Изображение государственного Герба Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**ПОЧВА, ОБРАБОТАННЫЕ БИООТХОДЫ И ИЛ.**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

**СТ РК EN 17503**

*(EN 17503:2022**Soil, sludge, treated biowaste and waste - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC, IDT)*

*Настоящий национальный стандарт является идентичным осуществлением европейского стандарта: EN 17503:2018 и принят с разрешения CEN,*

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

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Астана**

**Предисловие**

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

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

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 17503:2022, Soil, sludge, treated biowaste and waste - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) (Почва, обработанные биоотходы и ил. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов с использованием газовой хроматографии и жидкостной хроматографии высокого разрешения).

Европейский стандарт EN 17503:2018разработан Техническим комитетом CEN/TC 444 «Экологическая характеристика твердых матриц».

Перевод с английского языка - (en).

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

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

Степень соответствия – идентичная (IDT).

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

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

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

**Введение**

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) распространены повсеместно, поскольку они ежегодно выделяются в значительных количествах в окружающую среду в результате сжигания органических веществ, таких как уголь, мазут, бензин, древесина, отходы и растительные материалы. Поскольку некоторые из этих соединений ПАУ являются канцерогенными или мутагенными, их присутствие в окружающей среде (воздух, вода, почва, осадки и отходы) регулярно отслеживается и контролируется. В настоящее время определение ПАУ проводится в этих матрицах в большинстве обычных лабораторий в соответствии с предписанными этапами, указанными для отбора проб, предварительной обработки, экстракции, очистки путем измерения удельного содержания ПАУ с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим определением (ГХ-МС) или высокооэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) в сочетании с детекцией УФ-ДМД или флуоресценции (ВЭЖХ-УФ-ДМД/ФД). В настоящий стандарт включены методы и ГХ-МС и методы ВЭЖХ .

Настоящий стандарт был разработан путем слияния EN 16181:2018, первоначально разработанного как Техническая спецификация CEN в европейском проекте "ГОРИЗОНТАЛЬНЫЙ" и утвержденного CEN/TC 400 при поддержке BAM, с EN 15527, опубликованным CEN/TC 292.

Учитывая различные матрицы и возможные интерферирующие соединения, настоящий стандарт не содержит одного единственного возможного способа работы. Возможны несколько вариантов, в частности, связанные с очисткой. Возможна количественная оценка как с помощью ГХ-МС-детекции, так и с помощью   
ВЭЖХ-УФ-ДМД/ФД. Описаны четыре различных процедуры извлечения и три процедуры очистки. Использование внутренних стандартов и стандартов проб описано для того, чтобы провести внутреннюю проверку выбора процедуры извлечения и очистки. Эта методика, насколько это возможно, согласуется с методикой, описанной для полихлорированных дифенилов (ПХД) в EN 17322. Эта методика была протестирована на выносливость.

Настоящий стандарт применим и подтвержден для нескольких типов матриц, как указано в таблице 1 (результаты проверки см. также в приложении А).

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

**Содержание**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Введение |  |
| 1 | Область применения |  |
| 2 | Нормативные ссылки |  |
| 3 | Термины и определения |  |
| 4 | Основные положения |  |
| 5 | Интерференция |  |
| 6 | Техника безопасности |  |
| 7 | Реагенты |  |
| 8 | Аппаратура |  |
| 9 | Хранение и консервация образцов |  |
| 10 | Процедура |  |
| 11 | Характеристики производительности |  |
| 12 | Точность |  |
| 13 | Протокол испытания. |  |
| Приложение А (*информационное*) Повторяемость и воспроизводимость данных | |  |
| A.1 Материалы, использованные в межлабораторном сравнительном исследовании | |  |
| A.2 Результаты межлабораторного сравнения | |  |
| Приложение B (*информационное*) Примеры инструментальных условий и хроматограмм | |  |
| B.1 Измерение ПАУ с помощью ГХ-МС | |  |
| B.2 Измерение ПАУ с помощью ВЭЖХ-флуоресценции | |  |
| B.3 Пример условий измерения ПАУ с помощью ГХ-МС/МС | |  |
| Библиография | |  |

# НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАУ) В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ГХ) И ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ)**

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

**1 Область применения**

Настоящий стандарт устанавливает на различные методы количественного определения 16 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (см. таблицу 1) в почве, осадке, обработанных биологических отходах и отходах с использованием ГХ-МС или ВЭЖХ-УФ-ДМД/ФД, охватывающие широкий диапазон уровней загрязнения ПАУ (см. таблицу 1).

Примечание - Метод может быть применен к осадкам при условии, что пользователь продемонстрирует его достоверность. При использовании флуоресцентной детекции аценафтилен не может быть измерен.

Таблица 1 — Целевые анализируемые вещества, используемые в настоящем стандарте

|  |  |
| --- | --- |
| **Целевое анализируемое вещество** | **CAS-RNa** |
| Нафталин | 91-20-3 |
| Аценафтен | 83-32-9 |
| Аценафтилен | 208-96-8 |
| Флюорен | 86-73-7 |
| Антрацен | 120-12-7 |
| Фенантрен | 85-01-8 |
| Флуорантен | 206-44-0 |
| Пирен | 129-00-0 |
| Бенз[*а*]антрацен | 56-55-3 |
| Хризен | 218-01-9 |
| Бензо*[b*] флуорантен | 205-99-2 |

***Проект, редакция 2***

*Окончание таблицы 1*

|  |  |
| --- | --- |
| **Целевое анализируемое вещество** | **CAS-RNa** |
| Бензо[*k*]флуорантен | 207-08-9 |
| Бензо[*а*]пирен | 50-32-8 |
| Индено[*i,2,3-cd*]пирен | 193-39-5 |
| Дибенз[*a,h*]антрацен | 53-70-3 |
| Бензо[*ghi*]перилен | 191-24-2 |
| а Номер по реферативному журналу "Кемикал Абстрактс" CAS-RN. | |

Предел обнаружения зависит от определяющих факторов, используемого оборудования, качества химических веществ, используемых для извлечения образца, и очистки экстракта.

При условиях, указанных в настоящем стандарте, может быть достигнут нижний предел применения от 10 Мг/кг (в пересчете на сухое вещество) для почв, осадка и биологических отходов до 100 мг/кг (в пересчете на сухое вещество) для твердых отходов. Для некоторых конкретных образцов (например, битума) предел в 100 г/кг не может быть достигнут.

Осадок, отходы и обработанные биологические отходы могут отличаться по свойствам, а также по ожидаемым уровням загрязнения ПАУ и наличию интерферирующих веществ. Эти различия делают невозможным описание одной общей процедуры. Настоящий стандарт содержит таблицы решений, основанные на свойствах образца и используемой процедуре извлечения и очистки.

Метод может быть применен для анализа других ПАУ, не указанных в области применения, при условии, что пригодность будет доказана надлежащими собственными экспериментами по валидации.

Отбор проб не является частью настоящего стандарта. В зависимости от материалов необходимо учитывать следующие стандарты, например, EN 14899, ISO 5667-12 и   
EN ISO 5667-13.

2 Нормативные ссылки

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

EN 15002 Characterization of waste — Preparation of test portions from the laboratory sample (Характеристика отходов. Приготовление проб из лабораторной пробы)

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

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

EN ISO 5667-15 Water quality — Sampling — Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (Качество воды. Отбор проб. Часть 15. Руководство по сохранению и обращению с пробами осадка и отложений)

EN ISO 16720 Soil quality — Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis (Качество почвы. Предварительная обработка проб сублимационной сушкой для последующего анализа.)

EN ISO 22892 Soil quality — Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry (Качество почвы. Руководство по идентификации целевых соединений с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии)

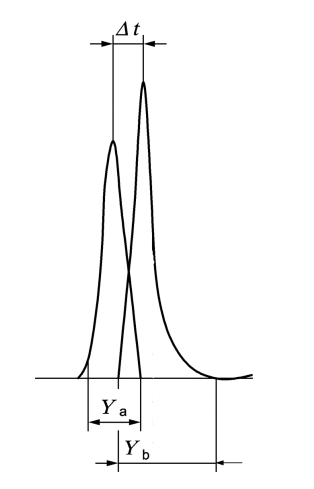
ISO 8466-1Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods — Part 1: Linear calibration function (Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов. Часть 1. Функция линейной калибровки)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 Критическая пара** (critical pair**):** пара ПАУ, разделенных до заданной степени (например, R = 0,5), гарантирующая, что хроматографическое разделение соответствует минимальным критериям качества.

Пример рисунке 1 показан пример хроматограммы критической пары.



(1)

где

R - интервал между пиками

Δt - разница во времени удержания двух пиков a и b в секундах, c

Ya - ширина пика у основания пика a в секундах, c

Y b - ширина пика у основания пика b в секундах, с

Рисунок 1 — Пример хроматограммы критической пары

**3.2** **Внутренний стандарт** (internal standard**):** соединение, добавляемое в известном количестве к образцу с начала протокола и обеспечивающее аналитический охват на протяжении всей процедуры, и которое используется для корректировки потерь во время подготовки и анализа образцов путем учета эффектов матрицы всей системы (восстановление, эффект ионизации, изменчивость отклика детектора прибора, например)

Примечание - Присутствие в образце изотопно-меченых в основном дейтерированных ПАУ или нативных ПАУ маловероятно

[ИСТОЧНИК: EN ISO 21253-2:2019, 3.10]

**3.3** **Стандарт проб** (injection standard**):** стандартная смесь, добавляемая к образцу перед впрыском в устройство ГХ-МС, для мониторинга изменчивости отклика прибора и расчета внутреннего стандартного восстановления

[ИСТОЧНИК: ISO 28540:2011, 3.4]

**3.4** **Стандарт извлечения** (extraction standard**):** ПАУ, который вряд ли будет присутствовать в образцах, добавляемых к образцу перед экстракцией, используемых для проверки эффективности экстракции и не используемых для целей количественной оценки

**3.5 Осадок** (sediment**)** твердый материал, как минеральный, так и органический, оседающий на дне водоема

[ИСТОЧНИК: ISO 5667-12:2017, 3.5]

4 Основные положения

В настоящем стандарте допускаются различные процедуры для разных этапов (модулей). Какие модули следует использовать, зависит от образца. В документе по стандартизации представлена рекомендация. Описаны критерии эффективности, и лаборатории, применяющие настоящий стандарт, несут ответственность за подтверждение соответствия этим критериям. Использование внутренних стандартов для добавления в образец препарата позволяет полностью проверить эффективность конкретной комбинации модулей для конкретного образца. Но использование внутренних стандартов не всегда дает информацию о высокой эффективности извлечения нативного ПАУ, связанного с матрицей.

После предварительной обработки образец экстрагируют подходящим растворителем.

Экстракт концентрируют путем выпаривания. При необходимости интерфирирующие соединения удаляются ­методом очистки, подходящим для конкретной матрицы, после стадии концентрирования.

Если необходима замена растворителя для анализа ВЭЖХ, концентрированный экстракт растворяют в соответствующем менее летучем полярном растворителе, смешивающемся с водой, а неполярный остаток экстракта удаляют при слабом потоке инертного газа.

Экстракт анализируют методом ГХ-МС с использованием капиллярной колонки со стационарной фазой низкой полярности или методом ВЭЖХ-УФ-ДМД/ФД с соответствующей колонкой для обращённо-фазовой хроматографии.

ПАУ идентифицируются и количественно определяются с помощью ГХ-МС путем сравнения относительного времени удерживания и относительных высот пиков (или площадей пиков) по отношению к добавленным внутренним стандартам, а также с помощью ВЭЖХ с использованием соответствующих переменных стандартных растворов для экстракции. Эффективность процедуры зависит от состава исследуемой матрицы.

5 Интерференция

5.1 Интерференция при отборе проб и извлечении

Используют пробоотборные сосуды  из материалов (предпочтительно из стали, алюминия или стекла), которые не влияют на образец во время контакта. Избегают использование изделий из пластмасс и других органических материалов во время отбора проб, хранения или извлечения образцов. Образцы хранят вдали от прямых солнечных лучей и длительного воздействия света.

Во время хранения образцов могут происходить потери ПАУ из-за адсорбции на стенках сосудов. Степень потерь зависит от времени хранения.

5.2 Интерференции при ГХ-МС

Вещества, которые совместно элюируются с целевым ПАУ, могут повлиять на определение. Эти интерференции могут привести к неполному разрешению сигналов и могут, в зависимости от их величины, повлиять на достоверность и точность аналитических результатов. Перекрытие пиков не позволяет интерпретировать результат. Асимметричные пики и пики, более широкие, чем соответствующие пики эталонного вещества, указывают на интерференцию.

Хроматографическое разделение между дибенз[*a,h*]антраценом и   
индено[*1,2,3-cd*]пиреном в основном имеет решающее значение. Из-за различий в их молекулярной массе количественная оценка может быть произведена методом массового селективного обнаружения. При обнаружении неполного разрешения необходимо проверить интегрирование пиков и, при необходимости, исправить его.

В качестве критериев качества для капиллярной колонки должно быть установлено достаточное разрешение (например, 0,8) между пиками бензо[*b*]флуорантена и бензо[*k*]флуорантена, а также бензо[a]пирена и бензо[e]пирена. Бензо[*b*]флуорантен и бензо[*j*]флуорантен не могут быть разделены. Может случиться так, что сигнал трифенилена не полностью отделен от сигналов бенз[*а*]антрацена и хризена. В этом случае это должно быть указано в отчете.

5.3 Интерференция при ВЭЖХ

Вещества, которые проявляют либо флуоресценцию, либо ослабление и совместно элюируются с определяемыми ПАУ, могут помешать определению. Эти интерференции могут привести к неполному разрешению сигналов и могут, в зависимости от их величины, повлиять на достоверность и точность аналитических результатов. Перекрытие пиков не позволяет интерпретировать результат. Асимметричные пики и пики, более широкие, чем соответствующие пики эталонного вещества, предполагают наличие интерференции. Эта проблема может возникнуть для нафталина и фенантрена в зависимости от селективности используемых фаз.

Неполное удаление растворителей, используемых для извлечения и очистки образцов, может привести к плохой воспроизводимости времени удерживания и более широким пикам или двойным пикам, особенно для 2- и 3-кольцевых ПАУ. Экстракты должны быть достаточно разбавлены ацетонитрилом для ВЭЖХ-анализа, в противном случае обнаружению нафталина и 3-кольцевого ПАУ может помешать широкий пик толуола.

Обычно сигнал перилена не полностью отделяется от сигнала бензо [b] флуорантена, но при выборе селективной длины волны пик перилена может быть подавлен.

6 Техника безопасности

Некоторые ПАУ обладают высокой канцерогенностью, и с ними следует обращаться с особой осторожностью. Следует избегать контакта с твердыми материалами, экстрактами растворителей и растворами стандартных ПАУ. Настоятельно рекомендуется, чтобы стандартные растворы готовились централизованно в надлежащим образом оборудованных лабораториях или приобретались у поставщиков, специализирующихся на их приготовлении.

Загрязнение сосудов ПАУ может быть обнаружено путем облучения ультрафиолетовым светом с длиной волны 366 нм

Растворы с добавление растворителя, содержащие ПАУ, должны утилизироваться способом, одобренным для утилизации токсичных отходов.

При обращении с гексаном необходимо соблюдать меры предосторожности в связи с его нейротоксическими свойствами.

В отношении всех опасностей, связанных с этим методом, следует соблюдать национальные нормативы.

7 Реагенты

7.1 Общие положения

Все реагенты должны соответствовать признанному аналитическому классу. Чистота используемых реагентов должна быть проверена путем проведения холостого испытания, как описано в разделе 10.1. Холостая проба должна составлять менее 50 % от минимального предела отчетности.

7.2 Реагенты для экстракции

7.2.1 Ацетон, (2-пропанон), (CH3)2CO.

7.2.2 Толуол, C7H8.

7.2.3 Петролейный эфир, диапазон кипения от 40 °C до 60 °C.

Допускаются гексаноподобные растворители с диапазоном кипения от 40 °C до   
98 °C.

7.2.4 Сульфат натрия, NA2SO4. Безводный сульфат натрия хранят в тщательно закрытой упаковке.

7.2.5 Дистиллированная вода или вода эквивалентного качества, H2O.

7.2.6 Хлорид натрия, NaCl.

7.2.7 Вещество-хранитель (высококипящее соединение, например, октан, нонан).

7.3 Реагенты для очистки

7.3.1 Очистка A с использованием оксида алюминия

7.3.1.1 Оксид алюминия, Al2O3 Основной или нейтральный, удельная поверхность 200 м2/г, активность Супер I [9].

7.3.1.2 Дезактивированный оксид алюминия. Дезактивируется примерно 100 г/кг воды.

Добавляют примерно 10 г воды (7.2.5) к 90 г оксида алюминия (7.3.1.1). Встряхивают до тех пор, пока не исчезнут все комочки. Оксиду алюминия дают остыть перед использованием в течение примерно 16 часов, изолируют от воздуха, необходимо использовать максимум в течение двух недель.

Активность зависит от содержания воды. Может потребоваться отрегулировать содержание воды.

Примечание - Также можно использовать имеющиеся в продаже оксиды алюминия с массовой долей воды 100 г/кг.

7.3.2 Очистка B с использованием силикагеля 60 для колоночной хроматографии

7.3.2.1 Силикагель 60, размер частиц от 63 мкм до 200 мкм.

7.3.2.2 Силикагель 60, содержание воды (массовая доля) w(H2o) = 10 %.

Силикагель 60 (7.3.2.1) нагревают в течение не менее 3 ч при 450 °C, охлаждают и хранят в эксикаторе, содержащем перхлорат магния или подходящий осушающий реагент. Перед использованием нагревают не менее 5 часов при температуре 130 °C в сушильной печи. Затем остужают в эксикаторе. Силикагель помещают в колбу с пробкой и добавляют 10 % воды (7.2.5) (массовая доля), сперва интенсивно встряхивают в течение 5 минут до исчезновения комков, а затем в течение 2 часов в устройстве для встряхивания (8.1.3). Дезактивированный силикагель хранят при отсутствии воздуха, необходимо использовать в течение двух недель.

7.3.3 Очистка C с использованием гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

7.3.3.1 Bio-Beads (Био шарики)® S-X3 [1](#bookmark9)).

7.3.3.2 Этилацетат, C4h8O2.

7.3.3.3 Циклогексан, C 6 H 12.

Приготовление ГПХ, например: Помещают 50 г Bio-Beads® S-X3 (7.3.3.1) в колбу Эрленмейера объемом 500 мл и добавляют 300 мл элюирующей смеси, состоящей из циклогексана (7.3.3.3) и этилацетата (7.3.3.2) 1:1 (объемная доля), чтобы шарики набухли. После кратковременного перемешивания, до исчезновения комков, колбу держат закрытой в течение 24 часов. Затем суспензию сливают в хроматографическую пробирку для ГПХ. Примерно через три дня надавите на поршни колонны так, чтобы уровень заполнения составлял примерно 35 см. Для дальнейшего сжатия геля прокачивают примерно 2 л элюирующей смеси через колонну со скоростью потока 5 мл • мин-1 и вдавливают поршни, чтобы получить уровень заполнения примерно 33 см.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

1) Bio-Beads® является примером подходящего продукта, доступного в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением CEN данного продукта. Возможно использование эквивалентных продукты, если может быть доказано, что они приводят к тем же результатам.

7.4 Реагенты для хроматографического анализа

7.4.1 ГХ-Анализ

7.4.1.1 Газ-носитель для ГХ-МС

Используются газы высокой чистоты и в соответствии со спецификациями производителя.

7.4.2 ВЭЖХ-анализ

7.4.2.1 Ацетонитрил (CH3 CN) или метанол (CH3 OH), степень чистоты ВЭЖХ.

7.4.2.2 Сверхчистая вода, степень чистоты ВЭЖХ.

7.4.2.3 Гелий, He, подходящей чистоты для дегазации растворителей.

7.5 Стандарты

7.5.1 Общие положения

Выбирают внутренние и/или стандарты извлечения, физические и химические свойства которых (такие как поведение при экстракции, время удерживания) аналогичны свойствам анализируемых соединений. Для ГХ-МС в качестве внутренних стандартов для оценки результатов должны использоваться минимум четыре дейтерированных внутренних стандарта.

7.5.2 Калибровочные вещества и внутренние стандарты

В таблице 2 указаны нативный и дейтерированный ПАУ, которые будут использоваться для калибровки. Регулярно проверяют стабильность внутренних стандартов.

Таблица 2 — Нативный ПАУ и дейтерированный ПАУ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Эталонные вещества ПАУ | | Вещества внутреннего стандарта (дейтерированные ПАУ) | |
| Нафталин | (CAS-RN 91-20-3) | Нафталин-d8 | (CAS-RN 1146-65-2) |
| Аценафтен | (CAS-RN 83-32-9) | Аценафтен-d10 | (CAS-RN 15067-26-2) |
| Аценафтилен | (CAS-RN 208-96-8) | Аценафтилен-d8 | (CAS-RN 93951-97-4) |
| Флюорен | (CAS-RN 86-73-7) | Флуорен-d10 | (CAS-RN 81103-79-9) |
| Антрацен | (CAS-RN 120-12-7) | Антрацен-d10 | (CAS-RN 1719-06-8) |
| Фенантрен | (CAS-RN 85-01-8) | Фенантрен-d10 | (CAS-RN 1517-22-2) |
| Флуорантен | (CAS-RN 206-44-0) | Флуорантен-d10 | (CAS-RN 93951-69-0) |
| Пирен | (CAS-RN 129-00-0) | Пирен-d10 | (CAS-RN 1718- 52-1) |
| Бенз[а]антрацен | (CAS-RN 56-55-3) | Бенз [*а*] антрацен-d12 | (CAS-RN 1718-53-2) |
| Хризен | (CAS-RN 218-01-9) | Хризен-d12 | (CAS-RN 1719-03-5) |
| Бензо[*b*] флуорантен | (CAS-RN 205-99-2) | Бензо[*b*] флуорантен | (CAS-RN 93951-98-5) |

*Окончание таблицы 2*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Эталонные вещества ПАУ | | Вещества внутреннего стандарта (дейтерированные ПАУ) | |
| Бензо[*k*]флуорантен | (CAS-RN 207-08-9) | Бензо[*k*]флуорантен-d12 | (CAS-RN 93952-01-3) |
| Бензо[*f*]флуорантен а | (CAS-RN 205-82-3) |  |  |
| Бензо[*а*]пирен | (CAS-RN 50-32-8) | Бензо[*a*]пирен-d12 | (CAS-RN 63466-71-7) |
| Бензо[*e*]пирен a | (CAS-RN 192-97-2) |  |  |
| Индено[*1,2,3-cd*]пирен | (CAS-RN 193-39-5) | Индено[*1,2,3-cd*]пирен-d12 | (CAS-RN 203578-33-0) |
| Дибенз[*a,h*]антрацен | (CAS-RN 53-70-3) | Дибенз[*a,h*]антрацен -d14 | (CAS-RN 13250-98-1) |
| Бензо[*ghi*]перилен | (CAS-RN 191-24-2) | Бензо[*ghi*]перилен-d12 | (CAS-RN 93951-66-7) |
| a Не входит в состав 16 целевых аналитов, но применим для проверки разрешения при разделении бензо[*a*]пиреном для измерений ГХ. | | | |

Примечания:

1. Стандарты ПАУ с маркировкой 13C12 также могут использоваться в качестве внутренних стандартов.

2. Стандартные растворы ПАУ и отдельные твердые вещества ПАУ с известным содержанием доступны у ограниченного числа поставщиков.

При анализе сильно загрязненных образцов, для дальнейшей ­очистки часто используется аликвота экстракта. Это делает затраты на анализы, вызванные использованием дейтерированного стандарта, очень высокими. В этих случаях допускается добавление внутреннего стандарта в два этапа. Шаг 1 добавление немаркированных внутренних стандартов к образцу. Этап 2 добавление дейтерированных соединений к аликвоте экстракта, используемого для очистки.

Для ВЭЖХ 6-метилхризен, 1-метилнафталин или другие алкилированные ПАУ, которые отсутствуют в образце и которые в достаточной степени отделены от целевого ПАУ, могут быть использованы в качестве внутреннего или стандарта извлечения.

7.5.3 Стандартная проба

Если требуется для ГХ-МС, к конечному экстракту перед вводом ГХ-МС можно добавить дейтерированный ПАУ, такой как 1-метилнафталин-d10, трифенилен-d12 и перилен-d12, чтобы проверить извлечение дейтерированных внутренних стандартов.

7.6 Подготовка стандартного раствора

7.6.1 Общие положения

Процедура приготовления стандартных растворов для ГХ-МС и ВЭЖХ одинакова, используются только разные растворители.

Из-за опасного характера используемых веществ, предпочтительны коммерчески доступные - предпочтительно сертифицированные - стандартные растворы или смешанные стандартные растворы. Очень настоятельно рекомендуется избегать контакта с кожей.

Рабочие стандартные растворы должны быть в том же растворителе, что и экстракт.

Первичные и разбавленные стандартные растворы хранят в темном месте при температуре (5 ± 3) °C. Растворы стабильны в течение не менее одного года при условии, что испарение растворителя незначительно.

ПАУ для анализа, присутствующие в смешанных стандартных растворах, должны быть разделены с помощью используемых хроматографических колонок (см. 3.1, 5.2, 5.3).

7.6.2 Подготовка стандартных калибровочных растворов для ГХ-МС

Готовят индивидуальные концентрированные первичные стандартные растворы примерно 0,4 мг/мл в гексаноподобном растворителе (7.2.3), взвешивая приблизительно 10 мг каждого из калибровочных стандартов (7.5.2, таблица 3, левая колонка) с точностью до 0,1 мг и растворяя их в 25 мл гексаноподобного растворителя.

Объединяют небольшие количества (от 2 мл до 10 мл) этих отдельных исходных стандартных растворов в смешанный стандартный раствор ПАУ.

7.6.3 Подготовка раствора внутреннего стандарта  для ГХ-МС

Готовят концентрированный исходный раствор внутреннего стандарта, содержащий по меньшей мере четыре различных компонента (7.5.2 таблица 3, правая колонка), около 0,4 мг/мл в одном из растворителей, используемых для экстракции (в таблице 4 указаны соответствующие растворители), взвешивая приблизительно 10 мг каждого из выбранных внутренних стандартов с точностью до 0,1 мг и растворяя их в 25 мл экстракционного растворителя или гексаноподобного растворителя. Из этого раствора готовят вторичный раствор внутреннего стандарта такой концентрации, чтобы добавленное количество давало пик с измеряемой площадью пика или высотой пика на хроматограмме (по крайней мере, в 10 раз превышающий предел обнаружения).

Если используется двухэтапная процедура для ГХ-МС, готовят два разных раствора внутреннего стандарта, один из которых содержит немаркерованные соединения. В первом растворе внутреннего стандартна должны использоваться по меньшей мере два немаркированных соединения и по меньшей мере четыре дейтерированных соединения во втором растворе.

7.6.4 Подготовка ввода стандартного раствора для ГХ-МС

Готовят концентрированный исходный раствор внутреннего стандарта для ввода, содержащий, по меньшей мере, одно соединение (7.5.3), около 0,4 мг/мл в соответствующем растворителе, таком же, как тот, который использовался для экстракта, путем взвешивания приблизительно 10 мг выбранных стандартов для ввода с точностью до 0,1 мг и растворения его в 25 мл. Из этого раствора готовят вторичный раствор внутреннего стандарта такой концентрации, чтобы добавленное количество давало пик с измеряемой площадью пика или высотой пика на хроматограмме (по крайней мере, в   
10 раз превышающий предел обнаружения).

7.6.5 Подготовка калибровочных стандартных растворов для ВЭЖХ

Готовят индивидуальные концентрированные первичные стандартные растворы примерно 0,4 мг/мл в гексаноподобном растворителе (7.2.3), взвешивая приблизительно 10 мг каждого из калибровочных стандартных растворов (7.5.2, таблица 3, левая колонка) с точностью до 0,1 мг и растворяя их в 25 мл ацетонитрила.

Объединяют небольшие количества (от 2 мл до 10 мл) этих отдельных исходных стандартных растворов в смешанный стандартный раствор ПАУ.

7.6.6 Приготовление экстракционного стандартного раствора для ВЭЖХ

Восстанавливают концентрированный стандартный раствор первичной экстракции, содержащий один или несколько алкилированных ПАУ, например, 6-метилхризен, 1-метилнафталин в количестве около 0,4 мг/мл в ацетонитриле (7.4.2.1), взвешивая приблизительно 10 мг каждого из выбранных стандартов с точностью до 0,1 мг и растворяя их в 25 мл ацетонитрила. Из этого раствора готовят стандартный раствор вторичной экстракции такой концентрации, чтобы добавленное количество давало пик с измеряемой площадью пика или высотой пика на хроматограмме (по крайней мере, в   
10 раз превышающий предел обнаружения).

8 Аппаратура

8.1 Процедуры извлечения и очистки

8.1.1 Общие положения

Вся лабораторная посуда и материалы, которые соприкасаются с образцом или экстрактом, должны быть тщательно очищены.

8.1.2 Сосуды для отбора проб, изготовленные из стекла, нержавеющей стали, алюминия, перфторалкокси или фторированного этилен пропилена, со стеклянной пробкой или завинчивающейся крышкой и уплотнением из политетрафторэтилена (ПТФЭ) соответствующего объема.

Примечание — По соображениям безопасности образцы биологически активного ила не должны храниться в герметичном контейнере.

8.1.3 Устройство для встряхивания с горизонтальным перемещением (от 200 до   
300 ударов в минуту) или устройство для встряхивания с вращением с донышка на крышку.

8.1.4 Водяная баня, регулируемая до 100 °C.

8.1.5 Делительные воронки соответствующего объема.

8.1.6 Колбы Эрленмейера соответствующего объема.

8.1.7 Экстрактор Сокслета, состоящее из круглодонной колбы, например, 100 мл, экстракторов Сокслета и патронов Сокслета, например, 27 мм x 100 мм, вертикальных холодильников, например, 300 мм, нагревательного устройства.

8.1.8 Испарительный концентратор Кудерна-Даниша.

Другие испарители, например роторный испаритель, могут быть использованы, если они считаются одинаково подходящими.

8.1.9 Кипелки, стеклянные или фарфоровые шарики.

8.1.10 Кварцевая вата или силанизированная стекловата.

Примечание — Работа с кварцевой ватой создает риск для здоровья из-за выделения мелких частиц кварца. Их вдыхание следует избегать, используя вытяжной шкаф и респиратор.

8.1.11 Калиброванные пробирки с номинальной емкостью (от 10 мл до 15 мл) и пробкой из матового стекла.

8.1.12 Хроматографические трубки (Хроматографическая колонка из стекла, внутренний диаметр от 5 мм до 10 мм, длина, например, 600 мм).

8.1.13 Устройство для разрушения ультразвуком.

8.1.14 Оборудование для жидкостной экстракции под давлением (ЖЭПД), сочетающее повышенную температуру и давление с жидкими растворителями для достижения экстракции анализируемых веществ из твердой матрицы.

8.1.15 Гель-проникающий хроматограф, разновидность жидкостного хроматографа, который разделяет молекулы на основе их размера с помощью колонок, заполненных очень мелкими пористыми частицами.

8.2 Газовый хроматограф

8.2.1 Общие положения

Газовый хроматограф, оснащенный недискриминационной системой впрыска, капиллярной колонкой и масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

8.2.2 Капиллярные колонки

Капиллярные колонки с низким и средним содержанием капилляров, такие как стационарная фаза 5% фенилметилсиликона, нанесенная на капиллярную колонку из плавленого кремнезема или эквивалентную колонку из химически связанной фазы.

Их размеры должны быть достаточными для разделения критических пар, упомянутых в 5.2. В целом длина колонки обычно составляет от 25 м до 60 м, внутренний диаметр от 0,18 мм до 0,325 мм и толщина пленки от 0,1 мкм до 0,5 мкм.

8.3 Высокоэффективный жидкостный хроматограф

8.3.1 Общие положения

Система ВЭЖХ, оснащенная в соответствии с требованиями ультрафиолетовой (УФ) и флуоресцентной детекцией (ФД), а также системой оценки данных, включая:

— узел дегазации, например, для дегазации вакуумом или гелием;

— аналитические насосы, способные к бинарному градиентному элюированию;

— термостат колонн , способный поддерживать постоянную температуру в пределах (± 0,5) °C;

— детектор флуоресценции, способный программировать по меньшей мере шесть пар длин волн, включая затухание/усиление, оснащенный монохроматором (ами);

— УФ-детектор (с переменной длиной волны) или диодная матрица.

8.3.2 Аналитическая разделительная колонка

Колонка ВЭЖХ с обращенной фазой, отвечающая требованиям разделения, описанным в B.

9 Хранение и консервация образцов

9.1 Хранение образцов

Образцы должны быть проанализированы как можно скорее после отбора проб. Это относится, в частности, к исследованию микробиологически активных твердых веществ.

При необходимости образцы осадка должны храниться в соответствии с   
EN ISO 5667-15.

Высушенные образцы можно хранить при комнатной температуре в темном месте до одного месяца. Образцы почвы должны храниться в соответствии, например, с ISO 18512.

Во время хранения образцов могут происходить потери ПАУ из-за адсорбции на стенках сосудов. Степень потерь зависит от времени хранения.

9.2 Предварительная обработка образца

Для получения испытуемого образца необходимо выполнить соответствующую предварительную обработку образцов в соответствии с EN 16179 (осадок, биологические отходы и почва) или EN 15002 (отходы), если не указано иное, с учетом конкретных процедур сушки, указанных в таблице 3.

Полная сушка образца необходима, если для экстракции используются приборы Сокслет или ЖЭПД. Полная сушка также рекомендуется, если образец должен храниться в течение длительного периода.

Таблица 3 — Методы сушки образцов различных матриц для последующего анализа ПАУ

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Матрица | Способ сушки | | | |
| Сублимационная сушка  **(EN ISO 16720)** | Na2SO4 | Сушка  Т < 40 °C | Без сушки |
| Осадок | xa | xb |  |  |
| Биологические отходы (компост, смешанные отходы) | xa | x | xa | x |
| Почва  Осадок | xa | x | xa | x |
| Отходы | xa | x | xa | x |
| а Возможна потеря нафталина.  b Na2SO4 может быть использован для сохранения гигроскопичного высушенного осадка. | | | | |

Для получения однородной и репрезентативной тестовой порции может потребоваться одна или несколько стадий измельчения. Выбор метода зависит от характера образца и необходимого размера частиц. Как правило, уменьшение размера частиц представляет собой многоступенчатую операцию, которая подразумевает использование последовательности различных методов, таких как дробление, резка или измельчение.

Для измельчения образцов, имеющих пластичную или пастообразную консистенцию, требуется охрупчивание жидким азотом и уменьшение размера частиц до менее 0,5 мм, например, с помощью ультрацентробежной мельницы.

10 Процедура

10.1 Холостое испытание

Холостое испытание проводят в соответствии с применяемой процедурой (выбранная процедура экстракции и очистки), используя то же количество реагентов, которые используются для предварительной обработки, экстракции, очистки и анализа образца. Холостую пробу анализируют непосредственно перед анализом образцов, чтобы продемонстрировать достаточную свободу от загрязнения. Холостая проба должна составлять менее 50 % от минимального предела отчетности.

10.2 Извлечение

10.2.1 Общие положения

В зависимости от исследуемого образца (матрицы и содержания влаги) выбирают подходящую процедуру экстракции (см. таблицу 5). Выбор экстракционного растворителя считается более важным, чем сама процедура и экстракционные устройства для извлечения ПАУ из матриц. Поскольку некоторые из целевых ПАУ относительно нерастворимы в обычных неполярных растворителях, таких как гексаноподобный растворитель, эфир и другие углеводороды, выбор растворителей должен производиться в соответствии с ожидаемым уровнем загрязнения.

Процедура экстракции 1 (10.2.2) рекомендуется, если важно разбить агрегаты в образце, чтобы достичь ПАУ. Это особенно важно для образцов почвы, содержащих частицы глины. С влажными образцами эти процедуры должны применяться для удаления воды.

Если растворение ПАУ является наиболее важным этапом (отходы и сильно загрязненная почва и материалы, богатые органическими веществами), а образец сухой, рекомендуется процедура экстракции 2 (10.2.3) с использованием прибора Сокслета. Для осадков было показано, что применимыми являются экстракция прибором Сокслета или жидкостью под давлением. Однако общее правило не может быть приведено, поскольку образцы могут содержать все: каменные материалы, органические вещества и (пластиковые) отходы.

Могут быть использованы другие процедуры экстракции, например микроволновая печь, при условии что:

— лаборатория может показать, что эффективность экстракции эквивалентна одной из процедур экстракции 1, 2 или 3, как описано в документе по стандартизаии, или

— образец требует другого подхода, как показано лабораторией, и результаты процедуры соответствуют критериям эффективности, описанным в 10.6.6 и 11.

Примечание - Для применения этого документа для некоторых видов отходов было показано, что добавление ацетона при экстракции прибором Сокслета является эффективным.

Процедуры экстракции, описанные в настоящем стандарте, позволяют извлечь до   
20 г сухого образца. Если исследуемый образец имеет низкую плотность (т.е. некоторые матрицы) или образец однороден, в зависимости от ожидаемого содержания ПАУ и однородности образца, можно использовать меньшее количество образца. Как правило, можно использовать следующие количества: от 10 г до 20 г осадка сточных вод, от 10 г до   
25 г отходов, от 5 г до 20 г компоста или от 2 г до 20 г почвы или осадка. Количество пробы должно быть взвешено с точностью до 1 %.

Таблица 4 — Процедура извлечения, используемая для различных матриц

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состояние влажности испытуемого образца | Матрица | Экстракционный растворитель | Способ извлечения | Процедура извлечения | Замечание |
| Сухой | Почва, осадок, ил, биологические отходы, отходы | Ацетон/петролейный эфир или гексаноподобный растворитель | Перемешивание, встряхивание с донышка на крышку, обработка ультразвуком | Процедура извлечения 1 (см. 10.2.2) |  |

*Окончание таблицы 4*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состояние влажности испытуемого образца | Матрица | Экстракционный растворитель | Способ извлечения | Процедура извлечения | Замечание |
|  | Отходы с большим содержанием пластика |  |  |  |  |
|  | Высоко  загрязненная почва, осадок, ил, биологические отходы, компост | Толуол, петролейный эфир или подобный гексану растворитель | метод Сокслета, Экстракция жидкостью под давлением | Процедура извлечения 2 (см. 10.2.3), Процедура извлечения 3 (см. 10.2.4) |  |
| Мокрый | Почва, осадок, ил,  биологические отходы, отходы | Ацетон/петролейный эфир или гексаноподобный растворитель | Перемешивание  вращением с донышка  на крышку  разрушение ультразвуком | Процедура извлечения 1  (см. 10.2.2) | Также применимо для полевых влажных образцов с сухим веществом  содержание > 75 % |
|  | Почва, осадок, ил, биологические отходы, отходы | Ацетон/ петролейный эфир или гексаноподобный растворитель/ NaCl | Перемешивание | Процедура извлечения 1 (см. 10.2.2) |  |

10.2.2 Процедура извлечения 1: растворитель, подобный ацетону/гексану, и перемешивание или разрушение ультразвуком

Образец помещают в бутылку (8.1.2). Добавляют определенный объем вторичного раствора внутреннего стандарта (7.6.3 или 7.6.6). Добавляют 50 мл ацетона (7.2.1) к тестируемому образцу и извлекают путем тщательного встряхивания с помощью встряхивающего устройства (8.1.3) или разрушения ультразвуком в течение 30 минут для каменных материалов. Затем добавляют 50 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3) и снова встряхивают или тщательно обрабатывают ультразвуком, по крайней мере, в течение 1 часа. Используют горизонтальное встряхивающее устройство или встряхивание с донышка на крышку (8.1.3) и обеспечивают перемещение растворителя во флаконе с образцом как можно дольше (в горизонтальном положении). После того как твердые частицы осядут, надосадочную жидкость сливают. Твердую фазу промывают 50 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3) и снова сливают. Экстракты собирают в делительную воронку (8.1.5) и удаляют ацетон путем двукратного встряхивания с использованием 400 мл воды (7.2.5). Экстракт сушат над сульфатом натрия. (7.2.4). Сульфат натрия промывают петролейным эфиром или гексаноподобным растворителем (7.2.3) и добавляют промывку к экстракту.

Примечание - Показано, что водопроводная вода может быть применима для удаления ацетона, поскольку целевые соединения отсутствуют.

В случае отходов с высокой долей пластика, например, пластиковых стружек, экстракция растворителем, содержащим ацетон, приводит к большому количеству сопутствующих экстрактивных веществ. В этих случаях экстракцию следует проводить дважды с помощью 50 мл гексаноподобного растворителя (7.2.3).

Если образец содержит воду до 25 %, можно использовать ту же процедуру. Если содержание воды в образце превышает 25 %, эта процедура менее эффективна, и количество ацетона должно быть увеличено. Соотношение ацетон: вода должно быть не менее 9:1. Соотношение ацетон: гексаноподобный растворитель должно поддерживаться постоянным 1:2.

Определенное количество внутреннего стандарта, добавляемого во всех процедурах экстракции, должно иметь такое количество, чтобы их концентрации в конечном экстракте находились в пределах рабочего диапазона метода обнаружения. Как правило, концентрация индивидуальных внутренних стандартов в конечном экстракте составляет 0,1 мкг/мл. Для "смачивания" всего образца рекомендуется минимальное количество внутреннего стандарта 100 мкл.

Примечание - В матрицах с высоким содержанием органических веществ (например, некоторого количества осадка) могут потребоваться более длительные процедуры экстракции. Процедура экстракции 2 (10.2.3) может быть предпочтительной для таких образцов.

10.2.3 Процедура экстракции 2: Экстракция Сокслета

Высушенный тестовый образец (9.2) помещают в экстракционную вставку (8.1.7). Добавляют определенное количество вторичного раствора внутреннего стандарта (7.6.3 или 7.6.6) и приблизительно 70 мл экстракционного растворителя (7.2.2 или 7.2.3) в сосуд для экстракции. Извлекают образец с помощью экстрактора Сокслета (8.1.7). Продолжительность экстракции должна быть рассчитана с учетом как минимум   
100 циклов экстракции.

Примечания:

1. Если образец гигроскопичен и не высушен непосредственно перед анализом, добавляют Na2SO4 к образцу, чтобы получить сыпучий материал.

2. Использование смеси ацетона/петролейного эфира в сочетании с экстрактором Сокслета также допускается для экстракции при условии, что точки кипения максимально близки для обеспечения одинакового состава экстракционной смеси в жидкой и газовой фазах.

10.2.4 Процедура экстракции 3: Экстракция жидкостью под давлением (ЖЭПД)

Устройство (8.1.14) подготавливают в соответствии с инструкциями изготовителя. Объем выбранной ячейки зависит от уровня загрязнения и объема анализируемой пробы. Целлюлозный фильтр помещают на дно ячейки и добавляют образец или смесь образца с кизельгуром или морским песком в экстракционную ячейку. Добавляют определенный объем вторичного раствора внутреннего стандарта (7.6.3 или 7.6.6). При необходимости добавляют дополнительно кизельгур или морской песок, чтобы ячейка была полностью заполнена. Плотно закрывают ячейку и следуют инструкциям производителя. В зависимости от содержания влаги выбирают гексаноподобный растворитель (7.2.3) или смесь гексаноподобного растворителя (7.2.3) и ацетона (7.2.1).

Пример настройки оборудования ЖЭПД:

— температура: 100 °С;

— давление: 107 Па (100 бар);

— статическая фаза: 10 мин;

— количество циклов: 2;

— промывка: 20 мл (4 мин).

Когда экстракция завершена, объем экстракта измеряют или заполняют до определенного объема.

10.2.5 Процедура экстракции 4: ацетон/гексаноподобный растворитель/хлорид натрия и перемешивание

Берут некоторое количество влажной пробы и помещают ее в сосуд для отбора проб емкостью 1 л (8.1.2). Добавляют определенный объем вторичного раствора внутреннего стандарта (7.6.3 или 7.6.6). Если образец сухой, добавляют 50 мл воды. Для влажных образцов количество добавляемой воды рассчитывают по формуле (2):

(2)

где *m*w - масса добавляемой воды, выраженная в граммах, г;

*m*E - представляет собой массу просеянного образца, выраженную в граммах, г;

mH2O - содержание воды в образце, определенное в соответствии с EN 15934, выраженное в процентах по массе, %.

Добавляют 40 г хлорида натрия (7.2.6), 100 мл ацетона (7.2.1) и 50 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3) к увлажненным заготовкам, закрывают контейнер и встряхивают его с помощью встряхивающего устройства (8.1.3) в течение не менее 12 ч.

Органическая фаза должна быть отделена, при необходимости, с помощью центрифуги с плотно закрытыми чашами центрифуги. Экстракт собирают в делительную воронку емкостью 1 л. Экстракт высушивают над сульфатом натрия (7.2.4) и переносят высушенный экстракт в концентратор (8.1.8). Сульфат натрия промывают петролейным эфиром или гексаноподобным растворителем (7.2.3) и добавляют промывку к экстракту.

10.3 Концентрация

10.3.1 Общие положения

При необходимости концентрируют экстракт примерно до 10 мл путем выпаривания с помощью концентратора (8.1.8). При необходимости добавляют кипелки (8.1.9). Концентрированный экстракт переносят в градуированную пробирку (8.1.11) и концентрируют до 1 мл, используя слабую струю азота или другого инертного газа при комнатной температуре. Если объем сокращен до количества менее 1 мл, его увеличивают до этого объема с помощью соответствующего растворителя.

Примечание - Слишком высокие температуры и слишком большой поток азота могут привести к потере более летучего ПАУ.

Чтобы предотвратить потери наиболее летучих ПАУ, необходимо избегать испарения до сухости. Желательно добавить небольшое количество (одну каплю) вещества-хранителя (7.2.7).

В сильно загрязненных образцах для дальнейшей очистки используют аликвоту. Определяют фракцию экстракта, используемого для дальнейшей очистки. Если в качестве стандарта извлечения, добавляемого к образцу, использовались немеченые ПАУ, добавляют определенное количество раствора внутреннего стандарта, содержащего дейтерированный ПАУ.

Когда очистка не требуется, экстракт доводят до определенного объема.

10.3.2 Для анализа ВЭЖХ

Когда очистка не требуется, растворитель конечного экстракта должен быть заменен с гексаноподобного растворителя на растворитель, такой как ацетонитрил или метанол (7.4.2.1), который совместим с подвижной фазой системы ВЭЖХ. Например, добавляют 0,8 мл ацетонитрила к аликвоте 1 мл концентрированного экстракта и концентрируют при комнатной температуре с помощью слабой струи азота до тех пор, пока не будет удален весь гексаноподобный растворитель, т.е. пока не будет достигнут объем 0,8 мл. Добавляют ацетонитрил до отметки 1,0 мл для последующего анализа ВЭЖХ.

Обогащенный экстракт не должен содержать остатков ацетона, поскольку присутствие этого растворителя в измерительном растворе приводит к интерференциям при ВЭЖХ.

Если для экстракции используется толуол, конечный экстракт толуола можно разбавить ацетонитрилом или метанолом (7.4.2.1).

10.4 Очистка экстракта

10.4.1 Общие положения

Очистка должна использоваться, если присутствуют соединения, которые могут повлиять на ПАУ, представляющий интерес, на хроматограмме ГХ-МС соответственно хроматограмме ВЭЖХ, или если они могут повлиять на процедуру измерения (т.е. загрязнение хроматографической системы). Если нет или присутствуют незначительные интерферирующие вещества, очистка не требуется. В зависимости от веществ, подлежащих удалению, можно использовать таблицу 5.

Когда анализируются сильно загрязненные образцы, для дальнейшей ­очистки часто используется аликвота экстракта.

Таблица 5 — Методы очистки

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | Очистка | Для удаления | Подходит для | Замечания |
| Очистка А | Оксид алюминия | Полярные соединения | ГК-МС и  ВЭЖХ | Трудно регулировать содержание воды и поддерживать его постоянным |
| Очистка B | Кремнезем | Полярные соединения | ГХ-МС и ВЭЖХ |  |
| Очистка B | Гель  проникновение | Высокомолекулярные соединения, липиды и масла | МС |  |
| Примечание - Обратите внимание на добавление вещества-хранителя во время окончательной концентрации после очистки. | | | | |

Примечание - ПАУ в отличие от ПХД не очень стабильны и устойчивы, поэтому экстремальные условия очистки (например, серная кислота) неприменимы.

Также могут быть использованы другие процедуры очистки, такие как твердая экстракция на основе полимеров или другие материалы, такие как модифицированный силикагель, при условии, что они удаляют интерферирующие пики на хроматограмме, а восстановление после использования очистки составляет не менее 80 % для всех соответствующих ПАУ (включая внутренние стандарты).

Экстракт или аликвота, полученные в 10.3, должны быть количественно переданы в систему очистки.

10.4.2 Очистка А - Оксид алюминия

Подготавливают адсорбционную колонку, поместив небольшую пробку из кварцевой ваты (8.1.10) в хроматографическую пробирку (8.1.12) и набив ее сухим способом (2,0 ± 0,1) г оксидом алюминия (7.3.1.2). При необходимости добавляют слой сульфата натрия (7.2.4).

Наносят экстракт на адсорбционную колонку набитую сухим способом с помощью пипетки. Дважды промывают пробирку 1 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3) и количественно переносят промывку в колонку, как только уровень жидкости достигнет верхней стороны набивки колонки. Элюируют примерно 20 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3). Собирают весь элюат.

В элюат добавляют вещество-хранитель (7.2.7), а затем элюат уменьшают до желаемого объема (см. 10.3).

Если используется новая партия оксида алюминия, объем растворителя для полного удаления указанного ПАУ из колонки должен быть определен с использованием соответствующего стандартного раствора ПАУ.

Примечание - В качестве альтернативы можно использовать имеющиеся в продаже одноразовые колонки, если они считаются одинаково подходящими. Колонка считается подходящей, если производительность метода соответствует требованиям пунктов 5.2, 10.6.6 и 11.

10.4.3 Очистка B - Силикагель

Помещают стекловату (8.1.10) и 10 г силикагеля (7.3.2.2) в хроматографическую пробирку (8.1.12). Затем добавляют слой сульфата натрия (7.2.4) и кондиционируют 20 мл эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3). Наносят экстракт на колонку, когда уровень растворителя опустится примерно на 0,5 см выше набивки колонки.

Элюирование проводят с использованием в общей сложности 100 мл петролейного эфира или гексаноподобного растворителя (7.2.3). В элюат добавляют вещество-хранитель (7.2.7), а затем элюат концентрируют до желаемого объема (см. 10.3).

10.4.4 Очистка C — гель-проникающая хроматография

Полученный экстракт аккуратно восстанавливают под слабым потоком азота. Остаток немедленно растворяют в 5 мл смеси растворителей [этилацетат (7.3.3.2) и циклогексан (7.3.3.3) (объемная доля 1:1)] и затем помещают в колонку ГПХ.

Типичные системные настройки ГПХ приведены ниже:

— скорость потока: 5 мл/мин;

— объем пробоотборной петли: 5 мл;

— первая фракция: 120 мл (24 мин);

— Элюирование ПАУ: 155 мл (31 мин);

— последняя фракция: 20 мл (4 мин).

Объемы элюирования первой фракции, элюата и последней фракции считаются рекомендуемыми значениями и должны регулярно проверяться с помощью многокомпонентного стандартного раствора ПАУ.

В элюат добавляют вещество-хранитель (7.2.7), а затем элюат уменьшают до желаемого объема (см.10.3)

Примечание - Во время использования гель-проникающей колонки может произойти небольшое изменение объема, подлежащего сбору. Это проявляется в снижении восстановления внутренних стандартов. Если это происходит, может потребоваться корректировка объема образца.

10.5 Добавление стандарта ввода пробы

Если необходимо добавить стандарт ввода пробы, добавляют соответствующее количество вторичного стандартного раствора для ввода проб (7.6.4) к экстракту перед вводом (это количество должно соответствовать концентрации калибровочного стандарта). Записывают окончательный объем V.

10.6 Анализ методом ГХ-МС

10.6.1 Настройки газового хроматографа

Рабочие условия должны быть установлены для оптимального разделения ПАУ (см. 5.2). Оптимизируют газовый хроматограф, исходя из следующих условий:

— делительная колонка: капиллярная колонка (см. 8.2.2);

— программа температуры печи:

60 °C, 2 мин;

30 °C/мин до 120 °C;

5 °C/мин до 310 °C;

310 °C, 6 мин;

— температура инжектора: 250 °C;

— ввода пробы без разделения: 1 мкл, сброс держат закрытым 1,8 мин;

— газ-носитель: гелий от 0,8 мл/мин до 1 мл/мин.

10.6.2 Масс-спектрометрические (МС) условия

Настраивают масс-спектрометр в соответствии с инструкциями производителя. Хроматограммы записываются в режиме полного сканирования или в выбранном режиме мониторинга/записи ионов (SIM/SIR). Ионы, подлежащие отбору, приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Диагностические ионы для ПАУ, используемые с ГХ-МС

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | CAS-RN | Ион предшественник м/з | Диагностический ион 1 м/з | Диагностический ион 2 м/з |
| Нафталин | 91-20-3 | 128 (100) | 102 (11) | - |
| Нафталин-d8 | 1146-65-2 | 136 (100) | 108 (12) | 137 (10) |
| Аценафтен | 83-32-9 | 154 (70) | 153 (100) | 76 (10) |
| Аценафтен-d10 | 15067-26-2 | 162 (100) | 164 (96) | 80 (27) |
| Аценафтилен | 208-96-8 | 152 (100) | 150 (3) | 76 (0) |
| Аценафтилен-d8 | 93951-97-4 | 162 (100) | 164 (96) | 80 (27) |
| Флюорен | 86-73-7 | 166 (81) | 165 (100) | 139(4) |
| Флуорен-d10 | 81103-79-9 | 176 (100) | 174 (89) |  |

*Окончание таблицы 6*

.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | CAS-RN | Ион предшественник, м/з | Диагностический ион 1 м/з | Диагностический ион 2 м/з |
| Антрацен | 120-12-7 | 178 (100) | 152 (12) | 76 (0) |
| Антрацен-d10 | 1719-06-8 | 188 (100) | 189 (14) | 94 (9) |
| Фенантрен | 85-01-8 | 178 (100) | 152 (9) | 76 (3) |
| Фенантрен-d10 | 1517-22-2 | 188 (100) | 189 (14) | 160 (12) |
| Флуорантен | 206-44-0 | 202 (100) | 200 (31) | 100 (3) |
| Флуорантен-d10 | 93951-69-0 | 212 (100) | 213 (17) |  |
| Пирен | 129-00-0 | 202 (100) | 200 (2) | 101 (4) |
| Пирен-d10 | 1718-52-1 | 212 (100) | 213 (17) |  |
| Бенз[*а*]антрацен | 56-55-3 | 228 (100) | 226 (3) | 114 (2) |
| Бенз [*а*] антрацен-d12 | 1718-53-2 | 240 (100) | 241 (19) |  |
| Хризен | 218-01-9 | 228 (100) | 226 (6) | 113 (4) |
| Хризен-d12 | 1719-03-5 | 240 (100) | 236 (25) | 241 (17) |
| Бензо[*b*] флуорантен | 205-99-2 | 252 (100) | 250 (22) | 126 (5) |
| Бензо[*b*] флуорантен | 93951-98-5 | 264 (100) | 260 (19) |  |
| Бензо[*k*]флуорантен | 207-08-9 | 252 (100) | 250 (22) | 126 (5) |
| Бензо[*k*] флуорантен-d12 | 93952-01-3 | 264 (100) | 260 (19) |  |
| Бензо[*а*]пирен | 50-32-8 | 252 (100) | 250 (18) | 113 (11) |
| Бензо[*a*]пирен-d12 | 63466-71-7 | 264 (100) | 260 (20) |  |
| Индено[*i,2,3-cd*]пирен | 193-39-5 | 276 (100) | 138 (12) | 274 (4) |
| Индено[*i,2,3-cd*]пирен-d12 | 203578-33-0 | 288 (100) | 284 (19) |  |
| Дибенз[*a,h*]антрацен | 53-70-3 | 278 (100) | 139 (9) | 276 (5) |
| Дибенз[*a,h*]антрацен -d14 | 13250-98-1 | 292 (100) | 279 (23) |  |
| Бензог[*ghi*]перилен | 191-24-2 | 276 (100) | 138 (12) | 274 (4) |
| Бензог[*ghi*]перилен-d12 | 93951-66-7 | 288 (100) | 284 (19) |  |
| m - масса иона.  z - номер заряда иона.  цифры в скобках - относительная интенсивность сигнала | | | | |

Также возможно использовать ГХ-МС/МС. Пример условий измерения приведен в разделе B.3.

10.6.3 Калибровка метода с использованием внутреннего стандарта

10.6.3.1 Общие положения

Это независимый метод определения массовых концентраций, на который не влияют ошибки ввода пробы, объем воды, присутствующей в образце, или влияние матрицы в образце, при условии, что извлечение анализируемых соединений примерно равно извлечению внутреннего стандарта.

Добавляют определенную массу внутреннего стандарта (7.6.3) и стандартного раствора ввода (при необходимости 7.6.4) к разведенному смешанному калибровочному раствору (7.5.2). Массовая концентрация обоих стандартов должна быть одинаковой для всех калибровочных растворов и сопоставимой с концентрацией обоих стандартов в конечном экстракте. Проведите анализ ГХ-МС с помощью калибровочных растворов, приготовленных, как описано в 7.6. Рассчитывают относительный коэффициент отклика для нативного ПАУ и дейтерированного ПАУ после получения калибровочной кривой путем построения отношения массовых концентраций к отношению площадей пиков (или высот пиков), используя формулу (3):

(3)

где An - измеренный отклик нативного ПАУ, например, площадь пика;

*A*d - измеренный отклик дейтерированного ПАУ, например, площадь пика;

s - наклон функции калибровки;

*p*n - массовая концентрация нативного ПАУ в калибровочном растворе, выраженная в микрограммах на литр, мкг/л;

*P*d - массовая концентрация дейтерированного ПАУ в калибровочном растворе, выраженная в микрограммах на литр, мкг/л;

b - пересечение калибровочной кривой с ординатой.

Различают два типа калибровки: первоначальная калибровка (10.6.3.2) и ежедневная калибровка (проверка правильности первоначальной калибровки); последняя называется проверкой калибровки (10.6.3.3.)

Возможно применение нелинейных методов калибровки, например, ISO 8466-2.

10.6.3.2 Первоначальная калибровка

Первоначальная калибровка служит для установления линейного рабочего диапазона калибровочной кривой. Эта калибровка выполняется при первом использовании метода и после технического обслуживания (например, замены аналитической колонки, очистки МС-системы) и/или ремонта оборудования.

Берут газовую хроматограмму серии, по меньшей мере, из пяти стандартных растворов с равноудаленными концентрациями, включая холостой растворитель. Определяют пики с помощью MС или газовых хроматограмм отдельных соединений. Подготавливают калибровочный график для каждого соединения.

Проверяют линейность в соответствии со стандартом ISO 8466-1.

Допускается нелинейная калибровка с использованием всех пяти стандартов. В этом случае для повторной калибровки должны использоваться те же пять стандартов.

10.6.3.3 Проверка калибровки

Проверка калибровки проверяет правильность линейного рабочего диапазона исходной калибровочной кривой и выполняется вместе с каждой серией образцов.

Для каждой партии образцов вводят по крайней мере два калибровочных стандарта с концентрациями (20 ± 10) % и (80 ± 10) % от установленного линейного диапазона и вычисляют прямую линию по этим измерениям. Если прямая линия находится в пределах ± 10 % от исходных значений начальной калибровочной линии, предполагается, что начальная калибровочная линия является действительной. Если нет, то должна быть установлена новая калибровочная линия в соответствии с 10.6.3.2.

10.6.4 Измерение

С помощью абсолютного времени удержания определяют пики, которые будут использоваться для расчета относительного времени удержания. Используют внутренний стандарт как можно ближе к пику ПАУ, подлежащему количественной оценке. Для других соответствующих пиков на газовых хроматограммах определяют относительное время удержания.

Если концентрация превышает уровень, необходимый для надлежащей идентификации или количественной оценки, необходимо ввести разбавленный экстракт для надлежащей идентификации или количественной оценки соответствующих ПАУ или повторно извлечь пробу, используя меньшее количество пробы.

Если в результате разбавления внутренний стандарт выходит за пределы линейного диапазона, формула (5) в 10.6.6 не дает надлежащей количественной оценки, и следует учитывать отклонение от линейности.

10.6.5 Идентификация

Для идентификации ПАУ применяют EN ISO 22892. Стандарт описывает хроматографические и MС-критерии, необходимые для надлежащей идентификации. Используют диагностические ионы, как указано в таблице 7.

10.6.6 Проверка работоспособности метода

Поскольку настоящий стандарт позволяет использовать различные модули, сравнение измеренной реакции внутренних стандартов и стандартов впрыска как в стандартном растворе для инъекций, так и в образце для инъекций является проверкой эффективности всей процедуры.

Для этого анализа используют:

— тот же конечный объем,

— тот же определенный объем стандартна ввода пробы, который используется для образцов.

Это стандарт производительности.

Стандартом производительности может быть один из калибровочных стандартов при условии, что используемое соотношение объемов (внутренний стандарт/стандарт ввода проб) является одинаковым.

Рассчитывают для каждого внутреннего стандарта соотношение между образцом и раствором стандарта производительности, используя ближайший стандарт ввода проб по

формуле (4):

(4)

где U - коэффициент восстановления, выраженный в процентах (%);

A1 - измеренный отклик внутреннего стандарта дейтерированного ПАУ, например, площадь пика;

A2 - измеренный отклик стандарта ввода проб дейтерированного ПАУ, например, площадь пика;

ps - стандарт производительности;

S - образец. Восстановление внутреннего стандарта должно составлять не менее 50 %.

Если использовалась двухэтапная процедура добавления внутреннего стандарта, рассчитывают коэффициент извлечения между немеченым ПАУ, добавленным в образец, и дейтерированным ПАУ в экстракте по формуле (5):

(5)

где E - коэффициент эффективности экстракции в процентах, %;

A1,mean - представляет собой средний измеренный отклик внутреннего стандарта дейтерированного ПАУ, т.е. площадь пика;

A3 - измеренный отклик внутреннего немеченного стандарта ПАУ, например, площадь пика;

*f* - доля исходного экстракта, используемая для очистки;

*ps* - стандарт производительности;

S - образец.

Значения, рассчитанные для концентраций нативных ПАУ в образце, считаются приемлемыми только в том случае, если показатели извлечения, предусмотренные внутренними стандартами, соответствуют требованиям, описанным ранее. В других случаях выполняют повторное проведение испытания или сообщают значения как ориентировочные.

10.6.7 Расчет

Рассчитывают массовое содержание отдельного ПАУ на основе многоточечной калибровки суммарного метода по формуле (6):

100 (6)

где *w*n - содержание отдельного ПАУ, обнаруженного в образце, выраженное в миллиграммах на килограмм (мг/кг) на основе содержания сухого вещества.;

*A*d - измеренная реакция дейтерированного ПАУ в образце экстракта;

*A*n - измеренный отклик нативного ПАУ в образце экстракта;

*p*d - массовая концентрация дейтерированного ПАУ в образце экстракта, выраженная в микрограммах на миллилитр, мкг/мл;

m - масса исследуемого образца, используемого для экстракции, выраженная в граммах, г;

*d* s - доля сухого вещества в полевой влажности пробы, определенная в соответствии с EN 15934, выраженная в процентах массовой доли;

fe - отношение общего объема органического растворителя, используемого для экстракции, к объему аликвоты, используемой для анализа; f = 1, если используется весь экстракт;

ft - коэффициент добавления;

v - объем конечного раствора, выраженный в миллилитрах, мл;

s - наклон функции повторной калибровки;

b - пересечение кривой повторной калибровки с ординатой.

Результат должен быть выражен в миллиграммах на килограмм, мг/кг, сухого вещества и округлен до двух значащих цифр.

10.7 Высокоэффективный жидкостный хроматографический анализ (ВЭЖХ)

10.7.1 Общие положения

Систему ВЭЖХ настраивают в соответствии с инструкциями производителя. Регулярно проверяют базовый уровень шума и смещение базовой линии в соответствии со спецификациями, указанными производителем. Если результаты этих тестов не соответствуют указанным значениям, выявляют и устраняют причины.

10.7.2 Настройка ВЭЖХ

Настраивают ВЭЖХ (8.3) таким образом, чтобы было достигнуто достаточное разделение ПАУ (см. 7.5.2). Оптимизируют газовый хроматограф, исходя из следующих условий:

— разделительная колонна: колонка с обращенной фазой;

— растворитель А: ацетонитрил;

— растворитель В: вода;

— градиент: от 0 мин до 5 мин - A: 50 % и B: 50 %;

от 5 мин до 25 минут; A: от 50 % до 90 % и B: от 50 % до 10 %;

от 25 мин до 45 мин; A: 90 % и B: 10 %;

— объем ввода: 5 мкл;

— температура печи: 25 °C.

Примечание - Примеры хроматограмм с инструментальными условиями приведены в приложении B.

10.7.3 Обнаружение

10.7.3.1 Общие положения

Для обнаружения подходят детекторы ультрафиолетового излучения, детекторы флуоресценции или комбинация того и другого, компенсирующая недостатки соответствующих детекторов.

10.7.3.2 Ультрафиолетовый детектор

Предпочтительно следует использовать детектор с диодной матрицей, но сопоставимые результаты также могут быть достигнуты с помощью ультрафиолетового детектора с переменной длиной волны.

Детекторы с диодной матрицей позволяют сравнивать спектр исследуемого и эталонного вещества.

Примечание - Преимущество ультрафиолетовых детекторов заключается в том, что они имеют больший линейный диапазон, чем флуоресцентные детекторы . Их недостатком является то, что о сравнению с флуоресцентными детекторами их чувствительность и селективность ниже.

10.7.3.3 Флуоресцентный детектор

Если применимо, используют флуоресцентный детектор, который способен свободно выбирать длины волн возбуждения и излучения и регулируется во время хроматографического разделения.

Для обнаружения выбирают соответствующие длины волн возбуждения и излучения с учетом чувствительности и селективности.

Во время программирования длины волны следует избегать помех базовой линии.

Растворенный кислород в элюенте может уменьшить сигнал флуоресценции. Элюент следует дегазировать, используя, например, гелий или вакуум.

10.7.3.4 Идентификация отдельных соединений

Предполагается, что присутствует индивидуальное соединение, если время удерживания вещества на хроматограмме образца совпадает со временем удерживания на хроматограмме, полученной из эталонного вещества в эталонном растворе, измеренном при тех же условиях (допуск (± 1) %, максимум 10 с).

Проверка положительного результата может быть получена с использованием различных методов:

— путем сравнения спектра возбуждения и излучения вещества в образце, который был выделен по времени его удерживания, и спектра эталонного вещества, взятого при тех же условиях;

— при более высоких концентрациях идентификация может быть достигнута по спектру поглощения с использованием детектора с диодной матрицей. Второй детектор не должен приводить к интерференции из-за уширения пиков флуоресценции;

— путем применения независимого метода, например газовой хроматографии;

— путем проверки результатов, полученных на двух длинах волн.

10.7.4 Калибровка

10.7.4.1 Общие положения

Используют внешние стандарты для калибровки. Необходимо следить за тем, чтобы для калибровки вводился тот же объем, что и для измерения образца.

10.6.3.2 Первоначальная калибровка

Первоначальная калибровка служит для установления линейного рабочего диапазона калибровочной кривой. Эта калибровка выполняется при первом использовании метода и после технического обслуживания и/или ремонта оборудования.

Берут газовую хроматограмму серии по меньшей мере из пяти стандартных растворов с равноудаленными концентрациями, включая холостой растворитель. Определяют пики в соответствии с пунктом 10.7.3.4. Подготавливают калибровочный график для каждого соединения.

Проверяют линейность в соответствии со стандартом ISO 8466-1.

10.7.4.3 Проверка калибровки

Проверка калибровки проверяет правильность линейного рабочего диапазона исходной калибровочной кривой и выполняется вместе с каждой серией образцов.

Для каждой серии образцов вводят, по крайней мере, два калибровочных стандарта с концентрациями (20 ± 10) % и (80 ± 10) % от установленного линейного диапазона и вычисляют прямую линию по этим измерениям. Если прямая линия находится в пределах (± 10) % от исходных значений начальной калибровочной линии, предполагается, что начальная калибровочная линия является действительной. Если нет, то должна быть установлена новая калибровочная линия в соответствии с 10.7.4.2.

10.7.5 Измерение

Уравновешивают измерительную систему перед измерением образцов и регулируют программу длины волны в соответствии с найденным временем удерживания.

Примечание - Воспроизводимое время удерживания обычно достигается после двух или трех вводов эталонного раствора. С помощью времени удержания определяют пики.

Необходимо убедиться, что пики каждого образца интегрируются правильно. Если концентрация превышает уровень, необходимый для надлежащей идентификации или количественной оценки, необходимо ввести разбавленный экстракт для надлежащей идентификации или количественной оценки соответствующих ПАУ или повторно извлечь пробу, используя меньшее количество пробы.

10.7.6 Расчеты

Предполагая, что ожидаемая площадь пика или высота пика находятся в пределах линейного диапазона измерений, количественный результат идентифицированного вещества может быть получен с использованием формулы (7):

где: wn - содержание отдельного ПАУ, обнаруженного в образце, выраженное в миллиграммах на килограмм (мг/кг) на основе сухого вещества;

An - измеренный отклик нативного ПАУ в образце экстракта;

fi - коэффициент разбавления при анализе ВЭЖХ или на других стадиях разбавления;

V - объем экстракта, выраженный в литрах, л;

m - масса исследуемого образца, используемого для экстракции, в килограммах, кг;

ds - доля сухого вещества в полевой влажности почвы, определяемая в соответствии с EN 15934, выраженная в процентах массовой доли;

s - наклон функции повторной калибровки;

b - пересечение кривой повторной калибровки с ординатой.

Результат должен быть выражен в миллиграммах на килограмм (мг/кг) сухого вещества и округлен до двух значащих цифр.

Примечание - Если для количественной оценки используются два сигнала, результат подтверждается, если результаты не отличаются более чем на 15 % относительно меньшего из двух результатов. Если разница превышает 15 %, то сообщается меньший из двух результатов.

11 Характеристики производительности

Этот метод "основан на производительности". Разрешается изменять метод для устранения интерференций, не указанных в настоящем стандарте, при условии соблюдения критериев производительности. Внутренние стандарты для ГХ-МС и стандарты экстракции для ГХ-МС и ВЭЖХ должны использоваться для проверки процедур предварительной обработки, экстракции и очистки. Восстановление этих стандартов должно составлять от 50 % до 110 %. Если восстановление выходит за пределы допустимых значений (т.е. от 50 % до 110 %), метод должен быть изменен с использованием других модулей, описанных в настоящем стандарте.

Некоторые образцы могут потребовать многократной очистки в случае более низкого извлечения.

12 Точность

Были оценены характеристики производительности данных метода (см. приложение А).

13 **Протокол испытания**

Протокол испытания должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

a) ссылка на настоящий стандарт (EN 17503:2022);

b) полная идентификация образца;

c) модуль извлечения, модуль очистки и модуль обнаружения, используемые для анализа;

d) результаты определения в соответствии с 10.6 (ГХ-МС) и 10.7 (ВЭЖХ);

e) любые детали, не указанные в настоящем документе или являющиеся необязательными, а также любой фактор, который мог повлиять на результаты;

f) дата получения образца и дата отчета.

Краткое описание процедур извлечения, очистки и обнаружения, используемых для анализа, должно быть задокументировано лабораторией и должно предоставляться по запросу.

Приложение А

(информационное)

Повторяемость и воспроизводимость данных

A.1 Материалы, использованные в межлабораторном сравнительном исследовании

Характеристики эффективности метода, приведенные в приложении А, были установлены в ходе двух европейских исследований по взаимному сопоставлению.

Межлабораторное сравнение для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в иле, обработанных биологических отходах и почве было проведено в 2014 году. Были испытаны три материала, перечисленных в таблице A.1. Для получения желаемых уровней концентрации частично применялось смешивание различных материалов. (Подробную информацию можно найти в публикации Kalbe et al. 2019, посвященной межлабораторному сравнительному исследованию, упомянутому в [10].)

Межлабораторное сравнение для определения ПАУ в твердых отходах было проведено в 2007 году в связи с утверждением стандарта EN 15527. Были протестированы семь материалов, перечисленных в таблице A.1, которые обычно загрязнены ПАУ. Смешивание материала применялось только для биологических отходов

В таблице A.1 перечислены типы протестированных материалов.

Таблица A.1 — Материалы, протестированные в межлабораторном сравнении для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) методом газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в иле, обработанных биологических отходах и почве

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Образец | Размер зерна, менее | Тестируемый материал | Результаты |
| Почва | 2 мм | Смесь почвы из Бранденбурга, Германия, и эталонной немецкой почвы, не содержащей ПАУ | Таблица A.2 |
| Компост | 0,25 мм | Смесь компоста из окрестностей Берлина, Германия | Таблица A.2 |
| Осадок | 0,5 мм | Смесь осадка городских очистных сооружений из Берлина, Германия | Таблица A.2 |
| Биологические отходы | 1 мм | Смесь зеленого вещества, компоста и небольшого количества древесных отходов | Таблица A.3 |
| Строительный мусор | 0,5 мм | Материал с химической промышленной площадки, в основном бетон | Таблица A.3 |
| Загрязненная почва | 1 мм | Материал с химической промышленной площадки | Таблица A.3 |
| Кровельный гудрон | 0,5 мм | Измельченный кровельный гудрон | Таблица A.3 |
| Измельчитель легкой фракции | 1 мм | Отходы от использованных устройств и транспортных средств, как правило, состоящие из пластмасс, эластомеров, стекла, текстиля, железа, меди и почвы | Таблица A.3 |

*Окончание таблицы А.1*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Образец | Размер зерна, менее | Тестируемый материал | Результаты |
| Осадок | 1 мм | Смесь осадка городских очистных сооружений из Северного Рейна-Вестфалии, Германия | Таблица A.3 |
| Отходы древесины | 1 мм | Загрязненная почва, строительный мусор, древесные отходы, кровельная смола, легкая фракция измельчителя, биологические отходы, ил | Таблица A.3 |

Результаты можно сравнить с валидационными исследованиями, проведенными CEN/TC 292 "Характеристика отходов" (см. EN 15527) и ISO/TC 190 "Качество почвы" (см. ISO 18287).

A.2 Результаты межлабораторного сравнения

Статистическая оценка проводилась в соответствии со стандартом ISO 5725-2 [5]. Были получены средние значения, стандартное отклонение повторяемости (sr) и стандартное отклонение воспроизводимости (sR) (таблицы A.2 и A.3).

Таблица A.2 — Результаты межлабораторных сравнительных исследований определения ПАУ методом ГХ-МС и ВЭЖХ в иле, обработанных биологических отходах и почве

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Нафталин | Почва | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,079 | 0,031 | 39,25 | 0,009 | 11,85 |
| Компост | 29 | 25 | 81 | 75 | 0,045 | 0,017 | 36,82 | 0,004 | 9,30 |
| Осадок | 29 | 26 | 84 | 78 | 0,048 | 0,021 | 44,53 | 0,008 | 17,06 |
| Аценафтилен | Почва | 25 | 18 | 59 | 53 | 0,009 | 0,005 | 59,28 | 0,001 | 15,84 |
| Компост | 25 | 17 | 59 | 50 | 0,020 | 0,008 | 41,77 | 0,003 | 13,46 |
| Осадок | 25 | 19 | 56 | 56 | 0,030 | 0,015 | 50,10 | 0,004 | 13,66 |
| Аценафтен | Почва | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,095 | 0,030 | 31,68 | 0,008 | 8,74 |
| Компост | 29 | 25 | 81 | 74 | 0,025 | 0,010 | 41,26 | 0,002 | 9,65 |
| Осадок | 29 | 21 | 72 | 63 | 0,028 | 0,021 | 73,65 | 0,004 | 13,32 |
| Флюорен | Почва | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,153 | 0,054 | 35,16 | 0,015 | 9,76 |
| Компост | 29 | 23 | 81 | 69 | 0,051 | 0,020 | 38,56 | 0,004 | 7,04 |
| Осадок | 29 | 24 | 78 | 72 | 0,066 | 0,023 | 35,23 | 0,006 | 9,35 |
| Фенантрен | Почва | 29 | 24 | 87 | 72 | 0,521 | 0,075 | 14,30 | 0,032 | 6,10 |
| Компост | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,282 | 0,095 | 33,61 | 0,018 | 6,25 |
| Осадок | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,368 | 0,139 | 37,80 | 0,025 | 6,90 |
| Антрацен | Почва | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,294 | 0,086 | 29,11 | 0,047 | 16,11 |
| Компост | 29 | 26 | 84 | 78 | 0,046 | 0,019 | 41,53 | 0,005 | 0,48 |
| Осадок | 29 | 26 | 84 | 78 | 0,071 | 0,031 | 43,14 | 0,006 | 8,54 |
| Флуорантен | Почва | 28 | 22 | 84 | 66 | 0,483 | 0,059 | 12,28 | 0,032 | 6,69 |
| Компост | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,525 | 0,121 | 22,96 | 0,028 | 5,24 |
| Осадок | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,449 | 0,152 | 33,89 | 0,037 | 8,18 |
| Пирен | Почва | 29 | 25 | 87 | 75 | 0,272 | 0,047 | 17,17 | 0,025 | 9,19 |
| Компост | 29 | 28 | 87 | 83 | 0,377 | 0,106 | 28,17 | 0,026 | 6,98 |
| Осадок | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,349 | 0,124 | 35,49 | 0,030 | 8,53 |
| Бенз[*а*]-антрацен | Почва | 29 | 28 | 84 | 83 | 0,060 | 0,018 | 29,69 | 0,007 | 11,96 |
| Компост | 29 | 24 | 84 | 72 | 0,223 | 0,059 | 26,47 | 0,013 | 5,66 |
| Осадок | 29 | 28 | 84 | 84 | 0,191 | 0,071 | 37,30 | 0,018 | 9,52 |
| Хризен | Почва | 29 | 28 | 84 | 84 | 0,062 | 0,020 | 32,19 | 0,007 | 11,62 |
| Компост | 29 | 26 | 84 | 78 | 0,246 | 0,076 | 30,65 | 0,017 | 6,83 |
| Осадок | 29 | 28 | 84 | 84 | 0,228 | 0,103 | 45,26 | 0,019 | 8,38 |
| Бензо[*b*]-флуорантен | Почва | 28 | 26 | 81 | 77 | 0,046 | 0,015 | 32,24 | 0,005 | 11,57 |
| Компост | 28 | 27 | 84 | 81 | 0,281 | 0,120 | 42,61 | 0,020 | 7,12 |
| Осадок | 28 | 27 | 84 | 81 | 0,219 | 0,091 | 41,56 | 0,021 | 9,80 |

*Окончание таблицы А.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Бензо[*k*]-флуорантен | | Почва | 28 | 23 | 74 | 68 | 0,018 | 0,006 | 34,31 | 0,002 | 11,28 |
| Компост | 28 | 25 | 84 | 75 | 0,115 | 0,037 | 31,96 | 0,012 | 10,29 |
| Осадок | 28 | 26 | 81 | 78 | 0,096 | 0,041 | 42,89 | 0,010 | 9,97 |
| Сумма Бензо[*b+k*]-флуорантена | | Почва | 29 | 25 | 84 | 75 | 0,062 | 0,016 | 25,47 | 0,006 | 9,74 |
| Компост | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,392 | 0,124 | 31,73 | 0,027 | 6,78 |
| Осадок | 29 | 28 | 87 | 84 | 0,313 | 0,116 | 37,15 | 0,028 | 8,83 |
| Бензо[*а*]-пирен | | Почва | 29 | 26 | 80 | 77 | 0,02 | 0,005 | 26,26 | 0,003 | 14,69 |
| Компост | 29 | 27 | 87 | 81 | 0,192 | 0,069 | 36,06 | 0,011 | 5,53 |
| Осадок | 29 | 29 | 87 | 87 | 0,149 | 0,06 | 39,97 | 0,012 | 8,02 |
| Бензо[*ghi*]-перилен | | Почва | 28 | 23 | 77 | 68 | 0,015 | 0,004 | 29,01 | 0,002 | 10,71 |
| Компост | 29 | 25 | 80 | 75 | 0,154 | 0,05 | 32,43 | 0,012 | 7,68 |
| Осадок | 28 | 26 | 81 | 78 | 0,116 | 0,056 | 47,81 | 0,010 | 8,92 |
| Дибенз[*ah*]-антрацен | | Почва | 27 | 16 | 50 | 47 | 0,005 | 0,004 | 86,02 | 0,001 | 14,57 |
| Компост | 29 | 24 | 78 | 72 | 0,044 | 0,028 | 63,08 | 0,004 | 10,21 |
| Осадок | 27 | 22 | 68 | 65 | 0,034 | 0,023 | 68,18 | 0,005 | 13,43 |
| Индено[1,2,3-cd]пирен | | Почва | 28 | 24 | 77 | 71 | 0,017 | 0,004 | 26,17 | 0,003 | 16,10 |
| Компост | 29 | 25 | 84 | 75 | 0,15 | 0,044 | 29,22 | 0,013 | 8,77 |
| Осадок | 28 | 24 | 70 | 69 | 0,204 | 0,25 | 122,55 | 0,015 | 7,43 |
| Сумма 16 ЭПК ПАУ | | Почва | 29 | 27 | 87 | 81 | 2,251 | 0,673 | 29,91 | 0,162 | 7,21 |
| Компост | 29 | 27 | 87 | 81 | 2,807 | 0,738 | 26,29 | 0,140 | 4,98 |
| Осадок | 29 | 28 | 87 | 84 | 2,745 | 0,95 | 34,60 | 0,164 | 5,97 |
| Сумма 15 ЭПК ПАУ (без учета  Аценафтилена) | | Почва | 29 | 27 | 87 | 81 | 2,242 | 0,672 | 29,99 | 0,160 | 7,16 |
| Компост | 29 | 27 | 87 | 81 | 2,782 | 0,723 | 25,98 | 0,138 | 4,96 |
| Осадок | 29 | 28 | 87 | 84 | 2,726 | 0,95 | 34,84 | 0,163 | 5,98 |
| lO  l  по  n    Sr  CVr Sr  CVr | Количество участвующих лабораторий  Количество лабораторий после устранения выбросов  Количество единичных значений измерения  Количество единичных значений измерения без выбросов  Общее среднее значение (без выбросов)  Стандартное отклонение воспроизводимости  Коэффициент вариации воспроизводимости  Стандартное отклонение повторяемости  Коэффициент вариации повторяемости | | | | | | | | | | |

Таблица A.3 - Результаты межлабораторных сравнительных исследований определения ПАУ методами ГХ-МС и ВЭЖХ в отходах

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Нафтален | Биологические отходы | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | объемная плотность | 16 | 15 | 32 | 30 | 0,115 | 0,031 | 27,0 | 0,011 | 9,6 |
|  | Почва | 16 | 13 | 32 | 26 | 0,757 | 0,199 | 26,3 | 0,017 | 2,2 |
|  | Кровельный гудрон | 14 | 13 | 27 | 25 | 8,943 | 1,932 | 21,6 | 0,400 | 4,5 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 14 | 32 | 28 | 0,777 | 0,265 | 34,1 | 0,066 | 8,5 |
|  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,243 | 0,13 | 53,5 | 0,026 | 10,7 |
|  | Отходы древесины | 14 | 12 | 28 | 24 | 0,164 | 0,07 | 42,7 | 0,019 | 11,6 |
| Аценаф-  тилен | Биологические отходы | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
| объемная плотность | 16 | 13 | 32 | 26 | 0,168 | 0,177 | 105,4 | 0,012 | 7,1 |
|  | Почва | 15 | 12 | 30 | 24 | 0,307 | 0,189 | 61,6 | 0,042 | 13,7 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 14 | 31 | 25 | 35,48 | 14,91 | 42,0 | 2,225 | 6,3 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 13 | 30 | 26 | 0,247 | 0,183 | 74,1 | 0,049 | 19,8 |
|  | Осадок | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Отходы древесины | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
| Аценаф-  тен | Биологические отходы | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | объемная плотность | 16 | 14 | 32 | 26 | 10,82 | 1,808 | 16,7 | 0,393 | 3,6 |
|  | Почва | 15 | 15 | 30 | 30 | 0,23 | 0,072 | 31,3 | 0,015 | 6,5 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 16 | 32 | 32 | 455,3 | 66,3 | 14,6 | 25,63 | 5,6 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 15 | 30 | 30 | 0,446 | 0,166 | 37,2 | 0,057 | 12,8 |
|  | Осадок | 15 | 15 | 30 | 30 | 0,354 | 0,100 | 28,2 | 0,022 | 6,2 |
|  | Отходы древесины | 15 | 14 | 30 | 28 | 0,525 | 0,175 | 33,3 | 0,033 | 6,3 |

*Продолжение таблицы А.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Флюорен | Биологические отходы | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | объемная плотность | 16 | 16 | 32 | 32 | 9,402 | 1,352 | 14,4 | 0,421 | 4,5 |
|  | Почва | 16 | 16 | 31 | 31 | 0,458 | 0,106 | 23,1 | 0,03 | 6,6 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 16 | 32 | 32 | 419,8 | 122,3 | 29,1 | 27,29 | 6,5 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 14 | 30 | 28 | 0,483 | 0,241 | 49,9 | 0,071 | 14,7 |
|  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,429 | 0,119 | 27,7 | 0,02 | 4,7 |
|  | Отходы древесины | 15 | 13 | 30 | 26 | 0,369 | 0,103 | 27,9 | 0,026 | 7,0 |
| Фенан-  трен | Биологические отходы | 16 | 13 | 32 | 26 | 1,416 | 0,235 | 16,6 | 0,036 | 2,5 |
|  | объемная плотность | 16 | 15 | 32 | 30 | 75,39 | 22,00 | 29,2 | 5,59 | 7,4 |
|  | Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 6,868 | 1,434 | 20,9 | 0,281 | 4,1 |
|  | Кровельный гудрон | 15 | 15 | 30 | 30 | 3091 | 783,7 | 25,3 | 82,99 | 2,7 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 14 | 32 | 28 | 8,835 | 3,009 | 34,1 | 0,321 | 3,6 |
|  | Осадок | 16 | 14 | 32 | 28 | 1,261 | 0,275 | 21,8 | 0,057 | 4,5 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 10,54 | 2,506 | 23,8 | 0,285 | 2,7 |
| Антрацен | Биологические отходы | 15 | 14 | 30 | 28 | 0,385 | 0,107 | 27,8 | 0,02 | 5,2 |
| объемная плотность | 16 | 12 | 32 | 26 | 1,871 | 0,987 | 52,8 | 0,031 | 1,7 |
| Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,147 | 0,591 | 51,5 | 0,165 | 14,4 |
| Кровельный гудрон | 16 | 13 | 32 | 28 | 164,9 | 55,58 | 33,7 | 12,20 | 7,4 |
| "синтетические" жидкие топлива | 15 | 15 | 30 | 30 | 2,010 | 1,205 | 60,0 | 0,207 | 10,3 |
| Осадок | 16 | 15 | 32 | 30 | 0,273 | 0,115 | 42,1 | 0,028 | 10,3 |
| Отходы древесины | 16 | 16 | 32 | 32 | 2,719 | 1,084 | 39,9 | 0,224 | 8,2 |

*Продолжение таблицы А.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Флуоран-  тен | Биологические отходы | 16 | 15 | 32 | 30 | 4,051 | 0,904 | 22,3 | 0,228 | 5,6 |
| объемная плотность | 16 | 16 | 32 | 32 | 60,42 | 19,64 | 32,5 | 11,132 | 18,4 |
|  | Почва | 16 | 16 | 32 | 32 | 10,31 | 2,536 | 24,6 | 1,144 | 11,1 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 15 | 32 | 30 | 3886 | 952,7 | 24,5 | 168,2 | 4,3 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 15 | 32 | 30 | 5,304 | 1,27 | 23,9 | 0,419 | 7,9 |
|  | Осадок | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,959 | 0,578 | 29,5 | 0,077 | 3,9 |
|  | Отходы древесины | 16 | 14 | 32 | 28 | 29,24 | 6,632 | 22,7 | 0,93 | 3,2 |
| Пирен | Биологические отходы | 16 | 15 | 32 | 30 | 3,109 | 0,594 | 19,1 | 0,208 | 6,7 |
|  | объемная плотность | 16 | 16 | 32 | 32 | 28,93 | 8,091 | 28,0 | 4,504 | 15,6 |
|  | Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 7,795 | 1,515 | 19,4 | 0,866 | 11,1 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 15 | 32 | 30 | 2146 | 728,9 | 34,0 | 87,70 | 4,1 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 14 | 30 | 28 | 4,009 | 0,899 | 22,4 | 0,387 | 9,7 |
|  | Осадок | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,283 | 0,246 | 19,2 | 0,061 | 4,8 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 22,21 | 4,706 | 21,2 | 0,948 | 4,3 |
| Бенз[*а*]  антрацен | Биологические отходы | 15 | 14 | 30 | 28 | 2,555 | 0,473 | 18,5 | 0,26 | 10,2 |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
| Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 4,549 | 0,692 | 15,2 | 0,168 | 3,7 |
| Кровельный гудрон | 16 | 15 | 32 | 30 | 577,9 | 80,85 | 14,0 | 31,92 | 5,5 |
| "синтетические" жидкие топлива | 16 | 14 | 32 | 28 | 2,024 | 0,454 | 22,4 | 0,191 | 9,4 |
| Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,793 | 0,127 | 16,0 | 0,064 | 8,1 |
| Отходы древесины | 15 | 14 | 30 | 30 | 20,40 | 3,516 | 17,2 | 0,55 | 2,7 |

*Продолжение таблицы А.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Хризен | Биологические отходы | 16 | 15 | 32 | 30 | 2,529 | 0,743 | 29,4 | 0,138 | 5,5 |
|  | объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Почва | 16 | 16 | 32 | 32 | 4,952 | 1,18 | 23,8 | 0,437 | 8,8 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 15 | 32 | 30 | 640,1 | 139,0 | 21,7 | 28,45 | 4,4 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 16 | 32 | 32 | 2,658 | 0,714 | 26,9 | 0,205 | 7,7 |
|  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,891 | 0,214 | 24,0 | 0,058 | 6,5 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 32 | 18,80 | 4,173 | 22,2 | 0,612 | 3,3 |
| Бензо[*b*]-  флуорантен | Биологические отходы | 15 | 14 | 30 | 28 | 2,529 | 0,95 | 37,6 | 0,239 | 9,5 |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Почва | 16 | 14 | 32 | 28 | 5,126 | 1,234 | 24,1 | 0,291 | 5,7 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 15 | 32 | 30 | 504,9 | 177,8 | 35,2 | 21,64 | 4,3 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 16 | 32 | 32 | 2,512 | 1,082 | 43,1 | 0,236 | 9,4 |
|  | Осадок | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,144 | 0,503 | 44,0 | 0,181 | 15,8 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 21,82 | 8,372 | 38,4 | 0,723 | 3,3 |
| Бензо[*k*]-  флуорантен | Биологические отходы | 16 | 16 | 32 | 32 | 1,523 | 0,675 | 44,3 | 0,209 | 13,7 |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 2,755 | 0,971 | 35,2 | 0,115 | 4,2 |
|  | Кровельный гудрон | 15 | 14 | 30 | 28 | 219,9 | 88,62 | 40,3 | 9,154 | 4,2 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,177 | 0,364 | 30,9 | 0,097 | 8,2 |
|  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,653 | 0,315 | 48,2 | 0,056 | 8,6 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 11,17 | 4,273 | 38,3 | 0,424 | 3,8 |
| Бензо[*a*]-  пирен | Биологические отходы | 15 | 12 | 30 | 24 | 2,092 | 0,511 | 24,4 | 0,083 | 4,0 |

*Продолжение таблицы А.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
|  | объемная плотность | 16 | 15 | 32 | 32 | 4,077 | 0,76 | 18,6 | 0,16 | 3,9 |
| Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 4,077 | 0,76 | 18,6 | 0,16 | 3,9 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 16 | 32 | 32 | 335,3 | 68,30 | 20,4 | 27,56 | 8,2 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 14 | 30 | 28 | 1,504 | 0,348 | 23,1 | 0,215 | 14,3 |
|  | Осадок | 16 | 14 | 32 | 28 | 0,727 | 0,195 | 26,8 | 0,048 | 6,6 |
|  | Отходы древесины | 16 | 16 | 32 | 32 | 17,16 | 3,207 | 18,7 | 0,934 | 5,4 |
| Бензо[*ghi*]-  перилен | Биологические отходы | 16 | 15 | 30 | 28 | 1,277 | 0,221 | 17,3 | 0,121 | 9,5 |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 3,057 | 0,557 | 18,2 | 0,082 | 2,7 |
|  | Кровельный гудрон | 16 | 16 | 32 | 32 | 207,2 | 36,63 | 17,7 | 11,85 | 5,7 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,188 | 0,247 | 20,8 | 0,105 | 8,8 |
|  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 0,625 | 0,277 | 44,3 | 0,065 | 10,4 |
|  | Отходы древесины | 16 | 16 | 32 | 32 | 10,31 | 1,534 | 14,9 | 0,574 | 5,6 |
| Дибенз[*аh*]-  антрацен | Биологические отходы | 16 | 14 | 32 | 28 | 0,429 | 0,095 | 22,1 | 0,047 | 11,0 |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | Почва | 16 | 13 | 32 | 26 | 0,891 | 0,34 | 38,2 | 0,049 | 5,5 |
|  | Кровельный гудрон | 15 | 14 | 32 | 32 | 59,66 | 20,79 | 34,9 | 4,079 | 6,8 |
|  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 13 | 30 | 26 | 0,339 | 0,177 | 52,2 | 0,026 | 7,7 |
|  | Осадок | 15 | 13 | 30 | 26 | 0,133 | 0,075 | 56,4 | 0,011 | 8,3 |
|  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 3,622 | 0,881 | 24,3 | 0,351 | 9,7 |

*Окончание таблицы А.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | | Матрица | ***l*о** | ***l*** | ***n*о** | ***n*** | **мг/кг** | ***S*R**  **мг/кг** | CVr  **%** | ***S*r**  **мг/кг** | ***CV*r**  **%** |
| Индено[i,2,3-  cd]-пирен | | Биологические отходы | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,423 | 0,382 | 26,8 | 0,117 | 8,2 |  |
| объемная плотность | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. | н.п. |
|  | | Почва | 16 | 16 | 32 | 32 | 3,554 | 1,026 | 28,9 | 0,591 | 16,6 |  |
|  |  | Кровельный гудрон | 16 | 16 | 32 | 32 | 219,5 | 51,55 | 23,5 | 15,12 | 6,9 |
|  |  | "синтетические" жидкие топлива | 16 | 15 | 32 | 30 | 1,223 | 0,369 | 30,2 | 0,159 | 13,0 |
|  |  | Осадок | 15 | 15 | 30 | 30 | 0,684 | 0,253 | 37,0 | 0,099 | 14,5 |
|  |  | Отходы древесины | 16 | 15 | 32 | 30 | 11,91 | 2,287 | 19,2 | 0,372 | 3,1 |
| Сумма  16 ЭПК ПАУ | | Биологические отходы | 15 | 13 | 30 | 26 | 23,12 | 4,65 | 20,1 | 1,27 | 5,5 |
| объемная плотность | 16 | 16 | 32 | 32 | 193,3 | 49,98 | 25,9 | 14,5 | 7,5 |
|  |  | Почва | 16 | 15 | 32 | 30 | 57,50 | 8,20 | 14,3 | 1,417 | 2,5 |
|  |  | Кровельный гудрон | 15 | 15 | 30 | 30 | 13013 | 2556 | 19,6 | 423,0 | 3,3 |
|  |  | "синтетические" жидкие топлива | 15 | 15 | 30 | 30 | 36,46 | 7,474 | 20,5 | 2,284 | 6,3 |
|  |  | Осадок | 16 | 16 | 32 | 32 | 11,90 | 2,536 | 21,3 | 0,573 | 4,8 |
|  |  | Отходы древесины | 16 | 14 | 32 | 28 | 181,6 | 26,61 | 14,6 | 3,106 | 1,7 |
| BD - Строительный мусор  SLF - Измельчитель легкой фракции  о - Количество участвующих лабораторий  l - Количество лабораторий после устранения выбросов  *n*о - Количество единичных значений измерения  n - Количество единичных значений измерения без выбросов  - Общее среднее значение (без выбросов)  *S*R - Стандартное отклонение воспроизводимости  CVr - Коэффициент вариации повторяемости  Sr  - Стандартное отклонение повторяемости  cvr - Коэффициент вариации повторяемости  н.п. - Неприменимо, аналит присутствует в концентрации менее 0,1 мг/кг | | | | | | | | | | | |

Приложение В

(*информационное*)

Примеры инструментальных условий и хроматограмм

B.1 Измерение ПАУ с помощью ГХ-МС

|  |  |
| --- | --- |
| Условия ГХ-МС  Прибор:  Колонка (размеры, фаза и т.д.):  Газ-носитель:  Техника ввода пробы:  Объем ввода пробы:  Температурная программа: | — Agilent GC 7890A, Agilent MS 5975C;  — Agilent CP8994VF-5ms[[[1]](#footnote-1)](#bookmark21);  — 30 м;  — толщина пленки 0,25 мкм;  — внутренний диаметр 0,25 мм;  — Постоянный поток гелия 2 мл/мин;  — Без деления потока 75 °C  — 1 мкл;  — Время выдержки при температуре 60 °C 1,25 мин;  — от 90 °C/мин до 140 °C время выдержки 0 мин;  — от 45 °C/мин до 250 °C время выдержки 3 мин;  — от 40 °C/мин до 325°C время выдержки 2,75 мин. |

Таблица B.1 — Относительная масса нативного и дейтерированного ПАУ

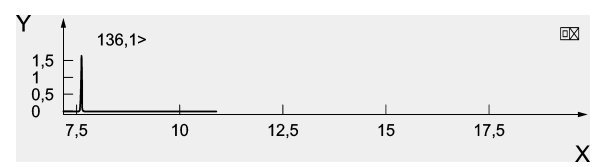
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Нативный ПАУ | | Масса SIM | Дейтерированный ПАУ | | Масса SIM |
| 1 | Нафталин | 128, 1 | 1-D | Нафталин d8 | 136,1 |
| 2 | Аценафтилен | 152,1 | 2-D | Аценафтилен d8 | 160,1 |
| 3 | Аценафтен | 154,1 | 3-D | Аценафтен-d10 | 164,1 |
| 4 | Флюорен | 166,1 | 4-D | Флуорен d10 | 176,1 |
| 5 | Фенантрен | 178,1 | 5-D | Фенантрен d10 | 188,1 |
| 6 | Антрацен | 178,1 | 6-D | Антрацен d10 | 188,1 |
| 7 | Флуорантен | 202,1 | 7-D | Флуорантен d10 | 212,1 |
| 8 | Пирен | 202,1 | 8-D | Пирен-d10 | 212,1 |
| 9 | Бенз[*а*]антрацен | 228,1 | 9-D | Бензо[*a*]антрацен d12 | 240,1 |
| 10 | Хризен | 228,1 | 10-D | Хризен d12 | 240,1 |
| 11 | Бензо[*b*]флуорантен | 252,1 | 11-D | Бензо[*b*]флуорантен | 264,1 |
| 12 | Бензо[*k*]флуорант ne | 252,1 | 12-D | Бензо[*k*]флуорантен d12 | 264,1 |
| 13 | Бензо[*а*]пирен | 252,1 | 13-D | Бензо[*a*]пирен-d12 | 264,1 |
| 14 | Бензо[*ghi*]перилен | 276,1 | 14-D | Бензо[*ghi*]перилен d12 | 288,2 |
| 15 | Дибенз[*ah*]антрацен | 278,1 | 15-D | Дибенз[*ah*]антрацен | 292,2 |
| 16 | Индено[*1,2,3-cd*]пирен | 276,1 | 16-D | Индено[*1,2,3-cd*]пирен-d12 | 288,1 |

Концентрация каждого компонента в хроматограмме SIM:

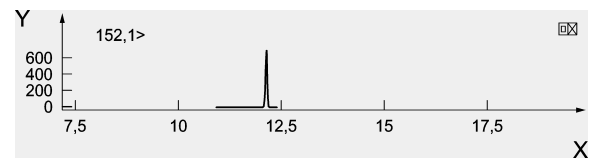
ПАУ- нативный: 570 нг/г

ПАУ - дейтерированный: 468 нг/г

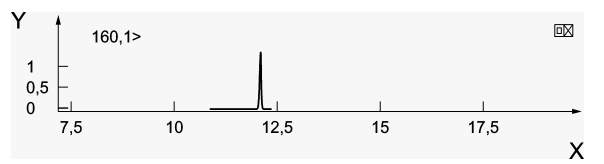
а) Нафталин



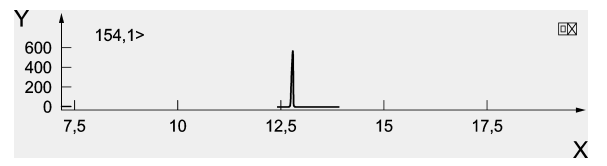
b) Нафталин-d8



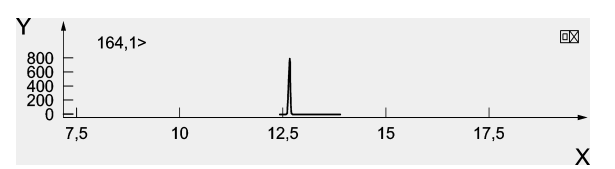
c) Аценафтилен



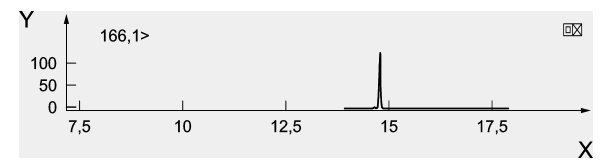
d) Аценафтилен-d8



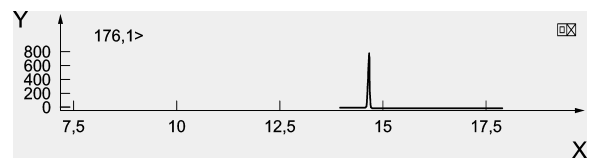
e) Аценафтен



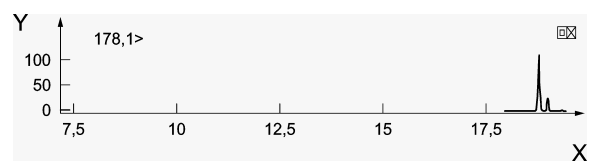
f) Аценафтен-d10



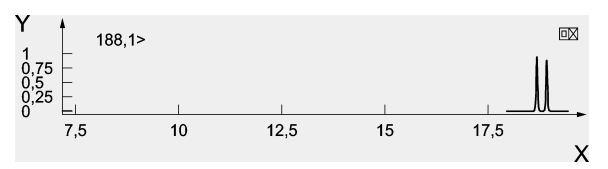
g) Флуорен



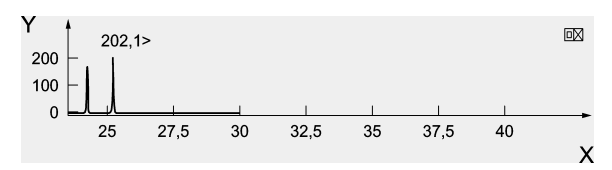
h) Флуорен-d10



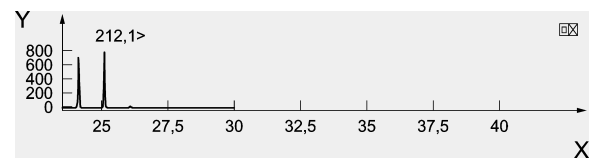
i) Фенантрен, антрацен



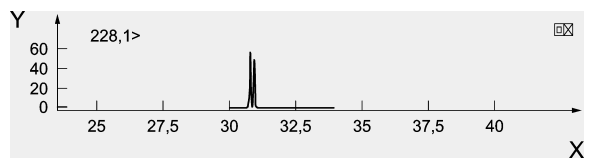
j) Фенантрен-d10, Антрацен-d10



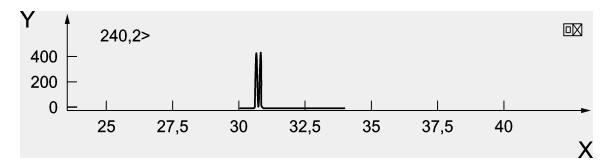
k) Флуорантен, Пирен



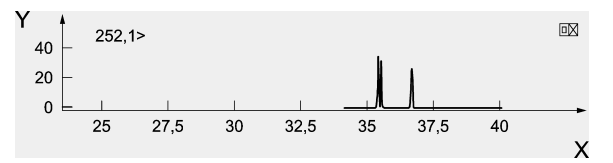
l) Флуорантен-d10, Пирен-d10



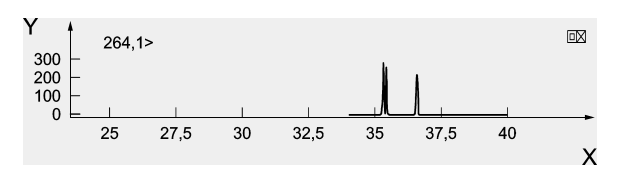
m) Бенз[а]антрацен, хризен



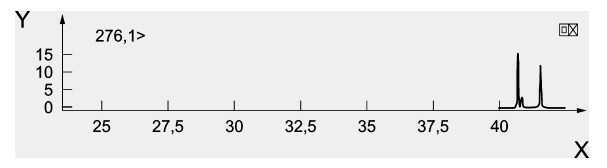
n) Бенз[a]антрацен-d12, Хризен-d12



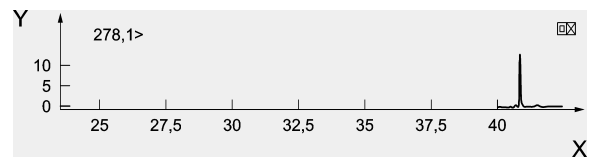
o) Бензо[jb]флуорантен, Бензо[fc]флуорантен, Бензо[a]пирен



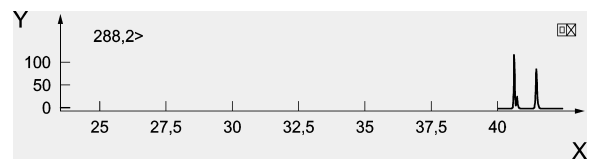
p) Бензо[jb]флуорантен-d12, Бензо[/t]флуорантен-d12, Бензо[a]пирен-d12



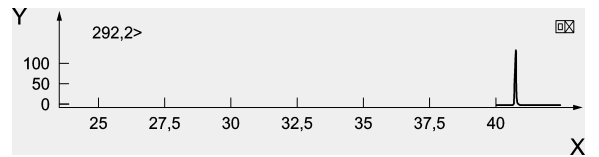
q) Индено[l,2,3-ccf|пирен, Бензо[g(/if]перилен



r) Дибенз[a,/i]антрацен



s) Индено[l,2,3-cd]пирен-d12, Бензо[g(/if]перилен-d12



t) Дибенз[a,/i]антрацен-d14

Условные обозначения

X временная шкала

Y распространенность

Рисунок B.1 — Пример хроматограмм

B.2 Измерение ПАУ с помощью ВЭЖХ-флуоресценции

Условия флуоресценции ВЭЖХ:

|  |  |
| --- | --- |
| Колонка:  Поток:  Объем ввода пробы:  Температурная программа: | SEPSERV 150 мм x 2 мм Ultrasep ES PAK 5 мкм[3)](#bookmark23)  0,25 мл/мин  5 мкл;  25 °C |

Таблица B.2

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Градиент А | | | Градиент B | | |
| **время** | **ацетонитрил** | **вода** | **время** | **метанол** | **вода** |
| **мин** | **%** | **%** | **мин** | **%** | **%** |
| от 0 до 5 | 50 | 50 | от 0 до 10 | от 65 до 91 | от 35 до 9 |
| от 5 до 25 | от 50 до 90 | от 0 до 10 | от 10 до 60 | 91 | 9 |
| от 25 до 45 | 90 | 10 |  |  |  |

Таблица B.3 — Ключевые значения и концентрации целевых аналитов в примерах хроматограмм (рисунки B.1-B.4), измеренных с помощью ВЭЖХ-флуоресцентного выявления

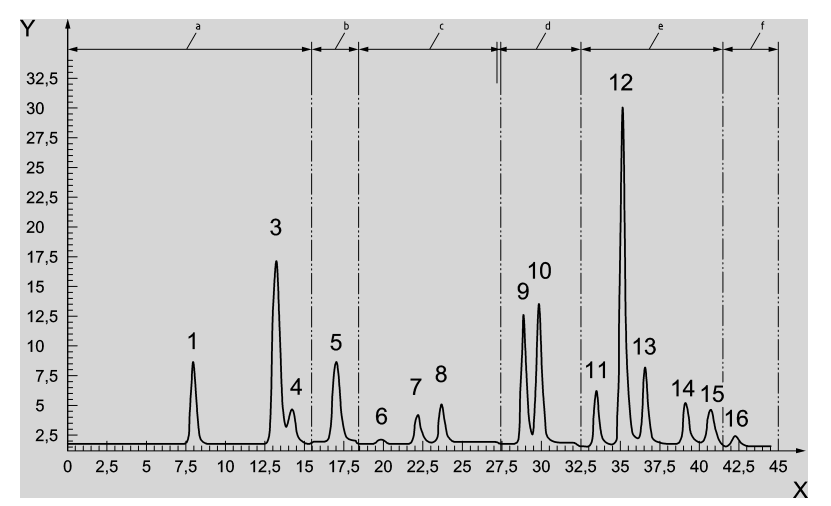
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № | Стандарт ПАУ | Ртутный столб/ноль |
| 1 | Нафталин | 0,48 |
| 2 | Аценафтилен | - |
| 3 | Аценафтен | 0,50 |
| 4 | Флюорен | 0,11 |
| 5 | Фенантрен | 0,08 |
| 6 | Антрацен | 0,02 |
| 7 | Флуорантен | 0,18 |
| 8 | Пирен | 0,20 |
| 9 | Бенз[*а*] антрацен | 0,10 |
| 10 | Хризен | 0,09 |
| 11 | Бензо[*b*]флуорантен | 0,10 |
| 12 | Бензо[*k*]флуорантен | 0,11 |
| 13 | Бензо[*а*]пирен | 0,12 |
| 14 | Бензо[*ghi*]перилен | 0,09 |
| 15 | Дибенз[*a,h*]антрацен | 0,09 |
| 16 | Индено[*1,2,3-cd*]пирен | 0,10 |
| INT | 6 - М этилхризен |  |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

3 SEPSERV 150 мм x 2 мм Ultrasep ES PAK 5 мкм является примером подходящего продукта, доступного в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением CEN данного продукта. Эквивалентные продукты могут быть использованы, если будет доказано, что они приводят к тем же результатам.

Таблица B.4 — Максимальные длины волн поглощения и рекомендуемые/оптимальные комбинации длин волн возбуждения/излучения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ПАУ | λmax для УФ-абс.  **нм** | Рекомендуемый  λex/λem  **нм** | Оптимальный  λex/λem  **нм** |
| Нафталин | 220 | 280/340 | 280/334 |
| Фенантрен | 251 | 280/340 | 292/366 |
| Антрацен | 252 | 305/430 | 253/402 |
| Флуорантен | 236 | 305/430 | 360/460 |
| Бенз[*а*]антрацен | 287 | 305/430 | 288/390 |
| Хризен | 267 | 305/430 | 268/383 |
| Бензо[*k*]флуорантен | 307 | 305/430 | 308/414 |
| Бензо[*а*]пирен | 296 | 305/430 | 296/408 |
| Бензо[*ghi*]перилен | 299 | 305/430 | 300/410 |
| Индено[*1,2,3-cd*]пирен | 250 | 305/500 | 302/506 |
| Аценафтен | 227 | 280/340 | 292/324 |
| Аценафтилен | 254 | \_ a | \_ a |
| Флюорен | 261 | 280/340 | 268/308 |
| Пирен | 240 | 305/430 | 336/376 |
| a Аценафтилен не может быть измерен с помощью флуоресцентного выявления. | | | |

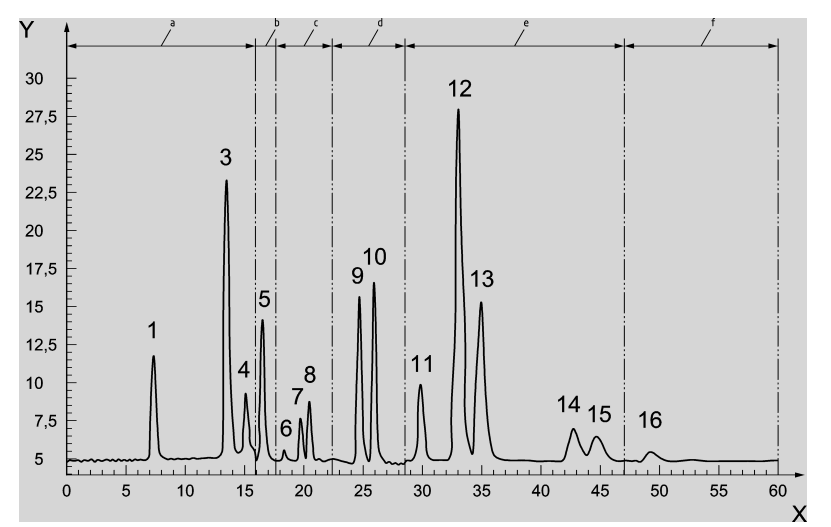


Условные обозначения

X временная шкала

Y распространенность

Рисунок B.2 — ВЭЖХ-Флуоресцентная хроматограмма стандартов ПАУ - Градиент А (ацетонитрил/вода)

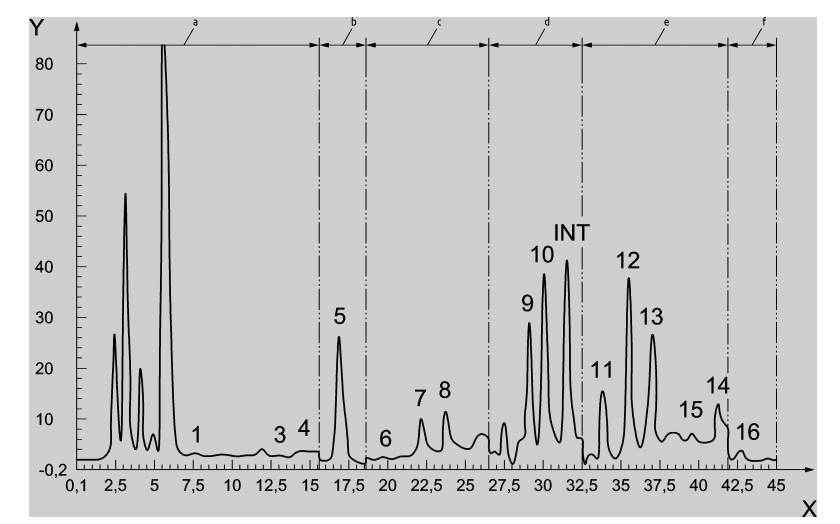


Условные обозначения

X временная шкала

Y распространенность

Рисунок B.3 — ВЭЖХ-Флуоресцентная хроматограмма стандартов ПАУ - Градиент B (метанол/вода)

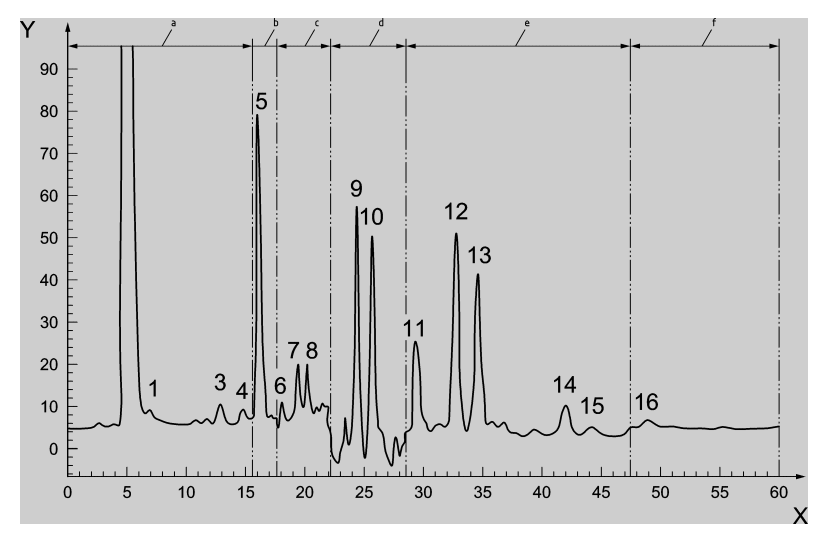


Условные обозначения

X временная шкала

Y распространенность

Рисунок B.4 — Образец Осадка - Градиент A



Условные обозначения

X временная шкала

Y распространенность

Рисунок B.5 — Образец почвы - Градиент B

B.3 Пример условий измерения ПАУ с помощью ГХ-МС/МС

условия ГХ-МС

|  |  |
| --- | --- |
| Прибор:  Колонка (размеры, фаза и т.д.):  Газ-носитель:  Техника ввода пробы:  Объем ввода пробы:  Температурная программа:  Режим:  Задержка растворителя:  Режим усиления электромагнитного напряжения:  Четырехкратная температура:  Температура источника:  Температура линии передачи: | — ГХ-МС/МС Agilent 8890/7000D [[[2]](#footnote-2)](#bookmark25)  — DB-EUPAH [[[3]](#footnote-3)](#bookmark26)  — 15 м;  — толщина пленки 0,25 мкм;  — внутренний диаметр 0,25 мм;  — Постоянный поток гелия, 1 мл/мин;  — Инжектор 320 °C; импульсный без разделения;  — 1 мкл;  — Запуск при температуре 80 °C в течение 1 минуты;  — от 25 °C/мин до 200 °C;  — от 8 °C/мин до 335 °C;  — 6-минутная изотерма.  MRM  4 мин  10  150 °C  320 °C  320 °C |

Таблица B.5 — Переходы MRM, используемые для квантификатора и квалификаторов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | RT (мин) | Квантификатор | CE (eV) | Квалификатор | CE (eV) |
| Нафталин-d8 | 5,041 | 136 - 136 | 19 |  |  |
| Нафталин | 5,067 | 128 - 102 | 22 | 128 - 127 | 20 |
| Аценафтилен | 6,986 | 152 - 150 | 40 | 152 - 151 | 40 |
| Аценафтилен-d8 | 7,095 | 162 - 160 | 19 |  |  |
| Аценафтен | 7,149 | 154 - 152 | 40 | 153 - 152 | 40 |
| Флюорен | 7,858 | 166 - 165 | 30 | 166 - 163 | 34 |
| Фенантрен-d10 | 9,819 | 188 - 188 | 19 |  |  |
| Фенантрен | 9,879 | 178 - 176 | 34 | 178 - 152 | 30 |
| Антрацен | 9,940 | 178 - 176 | 34 | 178 - 152 | 30 |
| Флуорантен | 12,882 | 202 - 200 | 50 | 202 - 201 | 50 |
| Пирен | 13,692 | 202 - 200 | 50 | 202 - 201 | 30 |
| Бенз[*а*]антрацен | 17,145 | 228 - 226 | 38 | 228 - 224 | 38 |
| Хризен-d12 | 17,309 | 240 - 236 | 25 | 118 - 116 | 25 |
| Хризен | 17,400 | 228 - 226 | 38 | 228 - 224 | 38 |
| Бензо[*b*] флуорантен | 20,379 | 252 - 250 | 42 | 250 - 248 | 40 |
| Бензо[*k*]флуорантен | 20,445 | 252 - 250 | 42 | 250 - 248 | 40 |
| Бензо[*а*]пирен | 21,549 | 252 - 250 | 40 | 250 - 248 | 40 |
| Дибенз[*a*,*h*]антрацен | 24,474 | 278 - 276 | 38 | 276 - 274 | 38 |
| Индено[*1,2,3-cd*]пирен | 24,504 | 276 - 274 | 42 | 138 - 124 | 30 |
| Бензо[*ghi*]перилен | 25,644 | 276 - 274 | 42 | 274 - 272 | 42 |
| RT -время удержания  CE - энергия столкновения |  |  |  |  |  |

Указанные значения для перехода MRM являются примером из публикации [11]. Они могут варьироваться в зависимости от оборудования.

Библиография

[1] EN 14899:2006 [Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/132f21f0-38c3-49cd-b94e-fbd1792a3825/sist-en-14899-2006) (Характеристика отходов - Отбор проб отходов - Основа для подготовки и применения плана отбора проб)

[2] EN 15527:2008 Characterization of waste — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) (Характеристика отходов — Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в отходах методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии (ГХ-МС))

[3] EN 16181:2018Soil, treated biowaste and sludge — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) (Почва, обработанные биоотходы и ил. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с помощью газовой хроматографии (ГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ))

[4] EN 17322 Environmental Solid Matrices — Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography — mass selective detection (GC-MS) or electron-capture detection (GC-ECD) (Экологические твердые матрицы. Определение полихлорированных дифенилов (ПХД) с помощью газовой хроматографии — масс-селективное обнаружение (ГХ-МС) или обнаружение с захватом электронов (ГХ-ЗЭ))

[5] ISO 5667-12:2017 Water quality — Sampling — Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments from rivers, lakes and estuarine areas (Качество воды — Образцы для испытания — Часть 12: Рекомендации по отбору донных отложений из рек, озер и устьевых районов)

[6] ISO 5667-13:2011 Water quality -- Sampling -- Part 13: Guidance on sampling of sludges (Качество воды. Отбор проб. Часть 13. Руководство по отбору проб шлама)

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

[8] ISO 8466-2 Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions (Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов и оценка/воспроизведение рабочих характеристик. Часть 2. Стратегия калибровки для нелинейных калибровочных функций второго порядка)

[9] ISO 18287 Soil quality — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) — Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)Качество почвы — Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — Газохроматографический метод с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС)

[10] ISO 18512 Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples (Качество почвы. Руководство по долгосрочному и краткосрочному хранению проб почвы)

[11] Brockmann H, Schrodder H, Ber. Deut. Chem. Ges. (1941), 74 p. 73 (Брокманн Х., Шреддер Х., Бер. Deut Chem. Ges. (1941), 74 с. 73)

[12] Kalbe U., Lehnik-Habrink P., Bandow N., Sauer A. Validation of European horizontal methods for the analysis of PAH, PCB and dioxins in sludge, treated biowaste and soil. *Environ. Sci. (Ruse)*. 2019, 31 p. 29 (Кальбе У., Лехник-Хабринк П., Бандоу Н., Зауэр А. Валидация европейских горизонтальных методов анализа ПАУ, ПХД и диоксинов в осадке, обработанных биологических отходах и почве. Env/ron. Sc/. (Ruse). 2019, 31 стр. 29)

[13] Andrianova A, Quimby B, Agilent Application note 5994-0499EN (2019) (Андрианова А, Квимби Б, Указание по применению Agilent5994-0499EN (2019)

**МКС 13.080**

**Ключевые слова:** почва, осадок, биологические отходы, отходы, полициклические ароматические углеводороды, газовая хроматография, высокоэффективный жидкостной хроматограф

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

1. Agilent GC 7890A, Agilent MS 5975C и Agilent CP8994VF-5ms являются примерами подходящих продуктов, доступных в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандартаи не является одобрением CEN этих продуктов. Эквивалентные продукты могут быть использованы, если будет доказано, что они приводят к тем же результатам. [↑](#footnote-ref-1)
2. ГХ-МС/МС Agilent 8890/7000D является примером подходящего продукта, доступного в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением CEN данного продукта. Эквивалентные продукты могут быть использованы, если будет доказано, что они приводят к тем же результатам. [↑](#footnote-ref-2)
3. DB EUPAH является примером подходящего продукта, доступного в продаже. Эта информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением CEN данного продукта. Эквивалентные продукты могут быть использованы, если будет доказано, что они приводят к тем же результатам. [↑](#footnote-ref-3)