ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



_____ В.В. Новиков

«___» _____ 2014 г.

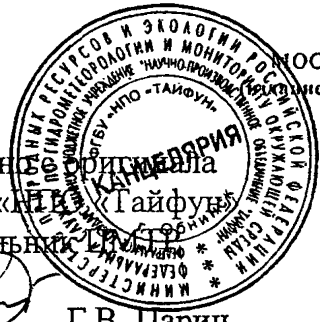
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-п-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ИЛАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ШЛАМАХ, ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.56-08
(ФР.1.31.2014.17405)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2014 г.)



Отпечатано с оригинала
в ФГБУ «НПО «Тайфун»
Начальник ЦИНР
_____ Г.В. Царин

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчикам.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО» Е.Е. Троицкая

Разработчики:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук (ИПЭЭ РАН)
Адрес: 119071, г. Москва, В-71, Ленинский пр., д. 33
Телефон: (499) 135 13 80

ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России
Адрес: 123182, г. Москва, ул. Щукинская, д. 40
Телефон: (499) 720 43 24

ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
Адрес: 243020, Калужская область, г. Обнинск, ул. Победы, д. 4
Телефон: (48439) 4 39 20

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор ФГУ «Федеральный
центр анализа и оценки
техногенного воздействия»

_____В.В. Новиков

"___" _____ 2014 г.

Методика измерений массовой доли полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в почвах, грунтах, илах, донных отложениях, шламах, летучей золе методом хромато-масс-спектрометрии

Москва, 2014 г.

Разработчик: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова Российской академии наук (ИПЭЭ РАН)
Адрес: 119071, г. Москва, В-71, Ленинский пр., д. 33
Телефон: (499) 135 13 80

Разработчик: ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России (правопреемник Российского научно-исследовательского центра чрезвычайных ситуаций)
Адрес: 123182, г. Москва, ул. Щукинская, д. 40
Телефон: (499) 720 43 24

Разработчик: ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
Адрес: 243020, г. Обнинск, ул. Победы, д.4
Телефон: (48439) 4 39 20

Методика измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации № 01.00225/205-4-14 от 19 февраля 2014 г., порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений

Содержание

1 Назначение и область применения 4
2 Требования к показателям точности измерений 4
3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 4
3.1 Средства измерений 4
3.2 Вспомогательные устройства 7
3.3 Реактивы и материалы 8
4 Метод измерений 9
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
6 Требования к квалификации операторов 9
7 Требования к условиям измерений 10
8 Отбор, хранение и транспортировка проб 10
9 Подготовка к выполнению измерений 10
9.1. Подготовка растворителей и сорбентов 10
9.2 Приготовление рабочих растворов 11
9.3 Подготовка проб 14
9.4 Экстракция 14
9.5 Очистка экстрактов и подготовка к анализу 16
9.6 Подготовка прибора 17
9.7 Установление градуировочной характеристики 19
10 Порядок выполнения измерений 20
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Оценка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости 22
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 22
Приложение 1 (справочное). Термины и определения 23
Приложение 2 (справочное). Условные обозначения и сокращения 24
Приложение 3 (обязательное). Перечень ПХДД ПХДФ и их изотопно-меченных аналогов, коэффициенты токсичности, масса пробы, предел определения, состав стандартов, массы регистрируемых ионов, соотношения интенсивностей молекулярных ионов 25
Приложение 4 (обязательное). Установка для проточной экстракции 27
Приложение 5 (рекомендуемое). Форма представления результатов анализа 28

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли 17 высокотоксичных полихлорированных дибензо-п-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ): 2,3,7,8-ТетраХДД, 1,2,3,7,8-ПентаХДД, 1,2,3,4,7,8-ГексаХДД, 1,2,3,6,7,8-ГексаХДД, 1,2,3,7,8,9-ГексаХДД, 1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДД, ОктаХДД, 2,3,7,8-ТетраХДФ, 1,2,3,7,8-ПентаХДФ, 2,3,4,7,8-ПентаХДФ, 1,2,3,4,7,8-ГексаХДФ, 1,2,3,6,7,8-ГексаХДФ, 2,3,4,6,7,8-ГексаХДФ, 1,2,3,7,8,9-ГексаХДФ, 1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДФ, 1,2,3,4,7,8,9-ГептаХДФ, ОктаХДФ в почвах, грунтах, илах, донных отложениях, твердых отходах производства и потребления, летучей золе методом хромато-масс-спектрометрии и расчёта на их основе суммарного содержания токсичных полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов с помощью установленных диоксиновых коэффициентов токсичности. Методика позволяет определять массовую долю и других изомеров ПХДД и ПХДФ, а также суммарное содержание ПХДД и ПХДФ со степенью хлорирования от четырёх до восьми.

Всего существуют 75 различных ПХДД и 135 ПХДФ, отличающихся количеством и местом присоединения атомов хлора. Наиболее токсичными являются перечисленные выше 17 изомеров ПХДД и ПХДФ, имеющие атомы хлора, в том числе и в 2,3,7,8-положениях. Самым токсичным является 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД). Токсичность других ПХДД и ПХДФ выражается в коэффициентах токсичности (диоксиновых эквивалентах токсичности, ДЭ) – долях от токсичности 2,3,7,8-ТХДД, принятой за единицу (таблицы 2,3 приложения 3).

Диапазон измерений массовой доли ПХДД и ПХДФ составляет от 1,0 до 1000 нг/кг при массе анализируемой пробы 10 г.

2 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значения погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 Показатели точности методики (границы относительной погрешности, относительное стандартное отклонение повторяемости, относительное стандартное отклонение воспроизводимости, предел повторяемости, предел воспроизводимости)

Диапазон измерений массовой доли полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, нг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное стандартное отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R,%	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	Предел воспроизводимости, R, %, P = 0,95, n = 2
от 1,0 до10 включ.	80	20	40	55	111
св. 10 до 1000 включ.	60	15	30	42	83

3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

3.1 Средства измерений

3.1.1 Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая:

– газовый хроматограф со следующими характеристиками: температура термостата до 400 °С, скорость программирования температуры от 1 до 50 °С/мин, температура инжектора до 350 °С, температура интерфейса до 350 °С, работа с колонками диаметром от 0,1 до 0,53 мм, инжектор split-splitless и/или on-column,

– капиллярные хроматографические колонки длиной 25-60 м, и внутренним диаметром 0,15-0,32 мм с неполярной или слабополярной неподвижной фазой типа DB-5ms, SGE BPX5, Ultra-2 и др. или высокополярной неподвижной фазой типа SP 2331, CP Sil 88, DB-DIOXIN, (допускается использование и других колонок с неподвижными фазами, обеспечивающими разделение определяемых компонентов)

– масс-спектрометр высокого или низкого разрешения, с диапазоном масс 50-600 а.е.м. электронной или химической ионизацией с детектированием отрицательных ионов, позволяющий регистрировать ионные масс-хроматограммы по номинальным (в случае низкого разрешения) или точным (до 10^{-3} Да в случае высокого разрешения) массам

– компьютерную систему управления и обработки данных

Чувствительность должна обеспечивать регистрацию не менее 0,2 пг 2,3,7,8 ТХДД при отношении сигнал/шум равном 3.

3.1.2 Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008

3.1.3 Микрошприцы вместимостью 10 мм^3, с ценой деления 0,1 мм^3 фирмы «Hamilton»

3.1.4 Термометр лабораторный с диапазоном измеряемой температуры от 0°С до 100°С и ценой деления 1°С по ТУ 25-2022.0006.90

3.1.5 Термометр лабораторный с диапазоном измеряемой температуры от 0°С до 500°С и ценой деления 2°С по ТУ 25-2022.0006.90

3.1.6 Автоматические дозаторы вместимостью от 100 до 1000 мм^3, приведённая погрешность ± 0,8 %

3.1.7 Автоматические дозаторы вместимостью от 10 до 100 мм^3, приведённая погрешность ± 0,6 %

3.1.8 Цилиндры мерные исполнения 3 вместимостью 25 см^3, 50 см^3, 100 см^3, 1000 см^3 по ГОСТ 1770-74

3.1.9 Колбы мерные наливные 2-25-2, 2-50-2 по ГОСТ 1770-74

3.1.10 Пипетки мерные 1-2-1, 2-2-5 по ГОСТ 29227-91.

3.1.11 ГСО 9631-2010 состава раствора полихлорированных дибензофуранов в нонане (ДФ-2), с погрешностью содержания каждого компонента не более ± 10 % (стандартный раствор изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ – стандарт-имитатор (СИ), используется как дополнительный стандарт на любой стадии подготовки проб); состав приведён в таблице 2.

Таблица 2 Состав стандарта-имитатора ДФ-2

Конгенеры ПХДФ	Концентрация, нг/см^3
2,3,4,7,8-Пентахлордибензофуран- 13C12(2,3,4,7,8-ПеХДФ-13C12)	1000
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензофуран-13C12(1,2,3,4,7,8- ГкХДФ-13C12)	1000
1,2,3,4,7,8,9-Гептахлордибензофуран-13C12(1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ-13C12)	1000

3.1.12 ГСО 9630-2010 состава раствора полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в нонане (ДФ-1) или ГСО 9632-2010 состава раствора полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в нонане (ДФ-3) с погрешностью содержания каждого компонента не более ± 10 %, (стандартный раствор изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ – внутренний стандарт-имитатор (ВСИ), вводится на стадии подготовки проб к анализу); состав приведён в таблицах 3,4

Таблица 3 Состав внутреннего стандарта-имитатора ДФ-1

Конгенеры ПХДД/ПХДФ	Концентрация, нг/см^3
2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин-$^{13}C_{12}$ (2,3,7,8-ТХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,7,8-ПеХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,6,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,6,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$) (1,2,3,4,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
Октахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (ОХДД-$^{13}C_{12}$)	2000
2,3,7,8-тетрахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$) (2,3,7,8-ТХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$) (1,2,3,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (2,3,4,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,6,7,8-гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,7,8,9-гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,7,8,9-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
2,3,4,6,7,8-гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (2,3,4,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,7,8,9-гептахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000

Таблица 4 Состав внутреннего стандарта-имитатора ДФ-3

Конгенеры ПХДД/ПХДФ	Концентрация, нг/см^3
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин-$^{13}C_{12}$ (2,3,7,8-ТХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,7,8-Пентахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,7,8-ПеХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,6,7,8- ГкХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД-$^{13}C_{12}$)	1000
Октахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (ОХДД-$^{13}C_{12}$)	2000
2,3,7,8-Тетрахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (2,3,7,8-ТХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,7,8-Пентахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,6,7,8-Гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000
1,2,3,4,6,7,8-Гептахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000

3.1.13 ГСО 9633-2010 состава раствора полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в нонане (ДФ-4) с погрешностью содержания каждого компонента не более ± 10 %, (стандартный раствор изотопно-меченых ПХДД и ПХДФ – инструментальный внутренний стандарт (ИВС), вводится в подготовленный очищенный экстракт непосредственно перед измерением); состав приведён в таблице 5.

Таблица 5 Состав стандартного раствора ДФ-4

Конгенеры ПХДД	Концентрация, нг/см^3
1,2,3,4-Тетрахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$(1,2,3,4-ТХДД-$^{13}C_{12}$)	500
1,2,3,7,8,9-Гексахлордибензо-п-диоксин-$^{13}C_{12}$ (1,2,3,7,8,9-ГкХДД-$^{13}C_{12}$)	500

3.1.14 ГСО 9634-2010 состава раствора полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в нонане (ДФ-5) с погрешностью содержания каждого компонента не более ± 10 % (стандартный раствор используется для приготовления градуировочных растворов); состав приведён в таблице 6

Таблица 6 Состав стандартного раствора ДФ-5

Конгенеры ПХДД/ПХДФ	Концентрация, нг/см^3
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин (2,3,7,8-ТХДД)	400
1,2,3,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,7,8-ПеХДД)	2000
1,2,3,6,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,6,7,8- ГкХДД)	2000
1,2,3,7,8,9-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,7,8,9- ГкХДД)	2000
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,4,7,8-ГкХДД)	2000
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД)	2000
Октахлордибензо-п-диоксин (ОХДД)	2000
2,3,7,8-тетрахлордибензофуран (2,3,7,8-ТХДФ)	400
1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран (1,2,3,7,8-ПеХДФ)	2000
2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран (2,3,4,7,8-ПеХДФ)	2000
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензофуран (1,2,3,4,7,8-ГкХДФ)	2000
1,2,3,6,7,8-гексахлордибензофуран (1,2,3,6,7,8-ГкХДФ)	2000
1,2,3,7,8,9-гексахлордибензофуран (1,2,3,7,8,9-ГкХДФ)	2000
2,3,4,6,7,8-гексахлордибензофуран (2,3,4,6,7,8-ГкХДФ)	2000
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензофуран (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ)	2000
1,2,3,4,7,8,9-гептахлордибензофуран (1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ)	2000
Октахлордибензофуран (ОХДФ)	2000

Допускается использование других средств измерений, изотопно-меченых веществ, а также чистых веществ, произведённых другими фирмами, с содержанием основного компонента не менее 98 % и метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведённых выше.

3.2 Вспомогательные устройства

3.2.1 Ротационный испаритель типа ИР-1 М2 по ТУ 25-1173.102-84

3.2.2 Сушильный шкаф типа 2В- 151 по МРТУ 42-1411-61

3.2.3 Плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт типа ЭПШ-1-0,8/200 по ГОСТ 14919-83

3.2.4 Устройство для встряхивания жидкостей любого типа

3.2.5 Концентратор Кудерна-Даниша с испарительной колбой вместимостью 50 см^3, концентрирующей пробиркой вместимостью 10 см^3 и трёхшариковой колонкой Снайдера фирмы «Supelco»

3.2.6 Эксикатор 2-250 по ГОСТ 25336-82

3.2.7 Аппарат Сокслета 45/40 250

3.2.8 Колонка стеклянная длиной 500 мм и внутренним диаметром 25 мм

3.2.9 Колонка стеклянная длиной 200 мм и внутренним диаметром 14 мм

3.2.10 Колонка стеклянная длиной 150 мм и внутренним диаметром 10 мм

3.2.11 Флаконы для образцов с коническим дном и герметичной пробкой типа Wheaton Mini-Vials вместимостью 1, 3, 5 и 10 см^3

3.2.12 Флаконы для образцов с герметичной пробкой вместимостью 1, 3, 5 ,10 и 30 см^3

3.2.13 Пробирки кварцевые 10х100 мм по ГОСТ 19908-90.

3.2.14 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336-82:

воронки лабораторные В-36-50, В-100-150

насадки для экстрагирования (аппарат Сокслета) НЭТ-500ТС

дефлегматор 250-14/23-29/32-ТС

колбы конические $К_н$-1-100-14/23 ТС, $К_н$-1-250-24/29 ТС

колбы круглодонные К-1-500-29/32 ТС, К-1-1000-29/32 ТС, К-1-2000-29/32 ТС

колбы грушевидные К-1-50-14/23, К-1-100-14/23, К-1-250-29/32

насос водоструйный
стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС
холодильник ХПТ-1-300-14/23 ХС

3.2.15 Трубки полиэтиленовые с внешним диаметром 2 мм

3.2.16 Трубки силиконовые

3.2.17 Резистор ПЭВ-15 8200 Ом по ОЖО467546 ТУ

3.2.18 Воздух сжатый кл. 1 по ГОСТ 17433-80

3.2.19 Редуктор кислородный по ГОСТ 5.1381-72.

3.2.20 Электропечь муфельная ($t_{макс}$ 800°С) по ТУ 79-337-72

3.2.21 Флаконы для образцов с коническим дном и герметичной тефлонированной пробкой типа «Waters Allince Total Recovery» вместимостью 1 $см^3$

3.2.22 Трубка стеклянная длиной 100 мм, внешним диаметром 7 мм, внутренним диаметром 3,5 мм (для колонки с активированным углём)

3.2.23 Специализированная посуда и оборудование. Методика предусматривает использование для очистки проб специально изготавливаемой посуды и оборудования:

– колонка внутренним диаметром 18 мм, длиной 250 мм с шлифовым соединением 14/23 сверху с сужением снизу,

– колонка внутренним диаметром 18 мм, длиной 300 мм с шлифовым соединением 14/23 сверху с сужением снизу,

– колонка внутренним диаметром 10 мм, длиной 100 мм с шлифовым соединением 14/23 сверху с сужением снизу,

– резервуар вместимостью около100 см3 с шлифовыми соединениями 14/23 снизу (керн) и сверху (муфта),

– нагреватель для стеклянных трубок диаметром до 9 мм и температурой нагревания до 110°С, изготовленный на базе резистора ПЭВ-15, 8200 ом, по ТУ ОЖО467546.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Ацетон, квалификация «ос.ч» по ТУ-6-09-3513-86

3.3.2 Толуол, квалификация «х.ч.» по ТУ 2631-002-29483781-2005

3.3.3 Метанол, квалификация «х.ч.» по ГОСТ 6995-77

3.3.4 н-Гексан производства фирмы НПК «Криохром», по ТУ-2631-001-04715235-2012

3.3.5 Метилен хлористый, квалификация «ос.ч.» по ТУ 6-09-06-856-71

3.3.6 Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87

3.3.7 н-Тридекан, квалификация «ч.» по ТУ 6-09-3732-74

3.3.8 н-Гептан квалификация «эталонный» по ТУ 2631-023-44493179-98

3.3.9 Кислота серная, квалификация «х.ч.» по ГОСТ 4204-77

3.3.10 Натрий сернокислый безводный, квалификация «х.ч.» по ГОСТ 4166-76

3.3.11 Натрий хлористый, квалификация «х.ч.» по ГОСТ 4233-77

3.3.12 Кальций хлористый безводный, квалификация «ч.» по ТУ 6-09-4711-81

3.3.13 Калия гидроокись, квалификация «х.ч»" по ГОСТ 24363-80

3.3.14 Кислота соляная квалификация «ос.ч» по ГОСТ 14261-77

3.3.15 Алюминия оксид для хроматографии, активированный основной по Брокманну I производства фирмы «Sigma-Aldrich»

3.3.16 Уголь АХ-21 производства фирмы «Anderson Development»

3.3.17 Гелий газообразный, марка «А» по ТУ 0271-135-31323949-2005

3.3.18 Азот сжатый высокой чистоты по ТУ 2114-009-45905715-2011

3.3.19 Целит 545 производства фирмы «Alltech»

3.3.20 Силикагель «Kieseigel 60», 70-230 мкм производства фирмы «Merck»

3.3.21 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81

3.3.22 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

3.3.23 н-Декан, для следового анализа, производства фирмы «Acros organic»

3.3.24 Волокнистый кварцевый материал по ТУ 6-11-15-191-81

Примечание – Допускается применение других вспомогательных устройств, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведённых выше.

4 Метод измерений

Метод основан на экстракции ПХДД/ПХДФ из пробы органическим растворителем, очистке экстракта от сопутствующих соединений, мешающих определению ПХДД/ПХДФ, концентрировании экстракта и последующем его анализе с помощью сочетания высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС) высокого или низкого разрешения.

Идентификацию конгенеров ПХДД/ПХДФ осуществляют по хроматографическим временам удерживания, наличию характеристических ионов в масс-спектрах хроматографически выделенного конгенера и соотношению интенсивностей (площадей) пиков, отвечающих характеристическим ионам идентифицируемых компонентов и стандартов-имитаторов, на регистрируемых ионных масс-хроматограммах.

Массовую долю конгенеров ПХДД/ПХДФ определяют по площадям соответствующих хроматографических пиков на ионных масс-хроматограммах по методу изотопного разбавления и внутреннего стандарта.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1 При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-2009 и инструкцией по эксплуатации хромато-масс-спектрометра.

5.2 При выполнении измерений соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76

5.3 При работе с диоксинами соблюдают правила техники безопасности в соответствии со специальными инструкциями по работе с диоксином ("Инструкция по технике безопасности по работе с 2,3,7,8-ТХДД", утверждена ЗГУ при МЗ СССР от 02.12.1986 г.).

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и оснащено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Помещения, в которых проводится подготовка проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха не менее 10 $час^{-1}$. Реактивы для приготовления градуировочных и рабочих растворов должны храниться в морозильной камере при температуре не выше минус 18 °С.

5.6 Все операции по приготовлению аттестованных смесей, градуировочных растворов, подготовке образца к анализу следует проводить в вытяжном шкафу.

5.7 Пробы, подготовленные к анализу, градуировочные и контрольные растворы, аттестованные смеси хранят в ампулах, закрытых завинчивающейся или запрессованной крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микрошприцом.

5.8 Меры по оказанию первой помощи при попадании ПХДД/ПХДФ и их растворов на кожу, в глаза и желудок проводят в соответствии с "Временной инструкцией по лечению отравлений диоксином", утверждённой заместителем Министра здравоохранения СССР от 10 сентября 1986 г.

5.9 Организацию обучения работников технике безопасности труда проводят по ГОСТ 12.0.004-90

6 Требования к квалификации операторов

К работам по подготовке проб допускают специалистов с образованием не ниже среднего, прошедших соответствующую подготовку и имеющих навыки работы в химической лаборатории. К проведению анализов допускают специалистов с образованием не ниже

среднего, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и масс-спектрометре. Все работающие должны быть проинструктированы о правилах работы с веществами 1-2 класса опасности, органическими растворителями, правилах работы в химической лаборатории, со сжатыми газами и с электроустановками.

7 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха	(20 ± 5)°С
– атмосферное давление	от 84 до 106 кПа
– относительная влажность	от 40 % до 75 %
– напряжение в сети	(220 ± 22) В

8 Отбор, хранение и транспортировка проб

8.1 Пробы почв и грунтов отбирают в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 «Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» и ГОСТ 17.4.3.01-83. «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб»

8.2 Отбор и транспортировка проб донных отложений производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость».

8.3 Отбор и транспортировка проб золы, твёрдых отходов и шламов производится в соответствии с СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления» и РД 34.09.603-88, приложение 1.

8.4 Отобранные пробы почвы и донных отложений в состоянии естественной влажности помещают в стеклянную банку, снабжённую крышкой с тефлонированной прокладкой. Масса влажной пробы должна быть не менее 100 г. Пробы хранят при температуре минус 20°С не более 2 месяцев. Консервация пробы не требуется. На каждую пробу составляют протокол отбора проб с привязкой к местности.

8.5 Пробы золы, твёрдых отходов и шламов помещают в двойные полиэтиленовые пакеты.

8.6 Пробы перевозят в защищённом от света контейнере в замороженном виде. Если время транспортировки не превышает 5 суток, допускается перевозка проб при температуре окружающей среды.

8.7 Пробы почвы, донных отложений, предназначенные для анализа, размещают на листе обёрточной или пергаментной бумаги и удаляют из них корни, камни и другие инородные включения, доводят до воздушно-сухого состояния на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 40 °С и тщательно перемешивают.

8.8 Высушенные до воздушно-сухого состояния пробы, помещенные в стеклянные банки или полиэтиленовые пакеты и защищенные от попадания прямого солнечного света, можно хранить 30 суток при температуре до 4°С или 60 суток при температуре минус 18°С.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

9.1 Подготовка растворителей и сорбентов

9.1.1 Органические растворители перегоняют в стеклянной посуде с ректификационной колонкой длиной 50 см, отбрасывая предгон (~ 5 %) и кубовый остаток (~ 10 %). Растворители с маркой "pesticide grade" (для анализа пестицидов) могут использоваться без дополнительной очистки.

9.1.2 Активирование силикагеля

Силикагель активируют в сушильном шкафу при 150 °С в течение 16 ч.

9.1.3 Подготовка силикагеля импрегнированного серной кислотой (40 %)

Взвешивают 1,00 кг (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) активированного силикагеля в стеклянной банке вместимостью около 3 $дм^3$, добавляют 362 $см^3$ концентрированной серной кислоты (ρ = 1,84 $г/см^3$), закрывают крышкой и перемешивают содержимое на встряхивателе или качалке до полной гомогенизации содержимого. Для приготовления силикагеля, содержащего 30 % и 44 % серной кислоты, используют 233 и 427 $см^3$ концентрированной серной кислоты, соответственно. Приготовленный сорбент хранят до использования в герметично закрытой емкости.

9.1.4 Подготовка силикагеля, импрегнированного гидроксидом калия

В 2 $дм^3$ метанола растворяют 300,0 г гидроксида калия (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака), затем при непрерывном перемешивании добавляют 1,0 кг силикагеля (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака). Смесь перемешивают до гомогенного состояния. Реакционную смесь оставляют в герметичной ёмкости на сутки. Полученный продукт помещают в стеклянную колонку (п. 3.2.15) и промывают смесью метанола и метилена хлористого (1:1). Остаток растворителей вытесняют сжатым воздухом, полученный силикат калия активируют при 200-250 °С в течение 17 часов.

9.1.5 Подготовка угля

В стеклянный цилиндр диаметром 6 см вносят 100 $см^3$ метанола и 10,00 г угля АХ-21 (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака), смесь встряхивают и оставляют на 10 мин, затем жидкость с не осевшей на дно фракцией угля декантируют, ссадок высушивают при 80°С и активируют при 150°С в течение 12 часов.

9.1.6 Активирование оксида алюминия

Оксид алюминия активируют при 550-600°С в течение 16 ч в кварцевых пробирках по 4,00 г (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) в каждой, затем охлаждают до 100°С и пробирки помещают в герметично закрытую стеклянную банку или эксикатор, содержащие безводный хлорид кальция. После активирования сорбент необходимо использовать в течение 5 суток, по истечении которых процедуру активации следует повторить.

9.1.7 Подготовка сульфата натрия

Сульфат натрия прокаливают при температуре 500-550 °С в течение 16 часов. После охлаждения до температуры 60-70 °С его переносят в банку с герметичной крышкой и хранят до использования.

9.2 Приготовление рабочих растворов

9.2.1. Приготовление рабочего раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора (СИ-1)

В мерную колбу вместимостью 20 $см^3$ вносят с помощью автоматического дозатора 0,1 $см^3$ стандартного раствора ДФ-2 (3.1.11) и доводят объем раствора в колбе до метки н-деканом. Массовые концентрации конгенеров-имитаторов в рабочем растворе (в $нг/см^3$) приведены в таблице 7.

Таблица 7 Массовые концентрации конгенеров-имитаторов в рабочем растворе СИ-1 (в $нг/см^3$)

Конгенеры ПХДФ	СИ	СИ-1
2,3,4,7,8-Пентахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$(2,3,4,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000	5
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$(1,2,3,4,7,8- ГкХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000	5
1,2,3,4,7,8,9-Гептахлордибензофуран-$^{13}C_{12}$(1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$)	1000	5

9.2.2 Приготовление рабочего раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора (ВСИ-1 и ВСИ-1а)

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят с помощью автоматического дозатора 0,1 $см^3$ стандартного раствора ДФ-1 или ДФ-3 (3.1.12) и доводят объем раствора в колбе до метки н-деканом. Массовые концентрации конгенеров-имитаторов в рабочем растворе (в $нг/см^3$) приведены в таблицах 8 и 9 соответственно.

Таблица 8 Массовые концентрации конгенеров-имитаторов в рабочем растворе ВСИ-1 (в $нг/см^3$)

Конгенеры ПХДД/ПХДФ	ВСИ	ВСИ-1
2,3,7,8-ТХДД-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,7,8-ПеХДД-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,6,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,4,7,8-ГкХДД-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД-$^{13}C_{12}$	1000	2
ОХДД-$^{13}C_{12}$	2000	4
2,3,7,8-ТХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
2,3,4,7,8-ПеХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ-$^{13}C_{12}$	1000	2

Таблица 9 Массовые концентрации конгенеров-имитаторов в рабочем растворе ВСИ-1а (в $нг/см^3$)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	ВСИ	ВСИ-1а
2,3,7,8– ТХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,7,8–ПеХДД($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,6,7,8–ГхХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,4,6,7,8–ГпХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
ОХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	2000	4
2,3,7,8 – ТХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,7,8 – ПеХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,6,7,8 – ГхХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2
1,2,3,4,6,7,8 – ГпХДФ($^{13}C_{12}$ 99%)	1000	2

Приготовленный раствор перемешивают в ультразвуковой бане в течение 10 мин, расфасовызают в стеклянные ампулы вместимостью 1 $см^3$. Ампулы запаивают и хранят до использования, избегая попадания солнечного света, не более 2 лет.

9.2.3 Приготовление рабочего раствора инструментального внутреннего стандарта (ИВС-1)

В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ с помощью автоматического дозатора вносят 1000 $мм^3$ стандартного раствора изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта ДФ-4 (3.1.13) и доводят объем раствора в колбе до метки н-тридеканом. Массовые концентрации конгенеров з рабочем растворе внутреннего стандарта ИВС-1 (в $нг/см^3$) приведены в таблице 10.

Таблица 10 Массовые концентрации конгенеров в рабочем растворе ИВС-1 (в нг/см^3)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	ИВС	ИВС-1
1,2,3,4 – ТХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	500	50
2,3,7,8,9 – ГхХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	500	50

Приготовленный раствор перемешивают в ультразвуковой бане в течение 10 мин, расфасовывают в стеклянные ампулы вместимостью 1 см^3. Ампулы запаивают и хранят до использования, избегая попадания солнечного света не более 2 лет.

9.2.4 Приготовление контрольного раствора ПХДД/ПХДФ (С-1)

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 4 см^3 1950 мм^3 н-декана, 50 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14). Полученный раствор содержит 10 нг/см^3, 2,3,7,8-ТХДД, по 100 нг/см^3 ОХДД и ОХДФ и по 50 нг/см^3 остальных конгенеров ПХДД/ПХДФ.

Приготовленный раствор перемешивают в ультразвуковой бане в течение 10 мин, расфасовывают в стеклянные ампулы вместимостью 1 см^3. Раствор используют для приготовления контрольных проб.

9.2.5 Приготовление градуировочных растворов

9.2.5.1 Приготовление раствора CS1

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 4 см^3 3830 мм^3 н-декана, 10 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14) и 160 мм^3 стандартного раствора ДФ-3 (3.1.12).

9.2.5.2 Приготовление раствора CS2

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 4 см^3 1870 мм^3 н-декана, 50 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14) и 80 мм^3 стандартного раствора ДФ-3 (3.1.12)

9.2.5.3 Приготовление раствора CS3

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 2 см^3 910 мм^3 н-декана, 50 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14) и 40 мм^3 стандартного раствора ДФ-3 (3.1.12)

9.2.5.4 Приготовление раствора CS4

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 2 см^3 860 мм^3 н-декана, 100 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14) и 40 мм^3 стандартного раствора ДФ-3 (3.1.12).

9.2.5.5 Приготовление раствора CS5

С помощью автоматических дозаторов вместимостью от 100 до 1000 мм^3 и от 10 до 100 мм^3 последовательно вносят во флакон вместимостью 2 см^3 760 мм^3 н-декана, 200 мм^3 стандартного раствора ДФ-5 (3.1.14) и 40 мм^3 стандартного раствора ДФ-3 (3.1.12)

Концентрации определяемых веществ в полученных растворах (в нг/см^3) приведены в таблице 11.

Хранят растворы в герметично закрытых флаконах при температуре не выше минус 10°С, избегая попадания солнечного света не более 6 месяцев, а в стеклянных запаянных ампулах не более 2 лет.

Таблица 11 Массовые концентрации диоксинов в градуировочных растворах (в нг/см^3)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,7,8-ТХДД	1	10	20	40	80
1,2,3,7,8-ПеХДД	5	50	100	200	400
Конгенер ПХДД/ПХДФ	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	5	50	100	200	400

1,2,3,6,7,8-ГкХДД	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	5	50	100	200	400
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	5	50	100	200	400
ОХДД	10	100	200	400	800
2,3,7,8-ТХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8-ПеХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,7,8-ПеХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	5	50	100	200	400
ОХДФ	10	100	200	400	800
2,3,7,8– ТХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,7,8–ПеХДД($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,6,7,8–ГкХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,4,6,7,8–ГпХДД ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
ОХДД ($^{13}C_{12}$ 99%	80	80	80	80	80
2,3,7,8 – ТХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,7,8–ПеХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%	40	40	40	40	40
1,2,3,6,7,8 – ГкХДФ ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,4,6,7,8–ГпХДФ($^{13}C_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40

9.2.6 Приготовление контрольной пробы

К 5 г воздушно-сухих донных отложений (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака), в которых содержание ПХДД/ПХДФ было ниже предела обнаружения (< 0,01 пг/г по TEQ), добавляют с помощью дозатора 50 мм^3 контрольного раствора С-1 (9.2.4). Пробы выдерживают 24 ч. для уравновешивания.

Полученная контрольная проба содержит 0,5 нг 2,3,7,8-ТХДД, 5,0 нг ОХДД и ОХДФ и по 2,5 нг остальных конгенеров ПХДД/ПХДФ. Контрольную пробу анализируют вместе с рабочими пробами.

9.3 Подготовка проб

9.3.1 Пробы почв, грунтов, ила, донных отложений высушивают до воздушно-сухого состояния при температуре не более 35°С и измельчают до размера частиц менее 0,25 мм.

9.3.2. Может также использоваться лиофильное высушивание (обезвоживание пробы под вакуумом при низкой температуре).

9.3.2.1 При лиофильном высушивании следует придерживаться рекомендаций производителя оборудования.

9.3.2.2 Для ускорения процесса обезвоживания и предотвращения разбрызгивания проб из-за интенсивного газовыделения рекомендуется предварительно замораживать пробы при температуре минус 20°С и ниже.

9.3.3 Высушенную пробу размалывают до порошкообразного состояния.

9.3.4 Часть пробы, достаточная для проведения повторного анализа, должна храниться при температуре не выше 10°С.

9.4 Экстракция

9.4.1 Массу анализируемой пробы выбирают исходя из чувствительности и технических параметров хромато-масс-спектрометра. Рекомендуемые массы пробы приведены в таблице 12. При этом масса всех типов твёрдых проб не должна быть менее 5 г.

Таблица 12 Рекомендуемая масса пробы для проведения анализа на соответствие различным значениям ПДК

Ориентировочная суммарная концентрация ПХДД и ПХДФ, пг/г WHO-TEQ	Масса пробы, г
0,1-100	50-100
>100	5

9.4.2 Перед экстракцией в пробу должны быть внесены изотопно-меченые внутренние стандарты-имитаторы (СИ-1 и ВСИ-1а или ВСИ-1) (таблицы 7, 8, 9).

9.4.2.1 Количество добавляемых внутренних стандартов (ориентировочно 100-200 пг) должно быть таким, чтобы отношение сигнал:шум соответствующих им пиков на масс-хроматограммах было не менее 250:1 по всем веществам.

9.4.2.2 Смеси внутренних стандартов разбавляют ацетоном в день использования таким образом, чтобы в каждую пробу было внесено не менее 1 $см^3$ раствора с объёмной долей ацетона не менее 95 %.

9.4.3 Экстракция в аппарате Сокслета

9.4.3.1 Экстракция в аппарате Сокслета с насадкой Дина-Старка

9.4.3.1.1 Навеску пробы тщательно перемешивают в стакане с безводным сульфатом натрия в соотношении 1:3 – 1:4. Накрывают стакан алюминиевой фольгой и оставляют для уравновешивания на 12-24 часа, затем перемешивают для предотвращения слипания.

9.4.3.1.2 Собирают установку для экстракции, помещают в неё экстракционный патрон с 5 г силикагеля и экстрагируют смесью гексан:метилен хлористый (1:1 по объёму) в течение не менее 3 часов.

9.4.3.1.3 После охлаждения разбирают систему, извлекают экстракционный патрон, промывают его смесью гексан:метилен хлористый (1:1 по объёму) и сушат на воздухе.

9.4.3.1.4 Заменяют смесь гексан:метилен хлористый в приёмной колбе на свежую.

9.4.3.2 Помещают пробу в патрон аппарата Сокслета, промывают стакан, в котором смешивали пробу с сульфатом натрия несколькими порциями смеси гексан:метилен хлористый, полностью добавляя их к образцу и заполняя экстракционный объем установки. Пробу экстрагируют в течение 18-24 часов.

9.4.3.2 Экстракция в аппарате Сокслета без насадки Дина-Старка

Для проб, содержащих менее 5 % воды, экстракцию можно проводить в аппарате Сокслета без насадки Дина-Старка, при этом количество безводного сульфата по 9.4.3.1.1 может быть уменьшено до количества, необходимого для связывания воды и предотвращения слипания, далее проводят операции в соответствии с 9.4.2.1.

9.4.3.3 Высокоэффективная жидкостная экстракция

9.4.3.3.1 Для работы используют установку, представленную на рисунке 1 в приложении 4. Перед использованием установку собирают без пробы и промывают 10 $см^3$ смеси толуол:ацетон:метилен хлористый (7:2:1 по объёму).

9.4.3.3.2 Навеску пробы с введенными внутренними стандартами (по 9.4.2) помещают в промытый и высушенный на воздухе картридж, подсоединяют картридж к теплообменнику и экстрагируют 700 – 750 $см^3$ смеси ацетон:толуол (1:9 по объёму) в системе для высокоэффективной жидкостной экстракции при 98°С.

9.4.3.4. Экстракция проб летучей золы

9.4.3.4.1. Образец золы массой до десяти грамм (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 $см^3$, вносят смесь ^{13}С-меченых стандартов ПХДД/Ф, добавляют 70 $см^3$ толуола, 10 $см^3$ концентрированной солянсй кислоты и 50 $см^3$ этилцеллозольва. Полученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 15 часов. Затем смесь охлаждают, добавляют 300 $см^3$

дистиллированной воды. Отделившуюся толуольную фракцию сливают, остаток в колбе дважды промывают 30-50 $см^3$ толуола, органические фракции объединяют.

9.4.3.4.2. Экстракты очищают в соответствии с 9.5.

9.5 Очистка экстрактов и подготовка к анализу

9.5.1 Очистка экстракта на "многослойной" колонке

В стеклянную колонку длиной 250 мм и внутренним диаметром 18 мм помещают подложку из стеклянной ваты, затем последовательно слой нейтрального силикагеля – 1 $см^3$, силикагеля, импрегнированного гидроксидом цезия (калия) – 1 $см^3$, сульфата натрия – 1 $см^3$, силикагеля, импрегнированного серной кислотой, – 1 $см^3$, сульфата натрия – 1 $см^3$, силикагеля, импрегнированного серной кислотой, – 1 $см^3$, сульфата натрия – 1 $см^3$ и нейтрального силикагеля – 1 $см^3$.

Экстракт пропускают через колонку смывают остатки из колбы или концентрирующей пробирки двумя порциями гексана (5 $см^3$) и также переносят в колонку. После прохождения раствора колонку промывают 50 $см^3$ гексана, выдувая остаток растворителя током воздуха. Экстракты объединяют и далее очищают на угольной колонке.

9.5.2 Очистка экстракта на угольной колонке

20 мг угля АХ-21 (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака), подготовленного согласно 9.1.5, и 180 мг целлита (результат взвешивания записывают с точностью до первого десятичного знака) перемешивают в ступке до однородного состояния и помещают в стеклянную трубку (п. 3.2.22) между двумя тампонами стеклянной ваты. Трубку присоединяют тефлоновым капилляром к резервуару, из которого колонку последовательно промывают 5 $см^3$ толуола, 2 $см^3$ ацетона, 2 $см^3$ метилена хлористого и 5 $см^3$ гексана со скоростью около 2 $см^3$/мин, не допуская высыхания колонки. Через подготовленную колонку пропускают экстракт и промывают последовательно порциями по 10 $см^3$ метилена хлористого, ацетона и гексана. Затем колонку переворачивают, помещают в печь нагретую до 110°С и элюируют планарные соединения 10 $см^3$ толуола в обратном направлении (*планарная фракция*). Элюат упаривают на ротационном испарителе до «капли», добавляют 2 $см^3$ смеси гексана и метилена хлористого (75:25 по объему) и очищают на «многослойной колонке в соответствии с 9.4.1. После чего экстракт очищают на колонке с оксидом алюминия.

9.5.3 Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия

В стеклянную колонку длиной 150 мм и внутренним диаметром 10 мм помещают подложку из волокнистого кварцевого материала и 4 г оксида алюминия, а сверху - 2 $см^3$ сернокислого натрия. Колонку промывают 10 $см^3$ гексана и вносят пробу до того, как мениск растворителя достигнет сорбента. Колонку промывают 20 $см^3$ гексана и последовательно элюируют 20 $см^3$ смеси гексана и метилена хлористого (95:5 по объёму) и 50 $см^3$ смеси гексана и метилена хлористого (50:50 по объёму).

Экстракт упаривают до объема около 2 $см^3$ на ротационном испарителе, переносят во флакон Mini-Vial вместимостью 5 $см^3$, добавляют стандарты, служащие для контроля степеней извлечения, (добавляют 0,01 $см^3$ рабочего раствора инструментального внутреннего стандарта (ИВС-1) (9.2.3) и 10 $мм^3$ тридекана. Образец упаривают в токе азота до полного испарения растворителя (кроме тридекана). Возможно использование других алифатических углеводородов (нонан, декан), не мешающих проведению анализа.

Подготовленные для анализа пробы могут храниться до 40 суток при температуре не выше 4°С.

9.5.4 Разбавление конечного экстракта (не более чем в 10 раз)

Операцию проводят только в тех случаях, когда сигналы тех или иных определяемых конгенеров превышают их сигналы, полученные для наиболее концентрированного из градуировочных растворов (CS5). Объем добавляемого растворителя рассчитывается исходя из того, чтобы сигнал после разбавления составлял приблизительно половину сигнала этого же

конгенера в растворе CS5. Растворитель добавляют с помощью шприца соответствующей вместимости.

9.6 Подготовка прибора

Хромато-масс-спектрометрическую систему готовят к работе в соответствии с инструкцией по её эксплуатации. Проверяют функционирование системы, вводя в инжектор хроматографа растворитель и контрольный образец, и оценивают общую чувствительность прибора, фон, наличие эффектов "памяти" и артефактов.

Система ГХ-МС должна обеспечивать отношение сигнал:шум не менее 3:1 для каждого компонента контрольного раствора. В связи с тем, что в настоящее время не существует капиллярных колонок, способных разделить все изомеры, в ряде случаев анализ проводят в два этапа. Сначала, применяют неполярную колонку типа DB-5ms. Если обнаруживают 1,2,3,7,8,9-ГкХДД, 2,3,7,8-ТХДФ, 2,3,4,7,8-ПеХДФ, 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ, то ту же пробу анализируют на полярной колонке, например, SP2331, для определения именно этих изомеров.

Примерная температурная программа для разделения конгенеров ПХДД и ПХДФ на колонке DB-5ms:

Режим инжектора	без деления потока (splitless)
Задержка продувки инжектора	1 мин
Время сброса растворителя	5 мин
Длина колонки	30 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Толщина плёнки фазы	0,25 μ
Программирование температуры:	
Начальная температура колонки	160°C
Начальное время задержки	1 мин
Скорость нагрева колонки	10°C/мин до 220°C, 3°C/мин до 300°C
Температура инжектора	290°C
Скорость потока гелия через колонку	1 $см^3$/мин
Температура интерфейса	290°C
Температура ионного источника	250°C
Селективное сканирование	массы ионов в табл. 13
Энергия ионизирующих электронов	50-70 эВ
Инжектируемый объём	1 $мм^3$

Устанавливают программу работы масс-спектрометра для селективного детектирования характеристических ионов аналитов с массами, указанными в таблице 13.

Таблица 13 Массы регистрируемых ионов и соотношение площадей их пиков на масс-хроматограммах

Конгенер	M1	M2	Соотношение площадей пиков
ТХДД	319,897	321,894	0,77
ТХДФ	303,902	305,899	0,77
ПеХДД	355,855	357,852	1,32
ПеХДФ	339,860	341,857	1,32
ГкХДД	389,816	391,813	1,24
ГкХДФ	373,821	375,818	1,24
ГпХДД	423,777	425,774	1,05
ГпХДФ	407,782	409,779	1,05
ОХДД	557,738	559,735	0,89
ОХДФ	441,743	443,740	0,89

$^{13}C_{12}$-ТХДД	331,937	333,934	0,77
$^{13}C_{12}$-ТХДФ	315,942	317,939	0,77
$^{13}C_{12}$-ПеХДД	367,895	369,892	1,32
$^{13}C_{12}$-ПеХДФ	351,900	353,897	1,32
$^{13}C_{12}$-ГкХДД	401,856	403,853	1,24
$^{13}C_{12}$-ГкХДФ	383,864	385,861	1,24
$^{13}C_{12}$-ГпХДД	435,817	437,814	1,05
$^{13}C_{12}$-ГпХДФ	417,825	419,822	1,05
$^{13}C_{12}$-ОХДД	469,778	471,775	0,89

Примечания к таблице 13:

1 При использовании масс-спектрометра низкого разрешения регистрируют ионы с соответствующими номинальными массами, напр. вместо 319,897 – 320 и т.д.

2 Для обеспечения большей достоверности результатов можно регистрировать три иона молекулярного кластера каждого аналита, например для ТХДД, ионы – $(M)^+$, $(M+2)^+$, $(M+4)^+$, м/z 320,322,324 а.е.м. соответственно.

3. При использовании масс-спектрометра низкого разрешения в режиме ХИ ОИ детектируют ионы, массы которых приведены в таблице 13а.

Таблица 13а Массы регистрируемых ионов и соотношение площадей их пиков на масс-хроматограммах при анализе в режиме ХИ ОИ

Анализируемая группа конгенеров ПХДД/ДФ	Тип иона	Характеристические ионы, m/e, а.е.м.	Соотношение площадей пиков
ТХДД	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	320;322;324	0,8:1:0,5
[$^{13}C_{12}$]-2,3,7,8-ТХДД	$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	334;336	1:0,5
ПеХДД	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	354;356;358	0,7:1:0,5
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,7,8-ПеХДД	M^-,$(M+2)^-$	366;368	0,7:1
ГхХДД	$(M-Cl)^-$,$(M-Cl+2)^-$, $(M-Cl+4)^-$	353;355;357	0,6:1:0,6
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,6,7,8-ГхХДД	$(M-Cl+2)^-$, $(M-Cl+4)^-$	367;369	1:0,6
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,7,8,9-ГхХДД	$(M-Cl+2)^-$, $(M-Cl+4)^-$	367;369	1:0,6
ГпХДД	$(M-Cl)^-$,$(M-Cl+2)^-$, $(M-Cl+4)^-$	387;389;391	0,3:1:0,7
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	$(M-Cl+2)^-$, $(M-Cl+4)^-$	401;403	1:0,7
ОХДД	$(M-Cl+2)^-$,$(M-Cl+4)^-$ $(M-Cl+6)^-$	423;425;427	0,4:1:0,3
[$^{13}C_{12}$]-ОХДД	$(M-Cl+2)^-$,$(M-Cl+4)^-$	435;437	0,4:1
ТХДФ	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	304;306;308	0,7:1:0,5
[$^{13}C_{12}$]-2,3,7,8-ТХДФ	$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	316;318	0,7:1
ПХДФ	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	338;340;342	0,6:1:0,7
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,7,8-ПеХДФ	$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	352;354	1:0,7
ГхДФ	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	372;374;376	0,5:1:0,8
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,6,7,8-ГхХДФ	$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	386;388	1:0,8
ГпХДФ	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	406;408;410	0,4:1:0,9
[$^{13}C_{12}$]-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	420;422.	1:0,9
ОХДФ	M^-,$(M+2)^-$, $(M+4)^-$	442;444;446	0,9:1:0,7

4 При использовании других изотопно-меченых стандартов в таблицу масс регистрируемых ионов включают массы их молекулярных ионов.

Эффективность разделения и абсолютные времена для всех токсичных ПХДД, ПХДФ проверяют перед каждой серией вводом в хромато-масс-спектрометр градуировочного раствора CS4. Времена удерживания зависят от типа колонки и условий работы.

Относительные времена удерживания некоторых ПХДД/ПХДФ на двух разных неподвижных фазах (неполярной и полярной) приведены в таблице 14.

Таблица 14 Относительные времена удерживания некоторых ПХДД/ПХДФ

Конгенер	Неподвижная фаза	
	Неполярная DB-5MS	Полярная SP-2331
1,2,3,4-ТХДД	0,99	1,02
2,3,7,8-ТХДД	1,00	1,00
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,23	1,40
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	1,46	2,08
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	1,47	1,94
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	1,50	2,15
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,76	2,98
ОХДД	2,17	4,50
2,3,7,8-ТХДФ	0,96	0,96
1,2,3,7,8-ПеХДФ	1,18	1,31
2,3,4,7,8-ПеХДФ	1,22	1,35
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	1,39	2,01
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	1,39	2,03
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	1,43	2,07
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	1,48	2,09
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,61	2,83
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	1,74	2,96
ОХДФ	2,12	4,45

Чувствительность прибора определяют один раз в день (или после настройки прибора) путём анализа градуировочного раствора ПХДД/ПХДФ. Приемлемый критерий качества – соотношение сигнал-шум больше 3:1 при инжекции 0,2 пг 2,3,7,8-ТХДД.

9.7 Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики последовательно анализируют градуировочные растворы CS1-CS5, инжектируя по 0,001 $см^3$ каждого раствора.

Проверку чистоты прибора на содержание анализируемых компонентов проводят после измерений каждого градуировочного раствора путём инжекции декана. Приемлемый критерий – величина вносимой ошибки за счёт фона прибора не должна превышать 1 % от среднего значения определяемых концентраций.

Градуировочную зависимость отношения площадей хроматографического пика каждого определяемого компонента и пика иона внутреннего стандарта от массовой доли устанавливают с помощью программного обеспечения, при этом коэффициент корреляции должен быть не менее 0,99.

Поскольку осуществляется регистрация двух ионов каждого определяемого компонента и стандарта, для построения градуировочной зависимости могут использоваться: один из регистрируемых ионов каждого определяемого компонента и стандарта, сумма пиков двух ионов или среднее значение пиков двух ионов.

Градуировочный коэффициент K_i определяют по формуле (1)

$$K_i = \frac{A_s \cdot P_i}{A_i \cdot P_s}, \quad (1)$$

где A_i, A_s – площади пиков определяемого компонента в образце и во внутреннем стандарте, соответственно, в единицах счета,

P_i,P_s – количество определяемого компонента в образце и во внутреннем стандарте (в пг), соответственно.

Зависимость считается линейной, если среднеквадратическое отклонение значения градуировочного коэффициента K_i в каждой точке не превышает 20 %.

Рассчитывают средние значения относительных коэффициентов чувствительности *для каждого индивидуального конгенера ПХДД/ПХДФ для всех градуировочных растворов.*

10 Порядок выполнения измерений

Хроматографическое разрешение подтверждают анализом градуировочного раствора, проводимым до и после анализа аналитической серии. Приемлемое значение – разделение пиков 1,2,3,4,7,8-ГхДФ и 1,2,3,6,7,8-ГХДФ соответствует условию (2)

$$2h/(H_1+H_2)<0,7, \quad (2)$$

где H_1 и H_2 – высоты пиков конгенеров, h - высота долины между ними.

Отбирают с помошью микрошприца 0,001 $см^3$ анализируемого раствора и вводят в инжектор газового хроматографа в режиме splitless или on-column. Регистрируют ионные масс-хроматограммы для ионов, соответствующих определяемым конгенерам и используемым стандартам-имитаторам (СИ) и внутренним стандартам (ИВС)

Определяют времена удерживания определяемых соединений и внутренних стандартов.

Времена удерживания ПХДД/ПХДФ (по отношению к внутреннему стандарту) не должны отличаться от измеренных для стандартных образцов ПХДД/ПХДФ более чем на 0,01 %, а в случае использования соответствующего изотопно-меченого внутреннего стандарта – не более чем на 1 с или на 1-2 скана от времени удерживания внутреннего стандарта.

Отношение площадей хроматографических пиков на парных масс-хроматограммах ионов М1 и М2, регистрируемых для каждого определяемого компонента и внутреннего стандарта, должно быть в пределах ± 15 % от теоретического, приведённого в таблицах 13. 13а.

Стабильность работы прибора проверяют путём анализа градуировочного раствора CS2 до и после анализа серии образцов. Критерием стабильной работы прибора является то, что различие значений величины относительного отклика RRF_n, рассчитанной до и после анализа серии образцов с помощью системы обработки данных, не должно превышать ± 15 %.

11 Обработка результатов измерений

По окончании измерений с помощью системы обработки данных фиксируют на масс-хроматограммах пики в области времён удерживания, соответствующих определяемым компонентам и внутренним стандартам.

Идентификацию определяемых компонентов проводят, вычисляя отношение площадей хроматографических пиков на масс-хроматограммах ионов М1 и М2, регистрируемых для каждого определяемого соединения и внутреннего стандарта, и сравнивают его с теоретическим значением, приведённым в табл. 13. 13а, отношение должно иметь расхождение с теоретическим в пределах не более 15 %, например, для ТХБ – от 0,65 до 0,89 (теоретическое отношение равно 0,77).

Компонент в данной пробе считается идентифицированным, если выполняется приведённое выше условие и если его время удерживания совпадает с временем удерживания соответствующего изотопно-меченого внутреннего стандарта (отличается от него не более чем на 1 с или на 1-2 скана) или отличается от времени удерживания, установленного при градуировке не более, чем на 0,01 %.

Если хроматографические пики в указанной области времён удерживания имеются, но отношение площадей пиков выходит за эти пределы, то говорить о положительной идентификации по этим пикам в данной пробе нельзя, и требуется дополнительная очистка или использование других условий анализа (использование хроматографической колонки с другой неподвижной фазой или техники получения масс-спектра).

Массовую долю обнаруженных компонентов X_i рассчитывают по формуле (3)

$$X_i = \frac{A_i \cdot R_s}{A_s \cdot B} \cdot K_i, \qquad (3)$$

где X_i – массовая доля *i*-го компонента, нг/кг,

A_i – площадь пика (в единицах счета) на масс-хроматограмме иона, регистрируемого для определения данного соединения (в единицах счета),

A_s – площадь пика на масс-хроматограмме внутреннего стандарта (в единицах счета),

R_s – количество добавленного к пробе стандарта-имитатора, пг

B – масса анализируемой пробы, г

K_i –градуировочный коэффициент.

Для проведения расчетов выбирают для каждого определяемого компонента и изотопно-меченого стандарта (таблица 1 приложение 3) на масс-хроматограммах либо по одному из двух ионов M1 или M2, указанных в табл. 3(или любых ионов из таблицы 13а, либо сумму площадей соответствующих пиков для ионов M1 и M2, либо среднее значение площадей пиков для ионов M1 и M2.

Определяют эффективность извлечения R_i *i*-го внутреннего стандарта-имитатора по формуле (4)

$$R_i = \frac{A_{si} \cdot P_{sk}}{A_{sk} \cdot P_{si}} \cdot 100\% \qquad (4)$$

где A_{si}, A_{sk} – площади пиков на масс-хроматограммах *i*-го стандарта-имитатора и инструментального стандарта,

P_{si}, P_{sk} – масса стандарта-имитатора и инструментального стандарта, соответственно, пг.

Эффективность извлечения R_i должна быть в пределах 50-110 %. Значения степени извлечения, не укладывающиеся в этот интервал, допускаются для гепта- и октахлорзамещенных ПХДД/ПХДФ при условии, что их вклад в общий эквивалент токсичности не превышает 10 %.

12 Оформление результатов измерений

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$Xi \pm \Delta i, \text{ нг/кг при } P = 0{,}95,$$

где Xi – результат определения массовой доли *i*-го компонента, нг/кг

Δ_i – абсолютная погрешность измерений *i*-го компонента: $\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X_i$,

где δ – относительная погрешность, % (табл. 1).

Эквивалент токсичности TEQ рассчитывается путем суммирования произведений массовой концентрации каждого конгенера на соответствующий коэффициент токсичности (приложение 3).

$$TEQ = \Sigma X_i \cdot ДЭ_i$$

Форма протокола приведена в приложении 5.

13 Оценка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (5)

$$\overline{X}_{max} - \overline{X}_{min} \le 0,01 \cdot \overline{X}_{ср} \cdot CD_{0,95}, \quad (5)$$

где $\overline{X}_{max}$ – больший результат измерений (среднее арифметическое значение двух параллельных определений), нг/кг,

$\overline{X}_{min}$ – меньший результат измерений (среднее арифметическое значение двух параллельных определений), нг/кг,

$\overline{X}_{ср}$ – среднее арифметическое результатов измерений для двух лабораторий, нг/кг,

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, рассчитывается по формуле (6),

где n_1, n_2 – число параллельных определений в первой и второй лаборатории.

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2\left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}. \quad (6)$$

где R – предел воспроизводимости, % (таблица 1),

r – предел повторяемости, % (таблица 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, приводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их общее среднее значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. При разногласиях руководствуются 5.3.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, используя контроль стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 и показателя правильности по 6.2.4. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

Приложение 1 (справочное)

Термины и определения

Конгенер ПХДД/ПХДФ – любой из индивидуальных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов с содержанием хлора от 1 до 8 атомов в молекуле. Порядок замещения для конкретного изомера указывается цифровым индексом, согласно правилам IUPAC, например, 1,2,3,4,5- пентахлордибензо-п-диоксин

Стандарт-имитатор (СИ) – смесь конгенеров ПХДД/ПХДФ, изотопно-меченных углеродом $^{13}C_{12}$, водимая в пробу на стадии обработки для контроля полноты извлечения

Инструментальный внутренний стандарт (ИВС) – изотопно-меченые углеродом $^{13}C_{12}$ конгенеры ПХДД/ПХДФ, не входящие в состав СИ, вводимые в подготовленный к анализу экстракт для контроля эффективности экстракции конгенеров, входящих в состав ИВС, проверки стабильности работы масс-спектрометра и оперативного контроля эффективности хроматографического разделения изомеров

Дополнительный внутренний стандарт – изотопно-меченые углеродом $^{13}C_{12}$ конгенеры ПХДД/ПХДФ, не входящие в состав СИ и ИВС, вводимые в пробу или экстракт на любой выбранной стадии подготовки к анализу для контроля этой стадии

Холостой опыт – аналитическая процедура, включающая экстракцию, очистку, количественное определение, со всеми реактивами и материалами и с холостой пробой (ГОСТ Р 52361-2005).

Холостая проба – проба вещества (материала) объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита – (ГОСТ Р 52361-2005)

Предел определения – количество вещества, которое обеспечивает отклик, отношение которого к фону составляет не менее 3:1 для каждого регистрируемого иона при условии выполнения основных требований к хромато-масс-спектрометрической идентификации: правильные время удерживания и изотопное соотношение. Расчет предела определения проводится для каждого из 17-ти индивидуальных ПХДД/ПХДФ, для которых предусмотрены коэффициенты токсичности (далее – токсичных ПХДД/ПХДФ)

Коэффициенты токсичности – токсичность конгенеров ПХДД и ПХДФ по отношению к 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксину, токсичность которого принята за 1. При вычислении суммарной и максимально возможной концентраций могут использоваться различные системы коэффициентов токсичности. Если не указано иного, то считается, что в данной методике используется система коэффициентов токсичности (WHO-TEF, табл.2 приложение 1), введённых Всемирной организацией здравоохранения в 1998 г. и в 2005 г

Эквивалент токсичности – значение содержания конгенера ПХДД и ПХДД, умноженное на соответствующий коэффициент токсичности

Суммарная концентрация ПХДД и ПХДФ – сумма концентраций индивидуальных ПХДД и ПХДФ, выраженных в единицах эквивалента токсичности. Концентрации компонентов, содержание которых ниже предела определения, принимаются равными нулю

Приложение 2 (справочное)

Условные обозначения и сокращения

I-TEF	International toxicity equivalency factor - международный коэффициент токсичности
I-TEQ	International toxicity equivalent - диоксиновый эквивалент в системе международных коэффициентов токсичности
EPA US	Environmental Protection Agency – Агентство по охране окружающей среды (США)
WHO	World Health Organization - Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ)
WHO-TEF	Коэффициент токсичности, введённый ВОЗ для человека в 1998 и 2005 гг.
WHO-TEQ (TEQWHO, ДЭWHO)	Диоксиновый эквивалент в системе коэффициентов токсичности ВОЗ для человека
ПХДД	Полихлорированные дибензо-п-диоксины
ПХДФ	Полихлорированные дибензофураны
ТХДД	Тетрахлордибензо-и-диоксины
ТХДФ	Тетрахлордибензофураны
ПеХДД	Пентахлордибензо-п-диоксины
ПеХДФ	Пентахлордибензофураны
ГкХДД	Гексахлордибензо-п-диоксины
ГкХДФ	Гексахлордибензофураны
ГпХДД	Гептахлордибензо-п-диоксины
ГпХДФ	Гептахлордибензофураны
ОХДФ	Октахлордибензо-п-диоксины
ОХДФ	Октахлордибензофураны
мг	миллиграмм (1мг= 10^{-3} г)
мкг	микрограмм (1мкг = 10^{-6} г)
нг	нанограмм (1нг = 10^{-9} г)
пг	пикограмм (1пг = 10^{-12} г)
ХИ ОИ	химическая ионизация с регистрацией отрицательных ионов

Приложение 3 (обязательное)

Перечень ПХДД ПХДФ и их изотопно-меченых аналогов, коэффициенты токсичности, масса пробы, предел определения, состав стандартов, массы регистрируемых ионов, соотношения интенсивностей молекулярных ионов

Таблица 1 Перечень полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов и их изотопно-меченных аналогов

Вещество	Номер CAS	Изотопно-меченый аналог	Номер CAS
2,3,7,8-ТХДД	1746-01-6	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДД	76523-40-5
		$^{37}Cl_4$-2,3,7,8-ТХДД	85508-50-5
Сумма ТХДД	41903-57-5		
2,3,7,8-ТХДФ	51207-31-9	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДФ	89059-46-1
Сумма-ТХДФ	55722-27-5		
1,2,3,7,8-ПеХДД	40321-76-4	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДД	109719-79-1
Сумма-ПеХДД	36088-22-9		
1,2,3,7,8-ПеХДФ	57117-41-6	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДФ	109719-77-9
2,3,4,7,8-ПеХДФ	57117-31-4	$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-ПеХДФ	116843-02-8
Сумма-ПеХДФ	30402-15-4		
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	39227-28-6	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГкХДД	109719-80-4
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	57653-85-7	$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГкХДД	109719-81-5
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	19408-74-3	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГкХДД	109719-82-6
Сумма-ГкХДД	34465-46-8		
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	70648-26-9	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	114423-98-2
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	57117-44-9	$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	116843-03-9
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	72918-21-9	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	116843-04-0
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	60851-34-5	$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	116843-05-1
Сумма-ГкХДФ	55684-94-1		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	35822-46-9	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	109719-83-7
Сумма-ГпХДД	37871-00-4		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	67562-39-4	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	109719-84-8
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	55673-89-7	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	109719-94-0
Сумма-ГпХДФ	38998-75-3		
ОХДД	3268-87-9	$^{13}C_{12}$-ОХДД	114423-97-1
ОХДФ	39001-02-0		

Таблица 2 Коэффициенты токсичности ПХДД и ПХДФ Всемирной организации здравоохранения

Вещество	Коэффициент токсичности, WHO-TEF	
	система 1998 г.	система 2005 г
полихлорированные дибензо-п-диоксины		
2,3,7,8-ТХДД	1	1
1,2,3,7,8-ПеХДД	1	1
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,01	0,01
ОХДД	0,0001	0,0003
полихлорированные дибензофураны		
2,3,7,8-ТХДФ	0,1	0,1
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,05	0,03
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01	0,01
ОХДФ	0,0001	0,0003

Таблица 3 Международная система коэффициентов токсичности ПХДД и ПХДФ

Вещество	Коэффициент токсичности, I-TEF
полихлорированные дибензо-п-диоксины	
2,3,7,8-ТХДД	1
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,5
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,01
ОХДД	0,001
полихлорированные дибензофураны	
2,3,7,8-ТХДФ	0,1
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,05
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,5
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,1
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,1
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,1
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,1
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,01
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01

ОХДФ	0,001

Приложение 4 (обязательное)

Установка для проточной экстракции

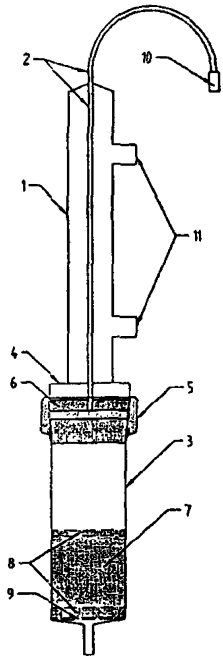


Рис. 1 Установка для проточной экстракции при температурах ниже точки кипения.

1 - корпус теплообменника*
2 - трубка для растворителя
3 - патрон для образца*
4 - резьбовое соединение для установки патрона с образцом
5 - гайка
6 - тефлоновая прокладка
7 - образец
8 - фильтры из кварцевого волокна
9 - сетка из нержавеющей стали
10 - соединение для подачи растворителя из резервуара
11 - штуцеры для соединения с термостатом

* Теплообменник и патрон для образца покрыты теплоизолирующим материалом.

Приложение 5 (рекомендуемое)

Форма представления результатов анализа

Наименование организации, проводившей анализ. Номер аттестата аккредитации.

ПРОТОКОЛ №_____ от "___" _____
количественного химического анализа
*пробы*_____

Заказчик:
Краткое описание пробы:
Дата поступления:
Шифр: **Лаб.№**
Методика КХА:

Определяемый компонент	Массовая доля, нг/кг	Коэффициент токсичности		Массовая доля в пересчете на эквивалент токсичности, нг/кг	
		I-TEF	WHO-TEF_{05}	I-TEQ	WHO-TEQ_{05}
2,3,7,8-ТХДД		1	1	---	---
1,2,3,7,8-ПеХДД		0,5	1	---	---
1,2,3,4,7,8-ГкХДД		0,1	0,1	---	---
1,2,3,6,7,8-ГкХДД		0,1	0,1	---	---
1,2,3,7,8,9-ГкХДД		0,1	0,1	---	---
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД		0,01	0,01	---	---
ОХДД		0,001	0,0001	---	---
2,3,7,8-ТХДФ		0,1	0,1	---	---
1,2,3,7,8-ПеХДФ		0,05	0,05	---	---
2,3,4,7,8-ПеХДФ		0,5	0,5	---	---
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ		0,1	0,1	---	---
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ		0,1	0,1	---	---
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ		0,1	0,1	---	---
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ		0,1	0,1	---	---
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ		0,01	0,01	---	---
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ		0,01	0,01	---	---
ОХДФ		0,001	0,0001	---	---
Суммарная массовая доля ПХДД и ПХДФ, нг/кг			**I-TEQ**		
			WHO-TEQ		
Предел определения по $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДД: ___ нг/кг. Относительная погрешность измерений (из таблицы 1), %					

Подпись ответственного исполнителя

Примечание: допустимо представление дополнительной информации по характеристикам проб, отбору проб и результатам анализа.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВНИИМС "ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ"

119361 г. Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: gost.e-ecolog.ru Тел. (495) 437 9419
Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.00225/205-4-14

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

ПНДФ 16:1:2:2.2.56-2014.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-п-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ, ИЛАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ШЛАМАХ, ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Методика измерений массовой концентрации полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в почвах, грунтах, илах, донных отложениях, шламах, летучей золе методом хромато-масс-спектрометрии (количество страниц – 28, 2014 г.), разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт проблем эволюции и экологии им. А.Н Северцова Российской академии наук (ИПЭЭ РАН), адрес: 117071, г. Москва, В-71, Ленинский пр., д. 33; Федеральным государственным унитарным предприятием Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства (правопреемник Российского научно-исследовательского центра чрезвычайных ситуаций), адрес 123182, г. Москва, ул. Щукинская, д. 40; ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, адрес: 243020, г. Обнинск, ул. Победы, д. 4, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–2009, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи 19 февраля 2014 г.

Заместитель директора В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений массовой концентрации полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов, нг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное стандартное отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	Предел воспроизводимости, R, %, P = 0,95, n = 2
от 1,0 до 10 включ.	80	20	40	55	111
св. 10 до 1000 включ.	60	15	30	42	83

Начальник сектора, к.х.н. О.Л. Рутенберг

Старший научный сотрудник, к.х.н. Г.А. Микрюкова

gost.e-ecolog.ru