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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32630— 2014

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Оценка коэффициента адсорбции почвой и осадками сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»); Техническим комитетом по стандартизации ТК № 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 мая 2014 г. № 67-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстан
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 сентября 2014 г. № 1211-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32630—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июня 2015 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному документу OECD, Test № 121:2001 «Оценка коэффициента адсорбции почвой и осадками сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» [«Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) on soil and on sewage sludge using high performance liquid chromatography (HPLC)», IDT].

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Сентябрь 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 1
3 Оценка коэффициента адсорбции химических веществ, опасных для окружающей среды, почвой и осадками сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 2
4 Описание метода . . . 4
5 Выполнение испытания . . . 5
6 Критерии качества . . . 6
7 Результаты испытаний и отчетность . . . 6
Приложение А Результаты испытаний по определению значений коэффициента адсорбции веществ почвой и осадками сточных вод . . . 7
Библиография . . . 9

Введение

Особенности сорбции веществ почвой или осадками сточных вод могут быть описаны с помощью параметров, определяемых экспериментально в соответствии с Руководством ОЭСР по испытаниям химических веществ № 106 «Исследование процессов адсорбции-десорбции с использованием метода равновесия» (Test No. 106: Adsorption — Desorption Using a Batch Equilibrium Method) [1]. Важным параметром является коэффициент адсорбции, который определяется как соотношение между концентрацией этого вещества в почве/осадках сточных вод и концентрацией вещества в водной фазе при состоянии адсорбционного равновесия.

Коэффициент адсорбции, нормированный по содержанию органического углерода в почве K_{oc}, является важным индикатором способности химических веществ связываться с органическими веществами почвы и осадками сточных вод и позволяет проводить сравнение между различными химическими веществами. Этот параметр можно оценить, основываясь на корреляциях с растворимостью в воде и коэффициенте распределения в системе *н*-октанол/вода [2]—[8].

Описанный в настоящем стандарте экспериментальный метод, применяемый для оценки коэффициента адсорбции химического вещества K_{oc} почвой и осадками сточных вод, основан на использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии [9].

Данный метод оценки имеет более высокую надежность, чем расчеты с использованием модели прогнозирования соотношений «структура — свойство» QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) — процедуры построения моделей, позволяющих по структурам химических соединений предсказывать их разнообразные количественные характеристики биологической активности [10].

В качестве метода оценки он не может полностью заменить серию экспериментов по исследованию адсорбционного равновесия, используемых в Руководстве ОЭСР по испытаниям химических веществ № 106. Тем не менее оценка K_{oc} может помочь выбору соответствующих параметров испытаний при исследовании процессов адсорбции/десорбции в соответствии с [1] путем расчета K_d (коэффициент распределения) или K_f (коэффициент адсорбции Фрейндлиха) по формуле 3 (см. пункт 2.3 настоящего стандарта).

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

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Оценка коэффициента адсорбции почвой и осадками сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Testing of chemicals that are hazardous to the environment. Estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) on soil and on sewage sludge using high performance liquid chromatography (HPLC)

Дата введения — 2015—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы испытания химических веществ с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для оценки коэффициента их адсорбции (K_{oc}) почвой и осадками сточных вод.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с соответствующей системой детектирования (например, с использованием спектрофотометрического детектора, детектора радиоактивности) применяется для химических веществ, имеющих или не имеющих в своем составе радиоактивную (изотопную) метку и являющихся достаточно стабильными в течение проведения эксперимента. Этот метод может быть особенно полезен при тестировании химических веществ, которые трудно определить с использованием других экспериментальных методов, например: летучих веществ; веществ, нерастворимых в воде при концентрации, которая может быть измерена аналитическим методом; веществ с высоким сродством к поверхности инкубационных систем.

Метод ВЭЖХ может использоваться для смесей, которые дают неразрешенные полосы при элюировании. В таких случаях должны быть установлены нижний и верхний пределы значений log K_{oc} соединений, входящих в испытуемую смесь. Присутствие примесей в испытуемом веществе может иногда вызывать проблемы при интерпретации результатов исследований с использованием метода ВЭЖХ, но этот фактор играет незначительную роль до тех пор, пока испытуемое вещество может быть достоверно идентифицировано аналитическим методом и отделено от примесей.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 **коэффициент распределения, K_d** (distribution coefficient, K_d): Соотношение равновесных концентраций (C) испытуемого вещества, растворенного в двухфазной системе, содержащей сорбент (почву или осадок сточных вод) и водную фазу. Коэффициент распределения не имеет размерности, если концентрация испытуемого вещества в обеих фазах выражается как соотношение массы к массе (масса/масса). В том случае, если концентрация испытуемого вещества в водной фазе выражается как соотношение массы к объему (масса/объем), то размерность K_d выражается как мл · г$^{-1}$. K_d может варьировать в зависимости от свойств сорбента и концентрации испытуемого вещества. Наряду с термином «коэффициент распределения» используются термины «константа фазового равновесия» или «константа равновесия»[1)].

K_d вычисляют по формуле

$$K_d = \frac{C_{soil}}{C_{water}} \text{ или } \frac{C_{sludge}}{C_{water}}, \quad (1)$$

где C_{soil} — концентрация вещества в почве при равновесном состоянии (мкг · г$^{-1}$);

[1)] Уточнение дано с учетом особенностей межгосударственной стандартизации.

Издание официальное

C_{sludge} — концентрация вещества в осадках сточных вод при равновесном состоянии (мкг · г$^{-1}$);
C_{water} — концентрация вещества в воде при равновесном состоянии (мкг · г$^{-1}$, мкг · мл$^{-1}$).

2.2 **коэффициент адсорбции Фрейндлиха, K_f** (freundlich adsorption coefficient): Концентрация испытуемого вещества, адсорбированного почвой или осадком сточных вод (x/m), если равновесная концентрация C_{water} в водной фазе равна единице; размерность выражается в мкг · г$^{-1}$. Значение варьируется в зависимости от свойств сорбента

$$\log\frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_{water}, \quad (2)$$

где x/m — масса испытуемого вещества x (мкг), адсорбированного определенным количеством сорбента m (г) при равновесном состоянии;
$1/n$ — наклон прямой адсорбционной изотермы Фрейндлиха;
C_{water} — концентрация испытуемого вещества в водой фазе при равновесном состоянии (мкг · мл$^{-1}$); при $C_{water} = 1$; $\log K_f = \log\frac{x}{m}$.

2.3 **коэффициент адсорбции, K_{oc}** (adsorption coefficient, K_{oc}): Коэффициент адсорбции, нормированный по содержанию органического углерода в сорбенте (почве или осадках сточных вод).

Коэффициент распределения (K_d) и коэффициент адсорбции Фрейндлиха (K_f) нормализуются по содержанию органического углерода (f_{oc}) в сорбенте. Коэффициент K_{oc} является приблизительным показателем степени адсорбции испытуемого вещества сорбентом, в особенности для неионизируемых химических веществ, и позволяет проводить сравнение между различными химическими веществами. В зависимости от размерности K_d и K_f коэффициент K_{oc} может быть безразмерным или иметь размерность мл · л$^{-1}$ или мкг · г$^{-1}$ по органическому углероду.

K_{oc} вычисляют по формуле

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \text{ (безразмерный или размерность мл · г}^{-1}\text{) или } K_{oc} = \frac{K_f}{f_{oc}} \text{ (мкг · г}^{-1}\text{).} \quad (3)$$

Зависимость между значениями коэффициентов K_{oc} и K_d не всегда является линейной, и поэтому значения K_{oc} могут изменяться в зависимости от образцов почв, но вариабельность значений K_{oc} значительно ниже по сравнению со значениями вариабельности K_d и K_f.

Значение коэффициента адсорбции (K_{oc}) выводится из значения коэффициента емкости k' (метод ВЭЖХ) с использованием калибровочного графика зависимости log k' от log K_{oc} выбранных стандартных веществ

$$k' = \frac{t_R - t_o}{t_o}, \quad (4)$$

где t_R — время удерживания испытуемого и стандартного вещества (мин), метод ВЭЖХ;
t_o — «мертвое время» (мин), метод ВЭЖХ (см. п. 5.2)

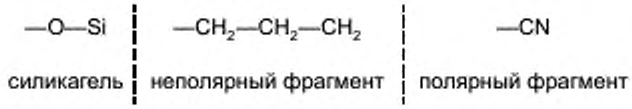
2.4 **Коэффициент распределения в системе октанол/вода, P_{OW}** (octanol-water partition coefficient, P_{OW}): Отношение концентраций вещества, растворенного в октаноле и воде. Значение коэффициента P_{OW} является безразмерным

$$P_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{water}} (= K_{ow}). \quad (5)$$

3 Оценка коэффициента адсорбции химических веществ, опасных для окружающей среды, почвой и осадками сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

3.1 Принцип метода испытания

3.1.1 Анализ испытуемых веществ осуществляется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием аналитических колонок, заполненных неподвижной фазой — цианпропильным сорбентом, содержащим липофильные и полярные фрагменты. Используется умеренно полярная неподвижная фаза на основе силикагеля (матрицы):



3.1.2 Принцип метода испытания аналогичен таковому, описанному в Руководстве ОЭСР по испытаниям химических веществ № 117 «Коэффициент распределения в системе *н*-октанол/вода, метод ВЭЖХ» [Test No. 117: Partition Coefficient (*n*-octanol/water), HPLC Method] [11]. Во время прохождения подвижной фазы через аналитическую колонку испытуемое вещество взаимодействует с неподвижной (стационарной) фазой. В результате распределения испытуемого вещества между подвижной и неподвижной фазами исследуемое вещество задерживается в колонке (удерживается неподвижной фазой колонки). Двойственный состав неподвижной фазы, имеющей полярные и неполярные фрагменты, обусловливает взаимодействие с полярными и неполярными группами молекулы испытуемого вещества подобно тому, как это происходит при взаимодействии с органическими веществами в почве или осадках сточных вод в качестве сорбентов (матриц).

Данная модель дает возможность установить связь между временем удерживания на аналитической колонке и коэффициентом адсорбции органических веществ, который подлежит установлению.

3.1.3 Значение pH оказывает существенное влияние на адсорбционную способность, в особенности для полярных веществ. Для сельскохозяйственных земель или сточных вод в цистернах на очистных сооружениях значение pH обычно варьирует в диапазоне 5,5—7,5. Для веществ, способных к ионизации, должны проводиться два испытания как для ионизированной, так и неионизированной формы в соответствующих буферных растворах, но только в тех случаях, когда при pH в диапазоне 5,5—7,5 диссоциации будет подвергнуто по крайней мере 10 % от исследуемого вещества.

3.1.4 Для оценки коэффициента адсорбции химического вещества почвой и осадками сточных вод не требуется использование каких-либо количественных аналитических методов, а используется лишь зависимость между временем удерживания на колонке для ВЭЖХ и коэффициентом адсорбции. Если используются соответствующие стандартные вещества и стандартные условия проведения эксперимента, настоящий метод обеспечивает быстрый и эффективный способ расчета коэффициента адсорбции $K_{ос}$.

3.2 Общая информация об испытуемых и стандартных химических веществах

3.2.1 Метод валидирован для веществ, перечисленных в таблице А.1 приложения А к настоящему стандарту, а также применяется для других химических веществ, относящихся к следующим химическим классам:

- ароматические амины (например, трифлуралин, 4-хлоранилин, 3,5-динитроанилин, 4-метиланилин, *N*-метиланилин, 1-нафтиламин);
- эфиры ароматической карбоновой кислоты (например, бензойной кислоты метиловый эфир, 3,5-динитробензойной кислоты этиловый эфир);
- ароматические углеводороды (например, толуол, ксилол, этилбензол, нитробензол, 1,2,3-трихлобензол);
- эфиры арилоксифеноксипропионовой кислоты (например, диклофоп-метил, феноксапроп-этил, феноксапроп-*п*-этил);
- фунгициды бензимидазол и имидазол (например, карбендазим, фуберидазол, триазоксид);
- амиды карбоновой кислоты (например, 2-хлорбензамид, *N,N*-диметилбензамид, 3,5-динитробензамид, *N*-метилбензамид, 2-нитробензамид, 3-нитробензамид);
- хлорированные углеводороды (например, эндосульфан, ДДТ, гексахлорбензол, квинтозен);
- фосфороорганические инсектициды (например, азинфос-метил, дисульфотон, фенамифос, изофенфос, пиразофос, сульпрофос, триазофос);
- фенолы (например, фенол, 2-нитрофенол, 4-нитроофенол, пентахлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 1-нафтол);
- производные фенилмочевины (например, изопротурон, монолинурон, пенцикурон);
- пигментные красители (например, кислотный желтый 219, основный синий 41, прямой красный 81);
- полиароматические углеводороды (например, аценафтен, нафталин);
- 1,3,5-триазиновые гербициды (например, прометрин, пропазин, симазин, тербутрин);
- производные триазола (например, тебуконазол, триадимефон, триадименол, триапентенол).

3.2.2 Метод неприменим для веществ, которые вступают в реакцию либо с элюентом (подвижной фазой), либо с неподвижной фазой.

Метод также неприменим для веществ, которые особым образом реагируют с неорганическими компонентами (например, с образованием кластерных комплексов с глинистыми минералами).

Метод не может работать для поверхностно активных веществ, неорганических соединений, сильных органических кислот и оснований, а также органических кислот и оснований средней силы. Значение $\log K_{oc}$ можно определять в диапазоне от 1,5 до 5,0. Ионизируемые вещества необходимо измерять с использованием буферной подвижной фазы, но при этом следует принимать меры предосторожности во избежание осаждения компонентов буферного раствора или испытуемого вещества.

3.2.3 Испытуемые вещества

Перед использованием метода, описанного в настоящем стандарте, должны быть известны структурная формула, химическая чистота и в случае необходимости константа диссоциации испытуемого вещества. Также полезной является информация о растворимости в воде и органических растворителях, коэффициенте распределения в системе октанол/вода и способности к гидролизу исследуемых веществ.

3.2.4 Стандартные химические вещества

Для установления корреляции данных между временем удерживания и коэффициентом адсорбции K_{oc} испытуемого вещества должен быть построен калибровочный график зависимости $\log K_{oc}$ от $\log k'$. На графике необходимо отложить как минимум шесть точек, по крайней мере по одной выше и ниже от ожидаемого значения испытуемого вещества. Точность метода будет значительно выше, если будет использоваться стандартное вещество, структура которого соответствует структуре исследуемого вещества. Если подобные данные о стандартном веществе отсутствуют, то пользователь должен выбрать подходящее для калибровки вещество из каталога, в котором приведены различные химические структуры. Вещества, которые могут быть использованы, и соответствующие значения K_{oc} приведены в приложении А к настоящему стандарту, а именно: в таблице А.1 — для образцов осадков сточных вод и в таблице А.3 — для образцов почвы. Выбор веществ для калибровки должен быть обоснован.

4 Описание метода

4.1 Предварительная оценка коэффициента адсорбции

Коэффициент распределения в системе октанол/вода P_{ow} (= K_{ow}) и в некоторой степени растворимость в воде могут быть использованы в качестве показателей степени адсорбции, особенно для неионизированных веществ, и, следовательно, могут быть использованы для предварительного определения диапазона значений степени адсорбции. Информация о корреляциях указанных показателей со значением коэффициента адсорбции K_{oc} испытуемого вещества опубликована для нескольких групп химических веществ [2]—[8].

4.2 Оборудование

4.2.1 Для проведения экспериментов требуется жидкостный хроматограф, снабженный безымпульсным насосом и подходящим детектором. Рекомендуют использование специального устройства (клапана) с петлей-дозатором для инжектирования (ввода) пробы.

4.2.2 Должны использоваться колонки для ВЭЖХ с цианпропильной привитой фазой (например, Hypersil и Zorbax CN). Предколонка из того же материала может быть установлена между системой инжектирования и аналитической колонкой. Колонки от разных поставщиков могут различаться по эффективности разделения. Если в качестве подвижной фазы используется смесь метанол/вода в соотношении 55 % : 45 %, могут быть рекомендованы следующие факторы емкости (удерживания) k'

$$\log k' > 0{,}0 \text{ для } \log K_{oc} = 3{,}0 \text{ и } \log k' > -0{,}4 \text{ для } \log K_{oc} = 2{,}0.$$

4.3 Мобильные (подвижные) фазы

4.3.1 После предварительного тестирования нескольких подвижных фаз были рекомендованы следующие:

- метанол/вода (55 % : 45 % в объемном соотношении);
- метанол/0,01 М цитратный буферный раствор pH 6,0 (55 % : 45 % в объемном соотношении).

4.3.2 Для приготовления раствора для элюирования должны использоваться:

- метанол квалификации для ВЭЖХ;
- дистиллированная вода или цитратный буферный раствор.

Раствор для элюирования перед использованием необходимо дегазировать. Элюирование должно проводиться в изократическом режиме. Если смесь метанол/вода не подходит, могут быть испробованы другие смеси органических растворителей с водой, например смеси этанол/вода или ацетонитрил/вода. Для ионизируемых соединений рекомендуется для стабилизации pH использовать буферный раствор вместо воды. Необходимо соблюдать осторожность во избежание осаждения солей и порчи колонки, что возможно в случае применения некоторых вариантов смесей органической фазы/буферного раствора.

4.3.3 Нельзя использовать добавки в виде ион-парных реагентов, потому что они могут оказывать влияние на сорбционные характеристики неподвижной фазы. Такие изменения неподвижной фазы могут быть необратимыми. По этой причине необходимо осуществлять эксперименты с использованием добавок на отдельных колонках.

4.4 Растворы исследуемых веществ

Испытуемые и стандартные вещества должны растворяться в мобильной фазе.

5 Выполнение испытания

5.1 Условия проведения испытания

В процессе проведения эксперимента с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) должна регистрироваться температура. Для обеспечения постоянных условий при проведении калибровки и анализа испытуемого вещества настоятельно рекомендуется использование колоночного термостата для поддержания температурного режима.

5.2 Определение «мертвого времени» t_o

Для определения «мертвого времени» колонки могут использоваться два разных метода.

5.2.1 Определение «мертвого времени» колонки с помощью гомологических рядов химических соединений

Метод определения «мертвого времени» колонки с помощью гомологических рядов химических соединений был признан пригодным для получения надежных и стандартизированных значений. Дополнительная информация может быть получена из [11].

5.2.2 Определение «мертвого времени» колонки t_o с помощью инертных соединений, которые не удерживаются колонкой

Данный метод основывается на введении в аналитическую колонку ВЭЖХ (типы колонок приведены выше, п. 4.2.2) раствора формамида, карбамида (мочевины) или нитрата натрия как неудерживаемых соединений. Измерения должны выполняться по крайней мере дважды.

5.3 Определение времени удерживания t_R

Стандартные вещества должны быть выбраны способом, описанным в п. 3.2.4. Для определения времени удерживания конкретного химического соединения в колонку ВЭЖХ вводят смесь стандартных веществ, при этом предварительно должно быть установлено, что время удерживания конкретного стандартного образца не зависит от присутствия других стандартных образцов. Калибровка высокоэффективного жидкостного хроматографа для определения качественного и количественного состава исследуемых веществ должна проводиться регулярно, по крайней мере два раза в день, для учета непредвиденных изменений в производительности колонки. Для лучшего выполнения эксперимента необходимо проводить калибровку до и после ввода испытуемого вещества, чтобы было подтверждено отсутствие дрейфа времени удерживания. Испытуемые вещества вводят в хроматограф по отдельности в количестве, не вызывающем перегрузки колонки, и определяют время удерживания каждого из них.

5.4 Расчет коэффициента емкости (удерживания) колонки k'

Коэффициенты емкости (удерживания) колонки k' рассчитывают из значений «мертвого времени» и времени удерживания t_R выбранного стандартного вещества в соответствии с уравнением 4 (см. п. 2.4). Значения log k' стандартных веществ откладывают на графике относительно значений $K_{ос}$,

полученных на основании серии экспериментов по исследованию равновесного состояния, приведенных в таблицах А.1 и А.3 приложения А к настоящему стандарту. С помощью этого графика значение log k' испытуемого вещества затем используется для определения значения log $K_{ос}$. Если на основании фактических результатов следует, что log $K_{ос}$ испытуемого вещества находится за пределами калибровочного диапазона, испытание следует повторить с использованием других, более подходящих стандартных веществ.

6 Критерии качества

6.1 Точность

Обычно коэффициент адсорбции испытуемого вещества определяется с точностью ± 0,5 log (логарифмической единицы) значения, определенного при наступлении равновесного состояния (см. таблицу А.1 приложения А). Более высокой точности можно достичь, если используемые стандартные вещества структурно соответствуют испытуемому веществу.

6.2 Повторяемость (сходимость)[1)]

С учетом того, что повторяемость означает прецизионность в условиях повторяемости (ГОСТ Р ИСО 5725), число проведенных измерений должно быть не меньше двух. При этом измерения должны проводиться одним и тем же оператором в одной и той же лаборатории одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени. Значения log $K_{ос}$, полученные в ходе отдельных измерений, должны лежать в диапазоне 0,25 log (логарифмических единиц).

6.3 Воспроизводимость[1)]

Опыт, накопленный при применении этого метода, свидетельствует о его пригодности для проведения указанных экспериментов. На основании результатов исследований 48 химических веществ в образцах почвы (в основном пестицидов) с применением метода ВЭЖХ и полученных достоверных значений $K_{ос}$ коэффициент корреляции составил R = 0,95 [12], [13].

С целью валидации метода, оценки пригодности, воспроизводимости и достоверности метода были проведены межлабораторные сравнительные испытания с участием 11 лабораторий [14]. Результаты испытаний были получены разными операторами, применяющими один и тот же метод, но при этом использующими идентичные объекты и различное оборудование. Результаты приведены в таблице А.2 приложения А к настоящему стандарту.

7 Результаты испытаний и отчетность

Отчет должен содержать следующую информацию:

- подлинность испытуемых и стандартных веществ, их химическую чистоту, значение pK, если это актуально;
- описание оборудования и условия проведения эксперимента, например тип и размеры аналитической колонки ВЭЖХ (и предколонки), методы детектирования, подвижная фаза (соотношение компонентов и pH), диапазон температур (для колонки) в процессе измерений;
- значение «мертвого времени», метод, используемый для его определения;
- количество испытуемых и стандартных веществ, вводимых в колонку;
- время удерживания стандартных веществ, используемых для калибровки;
- подробную информацию о подобранной прямой линии регрессии (log k' относительно log $K_{ос}$) и графике линейной регрессии;
- усредненные данные о времени удерживания и расчетное значение d log $K_{ос}$ для испытуемого вещества;
- хроматограммы.

[1)] Уточнение дано с учетом особенностей межгосударственной стандартизации.

Приложение А

Результаты испытаний по определению значений коэффициента адсорбции веществ почвой и осадками сточных вод

Таблица А.1 — Значения K_{oc} для образцов почвы и осадков сточных вод и значений, рассчитанных по методу ВЭЖХ[1)]

Вещество	Номер CAS	log K_{oc} для образцов осадков сточных вод	log K_{oc} (ВЭЖХ)	Приращение, Δ	log K_{oc} для образцов почвы	log K_{oc} (ВЭЖХ)	Приращение, Δ
Атразин	1912-24-9	1,66	2,14	0,48	1,81	2,20	0,39
Линурон	330-55-2	2,43	2,96	0,53	2,59	2,89	0,30
Фентион	55-38-9	3,75	3,58	0,17	3,31	3,40	0,09
Монурон	150-68-5	1,46	2,21	0,75	1,99	2,26	0,27
Фенантрен	85-01-8	4,35	3,72	0,63	4,09	3,52	0,57
Фениловый эфир бензойной кислоты	93-99-2	3,26	3,03	0,23	2,87	2,94	0,07
Бензамид	55-21-0	1,60	1,00	0,60	1,26	1,25	0,01
4-Нитробензамид	619-80-7	1,52	1,49	0,03	1,93	1,66	0,27
Ацетанилид	103-84-4	1,52	1,53	0,01	1,26	1,69	0,08
Анилин	62-53-3	1,74	1,47	0,27	2,07	1,64	0,43
2,5-Дихлоранилин	95-82-9	2,45	2,59	0,14	2,55	2,58	0,03
1) По данным [9], [15].							

Таблица А.2 — Результаты межлабораторных сравнительных испытаний с участием 11 лабораторий, выполненных для уточнения и валидации метода ВЭЖХ

Вещество	Номер CAS	log K_{oc} [1, OECD №106]	Метод ВЭЖХ[1)]	
			K_{oc}	log K_{oc}
Атразин	1912-24-9	1,81	78 ± 16	1,89
Монурон	150-68-5	1,99	100 ± 8	2,00
Триалентенол	77608-88-3	2,37	292 ± 58	2,47
Линурон	330-55-2	2,59	465 ± 62	2,67
Фентион	55-38-9	3,31	2062 ± 648	3,31
1) По данным [14].				

Таблица А.3 — Рекомендуемые для скрининга методом ВЭЖХ стандартные вещества, информация о которых базируется на данных об адсорбции веществ почвой

Стандартное вещество	Номер CAS	Среднее значение log K_{oc} серии испытаний при наступлении равновесного состояния	Число данных о K_{oc}	log S.D. (значение стандартного отклонения)	Источник
Ацетанилид	103-84-4	1,25	4	0,48	a
Фенол	108-95-2	1,32	4	0,70	a
2-Нитробензамид	610-15-1	1,45	3	0,90	b
N,N-Диметилбензамид	611-74-5	1,52	2	0,45	a
4-Метилбензамид	619-55-6	1,78	3	1,76	a

Окончание таблицы А.3

Стандартное вещество	Номер CAS	Среднее значение log K_{oc} серии испытаний при наступлении равновесного состояния	Число данных о K_{oc}	log S.D. (значение стандартного отклонения)	Источник
Метилбензоат	93-58-3	1,80	4	1,08	a
Атразин	1912-24-9	1,81	3	1,08	c
Изопротурон	34123-59-6	1,86	5	1,53	c
3-Нитробензамид	645-09-0	1,95	3	1,31	b
Анилин	62-53-3	2,07	4	1,73	a
3,5-Динитробензамид	121-81-3	2,31	3	1,27	b
Карбендазим	10605-21-7	2,35	3	1,37	c
Триадименол	55219-65-3	2,40	3	1,85	c
Триазоксид	72459-58-6	2,44	3	1,66	c
Триазофос	24017-47-8	2,55	3	1,78	c
Линурон	330-55-2	2,59	3	1,97	c
Нафталин	91-20-3	2,75	4	2,20	a
Эндосульфандиол	2157-19-9	3,02	5	2,29	c
Метиокарб	2032-65-7	3,10	4	2,39	c
Кислотно-желтый 219	63405-85-6	3,16	4	2,83	a
1,2,3-Трихлорбензол	87-61-6	3,16	4	1,40	a
γ-ГХЦГ — *Гамма-гексахлорциклогексан*	58-89-9	3,23	5	2,94	a
Фентиорн	55-38-9	3,31	3	2,49	c
Прямой красный 81	2610-11-9	3,43	4	2,68	a
Пиразофос	13457-18-6	3,65	3	2,70	c
α-Эндосульфан	959-98-8	4,09	5	3,74	c
Диклофоп-метил	51338-27-3	4,20	3	3,77	c
Фенантрен	85-01-8	4,09	4	3,83	a
Основной синий 41 (смесь)	26850-47-5 12270-13-2	4,89	4	4,46	a
Дихлордифенил-трихлорметил-метан, ДДТ	50-29-3	5,63	1	—	b

Примечание — a — по данным [16]; b — по данным [13]; c — по данным, предоставленным промышленными лабораториями.

Библиография

[1] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Test No. 106: Adsorption — Desorption Using a Batch Equilibrium Method

[2] W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt (ed) (1990). Handbook of chemical property estimation methods, chapt. 4, McGraw-Hill, New York

[3] J. Hodson, N.A. Williams (1988). The estimation of the adsorption coefficient (Koc) for soils by HPLC. Chemosphere, 17, 1 67

[4] G.G. Briggs (1981). Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. J. Agric. Food Chem., 29, 1050—1059

[5] C.T. Chiou, P.E. Porter, D.W. Schmedding (1983). Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. Environ. Sci. Technol., 17, 227—231

[6] Z. Gerstl, U. Mingelgrin (1984). Sorption of organic substances by soils and sediment. J. Environm. Sci. Health, B19, 297—312

[7] C.T. Chiou, L.J. Peters, V. H. Freed (1979). A physical concept of soil water equilibria for nonionic organic compounds, Science, 106, 831—832

[8] S.W. Karickhoff (1981). Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere, 10, 833—846

[9] W. Kördel, D. Hennecke, M. Herrmann (1997). Application of the HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on sewage sludges. Chemosphere, 35(1/2), 121—128

[10] M. Mueller, W. Kördel (1996). Comparison of screening methods for the estimation of adsorption coefficients on soil. Chemosphere, 32(12), 2493—2504

[11] OECD Guidelines for Testing of Chemicals. Partition coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method TG 117: (adopted 1989)

[12] W. Kördel, J. Stutte, G. Kotthoff (1993). HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient in soil-comparison of different stationary phases, Chemosphere, 27(12), 2341—2352

[13] B. von Oepen, W. Kördel, W. Klein (1991). Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD Guideline 106, Chemosphere, 22, 285—304

[14] W. Kördel, G. Kotthoff, J. Müller (1995). HPLC-screening method for the determination of the adsorption coefficient on soil-results of a ring test. Chemosphere, 30(7), 1373—1384

[15] Kördel, D. Hennecke, C. Franke (1997). Determination of the adsorption-coefficients of organic substances on sewage sludges. Chemosphere, 35 (1/2), 107—119

[16] W. Kördel, J. Müller (1994). Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten organischer Chemikalien mit der HPLC. UBA R & D Report No. 106 01 044 (1994)

УДК 543.54/544.723:631.42/543.544.5.068.7/006.05 МКС 13.020.01

Ключевые слова: коэффициент адсорбции, почва, осадки сточных вод, высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ

Редактор *Н.Е. Рагузина*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 23.09.2019. Подписано в печать 25.10.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,45.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru