ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16000-14— 2013

ВОЗДУХ ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Часть 14

Определение общего содержания полихлорированных диоксиноподобных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-пара-диоксинов/дибензо-фуранов (ПХДД/ПХДФ) (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Экстракция, очистка и анализ методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения

(ISO 16000-14:2009,
Indoor air – Part 14: Determination of total (gas and particle phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) – Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry,
IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией « Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 1646-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16000-14:2009 «Воздух замкнутых помещений. Часть 14. Определение общего содержания полихлорированных диоксиноподобных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-пара-диоксинов/дибензо-фуранов (ПХДД/ПХДФ) (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Экстракция, очистка и анализ методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения» (ISO 16000-14:2009 «Indoor air – Part 14: Determination of total (gas and particle phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) – Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry», IDT).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ИЗДАНИЕ (ноябрь 2016 г.) с Поправкой (ИУС 4-2015)

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения, обозначения и сокращения 2
4 Основные положения 4
5 Аппаратура и материалы 5
6 Анализ 7
7 Минимальные требования к анализу и очистке 13
8 Качественное и количественное определение 14
9 Критерий обеспечения качества при анализе холостых проб 19
10 Извлечение 20
11 Вычисление и представление результатов 21
12 Меры безопасности 21
13 Метрологические характеристики 22
14 Мешающие влияния 24
Приложение А (справочное) Структурные формулы, токсичность и вычисление эквивалентов токсичности 25
Приложение В (справочное) Пример очистки ПХБ/ПХДД/ПХДФ и разделения ПХБ и ПХДД/ПХДФ 30
Приложение С (справочное) Газохроматографический/масс-спектрометрический анализ 33
Приложение D (справочное) Масса ионов ПХДД/ПХДФ и ПХБ 39
Приложение Е (справочное) Мешающие вещества 40
Приложение F (обязательное) Градуировочные растворы для градуировки хромато-масс-спектрометра 43
Приложение G (справочное) Стандартное отклонение, предел обнаружения и массовая концентрация полихлорированных бифенилов в воздухе замкнутых помещений 46
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 48

Введение

В стандартах серии ИСО 16000 установлены общие требования, относящиеся к количественному определению содержания загрязняющих веществ в воздухе замкнутых помещений и необходимым условиям, которые нужно соблюдать до или во время отбора проб индивидуальных соединений или групп соединений, а также к самим методикам измерений.

Настоящий стандарт применяют при экстракции, очистке и анализе полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) из воздуха замкнутых помещений. Отбор проб ПХБ, ПХДД/ПХДФ описан в ИСО 16000-13. ИСО 16000-13, и ИСО 16000-14 являются составными частями полной методики выполнения измерений содержания ПХБ/ПХДД/ПХДФ.

Порядок отбора проб при анализе ПХБ, ПХДД/ПХДФ и ПАУ в воздухе замкнутых помещений приведен в ИСО 16000-12.

Некоторые ПХБ и ПХДД/ПХДФ считаются потенциальными канцерогенами для человека. Существует 209 индивидуальных ПХБ (конгенеры), 75-ПХДД и 135-ПХДФ. Наиболее токсичны компланарные ПХБ, по структуре подобные ПХДД. Наиболее токсичный ПХДД это 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин (2,3,7,8-ТХДД).

ПХБ выделяют в воздух замкнутых помещений в основном наполнители бетона, некоторые краски или электрические конденсаторы; хотя в последние несколько лет применение ПХБ в их составе было запрещено. Основными источниками ПХДД/ПХДФ в воздухе замкнутых помещений являются примеси, входящие в состав средств защиты изделий из дерева, содержащие пентахлорфенол (ПХФ), и выбросы, образующиеся при горении хлорированных соединений. Выбросы от близлежащих свалок и заброшенных промышленных объектов также могут вносить вклад в содержание ПХБ и ПХДД/ПХДФ в воздухе замкнутых помещений.

Общее содержание ПХБ в атмосферном воздухе на городской территории обычно составляет от 10 до нескольких сотен пикограмм на кубический метр (пг/м^3). Содержание ПХДД/ПХДФ, обнаруживаемых в атмосферном воздухе на городской территории, обычно очень низкое – на уровне нескольких фемтограмм (фг/м^3) на кубический метр. В атмосферном воздухе и воздухе замкнутых помещений ПХБ и ПХДД/ПХДФ могут находиться как в газовой фазе, так и в виде твердых взвешенных частиц, в зависимости от температуры и влажности окружающей среды, степени хлорирования, их содержания и способности сорбироваться на твердых частицах, взвешенных в воздухе. Эти соединения, особенно с давлением насыщенного пара более 10^{-8} кПа, имеют тенденцию улетучиваться с фильтра во время отбора проб. Поэтому для эффективного отбора проб используют ловушку для паров. Раздельный анализ фильтра и ловушки для паров не следует применять, так как его результаты не будут отражать исходное распределение между газовой фазой и твердыми взвешенными частицами в атмосферном воздухе при обычной температуре окружающей среды из-за испарения соединений с фильтра.

Метод, установленный в настоящем стандарте, основан на стандартных методах, приведенных в EH 1948-2 [6], EH 1948-3 [7], CEN/TS 1948-4 [8], EPS 1/RM/23 [9], EPA SW 846 8280B [10], VDI 2464-2 [11], VDI 3498-1 [12], VDI 3498-2 [13], и информации, приведенной в [14] – [16].

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОЗДУХ ЗАМКНУТЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Часть 14

Определение общего содержания полихлорированных диоксиноподобных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-пара-диоксинов/дибензо-фуранов (ПХДД/ПХДФ) (в газообразном состоянии и виде твердых взвешенных частиц). Экстракция, очистка и анализ методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии высокого разрешения

Indoor air. Part 14. Determination of total (gas and particle phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs). Extraction, clean-up and analysis by high resolution gas chromatography and mass spectrometry

Дата введения — 2014—12—01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Лица, применяющие настоящий стандарт, должны быть ознакомлены со стандартной лабораторной практикой. В настоящем стандарте не приведены все требования безопасности, которые следует соблюдать при его применении. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за разработку соответствующих мер безопасности и охраны здоровья с учетом требований законодательных актов.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к экстракции, очистке и методикам анализа для определения полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ), улавливаемых из воздуха замкнутых помещений на аэрозольные фильтры на основе пенополиуретана (ППУ). Метод основан на специфическом анализе с применением газовой хроматографии с высоким разрешением в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения (ГХВР/МСВР).

Методика обеспечивает получение точных количественных данных (общего

содержания для каждого ряда изомеров) от тетра- до декахлорбифенила и от тетра- до октахлордибензо-пара-диоксинов/дибензофуранов. Это позволяет определять большинство ПХБ и ПХДФ/ПХДД при их массовой концентрации 0,2 пг/м^3 или менее, и объеме проб воздуха до 360 м^3 и в некоторых случаях более. Однако может оказаться невозможным определить все аналиты при массовой концентрации 0,2 пг/м^3 или менее, особенно при меньшем объеме пробы.

Можно ожидать, что прецизионность анализа не будет превышать 25 %, а неопределенность не будет превышать 50 % или они будут даже меньше.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие международные стандарты:

ИСО 4793 Фильтры лабораторные (спеченные). Степень пористости, классификация и обозначение (ISO 4793, Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation)

ИСО 16000-13:2008 Воздух замкнутых помещений. Часть 13. Определение общего содержания полихлорированных диоксиноподобных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-пара-диоксинов/дибензо-фуранов (ПХДД/ПХДФ) (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент (ISO 16000-13:2008, Indoor air — Part 13: Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) — Collection on sorbent-backed filters).

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылоч-

Издание официальное

ный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений.

Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия).Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия

Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения, обозначения и сокращения

3.1 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **диоксиноподобный ПХБ** E_r (dioxin-like PCB): Не и моно-орто ПХБ, имеющие сродство к арил-углеводородному (Ah) рецептору, оказывающие такое же токсикологическое воздействие, что и 2,3,7,8-замещенные ПХДД/ПХДФ в соответствии с классификацией, принятой ВОЗ[1)].

Примечания
1 См. [17].
2 См. также таблицы А.1 и А.2.

[ИСО 16000-13:2008]

3.1.2 **маркерный ПХБ** (marker PCB): Один из шести маркерных ПХБ.

Примечание – К шести маркерным ПХБ относятся ПХБ-28, ПХБ-52, ПХБ-101, ПХБ-138, ПХБ-153 и ПХБ-180.

3.1.3 **введение стандартных конгенеров** (spiking): Добавление стандартных соединений, меченных изотопом $^{13}C_{12}$.

[ИСО 16000-13:2008]

3.1.4 **статистическая рабочая характеристика** (statistical performance characteristic): Параметр, на основе которого количественно оценивают возможные отклонения определенных значений из-за случайной составляющей процесса измерений.

Пример – повторяемость (см. [1]).

3.1.5 **холостая проба для условий применения** (field blank): Проба неэкспонированного материала для отбора проб с введенными стандартными конгенерами (например, фильтр, пенополиуретановая (ППУ) гильза или собранный картридж), которую доставляют к месту анализа и подвергают полной аналитической процедуре, включая экстракцию, очистку и этапы идентификации, за исключением отбора пробы воздуха.

Примечание – Полученный результат измерения необходим для подтверждения того, что на всех этапах измерения не было внесено значимое загрязнение, и проверки того, что оператор может обеспечить уровень количественного определения, установленный для соответствующей цели измерения.

[ИСО 16000-13:2008]

3.1.6 **холостая проба для лаборатории** (analytical blank): Проба неэкспонированного материала для отбора проб или холостого реактива с введенными стандартными конгенерами, которую подвергают полной аналитической процедуре, включая экстракцию, очистку и этапы идентификации за исключением отбора пробы воздуха.

[ИСО 16000-13:2008]

3.1.7 **стандартный конгенер для отбора проб** (sampling standard): Маркерное соединение, вводимое на материал для отбора проб перед отбором воздуха для определения общей эффективности методики измерений.

[1)] ВОЗ – Всемирная Организация Здравоохранения.

[ИСО 16000-13:2008]

Пример – ПХБ и ПХДД/ПХДФ, меченые изотопом $^{13}C_{12}$.

3.1.8 **стандартный конгенер для экстракции** (extraction standard): Маркерное соединение, вводимое на материал для отбора проб перед экстракцией, что необходимо для вычисления результатов измерений.

[ИСО 16000-13:2008]

Пример – ПХБ и ПХДД/ПХДФ, меченые изотопом $^{13}C_{12}$.

3.1.9 **стандартный конгенер для оценки степени извлечения** (recovery standard): Маркерное соединение, добавляемое в раствор пробы перед вводом ее в газовый хроматограф.

Пример – ПХБ и ПХДД/ПХДФ, меченые изотопом $^{13}C_{12}$.

3.1.10 **конгенер** (congener): Соединение, принадлежащее химической группе ПХБ, ПХДД или ПХДФ.

Примечание – Существует 209 индивидуальных ПХБ, 75 индивидуальных ПХДД и 135 индивидуальных ПХДФ.

[ИСО 16000-13:2008]

3.1.11 **изомер** (isomer): ПХБ, ПХДД или ПХДФ одинакового состава, но разной структуры.

[ИСО 16000-13:2008]

Пример – Из числа хлорированных бифенилов изомерами являются 1-хлорбифенил и 2-хлорбифенил. Для ПХДД и ПХДФ также характерна изомерия.

3.1.12 **хроматограмма** (chromatographic profile): Отображение уровней содержания анализируемых веществ во времени.

Пример – Хроматограммы могут быть получены для ПХБ, ПХДД и ПХДФ.

3.1.13 **предел обнаружения**[1] (limit of detection [LOD]): Среднее содержание аналита в холостой пробе плюс утроенное стандартное отклонение $3s$ для холостой пробы.

Примечание – В соответствии с [18].

3.1.14 **предел количественного определения** (limit of quantification): Среднее содержание определяемых соединений в холостой пробе плюс стандартное отклонение результатов анализа холостой пробы, умноженное на пять, шесть или десять[2].

Примечание – В соответствии с [18].

3.1.15 **коэффициент эквивалентной токсичности, рекомендуемый Всемирной организацией здравоохранения** ВОЗ-КЭТ (World Health Organization toxic equivalence factor WHO-TEF): Значение, приписанное токсичности индивидуального дибензодиоксина, дибензофурана и дибензодиоксиноподобного ПХБ по отношению к токсичности воздействия 2,3,7,8-ТХДД.

Примечание – ВОЗ-КЭТ был впервые предложен ВОЗ в 1997 году. См. [17] и приложение В.

3.1.16 **эквивалент токсичности, рекомендуемый Всемирной организацией здравоохранения** ВОЗ-ЭКТ (World Health Organization toxic equivalence factor WHO-TEQ): Произведение вычисленной массы определяемого соединения на соответствующее значение ВОЗ-КЭТ (см. 3.1.15).

Примечания

1 Для различия ВОЗ-$ЭКТ_{ПХБ}$ от ВОЗ-$ЭКТ_{ПХДД/Ф}$ используют подстрочные индексы с указанием классов соединений

2 См. Приложение А.

3.1.17 **международный коэффициент эквивалентной токсичности М-КЭТ** (international toxic equivalence factor I-TEF): Значение, приписанное токсичности 2,3,7,8-хлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов и некоторых дибензодиоксиноподобных ПХБ.

Примечание – См. раздел А.3.

---

[1] Термин установлен для целей настоящего стандарта, т.е. для оценки содержания хлорированных ароматических углеводородов в воздухе замкнутых помещений.

[2] Выбор множителя зависит от выбранного уровня доверительной вероятности.

3.2 Сокращения

HpCB	ГпХБ	Гептахлорбифенил
HpCDD	ГпХДД	Гептахлордибензо-пара-диоксин
HpCDF	ГпХДФ	Гептахлордибензофуран
HRGC	ГХВР	Газовая хроматография высокого разрешения
HRMS	МСВР	Масс-спектрометрия высокого разрешения
HxCB	ГХБ	Гексахлорбифенил
HxCDD	ГХДД	Гексахлордибензо-пара-диоксин
HxCDF	ГХДФ	Гексахлордибензофуран
I-TEF	М- КЭТ	Международный коэффициент эквивалентной токсичности
OCDD	ОХДД	Октахлордибензо-пара-диоксин
OCDF	ОХДФ	Октахлордибензофуран
PCB	ПХБ	Полихлорированный бифенил
PCDD	ПХДД	Полихлорированный дибензо-пара-диоксин
PCDF	ПХДФ	Полихлорированный дибензофуран
PeCB	ПеХБ	Пентахлорбифенил
PeCDD	ПеХДД	Пентахлордибензо-пара-диоксин
PeCDF	ПеХДФ	Пентахлордибензофуран
PTFE	ПТФЭ	Политетрафторэтилен
TCDD	ТХДД	Тетрахлордибензо-пара-диоксин
TCDF	ТХДФ	Тетрахлордибензофуран
TeCB	ТеХБ	Тетрахлорбифенил
WHO-TEF	ВОЗ-КЭТ	Коэффициент эквивалентной токсичности, рекомендуемый Всемирной организацией здравоохранения
WHO-TEQ	ВОЗ-ЭКТ	Эквивалент токсичности, рекомендуемый Всемирной организацией здравоохранения
I-TEQ	М-ЭКТ	Международный эквивалент токсичности

4 Основные положения

Для разделения, обнаружения и количественного определения ПХБ/ПХДД/ПХДФ, уловленных из воздуха замкнутых помещений на соединенные последовательно фильтр для твердых частиц и ловушку для паров, заполненную пенополиуретаном (ППУ), которые объединяют, экстрагируют совместно и количественно определяют методами ГХВР/МСВР с изотопным разбавлением. Методики экстракции обычно основаны на использовании экстрактора Сокслета с применением толуола или эквивалентного растворителя. Очистку пробы обычно осуществляют с применением жидкостной хроматографии на нескольких колонках с использованием специальных адсорбентов. Главной целью очистки является удаление совместно улавливаемых соединений и загрязнителей, которые могут затруднить разделение определяемых соединений и оказать мешающее влияние при количественном анализе или иным образом существенно сказаться на этапах идентификации и количественного определения. Кроме того, очистка обеспечивает концентрирование аналита в конечном экстракте пробы. ПХБ отделяют от ПХДД/ПХДФ путем десорбции порциями растворителя разного объема на хроматографической колонке с оксидом алюминия.

Газовый хроматограф (ГХ) должен быть оснащен устройством программирования температуры, необходимыми вспомогательными средствами, такими как газы-носители и шприцы. Устройство для ввода проб газового хроматографа должно быть адаптировано для подсоединения капиллярных колонок. Применяют ввод проб без деления потока, ввод проб непосредственно в колонку, и инжекторы с подвижной иглой. Важно всегда применять одну и ту же методику и объем вводимой пробы. Система МСВР должна работать в режиме ионизации электронным ударом. Статическую разрешающую способность прибора следует поддерживать на уровне 10000 и более (при определении отношения массы иона к ширине пика на уровне 10 % его высоты). Анализ МСВР следует проводить в режиме мониторинга выбранных ионов с полным временем цикла $\leq$ 1 с.

Экстракт, анализируемый на содержание ПХБ, и экстракт, анализируемый на содержание ПХДД/ПХДФ, содержат стандартные конгенеры для экстракции, добавляемые перед экстракцией, и

стандартные конгенеры для оценки степени излечения, добавляемые перед проведением количественного анализа методом ГХ (см. таблицы 1 и 2). Для разделения ПХДД, ПХДФ и 12 диоксиноподобных конгенеров ПХБ используют ГХВР. МСВР обеспечивает разделение конгенеров с различными степенями замещения хлором, а также разделение природных и меченых конгенеров.

На разных этапах определения аналитов вводят стандартные ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенеры, меченные изотопом $^{13}C_{12}$ (перед отбором проб, экстракцией и количественным определением методами ГХВР/МСВР). Введение соединений, меченных изотопом $^{13}C_{12}$, перед отбором проб необходимо для определения общей степени извлечения ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенеров. Потери при экстракции и очистке обнаруживают и компенсируют за счет применения меченых заменителей в качестве внутренних стандартов для количественного определения вместе со стандартными конгенерами для оценки степени извлечения, вводимыми непосредственно перед ГХВР/МСВР.

5 Аппаратура и материалы

5.1 Аппаратура

Используют обычное лабораторное оборудование и, в частности, следующую аппаратуру.

5.1.1 Масс-спектрометр (МС), абсолютный предел обнаружения которого для 2,3,7,8-ТХДД в пробе воздуха составляет не более 200 фг при отношении сигнал/шум 3:1, для современного оборудования может быть достигнуто отношение > 50:1. Для обеспечения соответствующей чувствительности, селективности и возможности использования всех соединений, меченных изотопом $^{13}C_{12}$, необходимо, чтобы разрешающая способность применяемой системы ГХВР/МСВР составляла не менее 10000.

5.1.2 Газовый хроматограф (ГХ), с прямым подсоединением к источнику ионов, инжекторы, например, для ввода проб непосредственно в колонку, для ввода проб без делителя потока, испаритель с программируемой температурой.

5.1.3 Кварцевые капиллярные ГХ колонки с полярной неподвижной фазой, например, содержащей 90 % бис-цианопропил- и 10 % цианопропилфенилполисилоксана[1)].

5.1.4 Шприцы подходящей вместимости для ввода проб.

5.1.5 Экстрактор Сокслета вместимостью 200 мл размерами 43 мм×123 мм или большего размера, если это необходимо, и подходящий холодильник.

5.1.6 Перегонные или дистилляционные колбы, вместимостью 50 мл, 250 мл, 500 мл или другой подходящей вместимости; круглодонные или грушевидные.

5.1.7 Высокомощный кулер.

5.1.8 Роторный испаритель с контролем вакуума и колбы.

5.1.9 Хроматографические колонки: a) внутренним диаметром 22 мм, длиной 190 мм с наплавленной крупнопористой стеклянной фриттой (пористостью Р 160) или другого подходящего размера; b) пипетки Пастера диаметром 7 мм, длиной 150 мм с пробкой из силанизированной стекловаты.

5.1.10 Концентратор[2)] с продувкой азотом; управляемый микропроцессором и обеспечивающий автоматическое испарение пробы в мягком тепловом режиме, например, типа Кудерна-Даниша.

5.1.11 Виалы с винтовой резьбой, прозрачные, вместимостью 1 мл с микровставкой вместимостью 0,25 мл.

5.1.12 Сушильный шкаф.

5.1.13 Муфельная печь, поддерживающая температуру 300 °С.

5.2 Реактивы для анализа

Во время анализа, если не предусмотрено иное, используют только реактивы известной аналитической степени чистоты (например, хроматографически чистые или пригодные для анализа пестицидов) и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

5.2.1 Толуол, перегнанный на установке из стекла[1)], хроматографически чистый или пригодный для анализа пестицидов.

[1)] Фаза типа G8 в соответствии с классификацией, установленной фармакопеей США, например, SP-2331, BPX 70, и CP-Sil 84 является продукцией, имеющей торговое наименование. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

[2)] Концентраторы проб Barkey, N-evap® или TurboVap® являются примерами подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

5.2.2 *Н*-гексан или *Н*-нонан, перегнанные на установке из стекла, хроматографически чистые или пригодные для анализа пестицидов.

5.2.3 Дихлорметан, перегнанный на установке из стекла, хроматографически чистый или пригодный для анализа пестицидов.

5.2.4 Ацетон, перегнанный на установке из стекла, хроматографически чистый или пригодный для анализа пестицидов.

5.2.5 Диэтиловый эфир.

5.2.6 Трет-бутилметиловый эфир.

5.2.7 Оксид алюминия марки B Super I[2)], для анализа диоксинов.

5.2.8 Сульфат натрия, безводный.

5.2.9 Силикагель, с частицами размером от 0,25 до 0,74 мм (от 63 до 200 ячеек).

5.2.10 Силикагель, обработанный KOH. Смешивают 99 г раствора KOH (1 моль/л) с 200 г силикагеля и гомогенизируют, например, в роторном испарителе (см. 5.1.8).

5.2.11 Силикагель, обработанный H_2SO_4. Смешивают 393 г концентрированной серной кислоты и 500 г силикагеля и гомогенизируют, например, в роторном испарителе (см. 5.1.8).

5.2.12 Силикагель, покрытый $AgNO_3$. Растворяют 25 г $AgNO_3$ в 67,5 г воды в стеклянном лабораторном стакане вместимостью 250 мл. Помещают 225 г силикагеля в другой стеклянный лабораторный стакан вместимостью 1000 мл. Медленно переливают полученный раствор $AgNO_3$ в лабораторный стакан с силикагелем и перемешивают смесь стеклянной палочкой. Оставляют полученную смесь на полчаса в темном месте, затем переносят ее в чашку для выпаривания и помещают в муфельную печь с продувкой азотом. Нагревают печь от 70 °С до 125 °С в течение 5 ч с продувкой азотом. Поддерживают температуру 125 °С в течение 15 ч с продувкой азотом. Хранят все сорбенты в герметичных контейнерах.

5.2.13 Стандартные конгенеры, меченные изотопом $^{13}C_{12}$ (для оценки отбора проб), см. таблицы 1 и 2.

5.2.14. Стандартные конгенеры, меченные изотопом $^{13}C_{12}$ (для оценки экст-ракции), см. таблицы 1 и 2.

5.2.15 Стандартные конгенеры, меченные изотопом $^{13}C_{12}$ (для оценки степени извлечения), см. таблицы 1 и 2.

5.2.16 Стандартные немеченые ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенеры для построения градуировочного графика; набор, составленный из идентичных стандартным конгенерам, меченным изотопом $^{13}C_{12}$, приведенным в таблицах 1 и 2.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Транспортирование стандартных ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенеров должно выполняться в соответствии с требованиями национального законодательства. Их следует перевозить в специальных серийно выпускаемых контейнерах. К обращению со стандартными конгенерами допускается только обученный персонал.

5.2.17 Антиокислитель, растворитель с высокой температурой кипения, добавляемый к стандартному раствору вводимому на материал для отбора проб и экстракту пробы, например, *Н*-тетрадекан.

5.2.18 Реперное соединение например, перфторкеросин (ПФК) – стандартный образец с фиксированным составом и содержанием для контроля всей аналитической процедуры.

5.3 Материалы, используемые при отборе проб

5.3.1 Стандартные конгенеры, меченные изотопом $^{13}C_{12}$. Масса стандартных конгенеров, меченых $^{13}C_{12}$, в 100 мкл растворителя, добавляемых в каждую пробу воздуха с уровнем массовой концентрации, приблизительно равной 100 фг·(М-ЭКТ) /м^3 при объеме пробы приблизительно 180 м^3 приведена в таблицах 1 и 2.

Стандартные конгенеры для экстракции следует вводить на разные материалы (фильтр и сорбент) для отбора проб сразу же после поступления проб в лабораторию. Конгенеры, меченые $^{13}C_{12}$, используют при количественном определении, поскольку они ведут себя аналогично экстрагируемым природным ПХБ/ПХДД/ПХДФ при очистке ввиду их практически одинаковых химических и физических свойств. Добавляемые в пробы стандартные конгенеры для оценки степени извлечения (см. таблицы

[1)] Перегнанный в стекле – полученный путем перегонки в стеклянной посуде для предотвращения попадания ионов.

[2)] Оксид алюминия марки B Super I – пример подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

1 и 2) необходимы для ее определения. Значения масс соединений, приведенные в таблицах 1 и 2, следует подбирать соответствующим образом, если ожидается достаточно высокое содержание природных ПХБ/ПХДД/ПХДФ в воздухе. Методика применения и обращения со стандартными конгенерами для отбора проб приведена в ИСО 16000-13.

5.3.2 Пенополиуретан (ППУ), с открытыми порами, полиэфирного типа, плотностью 22 мг/см^3, нарезанный на цилиндры высотой 76 мм, диаметром 62 мм, или другого подходящего размера в зависимости от конкретного используемого устройства отбора проб. Диаметр цилиндров из ППУ должен быть немного больше внутреннего диаметра картриджа для сорбента, чтобы отбираемый воздух не просачивался через картридж, минуя сорбент.

5.3.3 Фильтр из кварцевого микроволокна или из стекловолокна, без оправы, промытый кислотой, с эффективностью фильтрования оцененной в единицах массовой доли не менее 99,99 % для частиц диаметром менее 0,5 мкм или другого подходящего диаметра в зависимости от конкретного используемого устройства отбора проб. Эффективность фильтрования должна быть указана изготовителем фильтра.

5.3.4 Пинцет и перчатки из латекса или неопрена для обращения с фильтрами и гильзами из ППУ.

6 Анализ

6.1 Общие положения

Метод, установленный в настоящем стандарте, основан на использовании ГХВР/МСВР совместно с методом изотопного разбавления для разделения, обнаружения и количественного определения ПХБ/ПХДД/ПХДФ. Хроматографическое разделение в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием обеспечивает идентификацию изомеров и разделение конгенеров с разным числом атомов хлора.

6.2 Экстракция пробы

Собирают экстрактор Сокслета (см. 5.1.5) для его предварительной очистки. Наполняют перегонную колбу (см. 5.1.6) толуолом (см. 5.2.1) объемом 300 мл или другого подходящего объема и проводят нагревание с обратным холодильником в течение 2 ч. Дают экстрактору охладиться, затем его разбирают и удаляют использованный растворитель.

С помощью пинцета (см. 5.3.4) аккуратно складывают фильтр с твердыми частицами и помещают его в экстрактор Сокслета. Поверх фильтра помещают гильзу ППУ для предотвращения его всплытия. Перед проведением экстракции добавляют 100 мкл раствора соединений, меченных изотопом $^{13}C_{12}$ (см. 5.3.1), вводимых при экстракции, поверх гильзы из ППУ. (Масса каждого ПХДД/ПХДФ, содержащего семь или восемь атомов хлора, должна быть, по крайней мере, вдвое больше массы соединений с меньшим числом атомов хлора).

При необходимости внутренний диаметр используемого экстрактора может быть меньше диаметра гильзы из ППУ, в этом случае при размещении гильзы в экстракторе произойдет уплотнение ППУ, что приводит к сокращению количества растворителя, необходимого для экстракции.

Экстрагируют гильзу из ППУ и аэрозольный фильтр в экстракторе Сокслета с 300 мл толуола (см. 5.2.1) в течение от 16 до 24 ч (от трех до четырех циклов в час).

Экстракция может быть проведена с использованием других растворителей и их порций другого объема, если предварительно они были проверены пользователем, и это отражено в документации.

Концентрируют экстракт, полученный после обработки гильзы из ППУ и фильтра с твердыми частицами, в роторном испарителе (см. 5.1.8) при контролируемом вакууме (температуре ванны 45 °С и давлении 70 гПа) пока его объем не составит приблизительно 20 мл.

При необходимости эту процедуру можно провести в концентраторе типа Кудерна-Даниша (см. 5.1.10) при температуре от 60 °С до 65 °С.

Может потребоваться система регенерации растворителя, особенно при использовании концентратора Кудерна-Даниша.

Помещают концентрированный экстракт в чистые герметично закрывающиеся виалы (см. 5.1.11) и хранят их в холодильнике до проведения анализа в течение не более 30 дней при температуре не выше 4 °С.

6.3 Очистка

Используемые методы очистки должны обеспечивать подготовку экстрагированной пробы для дальнейшего количественного анализа (пример приведен в приложении В). Очистка необходима для концентрирования аналитов и удаления мешающих компонентов матрицы растворов, присутствующих в необработанном экстракте.

В результате очистки получают две фракции, содержащие ПХБ или ПХДД/ПХДФ. Разделение на фракции можно осуществить с использованием колоночной хроматографии, например, на колонке, заполненной активированным силикатом магния[1)] или оксидом алюминия.

Применяют проверенные методы очистки, включающие два или более из нижеприведенных. Подробное описание некоторых методик приведено в приложении В. Также могут быть использованы другие методы, такие как кислотно-основная очистка с последующей очисткой на микроколонках с силикагелем, оксидом алюминия или активированным углем, но должно быть подтверждено, что их характеристики аналогичны характеристикам следующих методик:

a) гель-проникающая хроматография (ГПХ) – аналиты с молярной массой в диапазоне от 200 до 500 г/моль, представляющие основной интерес, могут быть отделены методом ГПХ от больших молекул и полимеров, которые могут перегружать аппаратуру, используемую в других методах очистки;

b) жидкостная хроматография с многослойными колонками, заполненными силикагелем с разной степенью активности и характеристиками поверхности – этим методом могут быть удалены соединения с химическими свойствами, отличными от свойств ПХБ/ПХДД/ПХДФ;

c) колоночная адсорбционная хроматография с применением активированного угля – этим методом отделяют не орто-ПХБ от моно- и ди-орто-ПХБ.

d) жидкостная колоночная хроматография с применением колонок, заполненных оксидом алюминия различной активности и кислотности/основности – этим методом удаляют мешающие соединения с небольшим отличием их полярности или структуры по сравнению с ПХБ.

Элюат, полученный при экстракции пробы (объемом приблизительно 20 мл), переносят в хроматографическую колонку I (см. В.2.1). ПХБ и ПХДД/ПХДФ элюируют *н*-гексаном (см. 5.2.2) объемом 250 мл и выпаривают в роторном испарителе (см. 5.1.8). Концентрированный экстракт объемом приблизительно 5 мл переносят из хроматографической колонки I на верхний слой сульфата натрия хроматографической колонки II, описанной в приложении В. Элюирование проводят *н*-гексаном (см. 5.2.2) объемом 60 мл, толуолом (см. 5.2.1) объемом 90 мл и смесью *н*-гексана (см. 5.2.2) и дихлорметана (см. 5.2.3) (с объемным отношением 1:1) объемом 200 мл. Первую фракцию удаляют, вторая фракция содержит ПХБ, третья – ПХДД/ПХДФ. Растворитель из обеих фракций выпаривают до объема приблизительно 2 мл в роторном испарителе с контролем вакуума, а дальнейшее концентрирование до объема 100 мкл (см. 6.4 и 6.5) проводят в потоке азота после добавления стандартных конгенеров для оценки степени извлечения.

Разделение не орто-ПХБ (77, 81, 126, 169) на угольной колонке описано в приложении В. Окончательное концентрирование очищенных экстрактов описано в 6.4, а добавление стандартных конгенеров для оценки степени извлечения – в 6.5.

6.4 Окончательное концентрирование экстрактов пробы

Для достижения удовлетворительных пределов обнаружения очищенную(ые) фракцию(ии) пробы концентрируют до получения небольшого объема перед количественным определением.

Хотя диоксиноподобные ПХБ и ПХДД/ПХДФ имеют довольно высокую температуру кипения, механизмы переноса паровой фазы и образования аэрозоля при испарении растворителя могут быть причиной их значительных потерь, если объем концентрированного экстракта составляет менее 10 мл. В зависимости от используемого метода уменьшения объема растворителя во избежание потерь аналитов учитывают следующие положения:

a) при применении роторных испарителей потери могут быть значительными, если объем концентрированного экстракта составляет менее 10 мл – для предотвращения потерь в этом случае концентрирование проводят в условиях контролируемого вакуума с учетом давления насыщенного пара и температуры кипения растворителя, добавляют растворитель с высокой температурой кипения в качестве антиокислителя, а также применяют колбы определенной формы (например, V-образные);

[1)] Силикат магния, выпускаемый под маркой Florisil, является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

b) при применении противоточных испарителей не следует сокращать объем растворителя до менее 1 мл;

c) при применении потока азота следует избегать слишком интенсивного его потока, возмущающего поверхность растворителя – форма виалы также может в некоторой степени повлиять на возможность потерь: во избежание этого используют виалы V-образной формы или виалы со специальными вставками для сокращения объема растворителя до менее 200 мкл.

6.5 Добавление стандартных конгенеров для оценки степени извлечения

Самым последним этапом перед вводом пробы в ГХ (см. 5.1.2) является добавление стандартных конгенеров для оценки степени извлечения (см. 5.2.15) стандартных конгенеров для экстракции (см. 5.2.14). При определении ПХДД/ПХДФ, добавляют 25 мкл стандартного раствора, содержащего по 25 пг каждого из $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-ТХДД и $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДД, (см. таблицу 1) в концентрированный экстракт, содержащий ПХДД/ПХДФ. При определении ПХБ добавляют не менее 10 мкл стандартного раствора, содержащего по 3600 пг каждого из $^{13}C_{12}$-2,3′,4′,5-ТеХБ (70), $^{13}C_{12}$-2,3,3′,5,5′-ПеХБ (111) и $^{13}C_{12}$-2,2′,3,3′,4,4′,5-ГпХБ (170) (см. таблицу 2) в концентрированный экстракт, содержащий ПХБ (см. также приложение В). На завершающей стадии раствор концентрируют в соответствии с 6.4 c).

Условия, при которых следует добавлять стандартные конгенеры для оценки степени извлечения, приведены ниже [см. a) – c)].

a) Добавляют стандартные конгенеры для оценки степени извлечения объемом, не менее 10 мкл, непосредственно перед вводом пробы в ГХ. Если при очистке 12 диоксиноподобных ПХБ собирают и концентрируют в виде нескольких фракций, то к каждой ПХБ-содержащей фракции добавляют, по крайней мере, один из четырех конгенеров, меченых $^{13}C_{12}$, указанных в таблице 1, в качестве стандартных конгенеров для оценки степени извлечения. При выборе подходящих стандартных конгенеров для оценки степени извлечения обеспечивают, чтобы они, и соответствующие стандартные конгенеры для экстракции были подобраны в соответствии с временем удерживания и диапазоном масс.

b) Допускается медленное выпаривание экстракта до объема не менее 10 мкл.

c) Пробы с добавленными в них стандартными конгенерами для оценки степени извлечения, которые не могут быть сразу проанализированы по техническим причинам (например из-за неисправности прибора), хранят по возможности в течение короткого периода времени. Не допускают дальнейшего неконтролируемого испарения растворителя.

Таблица 1 – Состав стандартных растворов 2,3,7,8-ПХДД/ПХДФ-конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых к пробам перед отбором проб, экстракцией и введением в ГХ при определении их массовой концентрации на уровне приблизительно 100 фг/м^3 в пересчете на М-ЭКТ и объеме пробы приблизительно 180 м^3

Конгенер	Стандартный раствор, добавляемый перед:		
	отбором проб (см. 5.2.13)	экстракцией (см. 5.2.14)	введением в ГХ (см. 5.2.15)
	Объем после добавления толуола (см. 5.2.1) или *н*-нонана (см. 5.2.2), мкл		
	100	100	25
	Общая масса, пг		
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДФ	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-ТХДД	–	–	25
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДД	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДФ	25	–	–
$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-ПеХДФ	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДД	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГХДФ	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГХДФ	–	25	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДФ	25	–	–
$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГХДФ	–	25	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГХДД	–	25	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГХДД	–	25[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДД	–	–	25
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	–	50[a)]	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	50	–	–
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	–	50[a)]	–
$^{13}C_{12}$-ОХДФ	–	50	–
$^{13}C_{12}$-ОХДД	–	50	–

a) Эти соединения используют для количественного определения оставшихся конгенеров из соответствующей группы хлорированных гомологов, для которых стандартный конгенер не добавляют.

6.6 Условия газохроматографического разделения (пример)

Условия ГХ разделения ПХБ/ПХДД/ПХДФ приведены в таблице 3.

6.7 Газохроматографическое разделение

В настоящее время не существует газохроматографической колонки, которая бы обеспечивала отделение всех 2,3,7,8-хлорзамещенных ПХДД/ПХДФ от всех других хлорзамещенных конгенеров. Полное разделение можно осуществить только с помощью многократного анализа пробы на разных ГХ колонках различного типа (полярности). Чтобы избежать необходимости применения более трудоемких и дорогостоящих лабораторных методов, результат можно считать действительным при выполнении следующих условий.

Если 2,3,7,8-ПХДД/ПХДФ-конгенер и конгенер без хлора в положениях 2, 3, 7, 8 элюируются совместно, то количественно оценивают общий пик на основе градуировочного коэффициента для 2,3,7,8-изомера. Значение ЭКТ, полученное при количественном определении, и КЭТ для 2,3,7,8-изомера не должны превышать 5 % суммарного значения ЭКТ для пробы. Если наблюдается несколько случаев совместного элюирования, то сумма вкладов отдельных соединений также не должна превышать 5 % суммарного ЭКТ для пробы.

Таблица 2 – Состав стандартных растворов ПХБ-конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых к пробам на соответствующем этапе методики измерений при определении их массовой концентрации на уровне приблизительно 0,01 нг/м^3 в пересчете на ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$ и объеме пробы приблизительно 180 м^3

Конгенер	Стандартный раствор, добавляемый перед:		
	отбором проб (см. 5.2.13)	экстракцией (см. 5.2.14)	введением в ГХ (см. 5.2.15)[a]
	Объем после разбавления толуолом (см. 5.2.1) или *н*-нонаном (см. 5.2.2), мкл		
	100	100	≥ 10
	Общая масса, пг		
$^{13}C_{12}$-2,3,4,4′-ТеХБ (60)	3600	–	–
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,5,5′-ПеХБ (127)[b]	3600	–	–
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,5,5′-ГХБ (159)	3600	–	–
$^{13}C_{12}$-3,4,4′,5-ТеХБ (81)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,4′-ТеХБ (77)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,4′,5-ПеХБ (126)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,4′,5,5′-ГХБ (169)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′-ПеХБ (105)[b]	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3,4,4′,5-ПеХБ (114)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3′,4,4′,5-ПеХБ (118)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2′,3,4,4′,5-ПеХБ (123)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′,5-ГХБ (156)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′,5′-ГХБ (157)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3′,4,4′,5,5′-ГХБ (167)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′,5,5′- ГпХБ (189)	–	3600	–
$^{13}C_{12}$-2,3′,4′,5-ТеХБ (70)	–	–	3600
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,5,5′-ПеХБ (111)	–	–	3600
$^{13}C_{12}$-2,2′,3,3′,4,4′,5- ГпХБ (170)	–	–	3600

[a] В таблице приведены отобранные имеющиеся ПХБ, меченные $^{13}C_{12}$, пригодные для оценки степени извлечения. По крайней мере, один из них следует добавить в каждую фракцию, содержащую диоксиноподобный ПХБ.

[b] Следует обращать особое внимание на возможные проблемы, связанные с совместным элюированием ПХБ-127 и ПХБ-105 на некоторых серийно выпускаемых колонках.

Таблица 3 – Условия газохроматографического разделения ПХБ/ПХДД/ПХДФ

ГХ	Газовый хроматограф с инжектором для ввода проб непосредственно в колонку. Может быть использована методика ввода пробы без деления потока, ввод пробы непосредственно в колонку или инжекторы с подвижной иглой. Необходимо всегда применять одну и ту же методику ввода проб и объем вводимой пробы.
Предколонка	Капиллярная колонка из деактивированного кварцевого стекла длиной 2 м, внутренним диаметром 0,32 мм.
ГХ капиллярная разделительная колонка	Неподвижная фаза 90 % бис-цианопропил – 10 % цианопропилфенилполисилоксан (SP-2331) или 95 % диметил – 5 % дифенилполисилоксан (DB-5), (длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм); толщина пленки 0,2 мкм; ГХ колонку подсоединяют непосредственно к масс-спектрометру с помощью кварцевой капиллярной колонки длиной 0,5 м, внутренним диаметром 0,25 мм. Примечание – Могут потребоваться другие газохроматографические колонки, например, с 50 % цианопропилметил – 50 % фенилметилполисилоксаном (DB-225) для подтверждения или разделения специфических соединений. Если в лаборатории применяют колонку, в которой элюирование происходит в порядке, отличном от описанного выше, необходимо убедиться в том, что изомеры, выходящие из колонки рядом с 2.3,7,8-ТХДД, входят в состав раствора, используемого для проверки эффективности колонки.
Температура инжектора	130 °С
Давление на входе в колонку	220 кПа He
Объем вводимой пробы	от 1 до 3 мкл в толуоле или *н*-нонане
Температурный режим	80 °С (2 мин) Нагрев до 225 °С со скоростью 20 °С/мин Нагрев до 240 °С, со скоростью 4 °С/мин (52 мин) Нагрев до 252 °С, со скоростью 4 °С/мин (10 мин)
Температура линии передачи	280 °С

ГХ колонка должна обеспечивать разделение пиков 2,3,7,8-хлорозамещенных ПХДД/ПХДФ-конгенеров и других мешающих изомеров с минимумом на уровне 90 % высоты наибольшего сигнала. Капиллярная колонка с полярной неподвижной фазой должна обеспечивать разделение пиков 2,3,7,8-ТХДФ и всех других мешающих изомеров с минимумом на уровне 25 % высоты малого пика (см. рисунок 1). ГХ колонка с неполярной неподвижной фазой должна обеспечивать разделение пиков 2,3,7,8-ТХДФ и 1,2,3,7,8-ПеХДД и всех других мешающих изомеров с минимумом на уровне 30 % высоты малого пика.

На хроматограммах пробы (см. рисунок С.1) показан этот случай, а также видно, что хотя разделение большинства других конгенеров обеспечить легко, разрешающая способность имеющихся в настоящее время ГХ колонок недостаточна для полного разделения всех конгенеров. Все хроматографические пики соотнесены с соответствующими конгенерами (см. [19]).

Отклонение времени удерживания природного 2,3,7,8-хлорзамещенного ПХДД/ПХДФ конгенера от времени удерживания соответствующего конгенера, меченного $^{13}C_{12}$, в пробе должно быть в пределах от 0 до +3 с в заданном интервале времени; а для конгенеров, содержащих семь или восемь атомов хлора, допускается отклонение в пределах от минус 2 до +3 с.

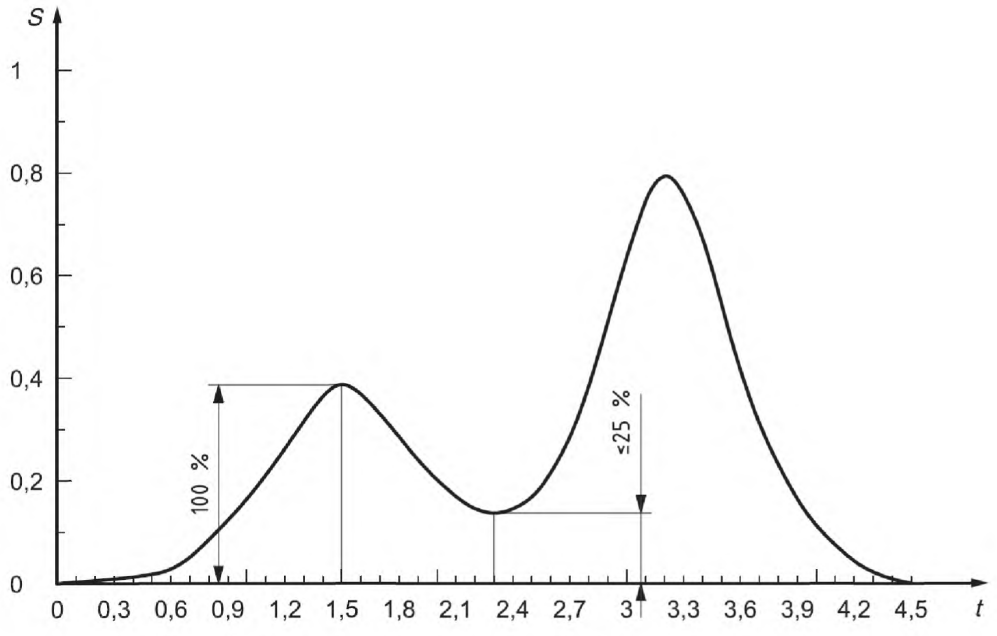
Примечание – Обычно для определения отдельных конгенеров применяют полярную колонку, тогда как группы гомологов могут быть определены с применением неполярной колонки. В некоторых случаях для обеих целей может быть применена колонка с 95 % диметил – 5 % дифенилполисилоксаном.

При использовании полярных ГХ колонок для разделения ГпХДД/ГпХДФ иОХДД/ОХДФ может наблюдаться снижение чувствительности. Если в результате снижения чувствительности определение этих конгенеров будет некорректным, то эти соединения могут быть количественно определены на неполярной ГХ колонке.

Разрешение хроматографа проверяют с использованием тестовых смесей ПХДД/ПХДФ, подходящих для применения с различными ГХ колонками, приведенными ниже в качестве примера.

Тестовая смесь 90 % бис-цианопропил – 10 % цианопропилфенил полисилоксана:

2,3,7,8-ТХДД
1,4,7,8-ТХДД
1,2,3,7-ТХДД
1,2,3,8-ТХДД



S – сигнал, относительные единицы; t – время, мин

Рисунок 1 – Участок хроматограммы, иллюстрирующий разделение пиков 2,3,7,8-ТХДФ и других мешающих изомеров с «седловиной» на уровне 25 % высоты малого пика

Тестовая смесь 95 % диметил – 5 % дифенил полисилоксана:
1,2,3,7-ТХДД/1,2,3,8-ТХДД
2,3,7,8-ТХДД
1,2,3,9-ТХДД
Тестовая смесь 50 % цианопропилметил – 50 % фенилметил полисилоксана[1)]:
2,3,4,7-ТХДФ
2,3,7,8-ТХДФ
1,2,3,9-ТХДФ

Массовая концентрация ТХДД/ТХДФ в *н*-нонане (см. 5.2.2) или толуоле (см. 5.2.1) должна быть приблизительно равна 0,5 нг/мкл.

6.8 Масс-спектрометрический анализ

ПХБ/ПХДД/ПХДФ идентифицируют и количественно определяют методом масс-спектрометрии (с детектированием нескольких ионов). Для обеспечения достаточной чувствительности и селективности и возможности использования всех соединений, меченных $^{13}C_{12}$, анализ необходимо проводить с помощью реализующей метод ГХВР/МСВР аппаратуры с разрешающей способностью не менее 10000 при отношении массы к заряду m/z 292,9825 (для ПФК). Если подтверждено отсутствие мешающих влияний, то допустима аппаратура с разрешающей способностью от 6000 до 10000. Для определения индивидуальных конгенеров ПХБ, ПХДД или ПХДФ должны быть идентифицированы, по крайней мере, два иона из молекулярного кластера по одному для каждой степени хлорирования и с соотношением интенсивностей пиков на хроматограмме, поддающимся измерению. В сочетании с временем удерживания, полученным при ГХ анализе, этот подход обеспечивает более полную идентификацию целевых соединений.

[1)] Фазы типа G7 и G19 в соответствии с классификацией, установленной фармакопеей США, например, DB-225, BP-225 и CP-Sil 43 CB, являются продукцией, имеющей торговое наименование. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

Полученное значение изотопного соотношения не должно отличаться от теоретического изотопного соотношения более, чем на ± 20 %.

Анализируемые ионы делят на несколько групп таким образом, чтобы ГХ пики отдельных групп хлорированных гомологов не накладывались друг на друга и тем самым не оказывали мешающее влияние. При достаточно продолжительном времени пребывания характеристического иона в камере спектрометра, для некоторых соединений могут быть получены высокая чувствительность и достаточное число сканирований (более 10 сканирований на один пик) для описания сигнала ГХ/МС (по отдельным измерительным точкам).

Для определения интервалов времени удерживания для отдельных групп аналитов необходимо определить время удерживания для всех конгенеров. Наилучшим образом это можно осуществить путем анализа экстракта зольной пыли, который обычно содержит все чистые конгенеры. При анализе пробы время удерживания конгенеров, которые в пределах группы элюируются в первую и в последнюю очередь, должно находиться в пределах интервала времени удерживания для этой группы. Избранные ионы реперного соединения (см. 5.2.18), например ПФК, используют для выбора ионов для контроля точности в пределах групп при установленном ускоряющем напряжении. Настраивают уровень содержания реперного соединения (ПФК) в ионизационной камере во время ГХВР/МСВР анализа таким образом, чтобы амплитуда самого интенсивного сигнала иона с фиксированной массой была минимальной. При таких условиях можно более эффективно контролировать изменения чувствительности. На основе полученного отношения площадей пиков и площади стандартного пика для ПФК проверяют, что точное значение отношения m/z 392,9761 (по ПФК) отличается от заданного значения не более чем на $3 \cdot 10^{-6}$. Разрешающая способность масс-спектрометра должна быть задокументирована путем регистрации пика реперного соединения, соответствующего сигналу по иону наибольшей массы (с m/z 392,9761), полученному в вышеописанном градуировочном эксперименте по сопоставлению пиков, с применением пика по иону ПФК малой массы с m/z 292,9825 в качестве сравнения. Минимальная разрешающая способность МС 10 000 должна быть подтверждена для иона с большей массой, несмотря на то, что он переносится при более низком ускоряющем напряжении, чем реперный ион с меньшей массой, который переносится при максимальном напряжении и максимальной чувствительности. В этом случае снижение чувствительности для иона с большой массой, если оно имеет место, будет небольшим, если параметры источника ионов правильно настроены и оптимизированы.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Слишком частое использование ПФК или других реперных соединений является причиной высокого фонового сигнала и приводит к загрязнению источника ионов и, как следствие, к увеличению времени пребывания прибора в нерабочем состоянии, необходимого для его технического обслуживания.

Во время анализа реперное соединение подают при постоянной скорости потока в источник ионов таким образом, чтобы при заданном коэффициенте усиления детектора был получен соответствующий сигнал для характеристического иона с точно известным значением массы, но отсутствовали мешающие влияния (увеличивающие шум) в области пиков определяемых ионов. Относительная чувствительность при определении массовых чисел (m/z) ПФК в отдельной группе должна быть в пределах ± 15 % ожидаемого значения. Разрешение по массе в группе должно быть в пределах ± 10 % значения среднего разрешения для этой группы.

Условия масс-спектрометрического анализа ПХБ/ПХДД/ПХДФ с примерами масс-фрагментограмм и хроматограмм приведены в приложении С. Масса зарегистрированных ионов с учетом времени их пребывания в ионизационной камере, времени запаздывания и интервалов времени элюирования групп веществ (функций) для измерений на масс-спектрометре с двойной фокусировкой (при разделении на полярной капиллярной колонке) приведена в приложении D.

7 Минимальные требования к анализу и очистке

Следующие минимальные требования должны быть выполнены при количественном анализе ПХБ/ПХДД/ПХДФ.

а) Степень извлечения стандартных ПХДД/ПХДФ-конгенеров, содержащих от четырех до шести атомов хлора, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых при экстракции, должна составлять от 50 % до 130 %, а стандартных конгенеров, содержащих семь или восемь атомов хлора, – от 40 % до 130 %. Если полученные значения не находятся вне приведенных пределов, то при условии, что сумма вкладов в общий М-ЭКТ пробы всех конгенеров со степенью извлечения, попадающей в указанный диапазон, составляет не более 10 %, приемлемые диапазоны составят: от 30 % до 150 % для ПХДД/ПХДФ, со-

держащих от четырех до шести атомов хлора, и от 20 % до 150 % – для конгенеров, содержащих семь или восемь атомов хлора.

b) Степень извлечения для каждого индивидуального конгенера из ряда диоксиноподобных конгенеров ПХБ, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых перед экстракцией, должна составлять, не менее 50 % и не более 130 %. В исключительных случаях допускается степень извлечения от 20 % до 150 % для пробы при условиях применения, если вклад индивидуального конгенера в ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$ составляет не более 10 %.

c) Для получения удовлетворительного предела обнаружения очищенную(ые) фракцию(ии) пробы перед количественным определением следует концентрировать до небольшого объема, но не менее 10 мкл. (При использовании фракций небольшого объема для некоторых конгенеров могут возникнуть проблемы, связанные с растворимостью. В таких случаях рекомендуется использовать фракции бóльшего объема).

d) Все уловленные частицы и все адсорбенты следует экстрагировать толуолом в течение 20 ч в экстракторе Сокслета или с применением соответствующего аттестованного метода.

8 Качественное и количественное определение

8.1 Установление аналитической функции

На основе масс-фрагментограмм получают информацию о составе анализируемого объекта и количестве составляющих его компонентов. Характеристическими данными для определения конкретного конгенера являются молярная масса, изотопное отношение и время удерживания. При качественном анализе соотносят аналитические сигналы (пики, развертки выходных сигналов) с временем удерживания внутреннего стандарта и со скорректированным изотопным отношением при данной молярной массе или массе изотопа $M^+ + (M+2)^+$, $(M+4)^+$. Площадь пика пропорциональна массе введенного вещества. Количественное определение проводят с применением метода внутренних стандартов, заключающегося в добавлении известного количества стандартного конгенера к пробе перед ее экстракцией (см. 6.2). На масс-фрагментограмме площади пиков для стандартных конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых при экстракции, связаны с соответствующими определяемыми соединениями. Массу i-ого природного конгенера, ${}^{12\text{C}}m_i$ вычисляют по формуле

$$ {}^{12\text{C}}m_i = \frac{{}^{13\text{C}}m_i \, {}^{12\text{C}}A_i}{f_{\text{rr}i} \, {}^{13\text{C}}A_i}, \qquad (1) $$

где ${}^{13\text{C}}m_i$ – масса i-ого стандартного конгенера, меченного $^{13}C_{12}$, добавляемого к пробе;

${}^{12\text{C}}A_i$ – площадь пика i-ого природного конгенера;

${}^{13\text{C}}A_i$ – площадь пика i-ого стандартного конгенера, меченного $^{13}C_{12}$, добавляемого к пробе;

$f_{\text{rr}i}$ – относительный коэффициент чувствительности i-ого природного конгенера по отношению к i-ому конгенеру, меченному $^{13}C_{12}$ (см. раздел 7).

Относительные коэффициенты чувствительности определяют для всех конгенеров, используемых в качестве стандартных образцов. Сигнал регистрирующего прибора, соответствующий различным изомерам в пределах одной группы хлорированных гомологов, может сильно отличаться, превышая иногда отклонения более чем на ±100 %. Поэтому, для простоты принимают, что относительный коэффициент чувствительности конгенера будет применим ко всем изомерам, для которых нет соответствующего стандартного образца, меченного $^{13}C_{12}$.

К некоторым природным ПХДД/ПХДФ-конгенерам соответствующие конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$, добавляют при отборе проб или для проверки степени извлечения и поэтому их нельзя использовать для вычисления относительного коэффициента чувствительности. В этом случае применяют конгенер с аналогичными свойствами. ПХДД/ПХДФ-конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$, используемые в таком случае, приведены в таблице 4.

Для определения присутствия ПХБ в пробе достаточно наличия $^{13}C_{12}$-ПХБ, тогда как для количественного определения каждого индивидуального ПХБ необходим соответствующий конгенер $^{13}C_{12}$-ПХБ.

Таблица 4 – Схема для количественного определения ПХДД/ПХДФ

Аналит	Стандартный конгенер для экстракции
2,3,7,8-ТХДД	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДД
1,2,3,7,8-ПеХДД	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДД
1,2,3,4,7,8-ГХДД	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГХДД
1,2,3,6,7,8-ГХДД	$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГХДД
1,2,3,7,8,9-ГХДД	$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГХДД
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД
ОХДД	$^{13}C_{12}$-ОХДД
2,3,7,8-ТХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-ТХДФ
1,2,3,7,8- ПеХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-ПеХДФ
2,3,4,7,8- ПеХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-ПеХДФ
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,-ГХДФ
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-ГХДФ
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГХДФ
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГХДФ
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ
ОХДФ	$^{13}C_{12}$-ОХДФ

8.2 Градуировка и проверка хромато-масс-спектрометра

Градуировку проводят с использованием пяти градуировочных растворов с разной массовой концентрацией (см. приложение F), содержащих определенное количество всех стандартных конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$ (добавляемых при отборе проб, экстракции и оценке степени извлечения), и соответствующих природных ПХБ/ПХДД/ПХДФ. Градуировочная кривая необходима для вычисления относительных коэффициентов чувствительности аналитов. Обычно периодичность градуировки зависит от стабильности работы средства измерений. Должны проводиться ежедневные проверки градуировки с введением контрольного градуировочного раствора. Кроме того, полную градуировку с проверкой линейности с применением пяти градуировочных растворов разной концентрации следует проводить после внесения серьезных изменений, например:

a) после введения в эксплуатацию новых или отремонтированных приборов;

b) после смены газохроматографических колонок;

c) после очистки систем разделения и детектирования;

d) если полученные при введении стандартных образцов отклонения от градуировочной характеристики превысили 20 %.

Относительный коэффициент чувствительности для i-ого конгенера, f_{rri} вычисляют по формуле

$$f_{rri} = \frac{^{12}C A_i \, ^{13}C m_i}{^{13}C A_i \, ^{12}C m_i}, \quad (2)$$

где переменные, находящиеся в правой части уравнения, имеют такой же физический смысл, что и в формуле (1).

Градуировочный график строят, откладывая отношение выходных сигналов хромато-масс-спектрометра $^{12}C A_i / ^{13}C A_i$ по оси ординат, а отношение масс $^{12}C m_i / ^{13}C m_i$ – по оси абсцисс.

8.3 Проверка метода и минимальные требования для его аттестации

Невозможно осуществить градуировку для всей процедуры измерений, включая отбор проб, поскольку не имеется стандартных образцов состава газовых смесей, содержащих ПХБ/ПХДД/ПХДФ. Необходимо периодически контролировать правильность выполняемых по методике анализов с использованием подходящих стандартных образцов (например, зольной пыли). Исходные образцы следует проверять с использованием аттестованных растворов, а результаты проверки должны находиться в пределах аттестованного диапазона. Особое внимание следует обращать на потери конкретных изомеров.

Правильность проведения всего анализа должна регулярно проверяться путем анализа холостых проб. Холостая проба для условий применения (см. 3.1.5) –это проба, отбираемая таким же образом, как и реальная проба, но без прокачивания воздуха через устройство отбора проб. Полученное значение суммарного содержания всех хлорзамещенных конгенеров ПХБ/ПХДД/ПХДФ в холостой пробе для лаборатории не должно быть больше значения предела количественного определения (LOQ) метода (см. раздел 9). Если результат анализа холостой пробы превышает предел количественного определения, то полученные значения содержания должны быть в три раза меньше наименьшего значения, полученного в серии проб. Холостую пробу для оценки экстракции всех 2,3,7,8-хлорзамещенных конгенеров следует анализировать на основе холостой пробы для лаборатории, которая проходит через все этапы анализа, включая экстракцию, очистку и количественное определение после:

– внесения серьезных изменений в методику анализа;

– анализа пробы с содержанием аналитов, превышающим уровень содержания аналитов в предыдущей пробе в десять раз.

Исходя из минимальных требований, необходимых для аттестации методики, применяют следующее:

a) отбор проб:

1) фильтр с коэффициентом фильтрования не менее 99, % для тестового аэрозоля с частицами средним диаметром 0,3 мкм при ожидаемой максимальной скорости потока (или 99,9 % для тестового аэрозоля с частицами средним диаметром 0,6 мкм) – коэффициент фильтрования должен быть сертифицирован изготовителем фильтра,

2) проскок через линию отбора проб не должен составлять более 10 % для любого конгенера,

3) степень извлечения каждого стандартного конгенера для отбора проб должна быть не менее 50 % при вычислении на основе данных для соответствующего стандартного конгенера для экстракции;

b) экстракция: экстракт, полученный после повторной экстракции не должен содержать более 5 % количества любого индивидуального природного конгенера по сравнению с полученным после первой экстракции – при проведении второй экстракции повторно добавляют стандартные растворы соответствующих конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$.

c) очистка и разделение: последний экстракт после повторной очистки должен содержать не менее 80 % количества любого индивидуального природного диоксиноподобного ПХБ, по сравнению с полученным после первой очистки.

8.4 Количественное определение

Количественное определение выполняют на основе пиков ионов наибольшей интенсивности (основных пиков), а результат вычисляют по формуле (1). Также результаты могут быть дополнительно количественно оценены с применением пиков для ионов другой массы. Отношение сигнал/шум (*S/N*) должно составлять, по крайней мере, 3:1 для природных ПХБ/ПХДД/ПХДФ и, по крайней мере, 20:1 для конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$. Отклонение изотопных отношений для соединений в пробе от теоретических изотопных отношений должно быть в пределах ± 20 %.

Оценку по высоте пика используют в том случае, если при определении по площади невозможно получить удовлетворительный результат. Обычно это происходит при отношении сигнал/шум ≤ 20, т.е. при содержании близком к пределу обнаружения.

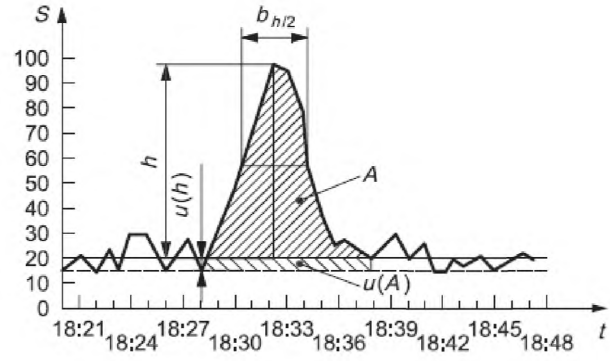
При небольшом отношении сигнал/шум оценка по высоте пика является более точной по сравнению с оценкой по площади, т. к. наблюдается относительно высокий разброс в оценке положения базовой линии и результирующая погрешность при вычислении площади будет значительно больше, чем при вычислении высоты (см. рисунок 2).

Неопределенность базовой линии дает относительную неопределенность проверки высоты пика $u(h)/h$, с другой стороны относительную неопределенность проверки площади пика $u(A)/A$ вычисляют по формуле

$$\frac{u(A)}{A} = \frac{u(h)b_{h/2}}{(h/2)b_{h/2}} = 2\frac{u(h)}{h}, \qquad (3)$$

где переменные расшифрованы в обозначениях к рисунку 2.

При определении площади пика погрешность, по крайней мере, вдвое больше, чем при определении высоты пика, при условии, что не наблюдается размытие спектра, а ширина пика аналита и добавляемого стандартного конгенера одинакова.



A – площадь пика; $b_{h/2}$ – ширина пика на половине высоты; h – высота пика; S – сигнал (относительные единицы); t – время; $u(A)$ – неопределенность площади пика; $u(h)$ – неопределенность высоты пика

Рисунок 2 – Диаграмма, отображающая влияние отношения сигнал/шум (S/N) на определение высоты и площади пика

При количественном определении гомологов в группах ПХБ, ПХДД и ПХДФ принимают два допущения:

a) потери всех изомеров с одинаковой степенью хлорирования при подготовке пробы одинаковы;

b) потери происходят за счет добавляемого стандартного конгенера, меченного $^{13}C_{12}$, с соответствующей степенью хлорирования, т.е. селективные потери отдельных изомеров не учитывают.

Кроме того, допускают, что при одинаковом содержании интенсивности пиков ионов на масс-фрагментограммах идентичны для всех изомеров с одинаковой степенью хлорирования.

8.5 Минимальные требования при качественном определении

8.5.1 Следует подтвердить, что разрешающая способность прибора составляет не менее 10000 при определении отношения массы иона к ширине пика на уровне 5 % его высоты. Разрешающая способность в диапазоне от 5000 до 10000 допускается, только если подтверждено отсутствие мешающих влияний и достигнута требуемая чувствительность.

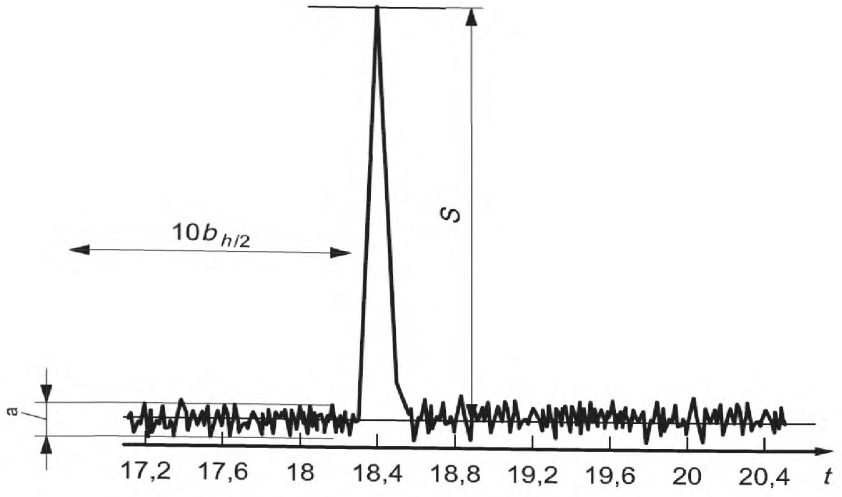
8.5.2 Идентификация должна быть основана на спектрах, по крайне мере, двух ионов молекулярного изотопного кластера.

8.5.3 Изотопное отношение между определяемыми ионами не должно отличаться от теоретического значения более, чем на ±15 % (см. таблицу 5).

8.5.4 Время удерживания природного диоксиноподобного конгенера ПХБ должно быть в пределах от + 3 до 0 с, исходя из времени удерживания соответствующего введенного в пробу изомера, меченного $^{13}C_{12}$.

8.5.5 Отношение сигнал/шум для зарегистрированной масс-хроматограммы (см. рисунок 3), должно быть не менее 3:1 для сигнала, используемого при идентификации.

8.5.6 Уровень шума следует определять перед пиком природного конгенера на расстоянии от него, равном удесятеренной его ширине на полувысоте. За уровень шума принимают амплитуду выходного сигнала на участке между пиками.



$b_{h/2}$ – *ширина пика на половине высоты;* S – *высота пика;* t – *время; a – амплитудный уровень шума,* N

Рисунок 3 – Определение отношения сигнал/шум

8.6 Минимальные требования при количественном определении

Вместе с требованиями, которые необходимо выполнять при качественном определении, при количественном определении следует выполнять требования a) – k).

a) Разделение определяемых диоксиноподобных конгенеров ПХБ и ПХДД/ПХДФ, вносящих вклад в ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$ должно быть подтверждено путем анализа стандартных образцов газовых смесей.

b) Зарегистрированный на хроматограмме сигнал, соответствующий конгенеру, должен быть получен по результатам не менее 10 сканирований.

c) Пик ПХБ-126 должен быть отделен от всех других пиков влияющих конгенеров «седловиной» глубиной не менее 25 % от верха меньшего пика по отношению к высоте этого пика.

d) Степень извлечения каждого индивидуального диоксиноподобного ПХБ или ПХДД/ПХДФ, меченных $^{13}C_{12}$, добавляемых в каждую пробу при экстракции, должна составлять от 40 % до 120 % – в исключительных случаях допускается степень извлечения от 20 % до 150 % для пробы в условиях применения, если вклад индивидуального конгенера в ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$ составляет не более 10 %.

e) Отношение *S/N* для конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$, используемых для количественного определения, должно быть > 20:1.

f) Диапазон измерений должен быть линейным (по крайней мере, в диапазоне изменения содержания на 2 порядка) – стандартное отклонение относительного коэффициента чувствительности должно быть в пределах ± 15 %, а его определение должно быть основано на пяти значениях содержания, равномерно распределенных по диапазону измерений.

g) Предел количественного определения (LOQ) при отношении *S/N* для индивидуального i-ого конгенера, пкг/м^3, не должен превышать значение, приведенное в формуле (4)

$$LOQ_i \leq \frac{0,5}{КЭТ_i}, \quad (4)$$

где $КЭТ_i$ – коэффициент эквивалентной токсичности i-ого конгенера (в соответствии с рекомендациями ВОЗ и НАТО/КПСО, см. А.3).

Приведенное в протоколе измерений значение LOQ должно составлять не менее утроенного среднего содержания аналита в холостой пробе, полученной на основе, по крайней мере, 10 значений его содержания в отдельных холостых пробах.

h) Количественное определение основано на двух изотопных ионах.

i) Если количественное определение можно осуществить только на основе одного иона из-за размытия сигнала второго, или, в случае пентахлорбифенила, второго и третьего ионов, то это указывают в протоколе измерений.

j) Сигналы по продуктам распада ПХБ, потерявшим один или два атома хлора, с большей степенью хлорирования не должны перекрываться сигналами соответствующих ПХБ, содержащих на один или два атома хлора меньше.

k) Мешающее влияние других соединений, особенно ПХДД, следует устранять за счет применения подходящей хроматографической колонки и/или изменения температурной программы или оптимизации процедуры очистки.

9 Критерий обеспечения качества при анализе холостых проб

9.1 Требования к холостым пробам для условий применения

Холостую пробу отбирают на месте работы оператора следующим образом (см. также ИСО 16000-13, раздел 8):

a) не запускают подачу газа через линию отбора проб;

b) проверяют отсутствие утечек в линии отбора проб.

Анализ холостой пробы следует проводить перед каждой серией измерений.

Не допускается вычитать значение, полученное для холостого опыта, из результата измерений.

Все хроматограммы холостых проб следует приводить вместе с соответствующими результатами измерений.

9.2 Холостая проба для лаборатории

Значение содержания всех конгенеров в холостой пробе для лаборатории должно быть получено на холостой пробе, прошедшей через всю аналитическую процедуру, включая экстракцию, очистку и количественное определение, в следующих случаях:

a) после внесения значительных изменений в методику экстракции и очистки, например:

1) введения в эксплуатацию нового или отремонтированного оборудования,

2) применения растворителей или адсорбентов из новых партий;

b) после анализа проб с исключительно высоким содержанием аналитов, превышающим среднее содержание в 10 или более раз.

Холостую пробу можно считать приемлемой при выполнении следующих требований;

c) содержание всех диоксиноподобных конгенеров ПХБ и ПХДД/ПХДФ в холостой пробе должно быть ниже наименьшего содержания их в анализируемых пробах;

d) содержание двух конгенеров ПХБ с наибольшим значением КЭТ (ПХБ 126 и ПХБ 169) в холостой пробе должно быть, по крайней мере, в 10 раз меньше установленного значения LOQ метода. Содержание других 10 конгенеров ПХБ в холостой пробе должно быть, по крайней мере, в 5 раз меньше LOQ (см. 8.6).

Если содержание аналитов в холостой пробе превышает значения, указанные выше, то определенное в лаборатории значение LOQ должно быть соответствующим образом увеличено.

9.3 Холостая проба для ГХ/МС

Холостую пробу для ГХ/МС следует регулярно анализировать, также как и холостую пробу для лаборатории. Холостая проба для ГХ/МС должна обеспечивать подтверждение того, что ни сама измерительная система, ни система ввода пробы не являются причиной загрязнения (например, шприц, предыдущая проба, стандартный раствор или резиновая прокладка виалы).

С этой целью в ГХ/МС следует ввести толуол (см. 5.2.1) и проверить хроматограмму толуола на наличие пиков каких-либо диоксиноподобных ПХБ/ПХДД/ПХДФ и всех соответствующих соединений, меченных $^{13}C_{12}$. Ожидаемые пики должны быть ниже предела обнаружения и, по крайней мере, на 5 % ниже соответствующих пиков для следующей пробы.

Для анализа холостой пробы для ГХ/МС объем пробы, вводимой в ГХ/МС должен быть таким же, как и у реальных проб.

На каждые 10 реальных проб должна приходиться, по крайней мере, одна холостая проба для ГХ/МС. Если ожидается различное содержание аналитов в пробах или необходим анализ проб, полученных из разных источников, то холостую пробу для ГХ/МС следует проанализировать между ними.

10 Извлечение

10.1 Стандартные конгенеры для оценки отбора проб

Для определения степени извлечения стандартных конгенеров для отбора проб с фильтра из стекловолокна применяют раствор, содержащий: 50 пкг $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДФ, 50 пг $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДФ, 100 пг $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ. В этом случае стандартным конгенером для оценки степени извлечения $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДФ является стандартный конгенер для экстракции $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДД, для 1,2,3,7,8,9-ГХДФ – стандартный конгенер для экстракции $^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГХДФ и для $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ – стандартный конгенер для экстракции $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД (см. таблицы 1 и 5). В случае ПХБ следуют соответствующей методике. Масса индивидуальных соединений, добавляемых при отборе проб ПХБ, приведена в таблице 2 (см. также таблицу 6).

Степень извлечения стандартных конгенеров является показателем для оценки отбора проб. Степень извлечения стандартных конгенеров для оценки отбора проб должна составлять, по крайней мере, 50 %, и ее значение не следует использовать для введения поправок в результаты анализа. Степень извлечения i-ого стандартного конгенера для отбора проб $R_{i,\mathrm{sa}}$, %, вычисляют по формуле

$$R_{i,\mathrm{sa}} = \frac{100 m_{i,\mathrm{ex}}}{f_{\mathrm{rr}i,\mathrm{sa}} \cdot m_{i,\mathrm{sa}}} \cdot \frac{A_{i,\mathrm{sa}}}{A_{i,\mathrm{ex}}}, \qquad (5)$$

где $A_{i,\mathrm{ex}}$ – выходной сигнал детектора по i-ому стандартному конгенеру для экстракции, соответствующий i-ому стандартному конгенеру для отбора проб;

$A_{i,\mathrm{sa}}$ – выходной сигнал детектора по i-ому стандартному конгенеру для отбора проб;

$f_{\mathrm{rr}i,\mathrm{sa}}$ – относительный коэффициент чувствительности i-ого стандартного конгенера для отбора проб по отношению к i-ому стандартному конгенеру для экстракции;

$m_{i,\mathrm{ex}}$ – масса i-ого стандартного конгенера для экстракции, добавляемого к пробе;

$m_{i,\mathrm{sa}}$ – масса индивидуального i-ого стандартного конгенера для отбора проб, добавляемого к пробе.

Изменчивость степени извлечения, обусловленная различным поведением стандартных конгенеров для экстракции и отбора проб при подготовке пробы должна быть в пределах ± 20 %. Любые отклонения вносят в протокол измерений.

Таблица 5 – Схема вычисления степени извлечения ПХДД/ПХДФ, входящих в состав стандартных растворов, добавляемых при отборе проб

Стандартный конгенер для отбора проб	Стандартный конгенер для экстракции
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-ПеХДД
$^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДФ	$^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-ГХДФ
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-ГпХДФ	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД

Для ПХБ соответствующие сочетания приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Схема вычисления степени извлечения ПХБ, входящих в состав стандартных растворов, добавляемых при отборе проб

Стандартный конгенер для отбора проб	Стандартный конгенер для экстракции
$^{13}C_{12}$-2,3,4,4′,-ТеХБ (ПХБ 60)	$^{13}C_{12}$-3,3′,4,4′-ТеХБ (ПХБ 77)
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,5,5′-ПеХБ (ПХБ 127)	$^{13}C_{12}$-2,3′,4,4′,5-ПеХБ (ПХБ 118)
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,5,5′-ГХБ (ПХБ 159)	$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′,5-ГХБ (ПХБ 156)

10.2 Стандартные конгенеры для экстракции

Степень извлечения стандартных ПХБ и ПХДД/ПХДФ, меченных $^{13}C_{12}$, приведена в разделе 7.

Степень извлечения i-ого стандартного конгенера для экстракции $R_{i,ex}$, %, вычисляют по формуле

$$R_{i,ex} = \frac{100 m_{i,re}}{f_{rri,ex} \cdot m_{i,ex}} \cdot \frac{A_{i,ex}}{A_{i,re}}, \quad (6)$$

где $m_{i,re}$ – масса i-ого стандартного конгенера для оценки степени извлечения, добавляемого к пробе.

$f_{rri,ex}$ – относительный i-ый коэффициент чувствительности по i-ому стандартному конгенера для экстракции по отношению к i-ому стандартному конгенеру для оценки степени извлечения;

$m_{i,ex}$ – масса индивидуального i-ого стандартного конгенера для экстракции, добавляемого к пробе;

$A_{i,ex}$ – выходной сигнал детектора по i-ому стандартному конгенеру для экстракции, соответствующему i-ому стандартному конгенеру для оценки степени извлечения;

$A_{i,re}$ – выходной сигнал детектора по стандартному конгенеру для оценки степени извлечения i;

Для всех стандартных конгенеров для экстракции, содержащих четыре и пять атомов хлора, стандартным конгенером является $^{13}C_{12}$-1,2,3,4-ТХДД, а для всех конгенеров для экстракции, содержащих шесть и восемь атомов хлора – стандартный конгенер для оценки степени извлечения $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-ГХДД (см. таблицы 1 и 5).

11 Вычисление и представление результатов

Содержание ПХБ, ПХДД и ПХДФ в воздухе замкнутых помещений должно быть выражено через массовую концентрацию, обычно отношение массы вещества к объему воздуха в его физическом состоянии при усредненных условиях окружающей среды, при которых проводился отбор проб. Условия отбора проб следует регистрировать, чтобы при необходимости результаты измерений можно было привести к стандартным условиям (101,325 кПа; 273,15 К).

Для токсикологической оценки содержания ПХДД/ПХДФ в исследуемых средах эквиваленты токсичности (ЭКТ) 2,3,7,8-хлорзамещенных соединений могут быть вычислены в соответствии с указаниями ВОЗ или НАТО/КПСО[1)]. Значение ЭКТ пробы вычисляют, умножая значение соответствующей массовой концентрации ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенера на соответствующее значение КЭТ (см. таблицу А.3) и суммируя полученные произведения.

В протоколе измерений приводят не только содержание индивидуальных конгенеров, но и значения их ЭКТ в соответствии с рекомендациями ВОЗ, в фемтограммах на кубический метр (см. А.3 и [17]).

Для 2,3,7,8-хлорзамещенных конгенеров, которые не были обнаружены, следует привести пределы обнаружения.

Массовую концентрацию i-ого конгенера в пересчете на определенный объем пробы ρ_i, фг/м^3, вычисляют для усредненных условий отбора проб по формуле

$$\rho_i = \frac{^{12}m_i}{V_0}, \quad (7)$$

где $^{12}m_i$ – масса индивидуального i-ого ПХДД- или ПХДФ-конгенера, фг;

V_0 – объем отобранной пробы, м^3.

12 Меры безопасности

Полихлорбифенилы ПХБ и ПХДД/ПХДФ относятся к канцерогенам. 2,3,7,8-тетрахлордибензопара-диоксин (2,3,7.8-ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлордибен-зофуран (2,3,7,8-ТХДФ) также высоко токсичны

[1)] НАТО КПСО – Комитет НАТО по проблемам современного общества.

(см. [20]). При работе с этими веществами следует соблюдать осторожность. Пользователь должен хорошо знать химические и физические свойства определяемых веществ.

Со всеми ПХБ и ПХДД/ПХДФ обращаются как с канцерогенами. Соединения в чистом виде следует взвешивать в перчаточном боксе. Следует принимать особые меры для сведения к минимуму воздействия опасных веществ на организм человека при непосредственном контакте с загрязненными материалами или вдыхании загрязненного воздуха. Неиспользованные пробы и стандартные растворы считают токсичными отходами и утилизируют в соответствии с существующими правилами. Лабораторные столы и оборудование должны регулярно проходить проверку на наличие загрязнения путем анализа проб-мазков.

Некоторые растворители, применяемые в соответствии с настоящим стандартом, могут представлять опасность для здоровья при вдыхании их паров или попадании в организм человека через кожу. Особенно опасен толуол (см. 5.2.1). При использовании толуола соблюдают особые требования безопасности. Все процедуры с применением этого растворителя следует проводить в вытяжном шкафу.

Все операции в ходе определения ПХБ/ПХДД/ПХДФ, включая подготовку, обращение и хранение всех проб и стандартных растворов соединений, следует проводить в специально оборудованной лаборатории. Это помещение должно быть оснащено следующим:

a) ограниченной зоной доступа;

b) достаточной вентиляцией;

c) более низким давлением по сравнению с остальными прилегающими помещениями;

d) выходные линии всех вентиляционных трубопроводов направляют к одному общему выходу, подсоединенному к газоочистительному аппарату;

e) разделение зон низкой и высокой опасности дверями и путем обеспечения перепада давления воздуха;

f) независимую резервную систему подачи воздуха в состоянии готовности к эксплуатации;

g) альтернативные источники энергии на случай сбоев в работе сети электроснабжения;

h) возможность визуального контроля показателей работы системы вентиляции;

i) устройства контроля уровней содержания паров органических соединений в воздухе замкнутого помещения, образовавшихся при применении растворителей;

j) системы характерной звуковой и визуальной сигнализации для предупреждения персонала лаборатории о потенциально опасных условиях.

13 Метрологические характеристики

13.1 Стандартное отклонение для всей методики измерений (отбор проб, подготовка и анализ)

На основе шести проб окружающего воздуха, отобранных параллельно, были рассчитаны стандартные отклонения для 2,3,7,8-хлорзамещенных ПХДД/ПХДФ-конгенеров для всех групп изомеров (от тетра- до гепта-хлорзамещенных ДД/ДФ) для всех ПХДД, всех ПХДФ, суммы ПХДД и ПХДФ и эквивалентов токсичности.

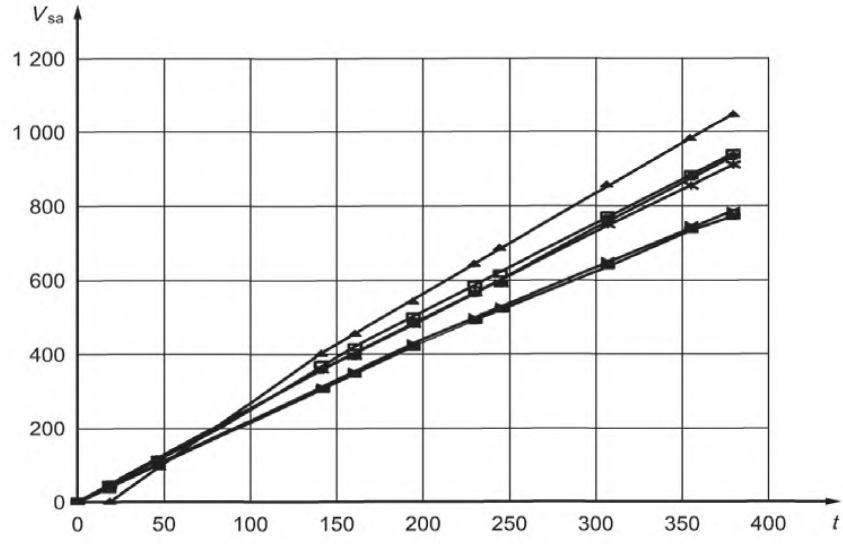
Относительное стандартное отклонение s_{rel} было вычислено для случайной выборки из конечной совокупности по формуле

$$s_{\text{rel}} = \frac{1}{\overline{X}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{(n-1)}}, \qquad (8)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение;

X_i – i-ый результат измерений.

На рисунке 4 показана зависимость объема проб от продолжительности их отбора для шести устройств отбора проб, работающих параллельно.



t – продолжительность отбора пробы; V_{sa} – объем пробы

Рисунок 4 – Зависимость объема пробы от продолжительности их отбора для шести устройств отбора проб

13.2 Пределы обнаружения

Пределы обнаружения ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенеров для полной методики измерений, применяемой при определении ПХБ/ПХДД/ПХДФ зависят от нескольких факторов (типичные значения приведены в скобках):

a) конечного объема пробы (от 50 до 1000 м^3);
b) конечного объема анализируемого раствора (от 10 до 50 мкл);
c) объема введенной пробы (от 1 до 3 мкл);
d) степени извлечения соединений, меченных $^{13}C_{12}$;
e) влияния матрицы на отношение сигнал/шум;
f) влияния утечки газа-носителя из капиллярной разделительной колонки на шум;
g) предела обнаружения системы ГХ/МС;
h) числа масс в пределах группы при масс-спектрометрическом определении;
i) положения массы ПХБ/ПХДД/ПХДФ-конгенера в группе (см таблицу А.1).

Факторы a) – c) могут быть изменены в установленных пределах (например, как указано выше). Оптимальная абсолютная чувствительность ГХ/МС является характеристикой применяемого прибора и, в сочетании с другими параметрами, определяет достигаемые пределы обнаружения.

В таблице 7 в качестве примера приведены пределы обнаружения, которые могут быть достигнуты при заданных параметрах аналитической системы (см. пример) при работе в течение продолжительного периода времени.

Другие 2,3,7,8-хлорозамещенные конгенеры, по определению, имеют близкие пределы обнаружения. В данном случае предел обнаружения определяется как отношение сигнал/шум 3:1, уровень шума определяют на участке базовой линии, свободном от масс-хроматографических пиков определяемых компонентов, на расстоянии от максимума, равном десятикратной ширине пика на полувысоте перед определяемым пиком.

Пределы обнаружения для всех ПХБ-конгенеров составляют $\leq$ 1 пг/м^3 (при принятом для сравнения объеме пробы 50 м^3).

Таблица 7 – Пределы обнаружения ПХДД/ПХДФ

ПХДД	Предел обнаружения, фг/м^3	ПХДФ	Предел обнаружения, фг/м^3
2,3,7,8-ТХДД	< 1,0	2,3,7,8-ТХДФ	< 1,0
1,2,3,7,8-ПеХДД	< 1,5	1,2,3,7,8-ПеХДФ	< 1,0
1,2,3,6,7,8- ГХДД	< 2,0	1,2,3,4,7,8- ГХДФ 2,3,4,6,7,8-ГХДФ	< 1,5
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	< 3,0	1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	< 3,0
ОХДД	< 3,5	ОХДФ	< 3,0
Режим работы			
Объем пробы	1000 м^3	Степень извлечения стандартных конгенеров, меченных $^{13}C_{12}$	88 %
Объем анализируемого раствора	~ 10 мкл	Газохроматографическое разделение на капиллярной колонке с 90 % бис-цианопропил- 10 % цианопропилфенилполисилоксаном	Колонка с внутренним диаметром 0,25 мм длиной 60 м; толщина пленки 0,2 мкм
Объем введенной пробы	1 мкл	Масс-спектрометрическое определение	

14 Мешающие влияния

Мешающие влияния могут быть обусловлены присутствием разного рода загрязняющих веществ в растворителях, реактивах, на лабораторной посуде и другой аппаратуре для отбора проб, что приводит к дискретным шумам и/или завышению базовой линии детектора. Лабораторную посуду необходимо тщательно очистить (например промыть кислотой, затем прокалить при температуре 450 °С в муфельной печи, и непосредственно перед использованием ополоснуть растворителем). Все растворители и прочие реактивы должны регулярно проходить проверку на отсутствие мешающих веществ в условиях проведения анализа с использованием лабораторных холостых реактивов.

Мешающие влияния могут быть обусловлены соединениями, имеющими подобные химические и физические свойства. Хотя подготовка проб обеспечивает разделение большинства наиболее часто встречающихся веществ, некоторые ПХБ, полихлорированные нафталины и, в особенности, метоксихлорбифенилы, метоксихлорнафталины, метоксихлордифениловые эфиры и хлордифениловые эфиры, хлорбензилфениловые эфиры, бромфениловые эфиры, смешанные бром/хлордибензодиоксины и бром/хлордибензофураны и другие удаляются с трудом.

Если при ионизации электронным ударом соединения образуют ионы, имеющие массу (функцию m/z) в том же диапазоне, что и ПХБ/ПХДД/ПХДФ и, кроме того, имеют то же время удерживания, что и индивидуальные конгенеры, то они могут оказывать мешающее влияние. При масс-спектрометрическом разрешении от 7000 до 10000 (при 5 %-ой седловине), обычно для измерений в воздухе замкнутых помещений мешающее влияние не наблюдается.

К другим мешающим веществам относятся соединения, которые при их высоком содержании являются причиной сдвигов места детектирования массы ионов с известным точным значением массы.

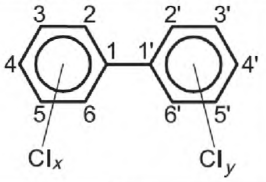
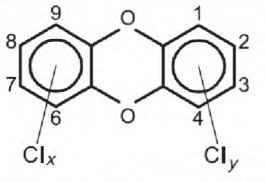
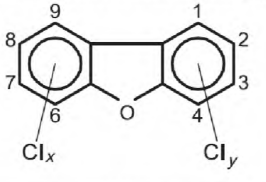
Хроматограммы с пиками, соответствующими мешающим веществам, приведены в приложении Е.

Приложение А
(справочное)

Структурные формулы, токсичность и вычисление эквивалентов токсичности

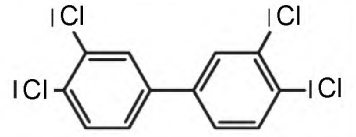
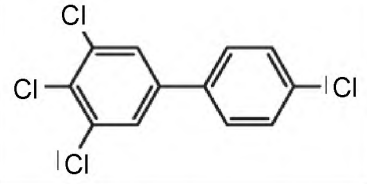
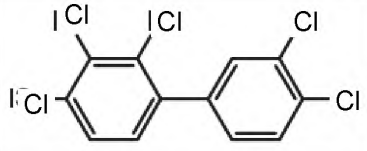
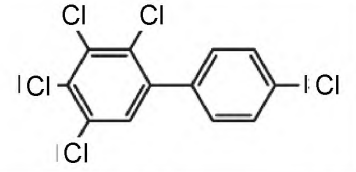
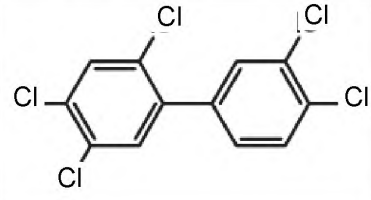
А.1 Основные структурные формулы ПХБ, ПХДД и ПХДФ

Таблица А.1 – Структурные формулы ПХБ, ПХДД и ПХДФ с указанием числа возможных изомеров

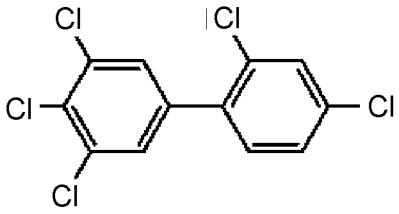
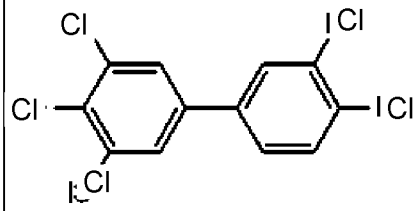
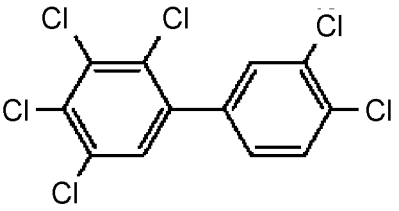
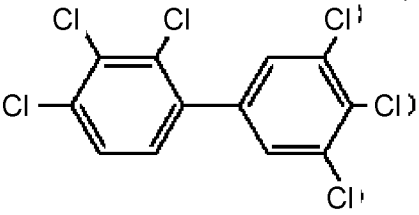
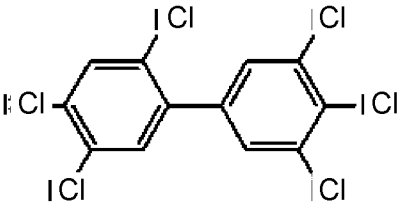
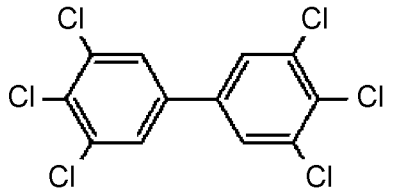
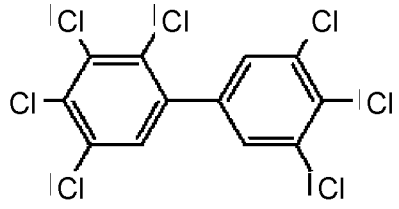
Число атомов хлора			
	ПХБ Полихлорированные бифенилы	ПХДД Полихлорированные дибензо-*пара*-диоксины	ПХДФ Полихлорированные дибензофураны
	Число изомеров ПХБ	Число изомеров ПХДД	Число изомеров ПХДФ
1	3	2	4
2	12	10	16
3	24	14	28
4	42	22	38
5	46	14	28
6	42	10	16
7	24	2	4
8	12	1	1
9	3	–	–
10	1	–	–
Общее число изомеров	209	75	135

А.2 Структурные формулы некоторых компланарных ПХБ

Таблица А.2 – Структурные формулы 12 отобранных компланарных полихлорированных бифенилов

Наименование по ИЮПАК и синонимы[1)]	Эмпирическая формула	Молярная масса, г/моль	Структурная формула
3,3',4,4'-тетрахлорбифенил 3,3',4,4'-ТеСВ, РСВ-77 [3,3',4,4'-ТХБ, ПХБ (77)]	$C_{12}H_6Cl_4$	291,9	
3,4,4',5-тетрахлорбифенил 3,4,4',5-ТеСВ, РСВ-81 [3,4,4',5-ТХБ, ПХБ (81)]	$C_{12}H_6Cl_4$	291,9	
2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил 2,3,3',4,4'-РеСВ, РСВ-105 [2,3,3',4,4'-ПеХБ ПХБ (105)]	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	
2,3,4,4',5-пентахлорбифенил 2,3,4,4',5-РеСВ РСВ-114 [2,3,4,4',5-ПеХБ ПХБ (114)]	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	
2,3',4,4',5-пентахлорбифенил 2,3',4,4',5-РеСВ РСВ-118 [2,3',4,4',5-ПеХБ ПХБ (118)]	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	

Продолжение таблицы А.2

Наименование по ИЮПАК и синонимы	Эмпирическая формула	Молярная масса, г/моль	Структурная формула
2',3,4,4',5-пентахлорбифенил 2',3,4,4',5-РеСВ РСВ-123 [2',3,4,4',5-ПеХБ ПХБ (123)]	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	
3,3',4,4',5-пентахлорбифенил 3,3',4,4',5-РеСВ РСВ-126 [3,3',4,4',5-ПеХБ ПХБ (126)]	$C_{12}H_5Cl_5$	326,4	
2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил 2,3,3',4,4',5-НхСВ РСВ-156 [2,3,3',4,4',5-ГХБ ПХБ (156)]	$C_{12}H_4Cl_6$	360,9	
2,3,3',4,4',5'-гексахлорбифенил 2,3,3',4,4',5'-НхСВ РСВ-157 [2,3,3',4,4',5'-ГХБ ПХБ (157)]	$C_{12}H_4Cl_6$	360,9	
2,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил 2,3',4,4',5,5'-НхСВ РСВ-167 [2,3',4,4',5,5'-ГХБ ПХБ (167)]	$C_{12}H_4Cl_6$	360,9	
3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил 3,3',4,4',5,5'-НхСВ РСВ-169 [3,3',4,4',5,5'-ГХБ ПХБ (169)]	$C_{12}H_4Cl_6$	360,9	
2,3,3',4,4',5,5'- гептахлорбифенил 2,3,3',4,4',5,5'-НрСВ РСВ-189 [2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ ПХБ (189)]	$C_{12}H_3Cl_7$	396,3	

[1)] Для удобства пользователей настоящего стандарта в квадратных скобках приведены русские эквиваленты наименований конгенеров.

А.3 Токсичность и вычисление эквивалентов токсичности ПХДД/ПХДФ и ПХБ

В окружающей среде ПХДД/ПХДФ практически никогда не встречаются в виде индивидуальных компонентов, а только в виде сложных смесей с другими подобными по структуре («диоксиноподобными») соединениями, такими как ПХБ.

В системе эквивалентов токсичности (ЭКТ) в качестве репера принят 2,3,7,8-ТХДД, с которым соотнесена токсичность других соединений. В основе этого предположения в стандарте лежит допущение, что механизм воздействия ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных соединений на организм человека одинаков. Токсические воздействия соединений оценивают на основе исследований субхронической токсичности и по некоторым биохимическим свойствам, таким как эффективность связывания ароматического углеводородного радикала с рецепторами.

Потенциальную токсичность отдельного конгенера определяют на основе его КЭТ описывающего токсичность индивидуального соединения по отношению к токсичности воздействия 2,3,7,8-ТХДД. Для вычисления ЭКТ содержание каждого конгенера умножают на соответствующее значение КЭТ. Когда для всех конгенеров будут вычислены «эквиваленты токсичности по 2,3,7,8-ТХДД», их значения просто суммируют, и полученное значение ЭКТ определяет общую токсичность смеси (см. таблицу А.3).

Еще остаются неопределенности, касающиеся токсичности ПХДД/ПХДФ. Тем не менее, значения КЭТ, изначально принятые НАТО в качестве М-КЭТ (см. [21] и таблицу А.3), а позднее в качестве ВОЗ-КЭТ (см. [17]), были применены для установления токсичности 2,3,7,8-хлорозамещенных дибензодиоксинов и дибензофуранов и некоторых диоксиноподобных ПХБ. Для всех остальных конгенеров, присутствующих в пробе, КЭТ принимается равным нулю.

Схема вычисления, предложенная НАТО, была принята на международном уровне для оценки ЭКТ. В последние годы токсичность ПХДД/ПХДФ выражали, в основном, в М-ЭКТ.

В последней к моменту выпуска международного стандарта схеме вычисления ЭКТ, разработанной ВОЗ, и в рамках международной программы по химической защите (МПХЗ), была стандартизована токсичность 17 конгенеров дибензодиоксинов и дибензофуранов и на начальном этапе 12 диоксиноподобных ПХБ (см. [17]). В ней были применены полученные к этому времени данные о токсичности ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ (см. таблицу А.3).

Определение ЭКТ в соответствии с рекомендациями ВОЗ (ВОЗ-ЭКТ) основано на ежедневной предельно допустимой поглощенной дозе (ЕПДПД), составляющей для людей от 1 до 4 пг на килограмм массы тела (норма распространяется и на ПХБ), которая не должна быть превышена. ЕПДПД была рекомендована на основе критического воздействия (в том числе на эмбриональное развитие, адаптационную, репродуктивную, гормональную, иммунную системы организма и нейроповеденческие реакции), реакций, зависящих от уровня поглощенной дозы, и экстраполяции риска в количественных эквивалентах.

С точки зрения международной гармонизации оценки риска, которая должна быть основана на наиболее современных знаниях, было бы обоснованным принять схему вычисления ЭКТ, предлагаемую ВОЗ, и в будущем рассматривать ЕПДПД в качестве основы для оценки риска на международном уровне.

Вычисление ЭКТ для ПХДД/ПХДФ обычно делают на основе М-КЭТ, установленных НАТО (см. [21]). Вычисление ЭКТ для ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ (компланарных и не-орто-ПХБ) возможно только на основе коэффициентов эквивалентной токсичности, предложенных ВОЗ (ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$). Схемы вычисления не являются взаимно совместимыми (см. таблицу А.3). В некоторых странах вычисление проводят на основе М-ЭКТ, в других – по схеме, предложенной ВОЗ (ВОЗ-ЭКТ$_{ПХБ}$); поэтому результаты и описание схемы вычислений необходимо приводить в протоколе измерений.

Таблица А.3 – Коэффициенты эквивалентной токсичности, рекомендуемые ВОЗ (см. [17]), и М-КЭТ (см. [21])

Конгенер	ВОЗ-КЭТ	М-КЭТ
2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин)	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD (1,2,3,7,8-пентахлордибензодиоксин)	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD (1,2,3,4,7,8-гексахлордибензодиоксин)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8- HxCDD (1,2,3,6,7,8-гексахлордибензодиоксин)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD (1,2,3,7,8,9-гексахлордибензодиоксин)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензодиоксин)	0,01	0,01
OCDD (октахлордибензодиоксин)	0,0003	0,001
2,3,7,8-TCDF (2,3,7,8-тетрахлордибензофуран)	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF 7(1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран)	0,03	0,05
Конгенер	ВОЗ-КЭТ	М-КЭТ
2,3,4,7,8-PeCDF (2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран)	0,3	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF (1,2,3,4,7,8-гексахлордибензофуран)	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF (1,2,3,6,7,8-гексахлордибензофуран)	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF (1,2,3,7,8,9-гексахлордибензофуран)	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF (2,3,4,6,7,8-гексахлордибензофуран)	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензофуран)	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (1,2,3,4,7,8,9-гептахлордибензофуран)	0,01	0,01
OCDF (октахлордибензофуран)	0,0003	0,001
Не-орто-ПХБ		
3,4,4',5-TeCB (81)	0,0001	–
3,3',4,4'-TeCB (77)	0,0003	–
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1	–
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,03	–
Моно-орто ПХБ		
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,00003	–
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,00003	–
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,00003	–
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,00003	–
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,00003	–
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,00003	–
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,00003	–
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,00003	–

[1)] Для удобства пользователей настоящего стандарта в скобках приведены русские эквиваленты наименований конгенеров (за исключением конгенеров, приведенных в таблице А.2).

Приложение В
(справочное)

Пример очистки ПХБ/ПХДД/ПХДФ и разделения ПХБ и ПХДД/ПХДФ

В.1 Общие положения

В настоящем приложении описана методика очистки для раздельного определения ПХБ и ПХДД/ПХДФ. Разделение ПХБ и дибензодиоксинов/дибензофуранов осуществляют на колонке, заполненной оксидом алюминия, с использованием различных подвижных фаз и последующего разделения ПХБ на фракцию «без хлора в орто-положениях» (77, 81, 126, 169) и фракцию «не содержащую ПХБ без хлора в орто-положениях». Очистку выполняют по схеме, описанной ниже.

Экстракцию пробы выполняют в соответствии с разделом 6. ПХБ-конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$ (см. таблицу 2), добавляют, также как и ПХДД/ПХДФ-конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$, во все составляющие части пробы (фильтр и гильза ППУ).

При применении данной методики очистки нельзя использовать схему вычисления, приведенную в таблице 6 и, в качестве альтернативы, рекомендуется следующая схема:

Таблица В.1 – Альтернативная схема вычисления степени извлечения стандартных конгенеров, добавляемых при отборе проб

Стандартный конгенер для отбора проб	Стандартный конгенер для экстракции
$^{13}C_{12}$-2,3,4,4′-ТеХБ (ПХБ 60)	$^{13}C_{12}$-2,3′,4,4′,5-ПеХБ (ПХБ 118)
$^{13}C_{12}$-3,3′,4,5,5′-ПеХБ (ПХБ 127)	$^{13}C_{12}$-3,3′,4,4′,5-ПеХБ (ПХБ 126)
$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,5,5′-ГХБ (ПХБ 159)	$^{13}C_{12}$-2,3,3′,4,4′,5-ГХБ (ПХБ 156)

В.2 Методика

В.2.1 Хроматографическая колонка I

Колонку заполняют диоксидом кремния, покрытым различными веществами.

Стеклянную колонку с внутренним диаметром 35 мм, длиной 300 мм с наплавленной крупнопористой стеклянной фриттой (пористость Р 160 в соответствии с ИСО 4793), заполняют, начиная снизу 2 г силикагеля (см. 5.2.9), 5 г силикагеля, покрытого гидроксидом калия (см. 5.2.10), 10 г силикагеля, пропитанного серной кислотой (см. 5.2.11), 1 г силикагеля, 5 г силикагеля, покрытого $AgNO_3$ (см. 5.2.12), 5 г сульфата натрия (см. 5.2.8).

Колонку предварительно промывают *н*-гексаном (см. 5.2.2) объемом 120 мл. Экстракт пробы объемом приблизительно 20 мл переносят на верхний слой сульфата натрия. ПХДД/ПХДФ и ПХБ элюируют *н*-гексаном объемом 250 мл.

В.2.2 Хроматографическая колонка II

Колонку заполняют оксидом алюминия марки B Super I.

Стеклянная колонка внутренним диаметром 22 мм, длиной 250 мм с наплавленной крупнопористой стеклянной фриттой (степень пористости Р 160 в соответствии с ИСО 4793) заполняют *н*-гексаном (см. 5.2.2), затем добавляют 25 г оксида алюминия марки B Super I (см. 5.2.7) и 10 г сульфата натрия (см. 5.2.8). Колонку предварительно промывают *н*-гексаном (см. 5.2.2) объемом 60 мл. Концентрированный экстракт пробы объемом приблизительно 5 мл, полученный на выходе хроматографической колонки I, переносят на верхний слой сульфата натрия.

Элюирование проводят *н*-гексаном объемом 60 мл, толуолом (см. 5.2.1) объемом 90 мл и смесью *н*-гексана (см. 5.2.2) и дихлорметана (см. 5.2.3) (с объемным отношением 1:1) объемом 200 мл. Первую фракцию удаляют, вторая фракция содержит ПХБ, третья – ПХДД/ПХДФ. Растворитель из обеих фракций выпаривают до объема приблизительно 2 мл в роторном испарителе с контролем вакуума (см. 5.1.8), а дальнейшее концентрирование проводят в потоке азота до объема приблизительно 100 мкл. Во избежание выпаривания до сухого остатка рекомендуется перед концентрированием до объема от 50 до 100 мкл добавлять к фракции (в качестве антиокислителя) растворитель с высокой температурой кипения (например, *н*-тетрадекан, см. 5.2.17). Объем антиокислителя зависит от конечного объема фракции.

Примечание – Оксид алюминия марки B Super I очень гигроскопичен. Во избежание снижения активности сорбента и как результата селективности анализа рекомендуется хранить оксид

алюминия небольшими порциями в сухих контейнерах (например, в эксикаторах или перчаточном боксе).

В.2.3 Дополнительная очистка колонки I

Дополнительная очистка рекомендуется в том случае, если проба сильно загрязнена, или в целях предохранения колонок от преждевременного износа.

Высокоэффективная жидкостная хроматография.

Колонка: ET 200/4 Nucleosil® 100-5 NO_2 [1)]

Элюирование соответствующей фракции, содержащей ПХДД/ПХДФ или ПХБ, осуществляют смесью гексана и диэтилового эфира (с объемным отношением 95:5) при объемной скорости потока растворителя 0,5 мл/мин. Фракция элюента, собранная в интервале времени от 7 до 15 мин от начала элюирования, содержит ПХДД/ПХДФ или ПХБ.

В.2.4 Дополнительная очистка колонки II для разделения ПХБ без хлора в орто-положениях

В.2.4.1 Общие положения

Схема отделения ПХБ без хлора в орто-положениях (77, 81, 126, 169) приведена на рисунке В.1.

В.2.4.2 Угольная колонка

Рекомендуется отделять конгенеры без хлора в орто-положениях (ПХБ 77, ПХБ 81, ПХБ 126 и ПХБ 169) от других ПХБ-конгенеров путем дополнительного разделения на хроматографической колонке с активированным углем (см. В.2.4.3).

В некоторых случаях дополнительная очистка углем может привести к проблемам, связанным с извлечением.

В.2.4.3 Подготовка угольной колонки

Активированный уголь[2)] и Цеолит (с частицами размером 0,02 – 0,1 мм)[3)] смешивают в объемном отношении 1:99 (и кондиционируют при температуре 200 °С в течение 20 ч в потоке азота). Стеклянную колонку внутренним диаметром 22 мм, длиной 250 мм с наплавленной крупнопористой стеклянной фриттой (степень пористости Р 160 в соответствии с ИСО 4793) заполняют, начиная снизу, 2 г силикагеля (см. 5.2.9), 2 г смеси активированного угля и Цеолита (1:99), 2 г силикагеля и 10 г Na_2SO_4 (см. 5.2.8). Колонку предварительно промывают толуолом (см. 5.2.1) объемом 100 мл и *н*-гексаном (см. 5.2.2) объемом 100 мл. Пробу переносят на верхний слой Na_2SO_4 и элюируют смесью *н*-гексана и толуола (с объемным отношением 98:2) объемом 100 мл. Полученная фракция содержит все соединения группы ПХБ, за исключением ПХБ-конгенеров без хлора в орто-положениях (77, 81, 126, 169). Вторая фракция объемом 75 мл толуола содержит ПХБ без хлора в орто-положениях (77, 81, 126, 169). Обе фракции выпаривают до объема приблизительно 2 мл в роторном испарителе с контролем вакуума (см. 5.1.8). Дальнейшее концентрирование до получения объема 20 мкл проводят в слабом потоке азота. Во избежание выпаривания до сухого остатка рекомендуется перед концентрированием фракции до объема от 50 до 100 мкл добавлять к ней в качестве антиокислителя растворитель с высокой температурой кипения (например, *н*-тетрадекан, см. 5.2.17). Объем антиокислителя зависит от конечного объема фракции.

Стандартные конгенеры для оценки степени извлечения (см. 5.2.15) добавляют в соответствии с В.2.5 и таблицами 1 и 2.

[1)] Колонка ET 200/4 Nucleosil® 100-5 NO_2 является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

[2)] Merck 1.02186.1000 является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции

[3)] Merck 1.02693.9010 является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

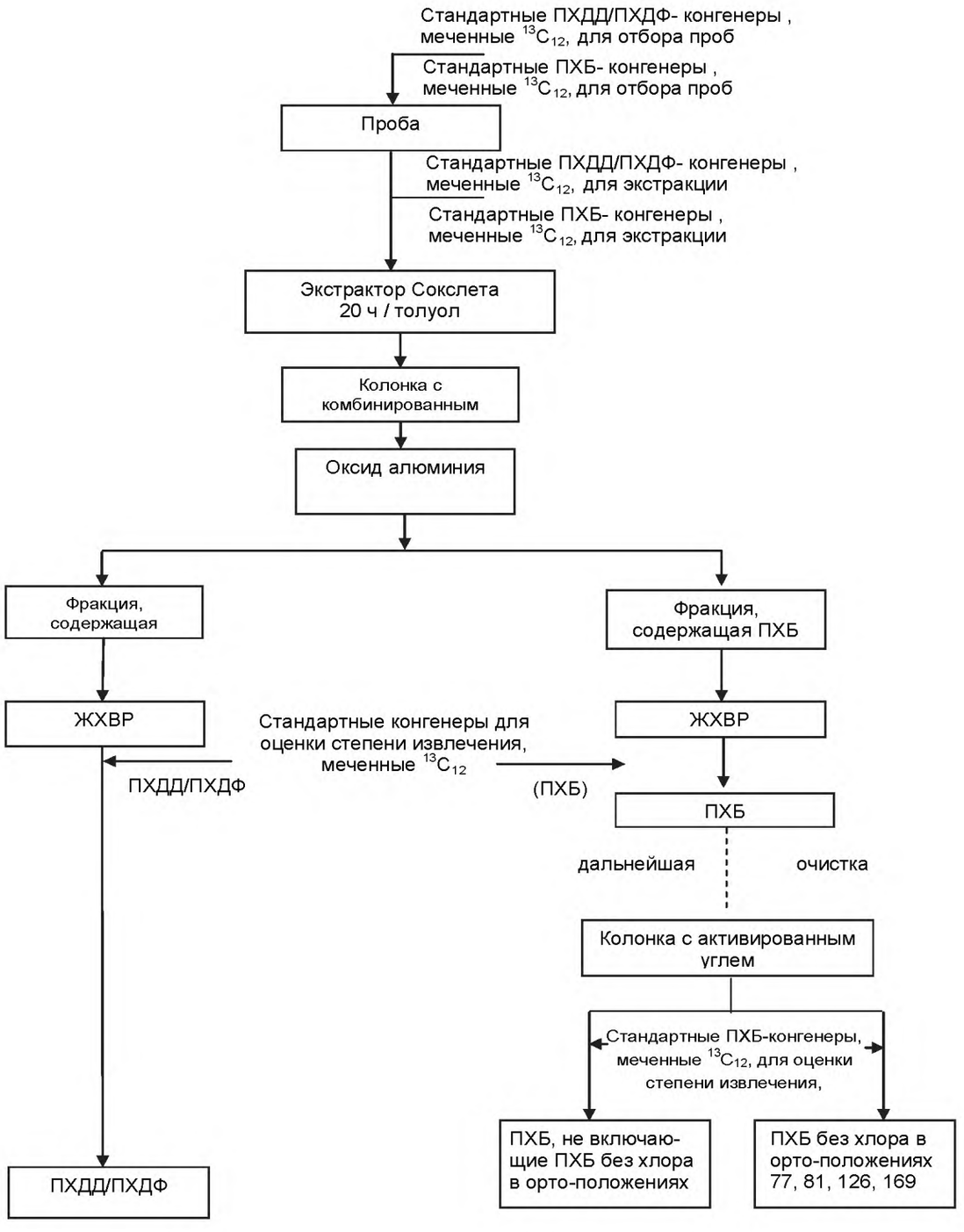


Рисунок В.1 – Схема отделения ПХБ без хлора в орто-положениях (77, 81, 126, 169) на угольной колонке

В.2.5 Добавление стандартных конгенеров для оценки степени извлечения

ПХДД/ПХДФ-конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$, (стандартные конгенеры для оценки степени извлечения, таблица 1) добавляют к фракции, содержащей дибензодиоксины/дибензофураны, а ПХБ-конгенеры, меченные $^{13}C_{12}$, (стандартные конгенеры для оценки степени извлечения, см. таблицу 2) добавляют к фракции, содержащей ПХБ, для оценки степени извлечения. Затем объем экстракта пробы уменьшают до конечного объема от 10 до 25 мкл при слабом потоке азота. После этого пробы, содержащие дибензодиоксины/дибензофураны, готовы для количественного анализа.

В.2.6 Газохроматографический/масс-спектрометрический анализ

ГХ/МС анализ может быть выполнен при условиях, приведенных в таблице С.1, в зависимости от используемой колонки и методики введения пробы.

Приложение С
(справочное)

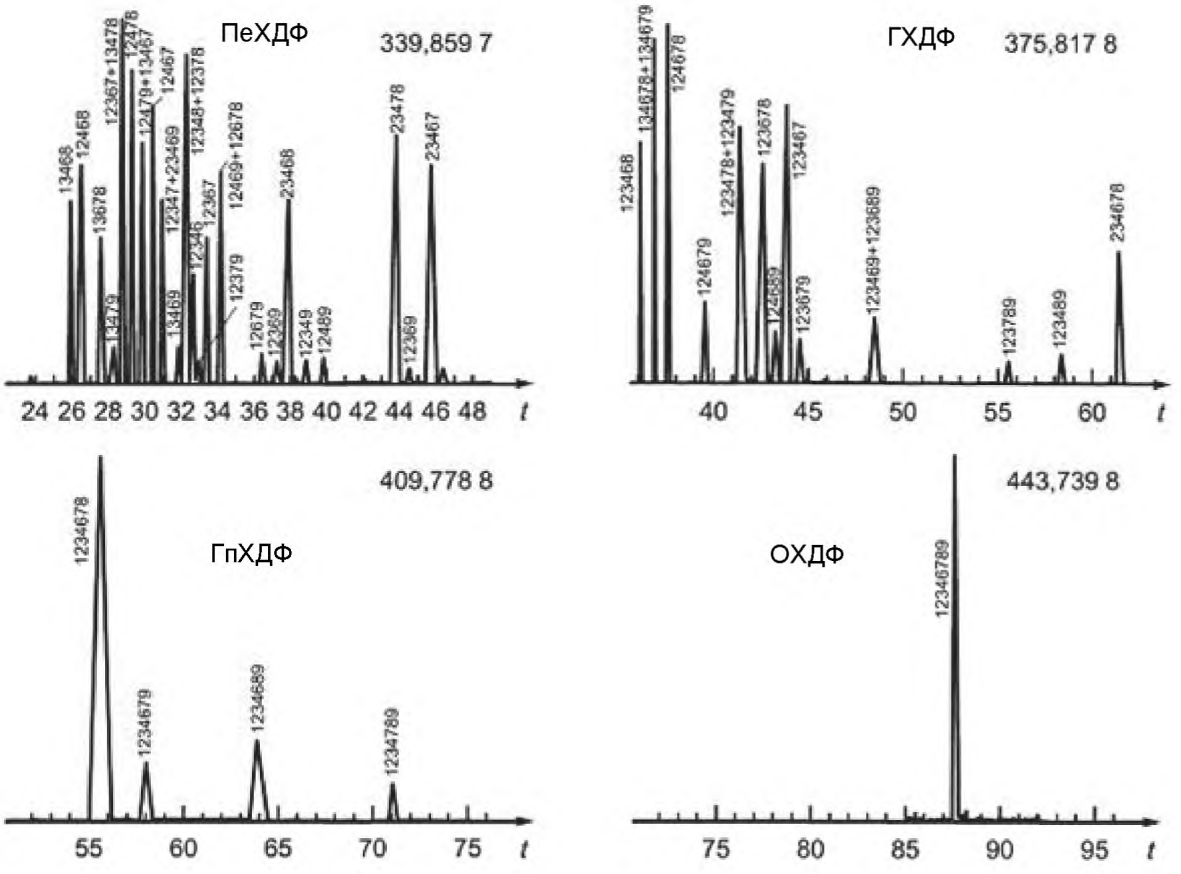
Газохроматографический/масс-спектрометрический анализ

Таблица С.1 – Условия газохроматографического разделения

	ПХДД/ПХДФ	ПХБ	ПХБ без хлора в орто-положениях (77, 81, 126, 169)
Ввод пробы	Ввод пробы объемом от 0,2 до 1 мкл без разделения	Ввод пробы объемом от 0,5 до 1 мкл непосредственно в колонку	Ввод пробы объемом от 0,5 до 1 мкл без разделения
Растворитель	*н*-декан	*н*-декан	*н*-декан
Газ-носитель	Гелий	Гелий	Гелий
Расход	Постоянный расход 1,2 л/мин	Постоянный расход 1,2 л/мин	Постоянный расход 1,2 л/мин
Колонка			
Предколонка	Колонка из деактивированного квар-цевого стекла сред-ней полярности дли-ной 5 м, внутренним диаметром 0,25 мм	Колонка из деактивированного квар-цевого стекла непо-лярная длиной 5 м, внутренним диаметром 0,32 мм	Деактивированная кварцевая колонка, неполярная длиной 5 м, внутренним диаметром 0,25 мм
Колонка	Supelco 2361, длиной 60 м внутренним диаметром 0,25 мм толщина пленки 0,1 мкм	Hewlett Packard длиной 5,50 м внутренним диаметром: 0,20 мм толщина пленки 0,11 мкм	Hewlett Packard длиной 5,60 м внутренним диаметром: 0,25 мм толщина пленки 0,25 мкм
Температурная программа			
Начальная температура (°С)	140	145	140
Начальное время (мин)	1	1,5	1,5
Скорость 1 (°С/мин)	30	30	30
Конечная температура 1 (°С)	220	180	190
Скорость 2 (°С/мин)	1,2	1,5	1,2
Конечная температура 2 (°С)	260	230	240
Скорость 3 (°С/мин)	-	10	10
Конечная температура 3 (°С)	-	300	300
Конечное время (мин)	19	20	20

На рисунке С.1 в качестве примера приведены хроматограммы образцов зольной пыли с разделением ПХДД/ПХДФ-конгенеров. На рисунке С.2 также приведены примеры хроматограмм образцов зольной пыли, полученных методом ГХВР/МСВР, с разделением диоксиноподобных моно-орто-

ПХБ на колонке DB-5[1)] (длиной 60 м; внутренним диаметром 0,25 мм; толщиной пленки 0,1 мкм). На рисунке С.3 приведены примеры хроматограмм зольной пыли, полученных методом ГХВР/МСВР на той же колонке, с разделением диоксиноподобных ПХБ без хлора в орто-положениях. Использование колонки НТ8-РСВ улучшает разделение ПХБ 123 от ПХБ 118 и ПХБ 114.



t – время, мин

Примечание – Ряд чисел, приведенных рядом с пиками, соответствует положениям атомов хлора.

Рисунок С.1 – Примеры хроматограмм образцов зольной пыли, полученных методом ГХВР/МСВР с разделением ПХДД и ПХДФ-конгенеров

[1)] Колонка DB-5 является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

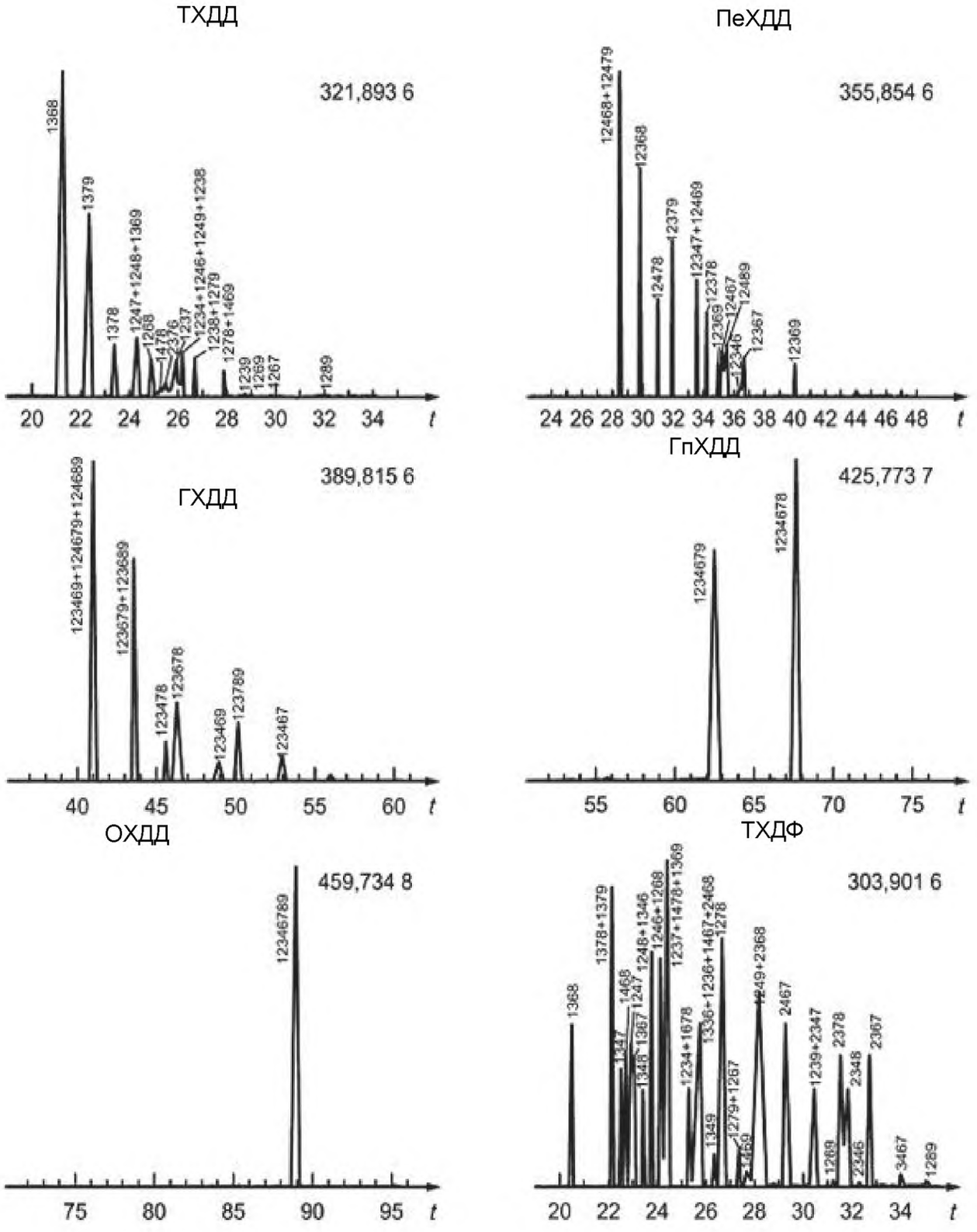


Рисунок С.1 – (продолжение)

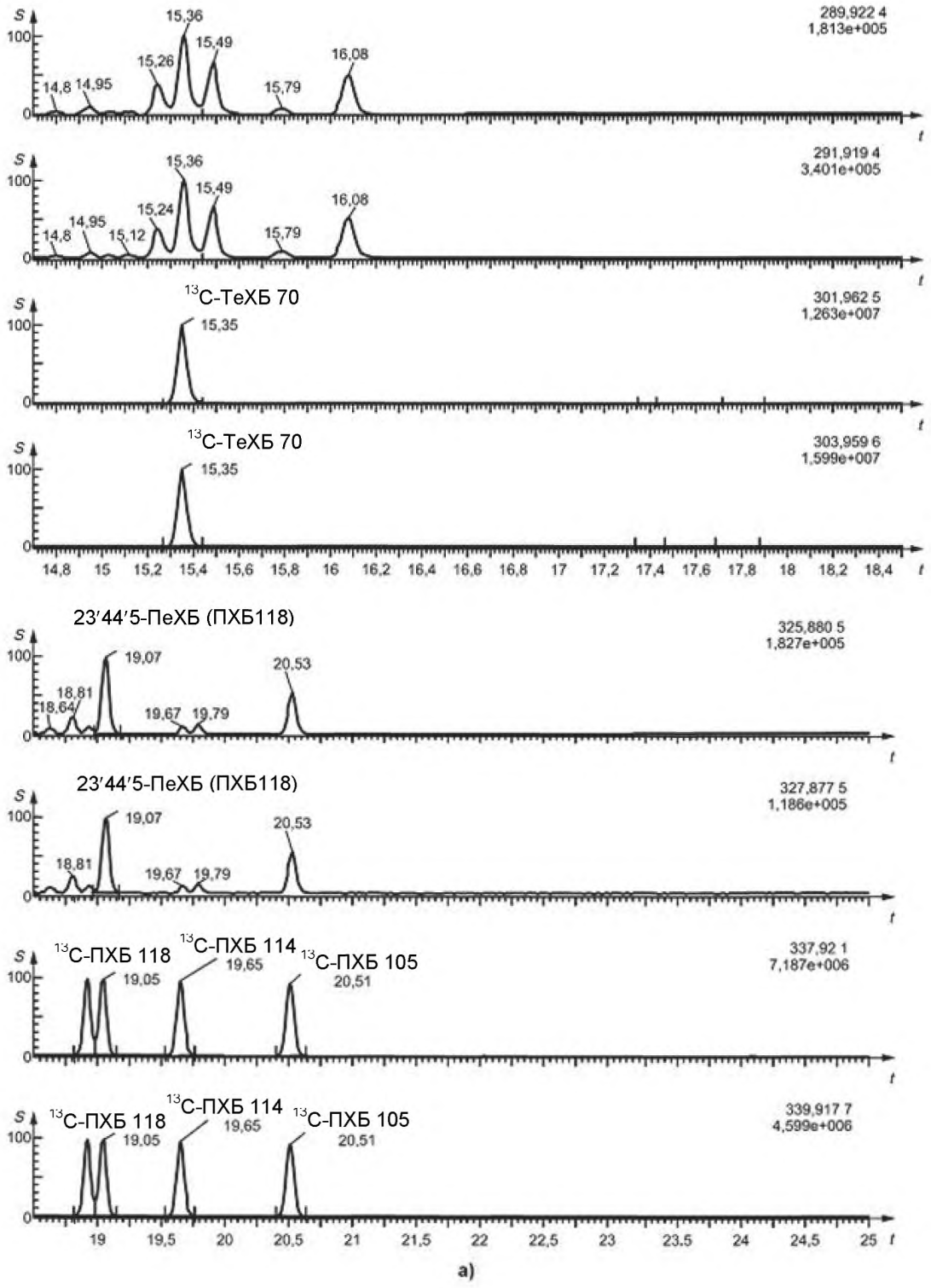
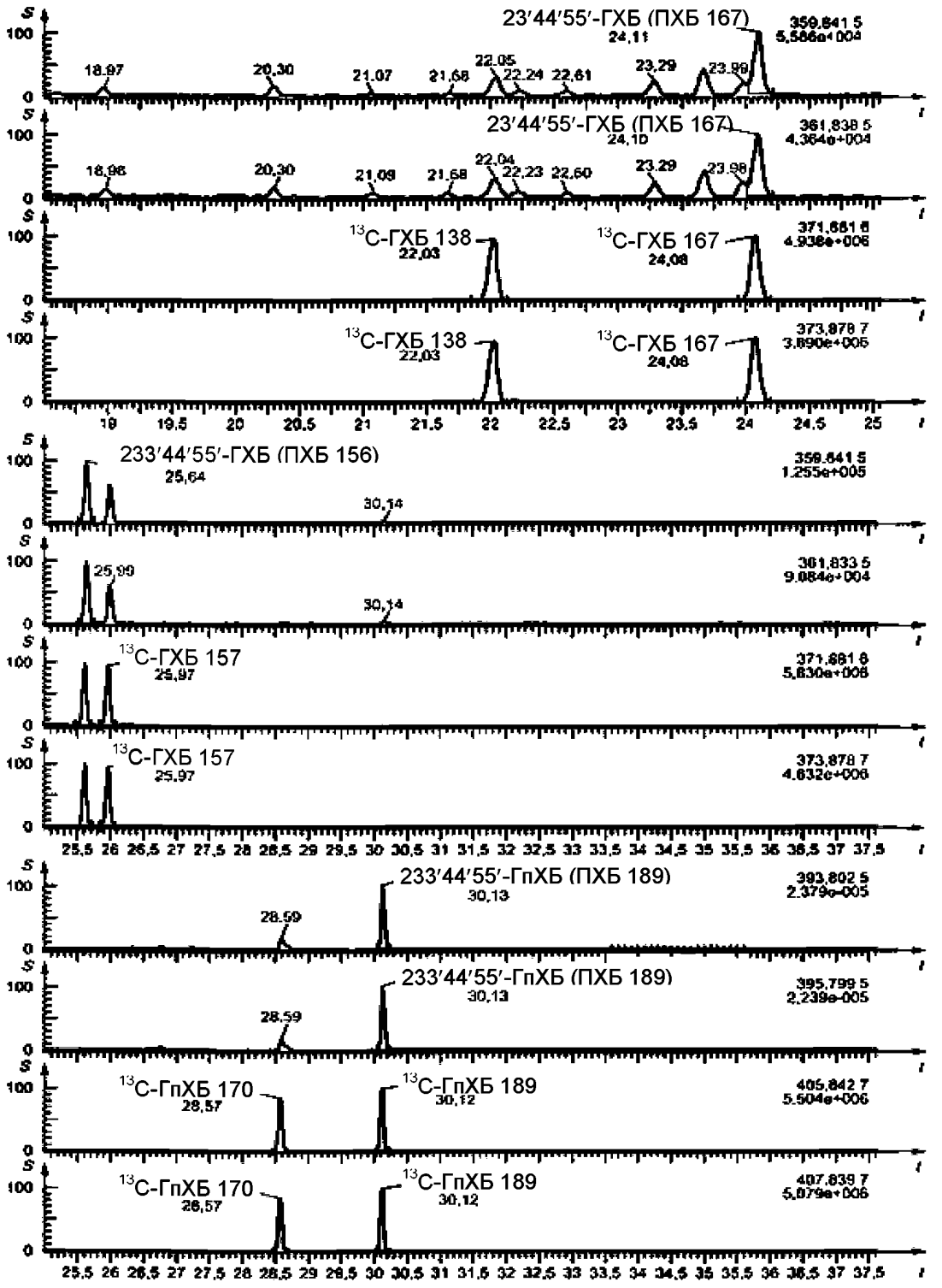


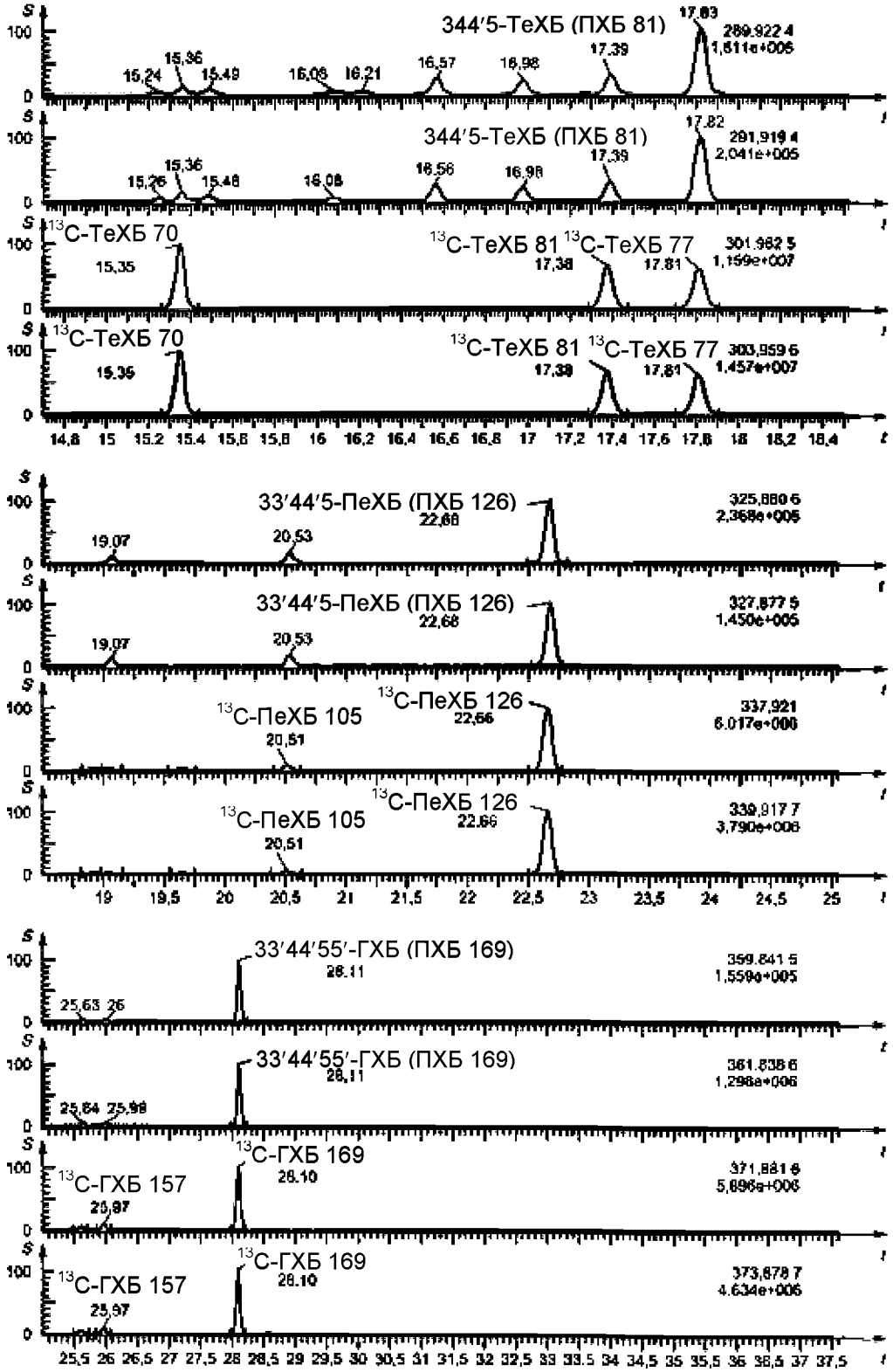
Рисунок С.2 – (*продолжение*)



b)

s – интенсивность; t – время, мин

Рисунок С.2 – Примеры хроматограмм образцов зольной пыли, полученных методом ГХВР/МСВР с разделением диоксиноподобных моно-орто-ПХБ-конгенеров



S – интенсивность; t – время, мин

Рисунок С.3 – Примеры хроматограмм образцов зольной пыли, полученных методом ГХВР/МСВР, с разделением диоксиноподобных ПХБ-конгенеров без хлора в орто-положениях

Приложение D
(справочное)

Масса ионов ПХДД/ПХДФ и ПХБ

В таблице 1 приведены значения теоретического изотопного отношения для всех ПХДД/ПХДФ с числом атомов хлора от 4 до 8, взятых в качестве примера определяемых ПХДД/ПХДФ.

Таблица D.1 – Масса ионов ПХДД/ПХДФ

Соединение	Ион	Природные	Меченные изотопом $^{13}C_{12}$	Относительная распространенность изотопов
ТХДФ	M	303,9016	315,9417	78
	$M+2$	305,8986	317,9387	100
ТХДД	M	319,8965	331,9368	78
	$M+2$	321,8936	333,9339	100
ПеХДФ	M	337,8627	349,9029	63
	$M+2$	339,8597	351,9000	100
	$M+4$	341,8568	353,8970	64
ПеХДД	M	353,8576	365,8978	63
	$M+2$	355,8546	367,8949	100
	$M+4$	357,8518	369,8920	64
ГХДФ	$M+2$	373,8207	385,8610	100
	$M+4$	375,8178	387,8581	80
ГХДД	$M+2$	389,8156	401,8559	100
ГпХДФ	$M+2$	407,7818	419,8220	100
	$M+4$	409,7788	421,8191	80
ГпХДД	$M+2$	423,7767	435,8169	100
	$M+4$	425,7737	437,8140	80
ОХДФ	$M+2$	441,7428	453,7831	88
	$M+4$	443,7398	455,7801	100
ОХДД	$M+2$	457,7377	469,7780	88
	$M+4$	459,7348	471,7750	100

В таблице 2 приведены значения теоретического изотопного отношения для всех ПХБ с числом атомов хлора от 4 до 7, взятых в качестве примера определяемых ПХБ.

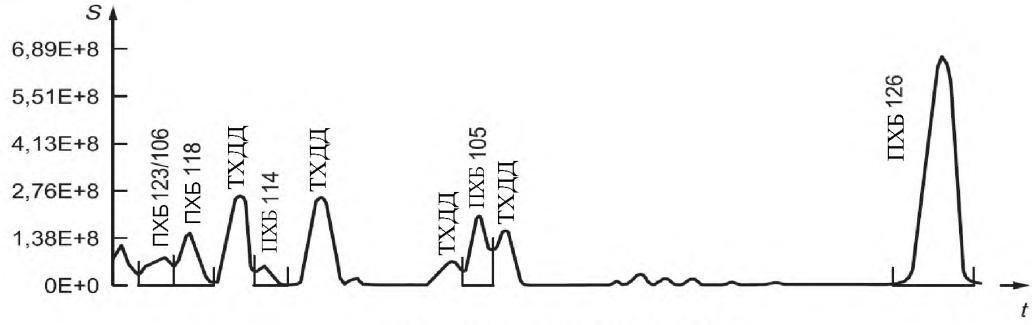
Таблица D.2 – Масса ионов ПХБ

Соединение	Ион	Природные	Меченый изотопом $^{13}C_{12}$	Относительная распространенность изотопов
ТеХБ	M	289,9224	301,9626	78
	$M+2$	291,9194	303,9597	100
	$M+4$	293,9165	305,9567	48
ПеХБ	M	323,8834	335,9236	63
	$M+2$	325,8804	337,9207	100
	$M+4$	327,8775	339,9177	64
ГХБ	$M+2$	359,8415	371,8817	100
	$M+4$	361,8385	373,8788	80
ГпХБ	$M+2$	393,8025	405,8428	100
	$M+4$	395,7995	407,8398	96

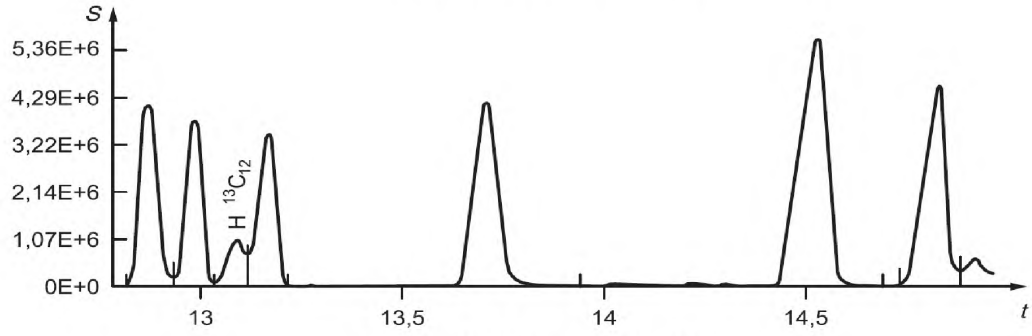
Приложение Е
(справочное)

Мешающие вещества

На рисунках Е.1 – Е.3 приведены хроматограммы для диоксиноподобных ПХБ с возможными мешающими веществами. Для примера спектры были получены при следующих условиях анализа:
газовый хроматограф
инжектор: охлаждаемая система ввода проб, объем петли 5 мкл
колонка: НТ-5, длиной 25 м, внутренним диаметром 0,2 мм
толщина пленки: 0,1 мкм
газ-носитель: гелий
масс-спектрометр
разрешение: > 8000



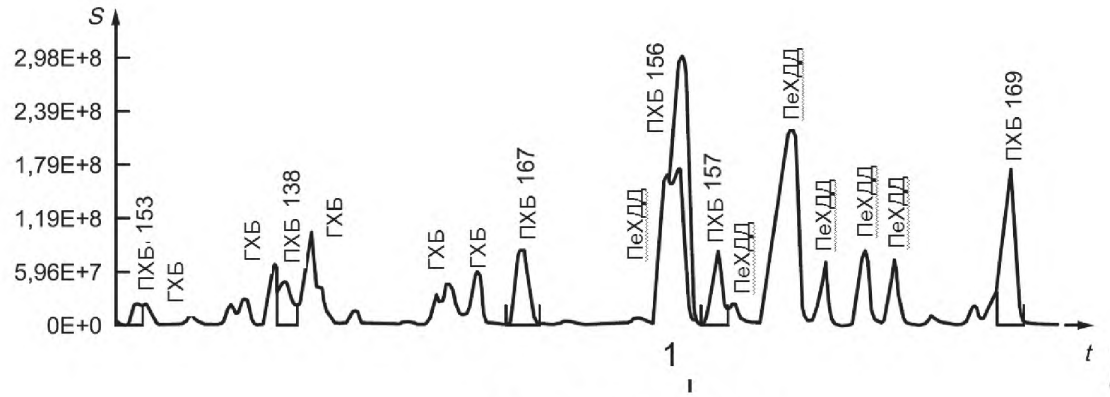
a) ПеХБ [*m/z*: 325,881 (100 %)]



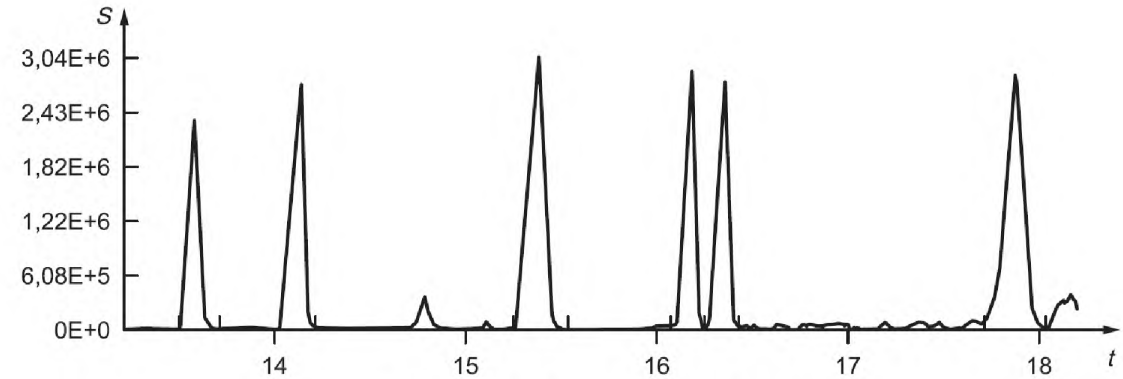
b) $^{13}C_{12}$-ПеХБ [*m/z*: 337,921 (100 %)]

S – интенсивность; t – время, мин

Рисунок Е.1 – Мешающие ТХДД в спектрах ионов ПеХБ и $^{13}C_{12}$-ПеХБ



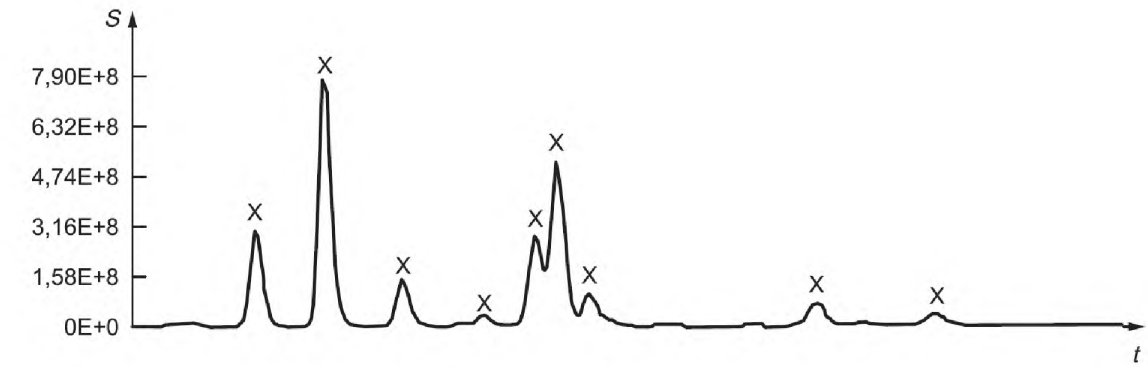
a) ГХБ [m/z: 359,842 (100 %)]



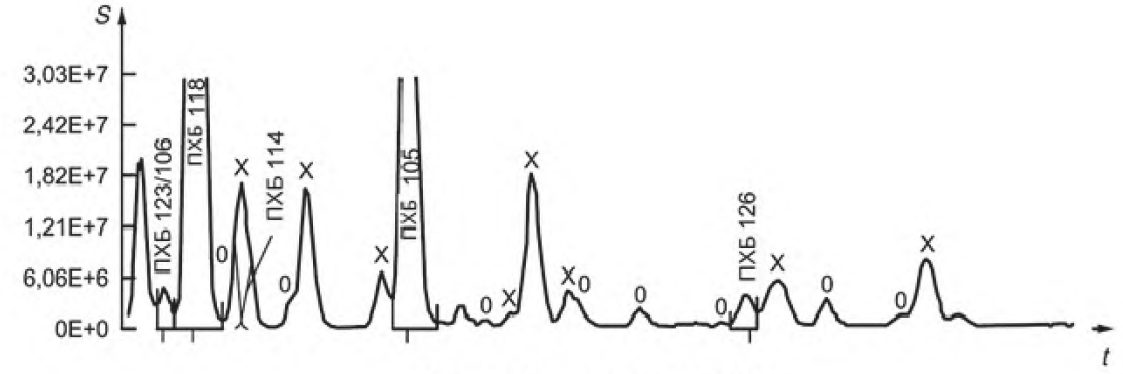
b) $^{13}C_{12}$-ГХБ [m/z: 371,882 (100 %)]

S – интенсивность; t – время, мин

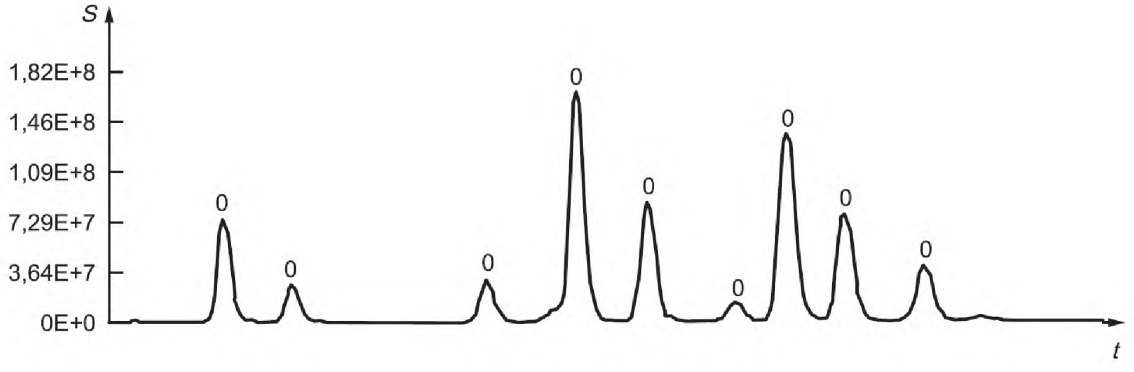
Рисунок Е.2 – Влияние присутствия ПеХДД на масс-спектры ионов ГХБ и $^{13}C_{12}$-ГХБ



a) ГХБ [m/z: 359,842 (100 %)]



b) ПеХБ [m/z: 325,881 (100 %)]



c) ГпХБ [m/z: 393,802 (100 %)]

0 – ГпХБ; X – ГХБ; S – интенсивность; t – время, мин

Рисунок Е.3 – Мешающие ГХБ и ГпХБ в спектрах ионов ПеХБ

Приложение F
(обязательное)

Градуировочные растворы для градуировки хромато-масс-спектрометра

Таблица F.1 – Состав градуировочных растворов для градуировки хромато-масс-спектрометра при определении ПХДД/ПХДф

Градуировочный раствор (^{12}C + ^{13}C)	Массовая концентрация ^{12}C, нг/мл	Массовая концентрация ^{13}C, нг/мл
Раствор 1		
1,2,3,4-ТХДД	–	10
2,3,7,8-ТХДД	100,0	10
1,2,3,7,8-ПеХДД	100,0	10
1,2,3,4,7,8-ГхДД	100,0	10
1,2,3,6,7,8-ГХДД	100,0	10
1,2,3,7,8,9-ГХДД	100,0	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	200,0	20
ОХДД	200,0	20
2,3,7,8-ТХДФ	100,0	10
1,2,3,7,8-ПеХДФ	100,0	10
2,3,4,7,8-ПеХДФ	100,0	10
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	100,0	10
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	100,0	10
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	100,0	10
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	100,0	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	200,0	20
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	200,0	20
ОХДФ	200,0	20
Раствор 2		
1,2,3,4-ТХДД	–	10
2,3,7,8-ТХДД	30,0	10
1,2,3,7,8-ПеХДД	30,0	10
1,2,3,4,7,8-ГхДД	30,0	10
1,2,3,6,7,8-ГХДД	30,0	10
Раствор 2		
1,2,3,7,8,9-ГХДД	30,0	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	60,0	20
ОХДД	60,0	20
2,3,7,8-ТХДФ	30,0	10
1,2,3,7,8-ПеХДФ	30,0	10
2,3,4,7,8-ПеХДФ	30,0	10
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	30,0	10
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	30,0	10
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	30,0	10
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	30,0	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	60,0	20
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	60,0	20
ОХДФ	60,0	20
Раствор 3		
1,2,3,4-ТХДД	–	10,0
2,3,7,8-ТХДД	10,0	10,0
1,2,3,7,8-ПеХДД	10,0	10,0
1,2,3,4,7,8-ГхДД	10,0	10,0
1,2,3,6,7,8-ГХДД	10,0	10,0
1,2,3,7,8,9-ГХДД	10,0	10,0
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	20,0	20,0
ОХДД	20,0	20,0
2,3,7,8-ТХДФ	10,0	10,0
1,2,3,7,8-ПеХДФ	10,0	10,0
2,3,4,7,8-ПеХДФ	10,0	10,0

Продолжение Таблицы F.1

Градуировочный раствор (^{12}C + ^{13}C)	Массовая концентрация ^{12}C, нг/мл	Массовая концентрация ^{13}C, нг/мл
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	10,0	10,0
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	10,0	10,0
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	10,0	10,0
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	10,0	10,0
Раствор 3		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	20,0	20,0
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	20,0	20,0
ОХДФ	20,0	20,0
Раствор 4		
1,2,3,4-ТХДД	–	10
2,3,7,8-ТХДД	2,00	10
1,2,3,7,8-ПеХДД	2,00	10
1,2,3,4,7,8-ГхДД	2,00	10
1,2,3,6,7,8-ГХДД	2,00	10
1,2,3,7,8,9-ГХДД	2,00	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	4,00	20
ОХДД	4,00	20
2,3,7,8-ТХДФ	2,00	10
1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,00	10
2,3,4,7,8-ПеХДФ	2,00	10
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	2,00	10
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	2,00	10
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	2,00	10
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	2,00	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	4,00	20
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	4,00	20
ОХДФ	4,00	20
Раствор 5		
1,2,3,4-ТХДД	–	10
2,3,7,8-ТХДД	0,50	10
1,2,3,7,8-ПеХДД	0,50	10
1,2,3,4,7,8-ГхДД	0,50	10
1,2,3,6,7,8-ГХДД	0,50	10
1,2,3,7,8,9-ГХДД	0,50	10
Раствор 5		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	1,00	20
ОХДД	1,00	20
2,3,7,8-ТХДФ	0,50	10
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,50	10
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,50	10
1,2,3,4,7,8-ГХДФ	0,50	10
1,2,3,6,7,8-ГХДФ	0,50	10
1,2,3,7,8,9-ГХДФ	0,50	10
2,3,4,6,7,8-ГХДФ	0,50	10
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	1,00	20
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	1,00	20
ОХДФ	1,00	20

Таблица F.2 – Массовая концентрация ПХБ-конгенеров в градуировочных растворах

Конгенеры	Массовая концентрация раствора, пг/мкл					
	Стандартный раствор 1	Стандартный раствор 2	Стандартный раствор 3	Стандартный раствор 4	Стандартный раствор 5	Стандартный раствор 6
Наименование по ИЮПАК						
Природные «диоксиноподобные» ПХБ						
81, 77	0,1	1	10	50	200	800
105, 114, 123, 126	0,1	1	10	50	200	800
118	0,6	6	60	300	1200	4800
156, 157 167, 169	0,1	1	10	50	200	800
189	0,1	1	10	50	200	800
Конгенеры	Массовая концентрации раствора, пг/мкл					
	Стан-дартный раствор 1	Стан-дартный раствор 2	Стан-дартный раствор 3	Стан-дартный раствор 4	Стан-дартный раствор 5	Стан-дартный раствор 6
Наименование по ИЮПАК						
Меченые «диоксиноподобные» ПХБ, добавляемые при экстракции						
81, 77	10	10	10	10	10	10
105, 114 123, 126	10	10	10	10	10	10
118	10	10	10	10	10	10
156, 157, 167, 169	10	10	10	10	10	10
189	10	10	10	10	10	10
Меченые ПХБ, добавляемые при отборе проб						
60	10	10	10	10	10	10
127	10	10	10	10	10	10
159	10	10	10	10	10	10
Меченые внутренние стандарты						
70, 111 170	10	10	10	10	10	10

Относительные коэффициенты чувствительности используют вместе с конгенерами, меченными $^{13}C_{12}$, добавляемыми к пробе, для количественного определения массы природных ПХБ методом изотопного разбавления.

Регулярность проведения градуировки зависит от стабильности работы прибора. Ежедневную проверку градуировки следует выполнять для одной массовой концентрации всех стандартных конгенеров. Если отклонение превышает 20 % от среднего, то следует выполнять градуировку во всем диапазоне измерений по пяти точкам. Кроме того, градуировку во всем диапазоне измерений следует проводить после внесения значительных изменений, таких как:

a) использование нового или отремонтированного оборудования;
b) замена ГХ колонок;
c) очистка систем разделения и детектирования.

Приложение G
(справочное)

Стандартное отклонение, предел обнаружения и массовая концентрация полихлорированных бифенилов в воздухе замкнутых помещений

Таблица G.1 – Вычисленный предел обнаружения, полученный на основе результатов анализа холостых проб для условий применения, для определения ПХБ в воздухе замкнутых помещений (для пробы объемом 50 м^3)

ПХБ-конгенер	Наименование по ИЮПАК	Результат анализа холостой пробы (среднее, n = 6), нг/м^3	Стандартное отклонение s, нг/м^3	Предел обнаружения (результат анализа холостой пробы + $3s$), нг/м^3
3,3',4,4'-тетрахлорбифенил	ПХБ 77	0,0025	0,0022	0,0090
3,4,4',5-тетрахлорбифенил	ПХБ 81	< 0,00049	0,0004	0,0016
3,3',4,4',5-пентахлорбифенил	ПХБ 126	< 0,000206	0,0002	0,0008
3,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил	ПХБ 169	< 0,00038	0,0004	0,0016
2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил	ПХБ 105	0,0064	0,0045	0,0200
2,3,4,4',5-пентахлорбифенил	ПХБ 114	< 0,0009	0,0009	0,0035
2,3',4,4',5-пентахлорбифенил	ПХБ 118	0,0176	0,0164	0,0669
2',3,4,4',5-пентахлорбифенил	ПХБ 123	< 0,00088	0,0008	0,0031
2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил	ПХБ 156	0,0016	0,0014	0,0057
2,3,3',4,4',5'-гексахлорбифенил	ПХБ 157	< 0,0008	0,0008	0,0032
2,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил	ПХБ 167	< 0,00105	0,0010	0,0039
2,3,3',4,4',5,5'-гептахлорбифенил	ПХБ 189	< 0,0009	0,0007	0,0031
Суммарный ЭКТ 12 $ПХБ_{ВОЗ}$, исключая предел обнаружения[a)]		0,00001	0,00002	0,00006
Суммарный ЭКТ 12 $ПХБ_{ВОЗ}$ с учетом предела обнаружения[b)]		0,00004	0,00002	0,00010

[a)] При вычислении суммарного содержания ПХБ или значений токсической эквивалентности принимают во внимание только те ПХБ-конгенеры, которые определяются количественно (исключая предел обнаружения).

[b)] При вычислении суммарного содержания ПХБ или значений токсической эквивалентности принимают во внимание также и те ПХБ-конгенеры, которые не определяются количественно, с учетом значения предела обнаружения.

Таблица G.2 – Диапазон содержания ПХБ в загрязненном воздухе замкнутых помещений, нг/м^3

Первичный источник ПХБ	Clophen A60[1)] (Aroclor 1 260[1)])	Clophen A50[1)] (Aroclor 1 260[1)])	Clophen A40[1)] (Aroclor 1 260[1)])
Число проб	$n = 25$	$n = 16$	$n = 15$
Единица	нг/м^3	нг/м^3	нг/м^3
6 маркерных ПХБ			
ПХБ 28	от 5,81 до 36,8	от 6,08 до 1500	от 6,57 до 980
ПХБ 52	от 9,67 до 197	от 9,21 до 1770	от 11,5 до 1440
ПХБ 101	от 5,37 до 763	от 1,99 до 118	от 1,27 до 79,6
ПХБ 153	от 1,83 до 418	от 0,591 до 7,97	от 0,077 до 11,4
ПХБ 138	от 1,09 до 274	от 0,346 до 5,9	от 0,064 до 7,6
ПХБ 180	от 0,248 до 42,8	от 0,083 до 0,826	от 0,012 до 1,88
$ПХБ_{ВОЗ}$			
ПХБ 77	от 0,013 до 4,6	от 0,008 до 11,1	от 0,075 до 3,08
ПХБ 81	от < 0,001 до 0,369	от < 0,001 до 0,689	от 0,006 до 0,241
ПХБ 126	от < 0,001 до 0,026	от 0,0003 до 0,026	от 0,0007 до 0,15
ПХБ 169	от < 0,001 до 0,011	н. о.	н. о.
ПХБ 105	от 0,13 до 22,5	от 0,065 до 30,6	от 0,187 до 6,5
ПХБ 114	от 0,011 до 2,37	от 0,007 до 2,98	от 0,018 до 0,854
ПХБ 118	от 0,8 до 120	от 0,24 до 95,4	от 0,426 до 22,1
ПХБ 123	от < 0,002 до 1,72	от 0,006 до 2,22	от 0,02 до 0,575
ПХБ 156	от 0,016 до 16,4	от 0,008 до 3,37	от 0,007 до 1,32
ПХБ 157	от 0,002 до 1,36	от 0,001 до 0,335	от 0,001 до 0,143
ПХБ 167	от 0,01 до 9,0	от 0,004 до 1,79	от 0,004 до 0,74
ПХБ 189	от < 0,001 до 7,39	от < 0,001 до 0,213	от < 0,001 до 0,051
Суммарное содержание шести маркерных ПХБ	от 24 до 1730	от 18,3 до 3400	от 19,4 до 2480
Пятикратное суммарное содержание шести маркерных ПХБ	от 120 до 8660	от 91,5 до 17000	от 97,2 до 12400
ЭКТ 12 $ПХБ_{ВОЗ}$	от 0,2 до 22,9	от 0,1 до 18,2	от 0,2 до 5,5
н. о. = не обнаружен			

[1)] Вещество является примером подходящей продукции, имеющейся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой ИСО названной продукции.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 4763	–	*
ИСО 16000-13:2008	IDT	ГОСТ Р ИСО 16000-13–2012 «Воздух замкнутых помещений. Часть 13. Определение общего содержания полихлорированных диоксиноподобных бифенилов (ПХБ) и полихлорированных дибензо-пара-диокси-нов/дибензо-фуранов (ПХДД/ПХДФ) (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT – идентичный стандарт.

Библиография

[1] ISO 9169 Air quality — Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system (ИСО 9169, Качество воздуха. Терминология и определение рабочих характеристик автоматических измерительных систем)

[2] ISO 12219-1 Indoor air — Road vehicles — Part 1: Whole vehicle test chamber — Specification and method for the determination of volatile organic compounds in car interiors (ИСО 12219-1, Воздух замкнутых помещений. Транспортные средства. Часть 1. Испытательная камера для всего транспортного средства. Технические характеристики и метод определения летучих органических соединений в кабинах транспортных средств)

[3] ISO 16000-12 Indoor air — Part 12: Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (ИСО 16000-12, Воздух замкнутых помещений. Часть 12. Отбор проб полихлорированных бифенилов (ПХБ), полихлорированнных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД), полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ))

[4] ISO 16017-1 Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling (ИСО16017-1, Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки)

[5] ISO 16017-2 Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 2: Diffusive sampling (ИСО16017-2, Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб)

[6] EN 1948-2 Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs (Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ. Часть 2. Экстракция и очистка ПХДД/ПХДФ)

[7] EN 1948-3 Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs (Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ. Часть 3. Идентификация и количественное определение ПХДД/ПХДФ)

[8] CEN/TS 1948-4 Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs (Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации ПХДД/ПХДФ и диоксиноподобных ПХБ. Часть 4. Отбор проб и анализ диоксиноподобных ПХБ)

[9] Dioxin quality assurance advisory committee (DQAAC). Internal quality assurance requirements for the analysis of dioxins in environmental samples. Environment Canada, Ottawa, 1992. 39 p. (Environmental Protection Series, Report EPS I/RM/23.)

[10] EPA SW 846 Method 8280B:1998 Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS). US Environmental Protection Agency (Анализ полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и полихлорированных дибензофуранов методом газовой хроматографии высокого разрешения/масс спектрометрии низкого разрешения (ГХВР/МСНР))

[11] VDI 2464-2 *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB); HR-GC/HR-MS-Verfahren für comlanare PCB* [Ambient air measurement — Indoor air measurement — Measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs); HR-GC/HR-MS method for complanar PCBs]

[12] VDI 3498-1 *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Verfahren mit großem Filter* [Ambient air measurement — Indoor air measurement — Measurement of polychlorinated dibenzo-p-

dioxins and dibenzofurans; Method using large filters]

[13] VDI 3498-2 *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Verfahren mit kleinem Filter* [Ambient air measurement — Indoor air measurement — Measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans; Method using small filters]

[14] EMB. *Manual for determination of dioxins in ambient air*.12) Environmental Management Bureau, Ministry of the Environment of Japan, Tokyo, 2001. 61 p. Available (2008-07-24) at: gost.e-ecolog.ru

[15] Harless, R.L., Lewis, R.G., McDaniel, D.D., Gibson, J.F., Dupuy, A.E. Evaluation of a sampling and analysis method for determination of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient
air. Chemosphere 1992, **25**, pp. 1317-1322

[16] Harless, R.L., Lewis, R.G. Quantitative determination of 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin residues by gas chromatography/mass spectrometry. In: Hutzinger, O., Frei, R.W., Merian, E., Pocchiari, F., editors. *Chlorinated dioxins and related compounds: Impact on the environment*, pp. 25-35. Pergamon, Oxford, 1982

[17] Van Den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A.,Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci*. 2006, 93, pp. 223-241

[18] CITAC, EURACHEM. *Guide to quality in analytical chemistry: An aid to accreditation.* Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, Trappes, and Focus for Analytical Chemistry in Europe, Teddington, 2002. 57 p. (*CITAC/EURACHEM Guide*.) Available (2008-07 30) at: gost.e-ecolog.ru

[19] Ryan, J.J., Conacher, H.B.S., Panopio, L.G., Lau, B.P.-Y, Hardy, J.A., Masuda Y. Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases. *J. Chromatogr*. 1991, 541, pp. 131-183

[20] Kieper, H., Hemminghaus, H.-J. *PCB-Untersuchungen in Inne räumen: Untersuchungen zur PCBBelastung der Luft in Innenräumen unter Einschluss der Verbindungen, für die toxisch besonders bedeu same TEQ-Werte ermittelt worden sind* [PCB investigations in indoor air: Investigation into PCB-related indoor air contamination taking into a count those components for which TEF values have been assigned]. Umweltbundesamt (Federal Office for Environmental Protection), Berlin, 2005. (WaBoLu Report No. 03/2005.) 132 p. Available (2008-08-07) at: gost.e-ecolog.ru

[21] NATO/CCMS. *International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds.* Committee on Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization, Brussels, 1988. (Report No. 176.)

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.20

Ключевые слова: воздух, помещения замкнутые, отбор проб, полихлорированные диоксиноподобные бифенилы, полихлорированные дибензо-пара-диоксины, полихлорированные дибензо-фураны, пары, твердые взвешенные частицы, фильтр, сорбент, экстракция, очистка, анализ, высокоэффективная газовая хроматография, масс-спектрометрия высокого разрешения

Подписано в печать 22.11.2016. Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 6,51. Тираж 4 экз. Заказ 2982.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru