дополнительными, а также любой фактор, который мог повлиять на результаты.

**Приложение A**

*(информационное)*

**Коэффициент токсической эквивалентности (КТЭ)**

Наиболее токсичными считаются диоксины и фураны с атомами хлора во 2, 3, 7 и 8 положениях. Из них 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксин (ТХПД), обладающий наибольшей токсичностью, является наиболее изученным и наиболее известным. Исследования на животных показали, что 2,3,7,8-ТХПД может быть смертельным в очень малых концентрациях. Среди известных токсинов это одно из самых ядовитых веществ. Разные конгенеры ПХДП/ПХДФ обладают многими одинаковыми биологическими эффектами, но с разной силой.

В окружающей среде ПХДП/ПХДФ практически никогда не появляются в виде отдельных соединений, а всегда представляют собой сложную смесь, связанную с другими структурно родственными («диоксиноподобными») соединениями, такими как ПХБ.

В системе ТЭ в качестве стандарта используется 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксин, по которому токсичность других соединений взвешивается в виде токсичных эквивалентов (ТЭ). Эта нормализация основана на предположении о том, что ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобные соединения действуют по одному и тому же механизму действия. Токсическое воздействие оценивается при помощи исследований субхронической токсичности и определенных биохимических свойств, таких как способность связываться с рецептором Ah.

Токсичность отдельного конгенера определяется при помощи его коэффициентом токсической эквивалентности (КТЭ), описывающим индивидуальную токсичность по сравнению с токсичностью 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксина. Количество или концентрация каждого соответствующего конгенера умножается на соответствующий КТЭ для расчета соответствующего токсического эквивалента. Если все конгенеры представлены в виде «эквивалентов 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксина», их можно просто сложить, и полученный ТЭ представляет собой общую токсичность смеси.

В настоящее время для ПХДП/ПХДФ используются две разные концепции КТЭ. Концепция I-TEF была разработана НАТО-CCMS в 1988 году, а концепция ВОЗ-КТЭ была опубликована ВОЗ в 1998 году. В случае диоксиноподобных ПХБ только концепция   
ВОЗ-КТЭ включает в себя коэффициенты токсической эквивалентности. Значения КТЭ для обеих схем указаны в Таблице А.1.

Таблица A.1 Значения КТЭ для 2,3,7,8 ПХДП/ПХДФ конгенеров и диоксиноподобных ПХБ конгенеров в соответствии с концепциями I-TEF и ВОЗ-КТЭ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Конгенер | ВОЗ 2005 КТЭ ВОЗ  Люди | I-TEF NATO-CCMS |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0,1 | 0,1 |

*Окончание таблицы A.1*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Конгенер | ВОЗ 2005 КТЭ  ВОЗ  Люди | I-TEF NATO-CCMS |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,01 | 0,01 |
| OCDD | 0,000 3 | 0,001 |
| 2,3,7,8-TCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0,05 | 0,05 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0,5 | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0,01 | 0,01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0,01 | 0,01 |
| OCDF | 0,000 3 | 0,001 |
|  |  |  |
| 3,4,4',5-TCB (81) | 0,000 3 | –- |
| 3,3',4,4'-TCB (77) | 0,000 1 | –- |
| 3,3',4,4',5-PeCB (126) | 0,1 | –- |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169) | 0,03 | –- |
|  |  |  |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (105) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,4,4',5-PeCB (114) | 0,000 03 | –- |
| 2,3',4,4',5-PeCB (118) | 0,000 03 | –- |
| 2',3,4,4',5-PeCB (123) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB (156) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157) | 0,000 03 | –- |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189) | 0,000 03 | –- |

**Приложение B**

*(информационное)*

**Примеры методов экстракции и очистки**

B.1 Пример A

B.1.1 Общие положения

Этот метод применяется для определения ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ в сухих твердых пробах с размером частиц < 2 мм.

Объемы проб, используемые для анализа, должны быть адаптированы так, чтобы ожидаемое количество аналита находилось между пределом обнаружения и верхней границей калибровочного диапазона. Образцы, превышающие верхний предел калибровочного диапазона, необходимо повторить с меньшим количеством пробы.

Описанный метод также применяется для определения только ПХДП/ПХДФ или ПХБ. В этом случае этапы очистки могут быть сокращены соответствующим образом.

B.1.2 Химические продукты

B.1.2.1 Пропанон (ацетон), C3H6O.

B.1.2.2 Бензол, C6H6

B.1.2.3 ЦелитТМ**[[3]](#footnote-3)**)545.

B.1.2.4 Дихлорметан, CH2CL2.

B.1.2.5 Этанол, C2H5OH, абсолютный, аналитическая степень чистоты.

B.1.2.6 Экстракционные вставки, чистая целлюлоза.

B.1.2.7 Стеклянные шарики, 5 мм.

B.1.2.8 n-гексан, C6H14.

B.1.2.9 Основной оксид алюминия, Al2O3.

B.1.2.10 Силикагель 63, ячейка к 200 ячейке, активный.

B.1.2.11 Хлористый натрий, NaCl, аналитическая степень чистоты.

B.1.2.12 Сульфат натрия, NaSO4, аналитическая степень чистоты.

B.1.2.13 Едкий натр, NaOH, 1 ммоль/л.

B.1.2.14 Серная кислота, H2SO4, аналитическая степень чистоты, от 95 % до 97 %.

B.1.2.15 Морской песок, аналитическая степень чистоты.

B.1.2.16 Толуол, C6H5CH3.

B.1.3 Процедура

B.1.3.1 Метод добавления проб

Взвесьте точное количество от 10 г до 25 г (± 0,1) г лиофилизированной и измельченной пробы ила или компоста в колбе Эрленмейера с притертым горлышком.

В пробу добавляют 100 мкл 13С-раствора «осадка сточных вод» и 100 мкл   
13С-раствора «ВОЗ» (ПХБ). Составы этих растворов перечислены в таблицах B.1 и B.2.

После добавления закройте колбу и встряхивайте образец в течение 1 ч при помощи механического встряхивателя.

Таблица B.1. Раствор с известным количеством «осадка сточных вод»

|  |  |
| --- | --- |
| 13C-раствор с известным количеством «осадка сточных вод» | мкг/100 мкл |
| 2,3,7,8-13C12-TCDD | 20 |
| 1,2,3,7,8-13C12-PeCDD | 40 |
| 1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDD | 40 |
| 1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDD | 140 |
| 1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDD | 80 |
| 1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDD | 2 500 |
| 13C12-OCDD | 8 500 |
| 2,3,7,8-13C12-TCDF | 60 |
| 1,2,3,7,8-13C12-PeCDF | 40 |
| 2,3,4,7,8-13C12-PeCDF | 40 |
| 1,2,3,4,7,8-13C12-HxCDF | 40 |
| 1,2,3,6,7,8-13C12-HxCDF | 40 |
| 2,3,4,6,7,8-13C12-HxCDF | 80 |
| 1,2,3,7,8,9-13C12-HxCDF | 20 |
| 1,2,3,4,6,7,8-13C12-HpCDF | 500 |
| 1,2,3,4,7,8,9-13C12-HpCDF | 40 |
| 13C12-OCDF | 800 |

Таблица B.2. Раствор с известным количеством «ВОЗ»

|  |  |
| --- | --- |
| 13C-раствор с известным количеством «ВОЗ» | мкг/100 мкл |
| 13C12-PCB – 81 | 500 |
| 13C12-PCB – 126 | 500 |
| 13C12-PCB – 169 | 500 |
| 13C12-PCB – 105 | 1 000 |
| 13C12-PCB – 114 | 1 000 |

*Окончание таблицы В.2*

|  |  |
| --- | --- |
| 13C-раствор с известным количеством «ВОЗ» | мкг/100 мкл |
| 13C12-PCB – 118 | 1000 |
| 13C12-PCB – 123 | 1000 |
| 13C12-PCB – 156 | 1000 |
| 13C12-PCB – 157 | 1000 |
| 13C12-PCB – 167 | 1000 |
| 13C12-PCB – 189 | 1000 |

B.1.3.2 Извлечение

В зависимости от объема пробы используйте для экстракции 150 мл или 250 мл устройства Сокслета.

Необходим правильный размер сердечника из целлюлозы (33 мм x 130 мм для адаптера на 150 мл и 33 мм x 205 мм для адаптера на 250 мл).

Сердечник помещают в мерный стакан нужного размера.

Разбавленная и гомогенизированная проба осадка или компоста добавляется в сердечник, а некоторые устойчивые частицы промываются небольшим количеством толуола (В.1.2.16), и также помещаются в сердечник. Колбу промывают три раза.

После этого сердечник закрывают тканью из целлюлозы и стекловолокна и вставляют в стеклянный адаптер. Некоторое количество стойкого толуола в мерном стакане также промывают и заливают в стеклянный адаптер.

Теперь стеклянный переходник устанавливается на правую круглодонную колбу объемом 500 мл, наполненную цеолитом (В.1.2.15), и все оборудование помещается в нагреватель, закрываемый изолирующей крышкой.

Теперь адаптер дважды заполнен толуолом до сливания сифоном.

После полного слива толуола приступают к экстракции. Время экстракции составляет около 12 часов или не менее 50 циклов экстракции. После охлаждения аппарата оставшийся в стеклянном адаптере толуол добавляют к экстракту в круглодонную колбу. Экстракт концентрируют с использованием роторного испарителя примерно до 5 мл.

B.1.3.3 Очистка

B.1.3.3.1 Схема процедуры очистки

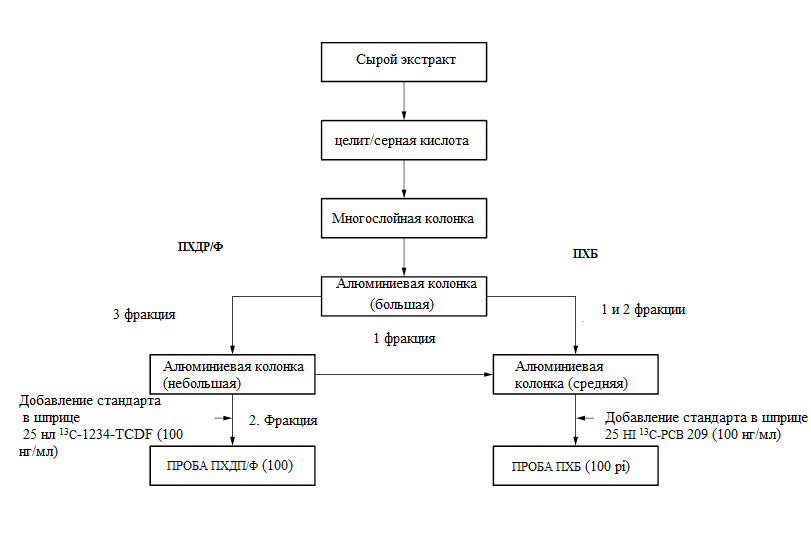


Рисунок B.1. Схема процедуры очистки

B.1.3.3.2 Подготовка адсорбентов

B.1.3.3.3 ЦелитTM/серная кислота

Для приготовления 200 г очищающего материала взвесьте 100 г ЦелитаТМ (В.1.2.3) и такое же количество серной кислоты (В.1.2.14) в коническую колбу объемом 1000 мл. Закройте колбу и немного встряхните рукой, пока все не перемешается.

Перемешивайте в течение 1 ч при помощи механического встряхивания.

Оставьте в закрытом положении.

B.1.3.3.4 Силикагель/серная кислота (44 %)

Для приготовления 100 г чистящего средства взвесьте 56 г силикагеля (В.1.2.10) и 46 г серной кислоты (В.1.2.14) (от 95 % до 97 %) в коническую колбу, закройте колбу и экстрагируйте в течение 1 ч при помощи механического встряхивания.

B.1.3.3.5 Силикагель/гидроксид натрия (33 %)

Для приготовления 100 г очищающего материала взвесьте 67 г силикагеля (В.1.2.10) и 33 г 1 моль/л едкого натра (В.1.2.13) в коническую колбу, закройте колбу и выдержите в течение 1 ч при помощи механического встряхивания.

B.1.3.3.6 Подготовка колонок для очистки

B.1.3.3.7 ЦелитTM- колонка

Стеклянная колонка (диаметр 25 мм, длина 300 мм, крупный стеклокерамический припой, резервуар 300 мл, запорный кран из ПТФЭ) заполняется (сверху вниз):

— 5 г силикагеля (B.1.2.10);

— 30 г ЦелитаTM (B.1.2.3) / серной кислоты (B.1.2.14) (1/1);

— 5 г силикагеля (B.1.2.10).

Колонку выдерживают с 70 мл н-гексана (В.1.2.8)/дихлорметан (В.1.2.4) (80/20). Добавьте пробу в колонку и после инфильтрации промойте колбу, в которой хранилась проба, небольшим количеством н-гексана (В.1.2.8) и добавьте тоже.

Промывание повторяют три раза и элюируют пробу 200 мл н-гексана (В.1.2.8).

Элюат концентрируют на ротационном испарителе при температуре от 40 °C до 50 °C под вакуумом примерно до 5 мл.

B.1.3.3.8 Многослойная колонка

Стеклянная колонка (диаметр 25 мм, длина 300 мм, крупный стеклокерамический припой, резервуар 300 мл, запорный кран из ПТФЭ) заполняется (сверху вниз):

— 2 г силикагеля (B.1.2.10);

— 5 г силикагеля (B.1.2.10)/гидроксид натрия (B.1.2.13) (33 % 1 моль/л);

— 2 г силикагеля (B.1.2.10);

— 10 г силикагеля (B.1.2.10)/серная кислота (B.1.2.14) (44 %);

— 2 г силикагеля (B.1.2.10);

— 10 г безводного сульфата натрия (B.1.2.12).

Колонку кондиционируют с 150 мл н-гексана (В.1.2.8). Добавьте пробу в колонку и после инфильтрации промойте колбу, в которой хранился образец, небольшим количеством н-гексана (В.1.2.8) и добавить его тоже.

Промывание повторяют три раза и элюируют образец с 250 мл н-гексана (В.1.2.8).

Элюат концентрируют на ротационном испарителе при температуре от 40 °C до 50 °C под вакуумом примерно до 5 мл.

B.1.3.3.9 Большая колонка с оксидом алюминия

Стеклянная колонка (диаметр 25 мм, длина 300 мм, крупный стеклокерамический припой, резервуар 300 мл, запорный кран из ПТФЭ) заполнена (сверху вниз):

- 25 г основного оксида алюминия (В.1.2.9);

- 20 г безводного сульфата натрия (В.1.2.12).

Колонку кондиционируют в 150 мл н-гексана (В.1.2.8). Добавьте образец в колонку и после инфильтрации промойте колбу, в которой хранился образец, небольшим количеством бензола (В.1.2.2) и добавьте его тоже.

Повторите промывание три раза. Необходимо элюировать образец при помощи:

- 80 мл бензола (В.1.2.2);

- 20 мл н-гексана (В.1.2.8)/дихлорметана (В.1.2.4) (98/2);

- 150 мл н-гексана (В.1.2.8)/дихлорметана (В.1.2.4) (1/1).

Первая и вторая фракции содержат ПХБ, а третья фракция содержит ПХДП/ПХДФ. Элюаты концентрируют на ротационном испарителе при температуре от 40 °C до 50 °C под вакуумом примерно до 5 мл.

B.1.3.3.10 Маленькая колонка с оксидом алюминия

Стеклянная колонка (150 мм длина, 8 мм внутренний диаметр, крупный стеклокерамический припой или пробка из стекловаты, резервуар 250 мл, запорный кран стела или из ПТФЭ) заполнена (сверху вниз):

- 2,5 г основного оксида алюминия (В.1.2.9);

- 2 г безводного сульфата натрия (В.1.2.12).

Колонку кондиционируют с 40 мл н-гексана (В.1.2.8). Добавьте пробу (третья фракция в B.1.3.3.3) в колонку и после инфильтрации промойте колбу, в которой хранился образец, небольшим количеством н-гексана (B.1.2.8)/дихлорметана (B.1.2.4) (98/2) и добавьте его тоже.

Повторите промывание три раза. Необходимо элюировать образец при помощи:

- 40 мл н-гексана (В.1.2.8)/дихлорметана (В.1.2.4) (98/2);

- 25 мл н-гексана (В.1.2.8)/дихлорметана (В.1.2.4) (1/1).

Первая фракция содержит ПХБ и объединяется с первой и второй фракциями из В.1.3.3.3. Объединенные элюаты концентрируются на ротационном испарителе при температуре от 40 °С до 50 °С в вакууме до приблизительно 5 мл.

Вторая фракция содержит ПХДП/ПХДФ и концентрируется на ротационном испарителе при температуре от 40 °C до 50 °C под вакуумом примерно до 5 мл.

B.1.3.3.11 Средняя колонка с оксидом алюминия

Стеклянная колонка (200 мм длина, 15 мм внутренний диаметр, крупный стеклокерамический припой или пробка из стекловаты, резервуар 250 мл, запорный кран стела или из ПТФЭ) заполнена (сверху вниз):

- 6 г базового оксида алюминия (B.1.2.9);

- 4 г безводного сульфата натрия (B.1.2.12).

Колонку кондиционируют с 60 мл н-гексана (В.1.2.8). Добавьте пробу (объединенные элюаты ПХБ из В.1.3.3.4) в колонку и после инфильтрации промойте колбу, в которой хранилась проба, небольшим количеством н-гексана (В.1.2.8) и добавьте его тоже.

Повторите промывание три раза.

Элюируйте пробу при помощи:

- 60 мл н-гексана (B.1.2.8);

- 40 мл н-гексана (B.1.2.8)/дихлорметана (B.1.2.4) (7/3).

Вторая фракция содержит ПХБ и концентрируется на ротационном испарителе при температуре от 40 °C до 50 °C под вакуумом до приблизительно 5 мл.

B.1.3.4 Подготовка раствора пробы для измерения

B.1.3.4.1 ПХДП/ПХДФ

Концентрированный элюат после процедуры очистки, см. рисунок А.1, количественно переносят в градуированную коническую пробирку. Промойте большую пробирку толуолом и добавьте ополаскиватель в коническую пробирку.

Пробу концентрируют, применяя слабый поток азота до 100 мкл, и добавляют 25 мкл 1,2,3,4-13C12-TCDF (концентрация = 100 нг/мл). Отрегулируйте окончательный объем до 100 мкл. Перенесите пробу в пробирку автодозатора с конической вставкой объемом 100 мкл и закройте его обжимной крышкой с покрытием из ПТФЭ. На пробирке должен быть указан номер пробы и тип анализируемого вещества. Пробу можно хранить в темноте при комнатной температуре до измерения. Для более длительного хранения пробу следует хранить в холодильнике при температуре около + 5 °C.

B.1.3.4.2 ПХБ

Концентрированный элюат после процедуры очистки, см. рисунок А.1, количественно переносят в градуированную коническую пробирку. Промойте большую пробирку толуолом и добавьте ополаскиватель в коническую пробирку. Пробу концентрируют, применяя слабый поток азота до 100 мкл, и добавляют 25 мкл 13C12-PCB-209 (концентрация = 100 нг/мл). Отрегулируйте окончательный объем до 100 мкл. Перенесите пробу в пробирку автодозатора с конической вставкой объемом 100 мкл и закройте его обжимной крышкой с покрытием из ПТФЭ. На пробирке должен быть указан номер пробы и тип анализируемого вещества. Пробу можно хранить в темноте при комнатной температуре до измерения. Для более длительного хранения пробу следует хранить в холодильнике при температуре около + 5 °C.

B.2 Пример B: Утвержденные методы очистки

В Таблице B.3 указан неполный список доступных международных и национальных стандартных методов, которые содержат описания утвержденных методов очистки. Благодаря модульной конструкции описанных методов лаборатории могут выбрать подходящую комбинацию этих этапов очистки в соответствие с характером матрицы пробы и имеющегося оборудования.

Таблица B.3. Международные и национальные стандартные методы, содержащие утвержденные методы очистки

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Метод | Аналитическое вещество | Матрица | Происхождение |
| EN 1948-2  EN 1948-3 | ПХДП/ПХДФ | Излучение | CEN |
| ISO 18073 | ПХДП/ПХДФ | Вода | ISO |
| Руководство «Определение полихлорированных диоксинов и фуранов в почве»  BUWAL, 2001 | ПХДП/ПХДФ | Почва | Швейцария |
| JIS K 0311 | ПХДП/ПХДФ компланарные ПХБ | Излучение | Япония |
| EPS 1/RM/19 | ПХДП/ПХДФ | Продукты бумажной промышленности | Канада |
| EPA Метод 1668 | Компланарные ПХБ | Почва, вода, шлам, отложения, биота и другие пробы | США |
| EPA Метод 1613 | ПХДП/ПХДФ | Почва, вода, зола, отходы, химические продукты, продукты питания, корма, биота и другие матрицы | США |
| EPA Метод 8280 | ПХДП/ПХДФ | Почва, вода, зола, отходы, химический продукт, остаток при перегонке, топливо, шлам | США |
| EPA Метод 8290 | ПХДП/ПХДФ | Почва, вода, зола, отходы, химический продукт, остаток при перегонке, топливо, шлам, биота | США |
| EPA Метод T0 9A | ПХДП/ПХДФ | Воздушная среда | США |

**Приложение C**

*(информационное)*

**Примеры определений** HRGC-HRMS**. Пример**

C.1 Общие положения

ГХ-МС анализы ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ проводятся на приборе ГХ-МС высокого разрешения, оборудованном газовым хроматографом высокого разрешения, автодозатором, системой ввода холодных проб, высокоэффективным масс-селективным детектором и системой данных для управления приборами, сбором и обработкой данных.

C.2 Газохроматографический анализ

Газохроматографическое разделение должно проводиться так, чтобы было достигнуто достаточное разделение всех ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ конгенеров.

Следующие условия можно использовать в качестве отправной точки для оптимизации метода. При данных спецификациях может быть достигнуто полное разделение всех   
2,3,7,8-замещенных ПХДП/ПХДФ конгенеров. В случае диоксиноподобных ПХБ может быть достигнуто достаточное разделение всех изучаемых конгенеров, кроме ПХБ-123. Можно использовать разные столбцы и параметры, если соблюдены все требования к качеству.

a) Температура инжектора:

Перепад/без перепада: от 270 °C до 320 °C

Система ввода холодных проб: 40 °C, ввод

от 2 °C/с до 60 °C

60 °C, 90 с, выпуск растворителя

12 °C/с до 320 °C

320 °C, 10 мин

b) Разделительные колонки:

1) Всего ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ:

Кварцевая капиллярная колонка DB54), длина 60 м x внутренний диаметр 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм.

2) Анализ изомера ПХДП/ПХДФ:

Капиллярная колонка из плавленого кварца DB-диоксин4[[4]](#footnote-4)), длина 60 м x внутренний диаметр 0,25 мм с толщиной пленки 0,25 мкм.

c) Программы температур печи:

ПХДП/ПХДФ:

DB5: 60 °C, 5 мин

20 °C/мин до 200 °C

1 °C/мин до 220 °C

220 °C, 16 мин

3 °C/мин до 320 °C

320 °C, от 3 мин до 10 мин (зависит от нагрузки матрицы)

DB-Диоксин: 60 °C, 5 мин

20 °C/ мин до 220 °C

220 °C, 40 мин

5 °C/ мин до 270 °C

270 °C, 57 мин

Диоксиноподобные ПХБ:

DB5: 60 °C, 5 мин

20 °C/ мин до 190 °C

1 °C/ мин до 220 °C

220 °C, 16 мин

3 °C/мин до 300 °C

300 °C, от 3 до 10 мин (зависит от нагрузки матрицы)

Газ-носитель: гелиевый, 1,7 мл/мин, «постоянный поток»

Температура MS-интерфейса: 270 °C (DBDIOXIN), 320 °C (DB-5)

C.3 Масс-спектрометрическое обнаружение

Масс-спектрометр высокого разрешения с разрешением от 9000 до 11000 используется для обнаружения ПХДП/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ.

Масс-спектрометр используется в MID-режиме (детектирование нескольких ионов), колонка ГХ напрямую связана с масс-спектрометром. Температура источника ионов настроена до 250 °C. Для достижения соответствующей чувствительности масс-спектрометр настраивают на чувствительность выше 200 фг для 2,3,7,8-тетрахлородибензо-п-диоксинов.

Для каждого изучаемого ПХДП/ПХДФ или ПХБ конгенера регистрируются два иона молекулярного изотопного кластера как для оригинальных, так и для добавленных   
13C12-меченных конгенеров. Кроме того, соответствующая дейтериевая стабилизация и калибровочная масса обнаруживаются для контроля качества калибровки массы во время анализа образца или стандарта. При измерении ПХДП/ПХДФ и ПХБ повторно обнаруживается 10 масс с циклом обработки 0,5 с.

Массы, указанные в таблице В.1 и таблице В.2, должны быть зарегистрированы в разных окнах MID для идентификации и количественного определения.

Интервалы времени для окон MID определяются следующим образом:

- для анализа ПХДП/ПХДФ на колонке DB-ДИОКСИН путем измерения калибровочного стандарта и установки окон MID так, чтобы все изучаемые конгенеры элюировались в пределах соответствующего окна MID;

- для анализа ПХДП/ПХДФ на колонке DB-5 путем измерения стандартной смеси, содержащей первый и последний элюирующие изомеры каждой группы изомеров. Окна MID устанавливаются таким образом, чтобы обнаруживались все изомеры группы гомологов;

- для анализа ПХБ на колонке DB-5MS путем измерения калибровочного стандарта и настройки окон MID так, чтобы все изучаемые конгенеры элюировались в пределах соответствующего окна MID.

Таблица C.1. MID-окна и массы для обнаружения и количественного определения ПХДП/ПХДФ

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| MID-окно | Дибензофураны | | Дибензо-п-диоксины | |
| **12C** | **13C** | **12C** | **13C** |
| MID-окно1 (тетра) | 303,901 6  305,898 7 | 315,941 9  317,938 9 | 319,896 5  321,893 7 | 331,936 8  333,933 9 |
| MID-окно 2 (пента | 339,859 8  341,856 9 | 351,900 0  353,897 0 | 355,854 7  357,851 8 | 367,894 9  369,891 9 |
| MID-окно 3 (гекса) | 373,820 8  375,817 9 | 385,861 0  387,858 0 | 389,815 7  391,812 8 | 401,855 9  403,852 9 |
| MID-окно 4 (гепта) | 407,781 8  409,778 9 | 419,822 0  421,819 0 | 423,776 7  425,773 8 | 435,816 9  437,814 0 |
| MID-окно 5  (окта) | 441,742 8  443,739 9 | 453,783 0  455,780 1 | 457,737 7  459,734 8 | 469,777 9  471,775 0 |

Таблица C.2. MID-окна и массы для обнаружения и количественного определения ПХБ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| MID-окно | Группы гомологов | 12C | 13C |
| MID-окно 1 | Трихлоро-ПХБ | 255,961 3  257,958 4 | 268,001 6  269,998 6 |
| Тетрахлоро-ПХБ | 289,922 3  291,919 4 | 301,962 6  303,959 7 |
| MID-окно 2 | Тетрахлоро-ПХБ | 289,922 3  291,919 4 | 301,962 6  303,959 7 |
| Пентахлоро-ПХБ | 325,880 4  327,877 5 | 337,920 7  339,917 7 |
| MID-окно 3 | Пентахлоро-ПХБ | 325,880 4  327,877 5 | 337,920 7  339,917 7 |
| Гексахлоро-ПХБ | 359,841 5  361,838 5 | 371,881 7  373,878 8 |
| MID-окно 4 | Гексахлоро-ПХБ | 359,841 5  361,838 5 | 371,881 7  373,878 8 |
|  | Гептахлоро-ПХБ | 393,802 5  395,799 5 | 405,842 7  407,839 8 |
| MID-окно 5 | Гептахлоро-ПХБ | 393,802 5  395,799 5 | 405,842 7  407,839 8 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| MID-окно | Группы гомологов | 12C | 13C |
| MID-окно 5 | Октохлоро-ПХБ | 427,763 5  429,760 6 | 439,803 8  441,800 8 |
| MID-окно 6 | Октохлоро-ПХБ | 427,763 5  429,760 6 | 439,803 8  441,800 8 |
| Нонахлоро-ПХБ | 461,724 5  463,721 6 | 473,764 8  475,761 8 |
| MID-окно 7 | Декахлоро-ПХБ | 497,682 6  499,679 7 | 509,722 9  511,719 9 |

Окончание таблицы С.2

**Приложение D**

*(информационное)*

**Повторяемость и воспроизводимость данных**

D.1 Материалы, использованные в межлабораторном сравнении

Межлабораторное сравнение по определению диоксинов, фуранов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии с высокоэффективным масс-селективным детектором (HRGC-HRMS) в иле, обработанных биологических отходах и почве было проведено 16 лабораториями на трех материалах, указанных в Таблице В.1. Смешивание различных материалов частично применялось для получения желаемых уровней концентрации.

В таблице D.1 указан список материалов, выбранных для испытаний, и выбранные компоненты.

Таблица D.1. Материалы, испытанные в межлабораторных сравнениях для определения диоксинов, фуранов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов) методом газовой хроматографии (ГХ с высокоэффективным масс-селективным детектором (HRGC-HRMS) в иле, обработанных биологических отходах и почве

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Проба | Размер частиц, менее | Испытанные материалы |
| Шлам | 0,5 мм | Смесь бытовых сточных вод очистной станции из Берлина, Германия |
| Компост | 0,25 мм | Компост, взятый около Берлина, Германия |
| Почва | 2,0 мм | Смесь почвы из Бранденбурга, Германия, и эталонной почвы из Германии, не содержащей ПАУ, меченная. |

D.2 Результаты межлабораторных сравнений

Статистическую оценку проводили в соответствие с ISO 5725-2. Были получены средние значения, стандартное отклонение повторяемости (sr) и стандартное отклонение в условиях воспроизводимости (SR) (таблица D.2).

Таблица D.2. Результаты межлабораторных сравнений определения диоксинов, фуранов и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов методом газовой хроматографии высокого разрешения (HRGC-HRMS) в иле, обработанных биологических отходах и почве

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| DLPCB 77 | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 1 | 225 453,433 | 29  045,000 | 12,88 | 14 646,380 | 6,50 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 0 | 66,293 | 21,194 | 31,97 | 6,412 | 9,67 | 1 |
| Почва | 10 | 30 | 0 | 3 496,400 | 519,590 | 14,86 | 163,302 | 4,67 | 1 |

*Продолжение таблицы D.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| DL PCB 81 | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 33 | 1 | 12 207,303 | 5  984,400 | 49,02 | 811,028 | 6,64 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 14,168 | 5,784 | 40,82 | 1,767 | 12,47 | 1 |
| Почва | 9 | 27 | 1 | 211,037 | 46,124 | 21,86 | 10,642 | 5,04 | 1 |
| DL PCB 105 | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 1 | 346 326,133 | 39  177,000 | 11,31 | 19 588,660 | 5,66 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 377,600 | 105,402 | 27,91 | 54,631 | 14,47 | 0 |
| Почва | 10 | 30 | 1 | 8 830,567 | 1  202,400 | 13,62 | 448,073 | 5,07 | 0 |
| DL PCB 114 | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 27 | 2 | 22 110,259 | 4  295,800 | 19,43 | 1 161,873 | 5,25 | 0 |
| Компост | 9 | 27 | 1 | 377,600 | 105,402 | 27,91 | 54,631 | 14,47 | 1 |
| Почва | 10 | 30 | 1 | 644,867 | 128,373 | 19,91 | 33,697 | 5,23 | 0 |
| DL PCB 118 | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 27 | 2 | 93 2120,333 | 106  089,000 | 11,38 | 44 446,620 | 4,77 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 1146,367 | 273,040 | 23,82 | 68,362 | 5,96 | 0 |
| Почва | 10 | 30 | 1 | 22 795,367 | 3  159,300 | 13,86 | 1 190,223 | 5,22 | 0 |
| **DL PCB 123** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 1 | 29 655,533 | 23  902,200 | 80,60 | 1 779,883 | 6,00 | 0 |
| Компост | 9 | 27 | 1 | 40,452 | 35,521 | 87,81 | 5,802 | 14,34 | 1 |
| Почва | 7 | 21 | 4 | 373,667 | 109,161 | 29,21 | 20,148 | 5,39 | 0 |
| **DL PCB 126** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 0 | 3 031,600 | 355,450 | 11,72 | 96,651 | 3,19 | 1 |
| Компост | 9 | 27 | 1 | 14,715 | 2,818 | 19,15 | 1,328 | 9,03 | 1 |

*Продолжение таблицы D.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| Почва | 9 | 27 | 1 | 54,981 | 11,698 | 21,28 | 3,404 | 6,19 | 1 |
| **DL PCB 156** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 1 | 238 398,300 | 22  083,000 | 9,26 | 8 947,400 | 3,75 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 341,767 | 80,100 | 23,44 | 28,856 | 8,44 | 0 |
| Почва | 10 | 30 | 1 | 5444,600 | 679,860 | 12,49 | 387,620 | 7,12 | 0 |
| DL PCB 169 | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 27 | 0 | 327,963 | 154,931 | 47,24 | 33,753 | 10,29 | 1 |
| Компост | 5 | 15 | 2 | 2,844 | 0,874 | 30,74 | 0,233 | 8,20 | 4 |
| Почва | 6 | 18 | 2 | 4,516 | 0,933 | 20,67 | 0,416 | 9,22 | 3 |
| **DL PCB 157** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 30 | 1 | 34 526,467 | 4  019,900 | 11,64 | 1 681,528 | 4,87 | 0 |
| Компост | 9 | 27 | 1 | 53,107 | 12,186 | 22,95 | 7,298 | 13,74 | 1 |
| Почва | 10 | 30 | 1 | 776,033 | 111,132 | 14,32 | 44,738 | 5,76 | 0 |
| **DL PCB 189** | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 26 | 2 | 38 061,577 | 33  14,200 | 8,71 | 1 432,663 | 3,76 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 65,777 | 19,863 | 30,20 | 5,524 | 8,40 | 0 |
| Почва | 8 | 24 | 3 | 682,708 | 95,162 | 13,94 | 29,482 | 4,32 | 0 |
| **DL PCB 167** | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 27 | 2 | 110184,889 | 9732,000 | 8,83 | 4479,540 | 4,07 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 172,770 | 39,856 | 23,07 | 10,041 | 5,81 | 0 |
| Почва | 9 | 27 | 2 | 2 214,889 | 319,030 | 14,40 | 85,219 | 3,85 | 0 |
| **2,3,7,8-TCDD** | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Шлам | 9 | 25 | 1 | 9,471 | 3,507 | 37,03 | 1,280 | 13,51 | 2 |
| Компост | 11 | 33 | 0 | 70,470 | 11,727 | 16,64 | 6,140 | 8,71 | 1 |
| Почва | 2 | 6 | 0 | - | - | - | - | - | 9 |
| **1,2,3,7,8-PeCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 28 | 0 | 12,683 | 3,755 | 29,61 | 2,837 | 22,37 | 2 |

*Продолжение таблицы D.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| Компост | 11 | 32 | 0 | 69,312 | 12,171 | 17,56 | 3,811 | 5,50 | 1 |
| Почва | 4 | 10 | 2 | - | - | - | - | - | 8 |
| **1,2,3,4,7,8-HxCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 9 | 27 | 0 | 17,015 | 3,516 | 20,67 | 2,891 | 16,99 | 3 |
| Компост | 11 | 33 | 0 | 133,970 | 17,018 | 12,70 | 9,115 | 6,80 | 1 |
| Почва | 4 | 11 | 2 | - | - | - | - | - | 8 |
| **1,2,3,6,7,8-HxCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 31 | 2 | 115,687 | 27,201 | 23,51 | 4,807 | 4,16 | 0 |
| Компост | 11 | 33 | 0 | 139,939 | 31,268 | 22,34 | 10,059 | 7,19 | 1 |
| Почва | 9 | 27 | 0 | 5,130 | 1,394 | 27,17 | 1,095 | 21,35 | 3 |
| **1,2,3,7,8,9-HxCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 32 | 0 | 46,626 | 9,776 | 20,97 | 4,073 | 8,74 | 1 |
| Компост | 10 | 30 | 0 | 137,000 | 20,228 | 14,76 | 6,878 | 5,02 | 1 |
| Почва | 8 | 22 | 1 | 2,089 | 0,684 | 32,72 | 0,238 | 11,41 | 3 |
| **1,2,3,4,6,7,8-HpCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 32 | 0 | 1 431,000 | 220,100 | 15,38 | 68,751 | 4,80 | 0 |
| Компост | 9 | 27 | 2 | 193,370 | 22,577 | 11,68 | 11,905 | 6,16 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 46,254 | 13,022 | 28,15 | 5,189 | 11,22 | 0 |
| **OCDD** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 8 076,514 | 1  552,410 | 19,22 | 370,860 | 4,59 | 0 |
| Компост | 10 | 30 | 1 | 768,733 | 118,277 | 15,39 | 53,175 | 6,92 | 1 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 255,600 | 58,408 | 22,85 | 25,312 | 9,90 | 0 |
| **2,3,7,8-TCDF** | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Шлам | 11 | 33 | 1 | 142,303 | 22,236 | 15,63 | 10,256 | 7,21 | 0 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 1 955,971 | 305,120 | 15,60 | 172,377 | 8,81 | 0 |
| Почва | 11 | 32 | 1 | 610,531 | 95,195 | 15,59 | 44,550 | 7,30 | 0 |

*Продолжение таблицы D.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| **1,2,3,7,8-PeCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 32 | 1 | 39,181 | 8,611 | 21,98 | 3,587 | 9,15 | 0 |
| Компост | 11 | 32 | 1 | 1 692,313 | 215,710 | 12,75 | 143,881 | 8,50 | 0 |
| Почва | 11 | 32 | 1 | 717,875 | 103,604 | 14,43 | 57,877 | 8,06 | 0 |
| **2,3,4,7,8-PeCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 122,906 | 22,733 | 18,50 | 10,482 | 8,53 | 0 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 837,114 | 122,219 | 14,60 | 89,790 | 10,73 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 461,771 | 66,746 | 14,45 | 42,802 | 9,27 | 0 |
| **1,2,3,4,7,8-HxCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 33 | 1 | 113,882 | 17,434 | 15,31 | 8,886 | 7,80 | 0 |
| Компост | 11 | 32 | 1 | 3 253,094 | 424,910 | 13,06 | 221,329 | 6,80 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 969,714 | 161,981 | 16,70 | 91,872 | 9,47 | 0 |
| **1,2,3,6,7,8-HxCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 34 | 0 | 43,265 | 13,456 | 31,10 | 7,513 | 17,37 | 0 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 780,600 | 7,330 | 12,47 | 971,990 | 9,22 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 235,029 | 34,605 | 14,72 | 22,644 | 9,63 | 0 |
| **1,2,3,7,8,9-HxCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 29 | 1 | 12,122 | 11,278 | 93,04 | 2,550 | 21,03 | 1 |
| Компост | 11 | 33 | 1 | 287,906 | 136,692 | 47,48 | 19,996 | 6,95 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 87,043 | 74,335 | 85,40 | 8,224 | 9,45 | 0 |
| **2,3,4,6,7,8-HxCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 11 | 32 | 1 | 45,122 | 11,244 | 24,92 | 3,703 | 8,21 | 0 |
| Компост | 11 | 32 | 1 | 278,969 | 52,853 | 18,95 | 17,694 | 6,34 | 0 |
| Почва | 11 | 33 | 1 | 85,033 | 22,399 | 26,34 | 8,472 | 9,96 | 0 |
| **1,2,3,4,6,7,8-HpCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 937,857 | 155,926 | 16,63 | 61,193 | 6,52 | 0 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 994,000 | 101,112 | 14,82 | 147,353 | 10,17 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 257,229 | 51,064 | 19,85 | 23,806 | 9,25 | 0 |
| **1,2,3,4,7,8,9-HpCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 59,737 | 13,534 | 22,66 | 6,485 | 10,86 | 0 |

*Окончание таблицы D.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no | **нг/кг DM** | sR  **нг/кг**  **DM** | CVr  % | sr  **нг/кг DM** | CVr  % | BD |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 512,171 | 42,588 | 8,37 | 41,764 | 8,15 | 0 |
| Почва | 12 | 34 | 0 | 95,538 | 19,509 | 20,42 | 8,938 | 9,36 | 0 |
| **OCDF** | | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 1 539,257 | 176,380 | 11,46 | 93,778 | 6,09 | 0 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 1 619,086 | 230,460 | 14,23 | 206,378 | 12,75 | 0 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 170,480 | 38,791 | 22,75 | 14,076 | 8,26 | 0 |
| l количество лабораторий после отклонения экстремальных значений  n количество аналитических результатов после отклонения экстремальных значений  no количество экстремальных значений (лабораторий)  x общее среднее аналитических результатов (без экстремальных значений)  sr стандартное отклонение в условиях воспроизводимости  sr стандартное отклонение повторяемости  CVr коэффициент вариации воспроизводимости  CVr коэффициент вариации повторяемости  BD количество лабораторий, обеспечивающих измерения ниже предела обнаружения | | | | | | | | | |

D.3 Расчет факторов токсичности на основании межлабораторных данных

Значения TЭ как для концепции I-TEF, так и для схем ВОЗ-КТЭ указаны в таблице D.3. Для диоксиноподобных ПХБ только концепция ВОЗ-КТЭ включает в себя коэффициенты токсической эквивалентности. Расчет включает в себя все значения, не являющиеся экстремальными.

Таблица D.3 - Результаты расчета ТЭ в виде NATO/CCMS-TEQ и ВОЗ-ТЭ (2005) для шлама, обработанных биологических отходов и почвы,

с использованием данных межлабораторного сравнения

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no |  | sR | CVr  % | sr | *CV*r  % |
| NATO/CCMS-TEQ | | | | | | | | |
| Шлам | 12 | 35 | 0 | 166,625 | 28,452 | 17,08 | 9,339 | 5,60 |
| Компост | 12 | 35 | 0 | 1 320,534 | 142,920 | 10,82 | 91,990 | 6,97 |
| Почва | 12 | 35 | 0 | 479,973 | 74,510 | 15,52 | 36,309 | 7,56 |
| **WHO-TEQ 2005** | | | | | | | | |
| Шлам | 10 | 29 | 1 | 532,812 | 39,111 | 7,34 | 16,585 | 3,11 |
| Компост | 11 | 32 | 1 | 1161,515 | 116,140 | 10,00 | 72,715 | 6,26 |

*Окончание таблицы* D.3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | l | n | no |  | sR | CVr  % | sr | *CV*r  % |
| **WHO-TEQ 2005** | | | | | | | | |
| Почва | 11 | 32 | 0 | 381,967 | 63,863 | 16,72 | 27,049 | 7,08 |
| l количество лабораторий после отклонения экстремальных значений  n количество аналитических результатов после отклонения экстремальных значений  no количество экстремальных значений (лабораторий)  x общее среднее аналитических результатов (без экстремальных значений)  sr стандартное отклонение в условиях воспроизводимости  sr стандартное отклонение повторяемости  CVr коэффициент вариации воспроизводимости  CVr коэффициент вариации повторяемости | | | | | | | | |

Таблица D.4 - Значения КТЭ для 2,3,7,8 ПХДП/ПХДФ конгенеров и диоксиноподобных ПХБ конгенеров в соответствие с концепциями I-TEF и ВОЗ-КТЭ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Конгенер | ВОЗ 2005 КТЭ | I-TEF |
| ВОЗ Люди | NATO-CCMS |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 1 | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0,01 | 0,01 |
| OCDD | 0,000 3 | 0,001 |
| 2,3,7,8-TCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0,05 | 0,05 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0,5 | 0,5 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0,01 | 0,01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0,01 | 0,01 |
| OCDF | 0,000 3 | 0,001 |
| 3,4,4',5-TCB (81) | 0,000 3 | –- |
| 3,3',4,4'-TCB (77) | 0,000 1 | –- |
| 3,3',4,4',5-PeCB (126) | 0,1 | –- |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169) | 0,03 | –- |
| 2,3,3',4,4'-PeCB (105) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,4,4',5-PeCB (114) | 0,000 03 | –- |
| 2,3',4,4',5-PeCB (118) | 0,000 03 | –- |
| 2',3,4,4',5-PeCB (123) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB (156) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157) | 0,000 03 | –- |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167) | 0,000 03 | –- |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189) | 0,000 03 | –- |

**Библиография**

[I] EN 1948-1, Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs (Источники выбросов стационарные. Определение концентрации PCDD/PCDF по массе и одноименные диоксины PCB. Часть 1. Отбор проб PCDD/PCDF)

[2] EN 1948-2, Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs (Источники выбросов стационарные. Определение концентрации PCDD/PCDF по массе и одноименные диоксины PCB. Часть 2. Вытяжка и очистка PCDD/PCDF)

[3] EN 1948-3, Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs (Источники выбросов стационарные. Определение концентрации PCDD/PCDF по массе и одноименные диоксины PCB. Часть 3. Идентификация и квантификация PCDD/PCDF)

[4] EN 16179, Sludge, treated biowaste and soil — Guidance for sample pretreatment (Отстой, обработанные биоотходы и почва. Руководство по предварительной обработке проб)

[5] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений)

[6] ISO 17858, Water quality – Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls – Method using gas chromatography/mass spectrometry (Качество воды. Определение содержания полихлорированных бифенилов, подобных диоксину. Метод с применением газовой хроматографии/масс-спектрометрии)

[7] ISO 18073:2004, Water quality — Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans — Method using isotope dilution HRGC/HRMS (Качество воды. Определение содержания от тетра - до октахлорированных диоксинов и фуранов. Метод с использованием изотопнго раствора HRGC/HRMS)

[8] Scharf H., Lück D., Kalbe U., Lehnik-Habrink P., Bandow N., Berger W. et al. Validation of analytical procedures developed within the project HORIZONTAL (Summary), Report No. (UBA8FB) 002060  
<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_42_2015_summary.pdf> (Шарф Х., Лак Д., Калбе У., Леник-Хабринк П., Бандоу Н., Бергер В. и соавт. Валидация аналитических процедур, разработанных в рамках проекта HORIZONTAL (обзор), отчет № (UBA8FB) 002060 [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte\_42\_2 015\_summary.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_42_2015_summary.pdf))

[9] B. Johnke, D. Menke, J. Böske: WHO Revision of the Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Furans and its Impact on the Emissions of Waste Incineration Plants in Germany, Newsletter WHO June 2003 (Б. Джонке, Д. Менке, Дж. Боске: Пересмотр ВОЗ факторов эквивалентной токсичности для диоксинов и фуранов, и их влияние на выбросы установок по сжиганию отходов в Германии, Информационный бюллетень ВОЗ, июнь 2003 г.)

[10] Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T.C., Brunström B. et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ. Health Perspect. 1998, 106 pp. 775–792 (Ван Ден Берг М., Бирнбаум Л., Босвелд А.Т.С., Бранстром Б. и соавт. Коэффициенты токсической эквивалентности (КТЭ) для ПХБ, ПХДП, ПХДФ для человека и живой природы. Environ. Health Perspect. 1998, 106 стр. 775-792)

[11] Commission Directive 2002/70/EC of 26 July 2002 establishing requirements for the determination of levels of dioxins and dioxin-like PCBs in feeding stuffs (Text with EEA relevance) (Директива Комиссии 2002/70/EC от 26 июля 2002 г., устанавливающая требования к определению уровней диоксинов и диоксиноподобных ПХБ в кормах (Текст применим в Европейской экономической зоне)

[12] NATO/CCMS International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxin and Related Compounds. Report Number 176, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society (МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФАКТОР ТОКСИЧНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ (I-TEF) НАТО/CCMS МЕТОД ОЦЕНКИ РИСКА ДЛЯ СЛОЖНОЙ СМЕСИ ДИОКСИНА И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ. Отчет № 176, август 1988 г., Организация Североатлантического договора, Комитет по проблемам современного сообщества)

[13] Hagenmaier H. Abschlußbericht zum Forschungs- und Untersuchungsvorhaben, Belastung der Umwelt mit Dioxinen“, Tübingen 1987 (Хагенмаер Х. Abschlufsbericht zum Forschungs- und Untersuchungsvorhaben, Belastung der Umwelt mit Dioxinen", Tubingen 1987)

[14] Ballschmiter K., Bacher R., Mennel A. The Determination of Chlorinated Biphenyls, Chlorinated Dibenzodioxins and Chlorinated Dibenzofurans by GC-MS. J. High Resolut. Chromatogr. 1992, 15 pp. 260–270 (Бальшмайтер К., Бакер Р., Меннель А. Определение хлорированных дифенилов, хлорированных дибензодиоксинов и хлорированных дибензофуранов при помощи ГХ-МС. J. High Resolut. Chromatogr. 1992, 15 стр. 260-270)

[15] B. van Bavel, Ten Years of QA/QC: The international intercalibration study of PCDD/DF and WHO TEF assigned PCBs in incineration and soil/sediment/sludge samples, Organohalogen Compounds Vol 60, p,122-125 (2003) (Б. ван Бавел, Десять лет КиОК: Международное калибровочное исследование ПХДП/ДФ и ВОЗ КТЭ определило ПХД в пробах сжигания и почвы/отложений/шлама, органогалогенные соединения, том 60, стр. 122-125 (2003)

[16] B. van Bavel, Final Report Tenth of the International Intercalibration Study, December 2005 (Б. ван Бавел, Десятый итоговый отчет Международного исследования интеркалибрации, декабрь 2005 г. )

[17] US EPA Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS (Агентство по охране окружающей среды США Метод 1613 Тетра-окта хлорированные диоксины и фураны при помощи изотопного разбавления HRGC/HRMS)

[18] US EPA Method 1668 Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners In Water Soil Sediment And Tissue By HRGC/HRMS (Агентство по охране окружающей среды США Метод 1668 Редакция A: Конгенеры хлористых дифенилов в воде, почве и осадочных породах, и тканях при помощи HRGC/HRMS)

**МКС 13.080**

**Ключевые слова:** Почва, биоотходы, ил, диотоксины, фураны, бифенилы, газовая хроматография

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **РАЗРАБОТЧИК**  РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан   |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | **Заместитель**  **Генерального директора** |  | **А. Шамбетова** |  |  |  | | **Руководитель**  **Департамента разработки НТД** |  | **А. Сопбеков** |  |  |  | | **Главный специалист**  **Восточно-Казахстанского филиала** |  | **С Кузнецов** |  |  |  | |

1. ) Кудерна Даниш является примером подходящего продукта, имеющегося в продаже. Эта информация представлена для удобства пользователей этого документа и не означает подтверждение этого продукта со стороны CEN. [↑](#footnote-ref-1)
2. ) Кудерна Даниш является примером подходящего продукта, имеющегося в продаже. Эта информация представлена для удобства пользователей этого документа и не означает подтверждение этого продукта со стороны CEN. [↑](#footnote-ref-2)
3. Целит™ 545 является примером подходящего продукта, имеющегося в продаже. Эта информация представлена для удобства пользователей настоящего документа и не означает утверждения этого продукта со стороны CEN. [↑](#footnote-ref-3)
4. Кварцевые капиллярные колонки DB-5 и DB-диоксин являются торговыми наименованиями продуктов, поставляемых компанией Agilent J&W, США. Эта информация представлена для удобства пользователей этого документа и не означает утверждения названных продуктов со стороны CEN. Эквивалентные продукты могут использоваться, если было доказано, что они приводят к таким же результатам. [↑](#footnote-ref-4)