

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФГУ «Федеральный
центр анализа и оценки
воздействия»**



К.А. Сапрыкин

2008 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ
ДИБЕНЗО-*p*-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ В
ПЕРЕСЧЕТЕ НА 2,3,7,8-ТЕТРАХЛОРИДИБЕНЗО-*p*-ДИОКСИН
В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА
МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

ПНД Ф 13.3.64-08

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчикам.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО»

М.Ю.Гавриков



Разработчики:

Институт проблем эволюции и экологии им. А.Н. Северцова РАН

Адрес: 117071. г. Москва, В-71, Ленинский пр., д. 33

Телефон: (499) 135 13 80

ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций» ФМБА России

Адрес: 123182, г. Москва, ул. Щукинская, д. 40

Телефон: (499) 7204324

ГУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

Адрес: 243020. г. Обнинск, ул. Победы, д.4

Телефон: (48439) 4 39 20

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	Назначение и область применения	4
2	Значения характеристик погрешности методики	4
3	Термины и определения	5
4	Сущность методики	6
5	Средства измерений	6
6	Вспомогательные устройства и лабораторная посуда	7
7	Реактивы и материалы	8
8	Стандартные растворы	9
9	Требования безопасности	10
10	Требования к квалификации оператора	10
11	Отбор, хранение и транспортировка проб	10
12	Подготовка к проведению анализа	11
13	Подготовка проб к анализу	14
14	Проведение анализа	15
15	Вычисление результатов измерений	18
16	Оформление результатов измерений	20
17	Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости	20
18	Контроль качества	21
19	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории Приложение А (обязательное). Форма представления результатов анализа	22
	результатов анализа.	23
	Приложение Б (обязательное). Методические рекомендации по отбору проб атмосферного воздуха для определения полихлорированных дibenзо- <i>p</i> -диоксинов и дibenзофuranов	25

1. Назначение и область применения

Методика предназначена для идентификации и выполнения измерений массовых концентраций (далее концентраций) 17 высокотоксичных 2,3,7,8-замещенных полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов (ПХДД) и дibenзофуранов (ПХДФ): 2,3,7,8-ТетраХДД; 1,2,3,7,8-ПентаХДД; 1,2,3,4,7,8-ГексаХДД; 1,2,3,6,7,8-ГексаХДД; 1,2,3,7,8,9-ГексаХДД; 1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДД; ОктаХДД; 2,3,7,8-ТетраХДФ; 1,2,3,7,8-ПентаХДФ; 2,3,4,7,8-ПентаХДФ; 1,2,3,4,7,8-ГексаХДФ; 1,2,3,6,7,8-ГексаХДФ; 2,3,4,6,7,8-ГексаХДФ; 1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДФ; 1,2,3,4,7,8,9-ГептаХДФ; ОктаХДФ в атмосферном воздухе методом хромато-масс-спектрометрии и расчета на их основе суммарного содержания токсичных полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлоро-дibenzo-*p*-диоксин с помощью установленных диоксиновых эквивалентов токсичности, в лабораториях, имеющих соответствующее оборудование и доказавших свою компетентность в проведении этих анализов.

Предел определения тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октахлорированных изомеров составляет соответственно 0,1; 0,1; 0,3; 0,5 и 1 pg/m^3 при объеме анализируемой пробы воздуха 100 m^3 .

Диапазон определяемых массовых концентраций ПХДД и ПХДФ составляет 0,1 - 100 pg/m^3 при объеме анализируемой пробы воздуха 100-1000 m^3 .

ПДК дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофуранов в атмосфереом воздухе населенных мест составляет 0,5 pg/m^3 (ГН 2.1.6.014-94).

Влияние возможных мешающих соединений устраняется в процессе подготовки пробы к анализу.

2. Значения характеристики погрешности методики

2.1. Воспроизводимость результатов измерений по методике согласно ГОСТ 17.4.3.03-85 «Общие требования к методам определения загрязняющих веществ» не должна превышать 30%.

2.2. Методика выполнения измерений при соблюдении всех регламентированных ею условий проведения измерений обеспечивает получение результатов измерений суммарного содержания полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-*p*-диоксин с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости.

Диапазон измерений, pg/m^3	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta, \%$
от 0,1 до 100 вкл.	25	50

2.3. Значения показателя точности методики используют при:

- оформления результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий по части качества проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории

3. Термины и определения

В настоящем документе принятые следующие термины и определения:

3.1 Полихлорированные дibenзо-*p*-диоксины/дibenзофураны (ПХДД/ПХДФ) - все конгенеры дibenzo-*p*-диоксинов и дibenзофуранов с содержанием в молекуле от 1 до 8 атомов хлора.

3.2 Конгенер ПХДД/ПХДФ - любой из индивидуальных дibenzo-*p*-диоксинов и дibenзофуранов с содержанием хлора от 1 до 8 атомов в молекуле.

- 3.3 ТХДД - любой изомер тетрахлордibenzo-*p*-диоксина;
- ПeХДД - любой изомер пентахлордibenzo-*p*-диоксина;
- ГкХДД - любой изомер гексахлордibenzo-*p*-диоксина;
- ГпХДД - любой изомер гептахлордibenzo-*p*-диоксина;
- ОХДД - октахлордibenzo-*p*-диоксин;
- ТХДФ - любой изомер тетрахлордibenзофурана;
- ПeХДФ - любой изомер пентахлордibenзофурана;
- ГкХДФ - любой изомер гексахлордibenзофурана;
- ГпХДФ - любой изомер гептахлордibenзофурана;
- ОХДФ - октахлордibenзофуран.

Порядок замещения для конкретного изомера указывается цифровым индексом, согласно правилам IUPAC, например, 1,2,3,4,5 - пентахлордibenzo-*p*-диоксин.

3.4 Стандарт-имитатор (SIS) - смесь конгенеров ПХДД/ПХДФ, изотопно-меченные углеродом $^{13}\text{C}_{12}$, вводимая в пробу на стадии обработки для контроля полноты извлечения и количественных расчетов.

3.5 Инструментальный внутренний стандарт (RIS) - изотопно-меченные углеродом $^{13}\text{C}_{12}$ конгенеры ПХДД/ПХДФ, не входящие в состав SIS, вводимые в подготовленный к анализу экстракт для контроля эффективности экстракции конгенеров, входящих в состав SIS, проверки стабильности работы масс-спектрометра и оперативного контроля эффективности хроматографического разделения изомеров.

3.6 Ионная масс-хроматограмма - масс-хроматограмма, полученная компьютерной обработкой результатов анализа и показывающая величину сигнала, создаваемого ионами с заданной массой, характеристическими для конгенеров ПХДД/ПХДФ с определенной степенью хлорирования.

3.7 Диоксиновый эквивалент токсичности (ДЭ) каждого конгенера ПХДД/ПХДФ определяется в соответствии с классификацией в ГН 2.1.6.014-94, аналогичной международной классификации (I-TEF), и выражается в относительных единицах по отношению к токсичности конгенера 2,3,7,8- тетрахлордibenzo-*p*-диоксина, принимаемой за 1. (Приложение 1).

3.8 Суммарная токсичность пробы (суммарная концентрация в ДЭ, Приложение 1) представляет собой сумму произведений концентраций каждого конгенера на соответствующий эквивалент токсичности. Именно эта величина нормируется в гигиенических нормативах.

3.9. ППУ- пенополиуретановый материал (сорбент)

3.10. Полевая холостая проба - проба (сорбирующий материал), взятая в точке отбора, с установкой сорбционных и фильтрующих материалов в пробоотборник без прокачивания воздуха.

3.11. Лабораторная холостая проба - проба (сорбирующий материал), взятая в лаборатории.

3. Сущность методики

Методика основана на концентрировании ПХДД/ПХДФ, находящихся в атмосфере как в аэрозольном, так и в парогазовом состоянии, путем прокачивания пробы воздуха через кварцевый ультратонковолокнистый фильтр-сорбент с нанесенным на него жидким поглотителем (диэтилгликольсебацинатом) или пенополиуретановый сорбент, или на сорбент ХАД-2, используемые в комплексе с эффективным аэрозольным фильтром. Для контроля качества отбора и последующих количественных расчетов на сорбционный материал предварительно наносят изотопно-меченный стандарт-имитатор ПХДД/ПХДФ (SIS). После экстракции органическим растворителем материала фильтров, очистки экстрактов от сопутствующих соединений,мещающих определению, содержание ПХДД/ПХДФ количественно определяют с помощью сочетания высокочастотной капиллярной газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС).

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

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

5. Средства измерений

5.1. Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая:

- газовый хроматограф, (Trace GC, Agilent Technology 6890 или другой с характеристиками, не уступающими указанным хроматографам), позволяющий работать с капиллярными колонками, инжектором split-splitless или on-column, соединенный с масс-спектрометром высокого или низкого разрешения, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами в диапазоне 50-600 а.е.м. при ионизации пробы в режиме электронного удара или химической ионизации с детектированием отрицательно заряженных ионов, оснащенный компьютерной системой обработки данных (ThermoFinnigan 95XL или DFS, Waters AutoSpec, Agilent Technology HP 5975, JMS-700, Varian-320MS, ITMS-240MS, ITQ 900GC/MS, TSQ Quantum или другие с характеристиками, не уступающими указанным приборам). Чувствительность системы ГХ-МС должна обеспечивать регистрацию не менее 0,5 пг 2,3,7,8 ТХДД при отношении сигнал/шум равном 5.

- капиллярные хроматографические колонки длиной 25-60 м, внутренним диаметром 0,15-0,32 мм с неполярной или слабополярной неподвижной фазой типа DB-5ms, SGE BPX5, Ultra-2 и др. и полярной неподвижной фазой SP 2331, CP Sil 88, DB-DIOXIN, (допускается использование и других колонок с неподвижными фазами, обеспечивающими разделение 2,3,7,8-замещенных и других изомеров ПХДД и ПХДФ).

5.2. Микрошлизы хроматографические, на 10 мм³, ценой деления 0,1 мм³, например Hamilton #700.

5.3. Термометр технический ртутный прямой с диапазоном измеряемой температуры от 0 до 100°C и ценой деления 1°C, ТУ 25-2022.0006.90.

5.4. Термометр технический ртутный прямой с диапазоном измеряемой температуры от 0 до 500°C и ценой деления 2° C, ТУ 25-2022.0006.90.

5.5. Автоматические дозаторы на объем 100-1000 мм^3 , точность $\pm 0,8\%$, например Eppendorf #3111.000.165.

5.6. Автоматические дозаторы на объем 10-100 мм^3 , точность $\pm 0,6\%$, например Eppendorf #3111.000.149.

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

5.8. Колбы мерные наливные 2-25-2, 2-50-2, ГОСТ 1770-74.

5.9. Пипетки 1-2-1, 2-2-5, ГОСТ 29227-91.

5.10. Весы лабораторные специального или высокого класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г, ГОСТ 24104-2001.

5.11. Насос TFIA-2 фирмы Staplex.

5.12. TSP Sampler mod 610, Thermo Environmental Instruments, Inc.

6. Вспомогательные устройства и лабораторная посуда

6.1. Ротационный испаритель типа ИР-1 М2 по ТУ 25-1173 102-84.

6.2. Сушильный шкаф типа 2В- 151 по МРТУ 42-1411-61 или аналогичный .

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

6.4. Устройство для втягивания жидкостей любого типа.

6.5. Концентратор Кудерна-Даниша с испарительной колбой вместимостью 50 см^3 , концентрирующей пробиркой вместимостью 10 см 3 и трехшариковой колонкой Снайдера фирмы Supelco или аналогичный.

6.6. Эксикатор 2-250 ГОСТ 25336-82.

6.7. Колонка стеклянная длиной 500 мм и внутренним диаметром 25 мм.

6.8. Колонка стеклянная длиной 200 мм и внутренним диаметром 14 мм.

6.9. Колонка стеклянная длиной 150 мм и внутренним диаметром 10 мм.

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

6.11. Флаконы для образцов с герметичной пробкой вместимостью 1, 3, 5 ,10 и 30 см 3 .

6.12. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336-82:

ворошки лабораторные В-36-50, В-100-150;

дефистматор 250-14/23-29/32-ТС;

колбы конические вместимостью К_п-1-100-14/23 ТС, К_п-1-250-24/29 ТС;

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

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

насос водоструйный;

стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС;

холодильник ХЛГ-1-300-14/23 ХС;

насадки для экстрагирования (аппарат Сокслета) НЭТ-500ТС;

Трубка стеклянная длиной 15 см, внешним диаметром 7 мм, внутренним диаметром 3,5 мм.

6.13. Трубы полиэтиленовые внешним диаметром 2 мм.

6.14. Трубы из силиконовой резины.

6.15. Баллон со сжатым воздухом.

6.16. Редуктор кислородный.

Допускается использование вспомогательных устройств и лабораторной посуды других марок, обеспечивающих проведение анализа с заданной погрешностью.

7. Реактивы и материалы

- 7.1. Ацетон о.с.ч., ТУ-6-09-3513-86.
- 7.2. Толуол, х.ч., ТУ 6-09-4305-76.
- 7.3. Метанол, х.ч., ГОСТ 6995-77.
- 7.4. н-Гексан х.ч., ТУ 6-09-3375-73.
- 7.5. Метиленхлорид х.ч., ТУ 6-09-06-856-71.
- 7.6. Спирт этиловый ГОСТ 18300-87.
- 7.7. н-Тридекан ч., ТУ 6-09-3732-74.
- 7.8. Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77.
- 7.9. Натрий сернокислый безводный, хч, ГОСТ 4166-76.
- 7.10. Натрий хлористый х.ч., ГОСТ 4233-77, водный раствор с массовой долей 5%.
- 7.11. Кальций хлористый безводный ч., ТУ 6-09-4711-81.
- 7.12. Цезий гидроксид 1-водный, х.ч., ТУ 6-09-04-88-82 или Aldrich-Chemie .
- 7.13. Калия гидроокись х.ч., ГОСТ 24363-80, водный раствор с массовой долей 20%.
- 7.14. Алюминий оксид для хроматографии, 100-200 mesh, Bio-Rad, кат.№132-1340.
- 7.15. Гелий марки В, ТУ 51-940-80.
- 7.16. Азот о.с.ч., ГОСТ 9293-74.
- 7.17. Силикагель Kieselgel 60, 70-230 мкм (E.Merk).
- 7.18. Волокнистый кварцевый материал, ТУ 6-11-15-191-81
- 7.19. Вата медицинская гигроскопическая, ГОСТ 5556-81.
- 7.20. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
- 4.21. н-Декан.
- 7.22. Диэтилгликоль себацинат для хроматографии, ТУ 6-09-4626-87.
- 7.23. Аэрозольный кварцевый фильтр (Air Monitoring Glass Microfibre Filter, Whatman) или аналогичный.
- 7.24. Пенополиуретановый материал (ППУ) плотностью 25-30 г/дм³ ТУ38.306-9-51-95.
- 7.25. Нетканый ультратоноволокнистый кварцевый материал СКВ ТУ6-11-15-191-87.
- 7.26. Полимерный синтетический сорбент XAD-2, 20-50 mesh.

Допускается использование реактивов и материалов других марок, номинальные и метрологические характеристики которых не хуже вышеуказанных, после их проверки путем проведения всей процедуры анализа с применением этих реагентов для холостого опыта и проанализированных ранее проб с добавлением известного количества определяемых компонентов и оценки полученных результатов с учетом характеристик погрешности.

8. Стандартные растворы¹

8.1. Стандартный раствор изотопно-меченого стандарта-имитатора – SIS, (код по каталогу CIL # EDF4053), с погрешностью содержания каждого компонента не хуже $\pm 10\%$ состава (таблица 2).

¹ Примечание: В настоящее время синтетические аналоги ПХДД/ПХДФ, меченные изотопом углерода ¹³C₁₃, выпускаются компаниями Cambridge Isotope Laboratory (CIL), США, Wellington Laboratories (Канада). Для анализа могут быть использованы также аттестованные стандарты производства других производителей, метрологические характеристики которых не уступают вышеуказанным. (В методике приводится наиболее оптимальный, по мнению разработчиков, вариант).

Таблица 2 - Состав стандарта-имитатора EDF-4053

Конгенер ПХДД/ПХДФ	Концентрация, мкг/см ³
2,3,7,8 – ТХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,7,8 – ПеХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,6,7,8 – ГхХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,4,6,7,8 – ГлХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
ОХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	2,0
2,3,7,8 – ТХДФ (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,7,8 – ПеХДФ (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,6,7,8 – ГхХДФ (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0
1,2,3,4,6,7,8 – ГлХДФ (¹³ C ₁₂ 99%)	1,0

8.2. Стандартный раствор изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта – RIS, (код по каталогу СИЛ # EDF4055), с погрешностью содержания каждого компонента не хуже ± 10 % состава:

1,2,3,4 – ТХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	0,5 мкг/см ³
1,2,3,7,8,5 – ГхХДД (¹³ C ₁₂ 99%)	0,5 мкг/см ³

8.3. Стандартный раствор 17 токсичных конгенеров ПХДД/ПХДФ, производства Cambridge Isotope Laboratory (номер по каталогу СИЛ # EDF-7999-10x), с погрешностью содержания каждого компонента не хуже ± 10 % состава (таблица 3):

Таблица 3 - Состав стандартного раствора EDF-7999-10x

Конгенер ПХДД	Концентрация, нг/см ³	Конгенер ПХДФ	Концентрация, нг/см ³
2,3,7,8-ТХДД	400	2,3,7,8-ТХДФ	400
1,2,3,7,8-ПеХДД	2000	1,2,3,7,8-ПеХДФ	2000
1,2,3,4,7,8-ГхХДД	2000	2,3,4,7,8-ПеХДФ	2000
1,2,3,6,7,8-ГхХДД	2000	1,2,3,4,7,8-ГхХДФ	2000
1,2,3,7,8,9-ГхХДД	2000	1,2,3,6,7,8-ГхХДФ	2000
1,2,3,4,6,7,8-ГлХДД	2000	2,3,4,6,7,8-ГхХДФ	2000
ОХДД	4000	1,2,3,6,7,8-ГлХДФ	2000
		2,3,4,6,7,8-ГхХДФ	2000
		1,2,3,7,8,9-ГхХДФ	2000
		1,2,3,4,6,7,8-ГлХДФ	2000
		ОХДФ	4000

9. Требования безопасности

Всего существуют 75 различных ПХДД и 135 ПХДФ, отличающихся количеством и местом присоединения атомов хлора. Наиболее токсичны 17 изомеров ПХДД и ПХДФ, замещенные атомами хлора в 2,3,7,8-положениях. Самым токсичным является 2,3,7,8-тетрахлорбензо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД), который представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 305-307 ° С, растворимостью в воде 2×10⁻⁸ %, химически инертное, термостойкое, не разлагаемое кислотами и щелочами. 2,3,7,8-ТХДД высотоксичен даже в малых концентрациях. Токсичность других ПХДД и ПХДФ выражается в эквивалентах токсичности (диоксиновых эквивалентах, ДЭ) –олях от токсичности 2,3,7,8-ТХДД, принятой за единицу (Приложение А).

Требования безопасности устанавливают в соответствии со специальными инструкциями по работе с диоксином (например, "Инструкция по технике безопасности по работе с 2,3,7,8 - ТХДД", утверждена 3 ГУ при МЗ СССР от 02.12.1986г.).

Помещения, в которых проводятся подготовка проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Исходные стандартные образцы для приготовления градуировочных растворов и аттестованных смесей должны храниться в запираемом металлическом шкафу.

Все операции по приготовлению аттестованных смесей и градуировочных растворов, содержащих ТХДД и его меченные аналоги, добавление стандартов к образцу, подготовку образца к анализу, следует проводить под тягой в вытяжном шкафу.

Пробы, подготовленные к анализу, и растворы стандартных образцов, градуировочных и контрольных растворов, аттестованных смесей следует держать в ампулах, закрытых завинчивающейся или запрессованной крышкой с тefлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микровибратором.

Меры по оказанию первой помощи при попадании диоксина и его растворов на кожу, в глаза и желудок проводят в соответствии с "Временной инструкцией по лечению отравлений диоксином", утвержденной заместителем Министра здравоохранения СССР от 10 сентября 1986 г.

10. Требования к квалификации оператора

Подготовку проб может производить специалист с образованием не ниже среднего, прошедший соответствующую подготовку и имеющий навыки работы в химической лаборатории. Анализ может проводить специалист с образованием не ниже среднего, имеющий навыки работы на газовом хроматографе и масс-спектрометре. Все работающие должны быть проинструктированы о работе с веществами 1-2 класса опасности, органическими растворителями, правилах работы в химической лаборатории и работы с электроустановками.

11. Отбор, хранение и транспортировка проб

Отбор проб воздуха для определения содержания ПХДД/ПХДФ производят согласно "Методическим рекомендациям по отбору проб атмосферного воздуха для определения полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофuranов", являющихся обязательным приложением к данной методике (Приложение Б).

Отбор проб производят на нетканый тонковолокнистый фильтрующий кварцевый материал, модифицированный диэтиленгликольсебацинатом, или прокачивая воздух последовательно через аэрозольный кварцевый фильтр (Air Monitoring Glass Microfibre Filter, Whatman) и пенополиуретановый сорбционный материал (ППУ) плотностью 25-30 г/дм³, или через полимерный синтетический сорбент XAD-2. Объем пробы воздуха составляет 100-1000 м³.

Экспонированный кварцевый материал или аэрозольный фильтр складывают фронтальным слоем внутрь, заворачивают в пакет из алюминиевой фольги. Фильтр-сорбент (ППУ) или XAD-2 помещают в стеклянную банку с завинчивающейся крышкой.

Экспонированные фильтры и сорбенты могут храниться до 2-х месяцев при температуре -20° С без доступа прямого солнечного света.

Возможна транспортировка проб при комнатной температуре при длительности транспортировки, не превышающей трое суток.

12. Подготовка к проведению анализа

12.1. Подготовка растворителей и сорбентов.

12.1.1. Подготовка растворителей. Органические растворители перегоняют в стеклянной посуде.

К 4 дм³ гексана добавляют 150 г силикагеля, импрегнированного серной кислотой (способ приготовления см. п. 12.1.3.) и встряхивают в течение 6-8 часов. Растворитель декантируют и перегоняют с дефлегматором "елочкой" длиной 50 см, отбрасывая предгон (5%) и кубовый остаток (~5%).

Растворители с маркой "pesticide grade" (для анализа пестицидов) могут использоваться без дополнительной очистки.

12.1.2. Активирование силикагеля и оксида алюминия.

Силикагель активируют в сушильном шкафу при 130-140° С в течение 17 ч.

Оксид алюминия активируют при 400-450° С в течение 17 ч. в стеклянных ампулах по 4 г в каждой, после чего ампулы запаивают, не допуская их охлаждения ниже 200° С.

12.1.3. Силикагель, импрегнированный серной кислотой. Смесь 150 г активированного силикагеля и 100 г концентрированной серной кислоты помещают в колбу с притертьей пробкой и перемешивают на встряхивателе или качалке до отсутствия комков (не менее 30 мин.).

12.1.4. Силикагель, импрегнированный щелочами.

12.1.4.1. Силикагель, импрегнированный гидроксидом цезия.

Готовят раствор гидроксида цезия в метаноле, для чего 150 г гидроокиси цезия растворяют в 50 см³ метанола.

К 250 г активированного силикагеля приливают метанольный раствор гидроксида цезия в метаноле и перемешивают до отсутствия комков, добавляют еще 250 см³ метанола и кипятят в течение 1,5 ч., фильтруют под вакуумом, промывают 500 см³ метанола и 500 см³ хлористого метилена, сушат в экскаторе в вакууме. Возможна замена гидроксида цезия на гидроксид калия.

12.1.4.2. Силикагель, импрегнированный гидроксидом калия.

Готовят раствор гидроксида калия в метаноле, для чего 150 г гидроксида калия растворяют в 500 см³ метанола.

К 500 г силикагеля приливают 500 см³ раствора гидроксида калия в метаноле и перемешивают до отсутствия комков. Смесь выдерживают ночь в закрытой посуде, отфильтровывают и сушат током воздуха (воздух для сушки пропускают через трубку, заполненную гидроксидом натрия для удаления CO₂). Импрегнированный силикагель активируют в сушильном шкафу при 130 -140° С в течение 17 часов.

12.1.5. Натрий сернокислый прокаливают при температуре 300- 400° С в течение 17 часов.

При подготовке и использовании каждой новой партии реагентов и материалов или замене одного из них проводят проверку путем выполнения всей процедуры анализа для холостого опыта и контрольной аттестованной смеси, оценивая результаты с учетом характеристик погрешности.

Допускается использование других растворителей и сорбентов, обеспечивающих проведение анализа с заданной погрешностью.

12.2. Приготовление градуировочных растворов, растворов изотопно-меченых стандартов-имитаторов, а также инструментального внутреннего стандарта.

Градуировочные растворы, представляющие собой смеси индивидуальных нативных и изотопно-меченых ПХДД/ПХДФ, используют для проверки времен удерживания опре-

деляемых ПХДД/ПХДФ, линейности диапазона детектирования и расчета коэффициентов чувствительности анализируемых конгенеров.

В качестве базового раствора нативных конгенеров ПХДД/ПХДФ используется смесь индивидуальных ПХДД/ПХДФ в нонане, EDF-7999-10x, производства компании Cambridge Isotope Laboratories, Inc., США.

В качестве базового раствора стандарта-имитатора используют стандартный раствор изотопно-меченные углеродом $^{13}\text{C}_{12}$ конгенеров ПХДД/ПХДФ в нонане, EDF-4053, производства компании Cambridge Isotope Laboratories, Inc., США.

12.2.1. Приготовление градуировочных растворов.

а) Раствор CS1.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм^3 и 10-100 мм^3 последовательно вносят в виалу емкостью 4 см^3 3830 мм^3 н-декана, 10 мм^3 базового раствора EDF-7999-10x и 160 мм^3 раствора EDF-4053.

б) Раствор CS2.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм^3 и 10-100 мм^3 последовательно вносят в виалу емкостью 4 см^3 1870 мм^3 н-декана, 50 мм^3 базового раствора EDF-7999-10x и 80 мм^3 раствора EDF-4053.

в) Раствор CS3.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм^3 и 10-100 мм^3 последовательно вносят в виалу емкостью 2 см^3 910 мм^3 н-декана, 50 мм^3 базового раствора EDF-7999-10x и 40 мм^3 раствора EDF-4053.

г) Раствор CS4.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм^3 и 10-100 мм^3 последовательно вносят в виалу емкостью 2 см^3 860 мм^3 н-декана, 100 мм^3 базового раствора EDF-7999-10x и 40 мм^3 раствора EDF-4053.

д) Раствор CS5.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм^3 и 10-100 мм^3 последовательно вносят в виалу емкостью 2 см^3 760 мм^3 н-декана, 200 мм^3 базового раствора EDF-7999-10x и 40 мм^3 раствора EDF-4053.

Концентрации градуировочных растворов ($\text{нг}/\text{см}^3$) приведены в таблице 4.

Приготовленные градуировочные растворы могут хранится в герметически закрытых виалах при температуре не выше -10°C без доступа солнечного света не более 6 месяцев, в стеклянных запаянных ампулах не более 2 лет.

Таблица 4. Концентрации градуировочных растворов ($\text{нг}/\text{см}^3$)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,7,8-ГХДЛ	1	10	20	40	80
1,2,3,7,8-ПеХДЛ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,7,8-ГхХДЛ	5	50	100	200	400
1,2,3,6,7,8-ГхХДЛ	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8,9-ГхХДЛ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДЛ	5	50	100	200	400
ОХДЛ	10	100	200	400	800
2,3,7,8-ТХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8-ПеХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,7,8-ПеХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,7,8-ГхХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,6,7,8-ГхХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,6,7,8-ГхХДФ	5	50	100	200	400

1,2,3,6,7,8-ГхХДФ	5	50	100	200	400
2,3,4,6,7,8-ГхХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,7,8,9-ГхХДФ	5	50	100	200	400
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	5	50	100	200	400
ОХДФ	10	100	200	400	800
2,3,7,8-ТХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,7,8-ПеХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,6,7,8-ГхХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
ОХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	80	80	80	80	80
2,3,7,8-ТХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,7,8-ПеХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,6,7,8-ГхХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	40	40	40	40	40

12.2.2. Приготовление рабочего раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора.

Для приготовления рабочего раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора SIS-1 в мерную колбу емкостью 50 см³ вносят автоматическим регулируемым дозатором Eppendorf 1000 мм³ стандартного раствора по п. 8.1 (EDF4053) и доводят объем раствора до метки н-деканом. Обозначают полученный рабочий раствор как SIS-1. Концентрации конгенеров имитаторов в рабочем растворе (нг/см³) приведены в таблице 5.

Таблица 5. - Концентрации конгенеров имитаторов в рабочем растворе (нг/см³)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	SIS	SIS-1
2,3,7,8- ТХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,7,8- ПеХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,6,7,8- ГхХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,4,6,7,8- ГпХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
ОХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	2000	40
2,3,7,8- ТХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,7,8- ПеХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,6,7,8- ГхХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20
1,2,3,4,6,7,8- ГпХДФ ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	1000	20

Приготовленный раствор перемешивают на ультразвуковой бане 10 мин, расфасовывают в стеклянные ампулы по 1 см³. Ампулы запаивают и хранят до использования без доступа солнечного света не более 2 лет.

12.2.3. Приготовление рабочего раствора изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта.

Для приготовления рабочего раствора изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта в мерную колбу емкостью 10 см³ вносят автоматическим регулируемым дозатором Eppendorf 1000 мм³ стандартного раствора по п.8.2 (EDF4055) и доводят объем раствора до метки н-тридеканом. Обозначают полученный рабочий раствор внутреннего стандарта как RIS-1. Концентрации конгенеров в рабочем растворе внутреннего стандарта RIS-1 (нг/см³) приведены в таблице 6.

Таблица 6. - Концентрации конгенеров в рабочем растворе RIS-1 (нг/см³)

Конгенер ПХДД/ПХДФ	RIS	RIS-1
1,2,3,4- ТХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	500	50
2,3,7,8,9- ГхХДД ($^{13}\text{C}_{12}$ 99%)	500	50

Приготовленный раствор перемешивают на ультразвуковой бане 10 мин, расфасовывают в стеклянные ампулы по 1 см³. Ампулы запаивают и хранят до использования без доступа солнечного света не более 2 лет.

12.2.4. Приготовление контрольной смеси ПХДД/ПХДФ С-1.

Используя регулируемые автоматические дозаторы Eppendorf на объемы 100-1000 мм³ и 10-100мм³ последовательно вносят в виалу емкостью 4 см³ 1950 мм³ н-декана, 50 мм³ базового раствора ЕDF-7999-10х. Полученный раствор содержит 10 нг/см³ 2,3,7,8-ТХДД, по 100 нг/см³ ОХДД и ОХДФ и по 50 нг/см³ остальных конгенеров ПХДД/ПХДФ.

Приготовленный раствор перемешивают на ультразвуковой бане 10 мин, расфасовывают в стеклянные ампулы по 1 см³. Раствор используют для приготовления контрольных проб.

12.2.5. Приготовление контрольной пробы.

Подготовленный для отбора пробы модифицированный сорбент СКВ, ППУ или XAD-2 помещают в стеклянный контейнер 500 см³, наносят на поверхность материала дозатором 50 мм³ контрольного раствора С-1, выдерживают в течение 1 часа и герметически закрывают контейнер.

Полученная контрольная пробы содержит 0,5 нг 2,3,7,8-ТХДД, 5,0 нг ОХДД и ОХДФ и по 2,5 нг остальных конгенеров ПХДД/ПХДФ. Контрольная пробы анализируется в одной серии с полевыми пробами.

13. Подготовка проб к анализу

13.1. Экстракция ПХДД/ПХДФ из фильтра-сорбента, аэрозольного фильтра, ППУ или XAD-2.

Фильтр-сорбент из модифицированного материала СКВ, на который перед отбором пробы было нанесено 0,05 см³ рабочего раствора внутренних стандартов-имитаторов, сложенный фронтальной стороной внутрь, помещают в аппарат Сокслета. Экстрагируют ПХДД/ПХДФ 500 см³ ацетона в течение 3 часов (8-10 проходов растворителя через экстрактор). Экстракт упаривают на испарителе Кудерна-Даниша (К-Д) при температуре воды в водяной бане 80-90 °С, добавляют гексан и снова упаривают до полного удаления ацетона и заменяют его на гексан.

В случае отбора пробы на аэрозольный фильтр и ППУ или XAD-2 оба материала помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют 16 часов толуолом. Экстракт упаривают до объема 1 см³ на ротационном испарителе.

13.2. Очистка экстракта.

13.2.1. Подготовка "многослойной" колонки с модифицированным силикагелем.

В стеклянную колонку длиной 150 мм и внутренним диаметром 14 мм помещают подложку из стеклянной ваты, на которую помещают 1 см³ нейтрального силикагеля, 1 см³ силикагеля, импрегнированного гидроксидом цезия (калия), 1 см³ сульфата натрия, 1 см³ силикагеля, импрегнированного серной кислотой, 1 см³ сульфата натрия, 1 см³ силикагеля, импрегнированного серной кислотой, 1 см³ сульфата натрия и 1 см³ нейтрального силикагеля.

13.2.2. Очистка на «многослойной» колонке.

Экстракт вносят в колонку с модифицированным силикагелем. Смывают остатки из концентрирующей пробирки двумя порциями по 5 см³ гексана и также переносят в колонку. После прохождения раствора колонку промывают 50 см³ гексана, выдувая остаток растворителя током воздуха. Экстракт далее очищают на колонке с оксидом алюминия.

13.2.3. Подготовка колонки с оксидом алюминия.

В стеклянную колонку длиной 150 мм и внутренним диаметром 10 мм помещают подложку из волокнистого кварцевого материала и 4 г оксида алюминия, а сверху - 2 см³ сернокислого натрия.

13.2.4. Очистка на колонке с оксидом алюминия.

Экстракт пропускают через колонку с оксидом алюминия. Колонку промывают последовательно 30 см³ гексана, 40 см³ смеси гексана и метиленхлорида (95:5 объем.) и элюируют целевую фракцию 50 см³ смеси гексана и метиленхлорида (50:50 объем.). Элюат упаривают до объема около 2 см³ в колбе с дефлегматором. Последовательно, по частям (~0,5 см³) элюат переносят во флакон Mini-Vial с коническим дном вместимостью 1 см³, добавляют 0,01 см³ рабочего раствора инструментального внутреннего стандарта RIS-1 (по п.12.2.3) и упаривают в токе азота до полного испарения растворителя (кроме тридцати минут).

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

14. Проведение анализа

14.1. Подготовка аппаратуры.

Хромато-масс-спектрометрическую систему готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации для проведения анализа в режиме селективного детектирования характеристических ионов анализаторов и изотопно-мечеными стандартами.

Устанавливают программу анализа для хроматографического разделения конгенеров ПХДД/ПХДФ с использованием неполярной колонки типа DB-5MS.

Примерный вид программы приведен ниже:

а) хроматографическая программа

Режим инжектора	без деления потока (splitless)
Задержка продувки инжектора	1 мин
Время сброса растворителя	5 мин
Тип колонки	DB-5MS
Длина колонки .	30 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Толщина плёнки фазы	0,25 μ
<i>Программирование температуры:</i>	
Начальная температура колонки	160°C
Начальное время задержки	1 мин
Скорость нагрева колонки	10 °C/мин до 220 °C, 3 °C/мин до 300 °C
Температура инжектора	290°C
Скорость потока гелия через колонку	1 см ³ /мин

б) режим масс-спектрометра

Температура интерфейса	290°C
Температура ионного источника	250°C
Селективное сканирование	массы ионов в табл. 7.
Энергия ионизирующих электронов	50-70 эВ
Инжектируемый объём	1 мм ³

Устанавливают программу работы масс-спектрометра для селективного детектирования характеристических ионов анализаторов с массами, указанными в таблице 7.

Таблица 7. - Массы регистрируемых ионов и соотношение площадей их пиков на масс-хроматограммах.

Соединение	M1	M2	Соотношение площадей пиков
ГХДД	319,897	321,894	0,77
ГХДФ	303,902	305,899	0,77
ПеХДД	355,855	357,852	1,32
ПеХДФ	339,860	341,857	1,32
ГкХДД	389,816	391,813	1,24
ГкХДФ	373,821	375,818	1,24
ГпХДД	423,777	425,774	1,05
ГпХДФ	407,782	409,779	1,05
ОХДД	557,738	559,735	0,89
ОХДФ	441,743	443,740	0,89
¹³ C ₁₂ -ГХДД	331,937	333,934	0,77
¹³ C ₁₂ -ГХДФ	315,942	317,939	0,77
¹³ C ₁₂ -ПеХДД	367,895	369,892	1,32
¹³ C ₁₂ -ПеХДФ	351,900	353,897	1,32
¹³ C ₁₂ -ГкХДД	401,856	403,853	1,24
¹³ C ₁₂ -ГкХДФ	383,864	385,861	1,24
¹³ C ₁₂ -ГпХДД	435,817	437,814	1,05
¹³ C ₁₂ -ГпХДФ	417,825	419,822	1,05
¹³ C ₁₂ -ОХДД	469,778	471,775	0,89

ПРИМЕЧАНИЯ

- При использовании масс-спектрометра низкого разрешения регистрируются ионы с соответствующими номинальными массами, напр. вместо 319,897 - 320 и г.д.
- Для обеспечения большей достоверности результатов регистрировать три иона молекулярного кластера каждого аналита, - (M)⁺, (M+2)⁺, (M+4)⁺, например ионы m/z 320,322,324 а.с.м. для ГХДД.
- При использовании других изотопно-меченых стандартов в таблицу масс регистрируемых ионов включают массы их молекулярных ионов.

14.2. Проверяют функционирование ГХ-МС системы, вводя в инжектор хроматографа растворитель. Определяют общую чувствительность прибора, фон, наличие эффектов "памяти" и артефактов. Для проверки чувствительности анализируют градиуровочный раствор CS1 (п.12.2.1.) так, как описано п. 14.4. Оценивают чувствительность прибора по соотношению величины сигнала к шуму пика 2,3,7,8-ГХДД, которое должно быть не ниже 5:1.

14.3. Определяют времена удерживания 2,3,7,8-замещенных ПХДД/ПХДФ и внутренних стандартов, анализируя несколько раз градиуровочный раствор CS4 (п.12.2.1.), и измеряя в каждом опыте времена удерживания конгенеров ПХДД/ПХДФ. По результатам измерений рассчитывают средние значения времен удерживания и доверительные интервалы. Времена удерживания зависят от типа колонки и условий работы.

Относительные времена удерживания некоторых 2,3,7,8-замещенных ПХДД/ПХДФ на двух разных неподвижных фазах (полярной и неполярной) приведены в таблице 8.

Таблица 8 - Относительные времена удерживания некоторых 2,3,7,8-замещенных ХЛД/ПХЛДФ.

№ п/п	Соединение	Неподвижная фаза	
		Неполярная DB-5MS	Полярная SP-2331
1	1,2,3,4-ТХЛД	0,99	1,02
2	2,3,7,8-ТХЛД	1,00	1,00
3	1,2,3,7,8-ПеХЛД	1,23	1,40
4	1,2,3,4,7,8-ГеХЛД	1,46	2,08
5	1,2,3,6,7,8-ГеХЛД	1,47	1,94
6	1,2,3,7,8,9-ГеХЛД	1,50	2,15
7	1,2,3,4,6,7,8-ГиХЛД	1,76	2,98
8	ОХЛД	2,17	4,50
9	2,3,7,8-ТХЛДФ	0,96	0,96
10	1,2,3,7,8-ПеХЛДФ	1,18	1,31
11	2,3,4,7,8-ПеХЛДФ	1,22	1,35
12	1,2,3,4,7,8-ГеХЛДФ	1,39	2,01
13	1,2,3,6,7,8-ГеХЛДФ	1,39	2,03
14	2,3,4,6,7,8-ГеХЛДФ	1,43	2,07
15	1,2,3,7,8,9-ГеХЛДФ	1,48	2,09
16	1,2,3,4,6,7,8-ГиХЛДФ	1,61	2,83
17	1,2,3,4,7,8,9-ГиХЛДФ	1,74	2,96
18	ОХЛДФ	2,12	4,45

14.4. Получение градуировочной зависимости для определяемых компонентов.

Для получения градуировочной зависимости последовательно анализируют градуировочные растворы CS1-CS5 содержащие изотопно-меченные стандарты и цитивные вещества в широком интервале концентраций (таблица 4) инъектируя по 1 мкм каждого раствора. Регистрируют масс-хроматограммы для ионов с массами, указанными в таблице 7.

С помощью системы обработки данных для каждого градуировочного раствора определяют относительный коэффициент чувствительности RRF, каждого индивидуального конгнера ПХЛД/ПХЛДФ относительно соответствующего изотопно-меченого конгнера стандарта-имитатора, который рассчитывают по формуле:

$$(RRF)_i = (S_{ni}) m_{ni} / (S_{si}) m_{si} \quad (1),$$

где: S_{ni} – площадь пика i-го конгнера ПХЛД/ПХЛДФ, полученная для соответствующего градуировочного раствора;

S_{si} – площадь пика соответствующего изотопно-меченого конгнера в градуировочном растворе;

m_{ni} – масса i-го конгнера ПХЛД/ПХЛДФ в градуировочном растворе, нг;

m_{si} – масса соответствующего изотопно-меченого конгнера в градуировочном растворе, нг.

При наличии линейности градуировочной зависимости различие величины относительного коэффициента чувствительности RRF не должно превышать $\pm 20\%$ для всех градуировочных растворов.

Рассчитывают средние значения относительных коэффициентов чувствительности для каждого индивидуального конгнера ПХЛД/ПХЛДФ для всех градуировочных растворов.

Примечание. Зависимость считается линейной, если коэффициент вариации значения функции RRF в каждой точке не превышает 20%.

14.5. Получение масс-хроматограмм анализируемой пробы.

Отбирают микроприцем 0,001 см³ анализируемого раствора и вводят в инжектор газового хроматографа в режиме splitless или on-column. Регистрируют ионные масс-хроматограммы для ионов, соответствующих определяемым ПХДД/ПХДФ и используемым стандартам-имитаторам (SIS) и внутренним стандартам (RIS) (таблица 7).

14.5.1. Условия проведения анализа.

В связи с тем, что в настоящее время не существует капиллярных колонок, способных разделить все изомеры, в ряде случаев анализ проводят в два этапа. Сначала, применяют неполярную колонку типа DB-5MS. Если обнаруживают: 1,2,3,7,8,9-ГкХДД; 2,3,7,8-ТХДФ; 2,3,4,7,8-ПeХДФ; 1,2,3,4,7,8-ГкХДФ, то ту же пробу анализируют на полярной колонке, например, SP2331, для определения именно этих изомеров.

15. Вычисление результатов измерений

По окончании анализа с помощью системы обработки данных фиксируют на масс-хроматограммах пики в области времен удерживания, соответствующих выходу 2,3,7,8-замещенных ПХДД/ПХДФ, стандартов-имитаторов и внутренних стандартов.

15.1. Идентификация определяемых компонентов

Наличие в пробе или контрольном образце индивидуального конгенера ПХДД/ПХДФ считают установленным при соблюдении следующих условий:

а) на всех реконструированных масс-хроматограммах, построенных по массам характеристических ионов для данного конгенера, присутствуют пики, имеющие соотношение интенсивности сигнала/шум больше или равно 3, при этом времена удерживания, определяемые по разным характеристическим пикам данного конгенера совпадают,

б) хроматографическое время удерживания конгенера, определяемое по положению максимума пика характеристического иона не отличается более чем $\pm 1\text{c}$. от времени удерживания, определенного для данного конгенера при анализе градуировочного раствора.

в) соотношение интенсивностей характеристических ионов на вершине пиков не отличается более, чем на 15% от значений, приведенных в таблице 7.

Если хроматографические пики в области времен удерживания конгенеров ПХДД/ПХДФ имеются, но отношение площадей характеристических пиков отличается более, чем на 15% от значений, приведенных в таблице 7, то говорить о положительной идентификации ПХДД или ПХДФ в данной пробе нельзя, и требуется дополнительный анализ с использованием хроматографической колонки с полярной неподвижной фазой или же повторный анализ после дополнительной очистки на колонке с активированным углем и на колонке с окисью алюминия.

15.2. Вычисление концентраций определяемых компонентов

Массовую концентрацию C_i , $\text{лг}/\text{м}^3$ конгенеров ПХДД/ПХДФ в анализируемой пробе рассчитывают на основании полученных сигналов для каждого конкретного конгенера по следующей формуле:

$$C_i = (S_{ni})m/(S_i) (RRF)_i Q_n \quad (2),$$

где: S_{ni} – площадь пика i -го конгенера ПХДД/ПХДФ на реконструированной хроматограмме;

S_i – площадь пика соответствующего изотопно-меченого стандарта-имитатора ПХДД/ПХДФ;

Q_n - объем отобранный пробы, приведенный к нормальным условиям, Нм^3 , Приложение Б, (Б3).

m_i - количество введенного i -го изотопно-меченого стандарта-имитатора, нг;

$(RRF)_i$ - относительный коэффициент чувствительности i -го конгенера ПХДД/ПХДФ, рассчитанный по формуле (1);

Коэффициент извлечения s -го конгенера изотопно-меченого стандарта-имитатора E_s определяется по формуле:

$$E_s = (S_s) m_s / (S_r) m_s (RRF_{ss}) \quad (3),$$

где: S_s - площадь пика s -го конгенера изотопно-меченого стандарта-имитатора на реконструированной хроматограмме анализируемого образца;

S_r - площадь пика r -го конгенера изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта на реконструированной хроматограмме анализируемого образца;

m_s - количество введенного в анализируемый образец изотопно-меченого стандарта-имитатора, нг;

m_r - количество введенного в анализируемый образец изотопно-меченого внутреннего стандарта, нг;

$(RRF)_{ss}$ - относительный коэффициент чувствительности s -го конгенера изотопно-меченого стандарта-имитатора определяется из градуировочного раствора по формуле:

$$RRF_{ss} = (S_{ss}) m_{ss} / (S_{rr}) m_{ss} \quad (4),$$

где: S_{ss} - площадь пика s -го конгенера изотопно-меченого стандарта-имитатора на реконструированной хроматограмме градуировочного раствора.

S_{rr} - площадь пика r -го конгенера изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта на реконструированной хроматограмме градуировочного раствора.

m_{ss} - массовая доля изотопно-меченого инструментального внутреннего стандарта в градуировочном растворе, нг;

m_{ss} - массовая доля изотопно-меченого стандарта-имитатора в градуировочном растворе, нг;

Определение площадей S_n , S_1 , S_2 , S_r , S_{ss} , S_{rr} проводят по масс-хроматограммам либо для одного из двух ионов M1 или M2, указанных в таблице 7, либо для двух ионов с усреднением результатов, либо по сумме площадей соответствующих пиков на обеих масс-хроматограммах.

16. Оформление результатов измерений

Результат анализа, выраженный в диоксиновых эквивалентах (ДЭ) получают путем умножения значений концентраций определяемых компонентов на соответствующие коэффициенты токсичности, приведенные в Приложении А.

Результат измерения X суммарного содержания полихлорированных дibenзо-п-диоксинов и дibenзофuranов, выраженный через диоксиновые эквиваленты токсичности представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ пг}/\text{м}^3,$$

где: X - массовая концентрация суммы определяемых компонентов в пробе,

Δ - граница интервала, в котором абсолютная погрешность измерений находится

с доверительной вероятностью $P=0,95$

Характеристику погрешности Δ вычисляют как:

$$\Delta = 0,018X,$$

где δ - значения показателя точности методики,

Результаты анализа вносят в Протокол испытаний, оформленный в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006, по форме таблицы Приложения А.

Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_l, P=0,95, \text{ при условии } \Delta_l < \Delta,$$

где: Δ_l - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в конкретной лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_n = 0,84 \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Результат измерений оканчивается тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений оформляют записью в журнале. Результаты измерений удостоверяются лицом, проводившим измерение, а при необходимости – руководителем организации.

17. Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 9.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 9 - Диапазон измерений, значения предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений, $\mu\text{g}/\text{м}^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,1 до 100 вкл.	70

18. Контроль качества результатов анализа

Контроль качества измерений обеспечивают выполнением следующих условий:

- Анализ проб проводят сериями. Каждая серия включает до 11 полевых образцов, контрольный образец с заданным содержанием ПХДД/ПХДФ и процедурный холостой образец.

- Оперативный контроль точности и правильности измерений обеспечивается анализом изотопно-меченых стандартов – имитаторов, аналогов определяемых веществ, вводимых в каждый образец на стадии пробоподготовки.

Допускаемые критерии качества анализа:

- Содержание индивидуальных конгенеров ПХДД/ПХДФ в процедурном холостом образце меньше 1 μg .

- Определяемое содержание конгенеров ПХДД/ПХДФ в контрольном образце должно соответствовать заданному значению для 90% определяемых соединений.

- Значения величины извлечения конгенеров $E_{\text{р}}$, рассчитанные по формуле (3), находятся в диапазоне 50-110%.

- Чувствительность прибора определяют один раз в день (или после настройки прибора) путём анализа стандартного градуировочного раствора ПХДД/ПХДФ. Приемлемый критерий качества – отношение сигнал-шум больше 5:1 при инъекции 1 нг 2,3,7,8-ТХДД.

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

$$\frac{2h}{(H_1+H_2)} < 0,7 \quad (5),$$

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

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

- Отношение площадей хроматографических пиков на парных масс-хроматограммах ионов M1 и M2, регистрируемых для каждого определяемого компонента и внутреннего стандарта должно быть в пределах $\pm 15\%$ от теоретического, приведенного в табл.3;

- Масс-спектральное разрешение – определенное при настройке прибора составляет для низкого разрешения не хуже 0,8 а.с.м., во всем диапазоне масс проводимых измерений и для прибора высокого разрешения $R \geq 10000$.

- Линейность калибровки прибора определяют по анализу 5-ти градуировочных растворов ПХДД/ПХДФ. Критерий качества - допустимое стандартное отклонение рассчитанного относительного фактора отклика (RRF_a) должно быть меньше 20%.

- Стабильность работы прибора подтверждается до и после анализа серии образцов путем анализа градуировочного раствора ПХДД/ПХДФ CS2. Критерий качества - различия значений величины относительного отклика (RRF_a), рассчитанные до и после анализа серии образцов, не должны превышать $\pm 15\%$.

- Проверку чистоты прибора на содержание анализируемых компонентов проводят после каждого анализа градуировочного стандартного раствора путем инъекции декана. Приемлемый критерий - величина вносимой ошибки за счет фона инструмента не должна превышать 1% от среднего значения определяемых концентраций.

При невыполнении любого из перечисленных условий принимаются меры по выявлению причин и повторяется анализ партии проб.

19. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_{\text{р}}$ с нормативом контроля K_d .

Результат контрольной процедуры $K_{\text{р}}$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X' - X - C|,$$

где: X' – результат контрольного измерения массовой доли определяемых компонентов в пробе с известной добавкой определяемых компонентов;

X – результат контрольного измерения массовой доли определяемых компонентов в рабочей пробе;

C – величина добавки.

Норматив контроля K_d рассчитывают по формуле:

$$K_d = \sqrt{(\Delta_{dX'})^2 + (\Delta_{dX})^2},$$

где: $\Delta_{dX'}$, Δ_{dX} – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле определяемых компонентов в пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно.

$\Delta_{dX} = 0,01 \delta_{dX} X$ (X - массовая доля определяемых компонентов в пробе);

$\Delta_{dX'} = 0,01 \delta_{dX'} X'$ (X' - массовая доля определяемых компонентов в пробе с добавкой).

Значения δ_{dX} ($\delta_{dX'}$) установлены в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия: $K_k \leq K_d$. При невыполнении условия (1) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории. Контроль качества результатов измерений обязательно проводить при смене партий реагентов и материалов, при замене или ремонте средств измерений.

Приложение А
(Обязательное)

Форма представления результатов анализа.

Наименование организации, проведшей анализ. Номер аттестата аккредитации.

ПРОТОКОЛ № _____ от " ____" _____
количественного химического анализа
полихлорированных дibenзо-*p*-диоксинов и дibenзофuranов

Краткое описание пробы (шифр; наименование и характеристика пробы и условий пробоотбора).

Методика КХА (краткое описание с указанием отклонений от регламентированной процедуры).

Определяемый компонент	Диоксиновый эквивалент, ДЭ	РЕЗУЛЬТАТ АНАЛИЗА	
		Концентрация, пг/Нм ³	Концентрация в ДЭ, пг/Нм ³
2,3,7,8-ТХДД	1		
1,2,3,7,8-ПэХДД	0,5		
1,2,3,4,7,8-ГэХДД	0,1		
1,2,3,6,7,8-ГэХДД	0,1		
1,2,3,7,8,9-ГэХДД	0,1		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,01		
ОХДД	0,001		
2,3,7,8-ТХДФ	0,1		
1,2,3,7,8-ПэХДФ	0,05		
2,3,4,7,8-ПэХДФ	0,5		
1,2,3,4,7,8-ГэХДФ	0,1		
1,2,3,6,7,8-ГэХДФ	0,1		
2,3,4,6,7,8-ГэХДФ	0,1		
1,2,3,7,8,9-ГэХДФ	0,1		
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,01		
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,01		
ОХДФ	0,001		
Другие ТХДД			
Другие ТХДФ			
Другие ПэХДД			
Другие ПэХДФ			
Другие ГэХДД			
Другие ГэХДФ			
Другой ГпХДД			
Другие ГпХДФ			
Предел определения по ¹³ C ₁₂ 2,3,7,8-ТХДД, пг/Нм ³		Суммарная концентрация в ДЭ, пг/Нм ³	
Относительная погрешность определения, %			

Подпись ответственного исполнителя

Примечание: допустимо представление дополнительной информации по характеристикам проб, пробоотбору и результатам анализов.

Приложение Б
(Обязательное)

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
по отбору проб атмосферного воздуха для определения
полихлорированных дibenзо-п-диоксинов и дibenзофуранов

1. Назначение и область применения

1.1. Методические рекомендации устанавливают процедуру и регламент отбора проб атмосферного воздуха для определения в них массовых концентраций полихлорированных дibenзо-п-диоксинов (ПХДД) и дibenзофуранов (ПХДФ) методом хромато-масс-спектрометрии.

1.2. Методические рекомендации являются обязательным приложением к ПНД Ф 13.3.64-08 «Методика выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных дibenзо-п-диоксинов и дibenзофуранов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордibenzo-п-диоксин в атмосферном воздухе методом хромато-масс-спектрометрия».

2. Термины и определения

В данных методических рекомендациях используются термины и определения, приведенные в п.3 методики ПНД Ф 13.3.64-08.

3. Сущность метода

Пробы атмосферного воздух отбираются путем прокачивания известного объема воздуха через нетканый ультратонковолокнистый кварцевый материал, обработанный полидизтилентикоцельсебацинатом или последовательно через аэрозольный кварцевый фильтр и пенополиуретановый сорбционный материал (ППУ) плотностью 25-30 г/дм³ или на синтетический сорбент XAD-2.

ПХДД/ПХДФ, находящиеся как в парогазовом состоянии, так и адсорбированные на частицах, улавливаются пробоотборным устройством. Для контроля возможных потерь анализов при отборе и извлечении к используемому адсорбенту до начала отбора проб добавляют изотопно-меченный ¹³C₁₂ стандарт-имитатор ПХДД/ПХДФ (SIS-1).

Объем пробы составляет 100-1000 м³.

Схема пробоотборного устройства приведена на рисунке 1.

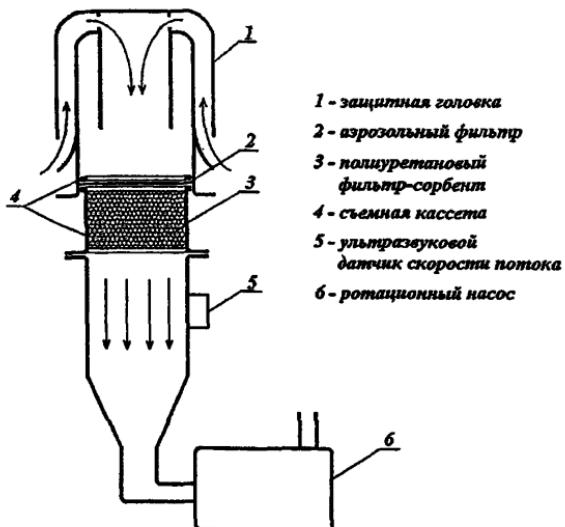


Рис. 1. Схема пробоотборного устройства

4. Оборудование и материалы

- 4.1. Пробоотборное устройство TFIA-2 фирмы Staplez, TSP Sampler mod 610, Thermo Environmental Instruments, Inc., "Тайфун" ТУ 1102087 или аналогичное с производительностью 20-60 м³ /час при разряжении 3000 Па.
- 4.2. Анемометр крыльчатый АСО-3 ГОСТ 6376-74.
- 4.3 Секундомер ГОСТ 6376-74 или аналогичный.
- 4.4. Весы лабораторные общего назначения 3 класса с пределом допускаемой погрешности 2 мг ГОСТ 24104-88Е.
- 4.5. Гигрометр - психрометрический ВИГ-2, ГОСТ 1659071.
- 4.6. Термометр ТЛ-6-3Б 10-100 50 0С ГОСТ 215-73.
- 4.7. Барометр ГОСТ 25336-82.
- 4.8. Автоматические дозаторы на объем 10-100 мм³, точность ±0,6%, Eppendorf #3111.000.149.
- 4.9. Материал кварцевый, тонковолокнистый СКВ, ТУ 6-1115 192-87.
- 4.10 Аэрозольный кварцевый фильтр (Air Monitoring Glass Microfibre Filter, Whatman).
- 4.11. Пенополиуретановый сорбционный материал (ППУ) плотностью 25-30 г/дм³.
- 4.12. Нож кольцевой, диаметром 200 мм.
- 4.13. Чашка выпарная, диаметр 300 мм, ГОСТ 25330-82.
- 4.14. Фольга алюминиевая, ТУ-1811-005-53974937-2004.
- 4.15. Контейнеры стеклянные, 250 см³, герметичные с тefлоновой прокладкой, Aldrich, Z2519-8.
- 4.16. Перчатки резиновые медицинские, Sempermed, или аналогичные;
- 4.17 Стакан В-1-1000, В-1-50, ГОСТ 25336-82.

- 4.18 Ацетон о.с.ч. ТУ 6-09-3513-86.
 4.19 Спирт этиловый ГОСТ 5962-67.
 4.20 Полидизтиленгликольсебацинат для хроматографии, ТУ 6-09-4626-87.
 4.21 Полимерный синтетический сорбент XAD-2, 20-50 меш.

Допускается использование реактивов и материалов других марок после их проверки путем проведения всей процедуры анализа с применением этих реагентов для холостого опыта с добавлением известного количества определяемых компонентов и оценки полученных результатов с учетом характеристик погрешности.

5. Подготовка фильтров

5.1. Обработка фильтрующего материала СКВ.

Из однородного полотнища материала СКВ без дефектов и разрывов, кольцевым ножом нарезают фильтры диаметром 200 мм. Отбирают партию фильтров общей массой 50 г и помешают в стеклянную чашку.

В стакан емкостью 50 мл отвешивают 2 + 0,002 г полидизтиленгликольсебацината и растворяют его в 25 мл ацетона, переносят раствор в стакан емкостью 1000 см³ и доводят объем раствора до 800 см³. Обрабатывают партию фильтров полученным раствором до равномерной пропитки фильтрующего материала. Обработанный фильтр высушивают под тягой при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Разделяют фильтрующий материал на слои толщиной приблизительно 20 мм и направляют на калибровку.

5.2. Калибровка фильтров СКВ.

Калибровку фильтров-сорбентов проводят в закрытом помещении, снабжаемом воздухом через фильтры Д-13 или аналогичные, заполненные материалом ФПП-15-3. Для калибровки фильтр устанавливают в пробоотборное устройство и определяют скорость потока через воздухозаборник. Измеренная объемная скорость аспирации должна составлять 30 ± 5 м /час. В случае отклонения скорости аспирации от указанной величины добавляют (отнимают) 2-3 слоя фильтрующего материала и повторяют калибровку.

На откалиброванный фильтр автоматическим дозатором наносят 0,05 см³ раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора SIS-2 таким образом, чтобы раствор был распределен на 3 – 4 точки. Упаковывают каждый фильтр в пакет из алюминиевой фольги и полиэтиленовый пакет. Готовые фильтры могут храниться без доступа прямого солнечного света в течение 30 дней.

5.3. Подготовка аэрозольного фильтра.

Партию кварцевых аэрозольных фильтров прогревают в сушильном шкафу при температуре 400°C в течение 6 часов. Упаковывают каждый фильтр в пакет из алюминиевой фольги и полиэтиленовый пакет. Готовые фильтры могут храниться без доступа прямого солнечного света в течение 30 дней.

5.4. Подготовка материала ППУ.

Диски из материала ППУ, вырезанные по диаметру кассеты заборного устройства материала помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют 16 часов толуолом. Очищенный материал отжимают от остатков растворителя на стеклянном листе и высушивают в боксе. На поверхность диска ППУ автоматическим дозатором наносят 0,05 см³ раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора SIS-2 таким образом, чтобы раствор был распределен на 3 – 4 точки. Каждый диск ППУ помещают в пакет из алюминиевой фольги и упаковывают в герметично закрывающийся контейнер. Готовые фильтры могут храниться без доступа прямого солнечного света в течение 30 дней.

5.5. Подготовка сорбента XAD-2.

Сорбент XAD-2 очищают сначала путем нескольких последовательных промывок водой, метанолом и дихлорметаном до тех пор, пока фильтраты не перестанут быть мутными. Затем XAD-2 экстрагируется в аппарате Сокслета толуолом в течение 48 ч. Затем XAD-2 промывается дихлорметаном, а оставшийся дихлорметан удаляется в роторном испарителе при контролируемом вакууме (50 кПа, температура ванны 40 С). Контроль чистоты XAD-2 осуществляется посредством экстракции толуолом и ГХ/МС-анализа. Очищенный сорбент хранится в стеклянной бутылке с герметически завинчивающейся пробкой.

Отбирают навеску XAD-2, подобранную таким образом, чтобы обеспечить толщину слоя в съемной кассете равную 5 см. На поверхность сорбента автоматическим дозатором наносят 0,05 см³ раствора изотопно-меченого стандарта-имитатора SIS-1 таким образом, чтобы раствор был распределен на 3 – 4 точки.

6. Отбор пробы воздуха

Отбор пробы воздуха проводят при отсутствии интенсивных атмосферных осадков, размещая пробоотборное устройство на высоте 1,5-2 м от поверхности земли.

Кассету воздушозаборника протирают этанолом и помещают в нее фильтр-сорбент СКВ или последовательно материал ППУ и аэрозольный фильтр или сорбент XAD-2 и аэрозольный фильтр. Устанавливают кассету таким образом, чтобы аэрозольный фильтр находился со стороны набегающего потока воздуха.

Установку фильтров и смену кассеты проводить в резиновых перчатках.

Включают насос пробоотборного устройства и определяют скорость протяжки воздуха в течение 1 мин. Фиксируют время начала отбора. При отсутствии у пробоотборного устройства интегрального датчика, определяющего суммарный объем отобранного воздуха, определение скорости протяжки проводят с интервалом 30 минут в течение всего пробоотбора. Данные фиксируют в журнале отбора. Длительность отбора выбирается в зависимости от используемого пробоотборного устройства таким образом, чтобы объем пробы составлял не менее 400 м³. Для отбора среднесуточной пробы отбор производят в течение 24 часов непрерывно или через равные промежутки времени.

Во время пробоотбора с интервалом 1 час измеряют температуру и атмосферное давление, данные фиксируют. Влажность воздуха и скорость ветра определяют дважды за время отбора.

По окончании пробоотбора пинцетом извлекают экспонированный фильтр-сорбент, свертывают его фронтальным слоем внутрь и помещают в пакет из алюминиевой фольги и упаковывают в стеклянный контейнер.

В случае использования аэрозольного фильтра и ППУ или XAD-2, аэрозольный фильтр складывают фронтальным слоем внутрь, заворачивают в пакет из алюминиевой фольги. Фильтр-сорбент (ППУ или XAD-2) помещают в стеклянную банку с завинчивающейся крышкой. Пакеты и банки маркируют, указывая место и длительность пробоотбора, общий объем отобранного воздуха.

Экспонированные фильтры, ППУ и XAD-2 могут храниться до 2-х месяцев при температуре -20°С без доступа прямого солнечного света.

Возможна транспортировка проб при комнатной температуре при длительности транспортировки, не превышающей трое суток.

6.1. Требования к отбору проб

а) Полевую холостую пробу отбирают перед каждым пробоотбором.

Результат анализа этой холостой пробы не должен превышать 10% от предельного допустимого значения (в ДЭ), при расчёте на тот же объём пробы, что и при отборе проб.

Если измеренное значение меньше, чем результат анализа холостой пробы, то полученный результат принимают меньшим или равным холостой пробе.

б) Если части пробоотборного устройства очищаются на месте перед повторным использованием, необходимо тщательно промыть все повторно используемые поверхности, контактирующие с пробой. Промывочный раствор сохраняют. Он должен быть проанализирован, если концентрация следующей пробы превысит предельное значение.

7. Определение объема отобранного воздуха

7.1. При наличии у пробоотборного устройства интегрального датчика объема, используют показания датчика.

7.2. При наличии у пробоотборного устройства датчика скорости потока, суммарный объем Q_i рассчитывают как:

$$Q_i = 60 S_f V_{op} t, \text{ м}^3 \quad (51),$$

где: Q_i - суммарный объем пробы, м^3 ;

S_f - площадь сечения кассеты пробоотборного устройства, м^2 ;

V_{op} - среднее арифметическое значение скорости потока за время отбора, $\text{м}/\text{с}$.

t - продолжительность отбора, мин.

Или:

$$Q_i = W_{op} t, \text{ м}^3 \quad (52),$$

где: Q_i - суммарный объем пробы, м^3 ;

W_{op} - среднее арифметическое значение объемной скорости прокачки, $\text{м}^3/\text{мин}$;

t - продолжительность отбора, мин.

7.3. Приведение объема пробы к нормальным условиям.

Объем отобранной пробы воздуха при нормальных условиях рассчитывают как:

$$Q_n = Q_i T_n P_f / T_f P_n \quad (53),$$

где: Q_n - объем пробы, приведенный к нормальным условиям;

Q_i - измеренный объем пробы, м^3 ;

T_n - абсолютная температура ($273,15 \text{ }^\circ\text{K}$);

P_f - атмосферное давление, kPa ;

T_f - температура воздуха, $\text{ }^\circ\text{K}$;

P_n - нормальное атмосферное давление ($101,325 \text{ kPa}$).

8. Требования к квалификации оператора

Отбор проб может производить специалист с образованием не ниже среднего, прошедший соответствующую подготовку.

Все работающие должны быть проинструктированы о работе с веществами 1-2- класса опасности, органическими растворителями, правилах работы в химической лаборатории и работы с электроустановками.

9. Акт отбора проб

Акт отбора проб должен включать информацию о том, выполнены ли требования данных методических указаний, а также следующую информацию:

- место отбора, дата, время;
- отклонения от регламента.

Условия отбора проб:

- материал фильтра (фильтра-сорбента);
- средняя скорость потока через фильтр;
- общий объем пробы;
- средняя температура воздуха;
- влажность воздуха;
- скорость и направление ветра;
- продолжительность отбора пробы, начало, окончание, перерывы, дата;

Исполнитель: (Фамилия, должность, подпись).

Представитель Заказчика: (Фамилия, должность, подпись).



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
Государственный научный метрологический центр
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 224.02.12.222/2008

Методика выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных
дibenzo-*п*-диоксинов и dibenzofuranов в пересчете на 2,3,7,8-tetraхлородibenzo-*п*-
диоксин в пробах промышленных выбросов в атмосферу методом хромато-масс-
спектрометрии,

разработанная Институт проблем эволюции и экологии им. А.Н. Северцова РАН;
ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных
сituаций» ФМБА России;
ГУ «Научно-производственное объединение «Тайфун», Федеральная
служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке МВИ
внедрения: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ,
другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней
метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими
характеристиками, приведенными в приложении.

диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (исследованность измерений) и (или) характеристики составляющих
погрешности (при необходимости – нормативы контроля)

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе

С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

В.И. Ганева

Дата выдачи: 23.12.2008 г.

Срок действия: 23.12.2013 г.



Приложение к свидетельству № 224.02.12.222 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений суммарного содержания полихлорированных дифенизо-*n*-диоксинов и дифензофuranов в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлородифенизо-*n*-диоксины в пробах промышленных выбросов в атмосферу методом хромато-масс-спектрометрии

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и правильности.

Диапазон измерений, $\text{пг}/\text{м}^3$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{\text{р}} \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm \delta_{\text{р}} \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности $P=0,95$), $\pm \delta \%$
от 1 до 1000 вкл.	30	25	65

2 Диапазон измерений, значение предела воспроизводимости при вероятности $P=0,95$.

Диапазон измерений, $\text{пг}/\text{м}^3$	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), $R, \%$
от 1 до 1000 вкл.	84

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизииности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

Зам. зав. лаб. 224
ФГУП «УНИИМ»

Гусев

Ю.С. Бессонов

* соответствует расширенной неопределенности $U_{\text{отн}}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.