**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**

**РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ СТБ EN 16377/ПР**

**\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**Охрана окружающей среды и природопользование.**

**Отбор проб и проведение измерений в области охраны окружающей среды.**

**Характеристика отходов**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИРОВАННЫХ ОГНЕСТОЙКИХ ДОБАВОК (БОД) В ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ**

**Ахова навакольнага асяроддзя і прыродакарыстанне. Адбор спроб і правядзенне вымярэнняў у галіне аховы навакольнага асяроддзя.**

**Характарыстыка адходаў**

**ВЫЗНАЧЭННЕ БРАМАВАНЫХ ВОГНЕЎСТОЙЛІВЫХ ДАБАВАК (БВД) У ЦВЕРДЫХ АДХОДАХ**

**(EN 16377:2013, IDT)**

**Первая редакция**



|  |  |
| --- | --- |
|  |  **Госстандарт** |
|  **Минск**  |

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

УДК МКС IDT

**Ключевые слова:** характеристика отходов, бромированные огнестойкие добавки, твердые отходы

**Предисловие**

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Центр международных экологических проектов, сертификации и аудита «Экологияинвест» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 3

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от №

3 Настоящий стандарт идентичен европейскому стандарту EN 16377:2013 Characterization of waste - Determination of brominated flame retardants (BFR) in solid waste (Характеристика отходов – Определение бромированных огнестойких добавок (БОД) в твердых отходах).

Европейский стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 292 «Характеристика отходов», секретариат которого ведет NEN.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта в связи с особенностями системы технического нормирования и стандартизации Республики Беларусь в области охраны окружающей среды и природопользования.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им государственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДA.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь

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

Издан на русском языке

**Содержание**

|  |  |
| --- | --- |
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Сущность метода | 2 |
| 4 Мешающие факторы | 2 |
| 5 Реактивы и стандартные растворы | 2 |
| 6 Оборудование | 3 |
| 7 Предварительная подготовка пробы | 4 |
| 8 Порядок работы | 4 |
| 9 Калибровка | 6 |
| 10 Отчет об испытании | 9 |
| Приложение A (справочное) Процедуры очистки | 10 |
| Приложение B (справочное) Примеры условий разделения в газовой хроматографии и масс-спектрометрии | 13 |
| Приложение С (справочное) Типичные ионы и временные интервалы для обнаружения ионизации электронным ударом | 15 |
| Приложение D (справочное) Примеры хроматограмм | 16 |
| Приложение Е (справочное) Точные данныеПриложение F (справочное) Краткое изложение общих требований и рекомендацийБиблиография | 181920 |

Приложение ДA (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов государственным стандартам 21

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

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

**Охрана окружающей среды и природопользование.**

**Отбор проб и проведение измерений в области охраны окружающей среды.**

**Характеристика отходов**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИРОВАННЫХ ОГНЕСТОЙКИХ ДОБАВОК (БОД) В ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ**

**Ахова навакольнага асяроддзя і прыродакарыстанне.**

**Адбор спроб і правядзенне вымярэнняў у галіне аховы навакольнага асяроддзя.**

**Характарыстыка адходаў**

**ВЫЗНАЧЭННЕ БРАМАВАНЫХ ВОГНЕЎСТОЙЛІВЫХ ДАБАВАК (БВД) У ЦВЕРДЫХ АДХОДАХ**

Environmental protection and nature use.

Sampling and measurement in the field of environmental protection.

Characterization of waste

Determination of brominated flame retardants (BFR) in solid waste

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

**Дата введения ХХХХ-ХХ-ХХ**

**Предостережение** – Применение настоящего стандарта возможно после ознакомления с требованиями установившейся лабораторной практики. Настоящий стандарт не ставит цели рассмотреть все вопросы безопасности, связанные с его применением. Ответственность за соблюдение техники безопасности, охраны труда и установление необходимых ограничений при применении настоящего стандарта несет его пользователь.

**Внимание!** Необходимо, чтобы испытания в соответствии с настоящим стандартом проводились квалифицированным персоналом.

**1 Область применения**

Настоящий стандарт устанавливает требования к методу газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ-МС) в режиме ионизации электронным ударом (ГХ-ЭУ-MС) для определения общего содержания полибромированных огнестойких добавок (далее - БОД), химически известных как полибромированные дифениловые эфиры (далее - ПБДЭ), в отходах производства.

Настоящий метод ГХ-ЭУ-МС применим для концентраций от 100 мкг/кг до 5000 мкг/кг для конгенеров от тетра- до октабромдифенилэфира и от 100 мкг/кг до 10 000 мкг/кг для декабромдифенилэфира (см. таблицу 1). Настоящий стандарт распространяется также на определение других бромированных огнестойких добавок, однако такое применение должно быть подтверждено для каждого случая.

**Таблица 1 – Бромированные огнестойкие добавки (БОД), определяемые методом, описанным в настоящем стандарте**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Конгенер | Молекулярная формула | Аббревиатура a | Молярная масса, г/моль |
| 1 | 2,2’,4,4’-Тетрабромдифенилэфир | C12H6Br4O | БДЭ-47 | 485,795 0 |
| 2 | 2,2’,4,4’,5-Пентабромдифенилэфир | C12H5Br5O | БДЭ-99 | 564,691 1 |
| 3 | 2,2’,4,4’,6-Пентабромдифенилэфир | C12H5Br5O | БДЭ-100 | 564,691 1 |
| 4 | 2,2’,4,4’,5,6’-Гексабромдифенилэфир | C12H4Br6O | БДЭ-154 | 643,587 2 |
| 5 | 2,2’,4,4’,5,5’-Гексабромдифенилэфир | C12H4Br6O | БДЭ-153 | 643,587 2 |
| 6 | 2,2’,3,4,4’,5’,6-Гептабромдифенилэфир | C12H3Br7O | БДЭ-183 | 722,483 2 |
| 7 | Декабромдифениловый эфир | C12Br10O | БДЭ-209 | 959,171 4 |
| a Нумерация для БДЭ в соответствии с номенклатурой IUPAC для ПХБ. |

**2 Нормативные ссылки**

Следующие документы, полностью или частично, являются нормативными ссылками в настоящем документе и обязательны к применению. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

EN 14346, Characterization of waste — Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content(Характеристика отходов. Подсчет сухого материала путем определения влажного отхода или содержания воды)[[1]](#footnote-1)

EN 15002, Characterization of waste — Preparation of test portions from the laboratory sample(Характеристика отходов. Получение анализируемых образцов из лабораторной пробы)

ISO 8466-1, Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function (Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов и определение эксплуатационных характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции)

**3 Сущность метода**

Бромированные дифениловые эфиры (далее – БДЭ) извлекаются из высушенного образца с помощью органического растворителя. В случае высокой степени отходов полимерных матриц требуется криоизмельчение, чтобы обеспечить размеры частиц, позволяющие полностью извлечь анализируемые вещества. Подходящими методами экстракции являются экстракция по Сокслету, ультразвуковая обработка или экстракция жидкостью под давлением. Полученные экстракты концентрируют и очищают с помощью колоночной хроматографии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

После процесса концентрирования и очистки бромированные дифениловые эфиры разделяются посредством капиллярной колонки газового хроматографа и обнаруживаются методом масс-спектрометрии в выбранном режиме ионного мониторинга с использованием ионизации электронным ударом (ЭУ). Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта.

**4 Мешающие факторы**

Бромированные соединения природного происхождения, такие как галогенированные бипирролы или бромированные феноксианизолы, могут рассматриваться в качестве потенциальных источников мешающих факторов.

Источниками загрязнения являются бромированные дифениловые эфиры, используемые в качестве огнестойких добавок в органических полимерах. Поэтому следует избегать контакта пробы или реактивов с этими органическими полимерами. Пути загрязнения включают воздушно-капельную пыль, крышки для виал, наполнители для пипеток Пастера и переработанную бумагу.

**5 Реактивы и стандартные растворы**

Используют реактивы с ничтожно низкими концентрациями бромированных дифениловых эфиров (БДЭ) по сравнению с концентрацией, которую необходимо определить и проверить их путем испытания холостой пробы. Чтобы предотвратить разложение, хранят стандартные растворы в местах, защищенных от света, при температуре, рекомендованной производителем (4°C в случае БДЭ). Температура < 4°C может привести к выпадению осадков.

**5.1** **Растворители для экстракции, очистки и приготовления** **основных растворов**

В зависимости от конкретной матрицы анализируемой пробы и наличия в продаже стандартных растворов, могут использоваться различные растворители. Толуол (C7H8), или ацетон (C3H6O), или смесь ацетона (C3H6O) и гексана (C6H14), или гептан (C7H16), или изооктан (2,2,4-триметилпентан C8H18), или нонан (C9H20), циклогексан (C6H12) или дихлорметан (CH2Cl2) для остаточного анализа.

Настоятельно рекомендуется использовать толуол, особенно когда объем растворителя сведен к минимуму.

**5.2 Стандартные растворы**

**5.2.1 Градуировочные стандартные растворы**

Для калибровки используются БДЭ, перечисленные в таблице 1. Растворы калибровочных веществ имеются в продаже.

**5.2.2 Внутренние стандарты**

В продаже имеются растворы стандартных веществ для использования в качестве внутренних стандартов ионизации электронным ударом (таблица 2).

**Таблица 2 – Примеры внутренних стандартов для ГХ-ЭУ-МС анализа**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Наименование | Молекулярная формула | Аббревиатура a | Молярная масса, г/моль |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 2,2’,4,4’-Тетрабром[13C12]дифенилэфир | 13C12H6Br4O | 13C-БДЭ-47 | 485,795 0 |
| 2 | 2,2’,4,4’,5-Пентабром[13C12]дифенилэфир | 13C12H5Br5O | 13C-БДЭ-99 | 564,691 1 |
| 3 | 2,2’,4,4’,5,5’-Гексабром[13C12]дифенилэфир | 13C12H4Br6O | 13C-БДЭ-153 | 643,587 2 |
| 4 | 2,2’,3,4,4’,5’,6-Гептабром[13C12]дифенилэфир | 13C12H3Br7O | 13C-БДЭ-183 | 722,483 2 |
| 5 | Декабром[13C12]дифениловый эфир | 13C12Br10O | 13C-БДЭ-209 | 959,171 4 |

**5.2.3 Стандарт инжекции**

Для определения степени извлечения внутренних стандартов в каждой пробе в качестве стандарта инжекции используется, например, дибромоктафторбифенил (C12Br2F8).

**5.2.4 Растворы из отдельных стандартов/внутренние стандарты**

Используют растворы, имеющиеся в продаже, либо готовят основные растворы следующим образом: в мерной колбе из темного стекла объемом 10 мл растворяют в толуоле 10 мг стандартного веществ (5.2.1 и 5.2.2) и доводят до метки этим же растворителем, в результате чего конечная концентрация составляет 1 мг/мл. Хранят все растворы при температуре примерно 4 °C в местах, защищенных от света, чтобы избежать потенциального фоторазложения.

**5.2.5 Многокомпонентный основной раствор стандартных растворов**

В мерную колбу из темного стекла объемом 10 мл последовательно вводят 100-500 мкл соответствующего отдельного стандартного раствора (5.2.4) и доводят до метки, в результате чего конечные концентрации составляют от 10 мкг/мл до 50 мкг/мл конкретного стандартного вещества.

**5.2.6 Многокомпонентный основной раствор внутренних стандартов**

Готовят основной раствор внутренних стандартов в соответствующей концентрации в толуоле (например, 2 мкг/мл).

**5.2.7 Градуировочные растворы**

Готовят, например, семь калибровочных растворов с концентрациями в соответствии с детектирующей способностью масс-спектрометра. Комбинируют многокомпонентный основной раствор стандартных растворов (5.2.5), внутренних стандартов (5.2.6) и, при необходимости, стандарта инжекции (5.2.3) для получения растворов, например, представленных в таблице 4, путем соответствующего разбавления толуолом.

**5.3 Сульфат натрия** безводный, Na2SO4, порошкообразный.

**5.4 Рабочие газы** для газовой хроматографии/масс-спектрометрии высокой чистоты и в соответствии со спецификациями производителя.

**5.5 Жидкий азот**, для охлаждения отработанных матриц для криоизмельчения.

**5.6 Азот** с объемным содержанием вещества, 99,999 %, для сушки и концентрирования путем выпаривания.

**5.7 Материалы для очистки**,согласно Приложению А.

**5.8 Прокаленный песок или мелкий гравий**

Обжигают песок и мелкий гравий (от 0,7 мм до 12 мм) не менее 8 часов при температуре 400 °C.

 **6 Оборудование**

**6.1 Лабораторная посуда**

Всю стеклянную посуду очищают, промывая ее ацетоном (5.1). Нагрев стеклянной посуды до 400°C уменьшит количество холостых проб. Нагреваемые объемные устройства потребуют повторной калибровки перед использованием.

**6.2 Аппараты для сублимационной сушки**

**6.3 Холодильник**

**6.4 Ступка и пестик, или мельница для измельчения**

**6.5 Муфельная печь**, способная поддерживать температуру в диапазоне от 100 °C до 550 °C для прокаливания и хранения очищающих материалов, для прокаливания стеклянной посуды и для определения сухого остатка проб.

**6.6 Сито-встряхиватель с соответствующими сетками сита (размер ячейки)**, например, 2 мм.

**6.7 Сушильный шкаф**

**6.8 Оборудование для экстракции**

**6.8.1 Экстракционный аппарат Сокслета**

Состоит из круглодонных колб вместимостью, например, 250 мл, экстракторов Сокслета и гильз Сокслета, например, 27 мм × 100 мм, вертикальных холодильников высотой, например, 300 мм, с нагревательным устройством.

**6.8.2 Устройство для обработки ультразвуком**

Обработку ультразвуком следует проводить в течение не менее 3 ч в ультразвуковом аппарате с регулируемой температурой.

**6.8.3 Устройство для извлечения жидкости под давлением**

Состоит из экстракционных ячеек, которые могут нагреваться до 150 °C при статическом давлении до 10 МПа. Устройство должно быть программируемым в зависимости от температуры, продолжительности и количества циклов экстракции. Ячейки необходимо промыть растворителем для экстракции.

**6.9 Устройство для испарения**, такое как ротационный испаритель, турбоиспаритель или устройство для концентрирования по вакуумом.

**6.10 Стеклянные колонки для хроматографической очистки**

**6.11 Мерные цилиндры** вместимостью 250 мл и 500 мл.

**6.12 Мерные колбы** вместимостью 1, 2, 10 и 25 мл.

**6.13** **Пипетки Пастера**, например, 2 мл.

**6.14 Шприцы**, 2 мкл, 5 мкл, 10 мкл и 50 мкл, стандартное отклонение ± 2 %.

**6.15** **Виалы** из темного стекла с завинчивающимися крышками с фторполимерным покрытием наиболее подходящие.

**6.16 Газовый хроматограф**, оснащенный либо разъемным инжекционным портом, программируемым температурным испарителем (PTV), либо инжекционным портом на колонке, соединенным с масс-спектрометром с ионизацией электронным ударом (ГХ-ЭУ-МС).

**6.17 Капиллярная колонка**

Колонка из плавленого кремнезема с неполярной разделяющей фазой с низким отбором, термостабильностью до 400 °C; например, рекомендуется внутренний диаметр < 0,25 мм, длина 15 м, толщина пленки 0,1 мкм. Примеры см. в Приложении В.

**7 Предварительная подготовка пробы**

Отбирают лабораторную пробу согласно EN 15002. Хранение и транспортирование проб должны осуществляться в темном месте при температуре примерно 4 °C. Пробы предварительно обрабатывают в лаборатории путем гомогенизации и сублимационной сушки. Измельчают пробу (6.4) и просеивают (6.6) в соответствии с требованиями аналитического задания.

Матрицы отходов, при необходимости, тщательно измельчают перед экстракцией. Во избежание потерь аналита и разложения компонентов матрицы рекомендуется осуществлять криоизмельчение жидким азотом. Таким образом, проба охлаждается в жидком азоте перед измельчением. Используют мельницу, которая позволяет охлаждать пробу жидким азотом во время измельчения (особенно в случае полимерных матриц).

**8 Порядок работы**

**8.1 Анализ холостой пробы**

Независимо от выбранной процедуры экстракции, проводят анализ холостой пробы с использованием такого же количества реактивов, которые используют для предварительной подготовки, экстракции, очистки и анализа испытуемой пробы. Холостую пробу необходимо анализировать непосредственно перед испытуемыми пробами, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения.

Концентрации холостой пробы должны быть незначительными по сравнению с концентрациями БДЭ, которые необходимо определить.

**8.2 Экстракция**

**8.2.1 Общие положения**

13C-меченные соединения, как внутренние стандарты, являются дорогостоящими, и их необходимо добавлять в чрезвычайно больших количествах, для того, чтобы соответствовать концентрациям анализируемых веществ, которые следует ожидать в матрицах отходов, содержащих пластик (намного выше, чем, например, в случае иловых осадков и донных отложений). Кроме того, анализируемые вещества связаны в частицах матриц, и должны диффундировать в экстракционные растворители, в то время как 13C-меченные стандартные соединения, добавленные перед экстракцией, непосредственно растворяются. Таким образом, концепция компенсации неполной экстракции добавлением 13C-меченных стандартных соединений, устарела. Эти две причины подразумевают, что 13C-меченные стандартные соединения следует добавлять после экстракции и перед очисткой (8.3). Если 13C-меченные соединения добавляют в пробу перед экстракцией, рекомендуется использовать раствор внутренних стандартов, содержащий, например, 2 мкг/мл каждого меченого соединения (ISTD I). Если 13C-меченные соединения добавляют после экстракции и перед очисткой в аликвоту всего экстракта, рекомендуется использовать раствор внутренних стандартов, содержащий, например, 0,2 мкг/мл каждого меченого соединения (ISTD II).

Необходимо тщательно защищать пробы и экстракты от солнечного света, чтобы избежать фоторазложения высших бромированных аналитов.

Экстракция БДЭ-209 требует особого внимания и, иногда, более длительного времени извлечения, чем у других аналогов БДЭ. Рекомендуется использовать толуол в качестве растворителя для экстракции БДЭ-209. Во время концентрации используют толуол в качестве осушителя.

**8.2.2 Экстракция с помощью аппарата Сокслета**

Порцию предварительно подготовленной сухой навески массой, например, от 1 до 3 г, переносят в гильзу Сокслета. В зависимости от ожидаемой концентрации в пробе, при необходимости добавляют от 200 мкл до 800 мкл раствора внутреннего стандартного (ISTD I, 5.2.4) в гильзу Сокслета. Помещают гильзу в экстрактор Сокслета.

Круглодонную колбу заполняют, например, 100 мл растворителя (5.1) и подсоединяют ее к экстрактору Сокслета. Рекомендуется добавлять центр кипения. Колбу опускают в нагревательный аппарат. Температуру нагревательного устройства регулируют до тех пор, пока флюсующий растворитель не достигнет нижней части вертикального конденсатора. Экстрагируют пробу в течение 16 ч.

После завершения экстракции объем экстракта уменьшают менее чем 50 мл с помощью подходящего испарительного устройства (6.9) и доводят до 100 мл в мерной колбе.

Другие процедуры экстракции, такие как ускоренная экстракция и уменьшение времени экстракции, могут быть использованы, если дают результаты извлечения сопоставимые с экстракцией Сокслета в течение 16 ч. В случае матриц отходов, особенно содержащих части пластика с технически встроенными корпусами и/или декабромдифенилэтаном (ДБДФЭ), обработка ультразвуком и экстракция жидкости под давлением, вероятно, будут успешными и приведут к сокращению времени экстракции. Растворители, отличные от толуола, особенно растворители более высокой полярности, вероятно, будут извлекать больше компонентов матрицы, которые могут усложнить последующую очистку. Использование высокополярных растворителей должно быть тщательно проверено на сопоставимость, особенно в отношении эффективности процедуры очистки.

**8.2.3 Обработка ультразвуком**

В качестве альтернативы, переносят точное количество, например, от 1 до 3 г предварительно обработанной сухой навески в герметичный стеклянный контейнер (50 мл), при необходимости добавляют от 200 до 800 мкл раствора внутреннего стандартного (5.2.4), а затем 20 мл толуола и обрабатывают закрытый флакон ультразвуком в течение 3 ч. Собирают растворитель и повторяют эту процедуру с другой порцией толуола (20 мл). Объединяют экстракты толуола и добавляют до 50 мл в мерную колбу.

**8.2.4 Извлечение жидкости под давлением**

В качестве альтернативы переносят точное количество, например, от 1 до 3 г, предварительно обработанной сухой навески в экстракционную ячейку. При необходимости добавляют от 200 до 800 мкл раствора внутреннего стандартного (5.2.3). Заполняют пустоты прокаленным песком или мелким гравием (см. 5.8). Чтобы избежать засорения фритты, может понадобиться смешать пробу с песком или мелким гравием перед заполнением ячейки. Были признаны успешными следующие условия для одного цикла экстракции: период нагрева ячейки 5 мин при 100 °C и 140 бар; период статической экстракции 5 мин (растворитель: толуол; промывка: 60 %; продувка: 60 с). Рекомендуется выполнять два дополнительных цикла. Общий объем экстракта около 40 мл должен быть доведен до объема 50 мл в мерной колбе.

**8.3 Очистка**

Для очистки берут подходящую аликвоту экстракта (8.2), например 1/10, и, если внутренний стандарт не был добавлен до экстракции (ISTD I, см. 8.2), добавляют стандарты изотопов (например, 250 мкл ISTD II, см. 8.2). Экстракт выпаривают при пониженном давлении до объема 0,5 мл. Испарение не производится до полной сухости, поскольку полимеры из матрицы, однажды осажденные в виде сухой пленки, могут не раствориться повторно, и привести к потере анализируемого вещества.

В зависимости от встречающихся различных типов матрицы пробы могут подходить различные процедуры очистки экстракта. Примеры процедур очистки приведены в Приложении A. Пригодность выбранной процедуры очистки может быть проверена для каждой пробы на основе восстановления внутренних стандартов.

Примечание - В большинстве случаев использование очистки, приведенной в A.1, с последующей процедурой, описанной в A.3 и A.2, является успешным.

**8.4 Измерение**

Оптимизируют рабочие условия системы ГХ-МС, например, в соответствии с инструкциями производителя. Примеры подходящих условий газовой хроматографии приведены в Приложении В.

Перед анализом устанавливают рабочие условия и проверяют готовность системы ГХ-МС, а также проводят проверку всех анализируемых веществ и их внутренних стандартов путем анализа калибровочного стандарта.

При необходимости добавляют стандарт инжекции (5.2.3) и анализируют пробу с помощью ГХ-МС.

Для проведения анализа БДЭ-209 сводят к минимуму воздействие на пробы высоких температур в течение длительного периода времени на стадиях инжекции и разделения из-за термической деградации БДЭ-209 при температурах выше 300 °C. Оптимизируют шаг инжекции, уделяя особое внимание максимальной высоте БДЭ-209.

В случае ГХ-МС с ионизацией электронным ударом БДЭ-209 может показать экспоненциальное увеличение коэффициента отклика детектора с увеличением концентрации калибровочных стандартов. Поэтому необходимо использовать 13C-меченный БДЭ-209 в качестве внутреннего стандарта для получения линейного диапазона соотношения природного/меченого соединения в приемлемом диапазоне концентраций.

**8.5 Идентификация**

Рассматривают идентифицированный аналит,

- если время удерживания аналита на массовой хроматограмме пробы совпадает с временем удерживания стандартного вещества на массовой хроматограмме градуировочного стандартного раствора, измеренного в идентичных условиях (отклонение должно быть менее 1% и не превышать 12 с),

- если соотношение количественного определения и масс определителя находится в пределах ± 25 % от теоретического соотношения изотопов брома.

Для ионизационного обнаружения электронным ударом предлагаются следующие ионы (таблица 3). Значения в скобках представляют собой процентное соотношение между наиболее интенсивным ионом-классификатором и вторым ионом-классификатором. Используют две репрезентативные массы с узнаваемым рисунком брома для идентификации каждого соединения. Также возможно использовать более одного иона для количественного определения.

**Таблица 3 – Примеры ионов для ионизационного обнаружения электронным ударом**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | Ионы для количественного определенияm/z | Ионы для количественного определенияm/z (%) |
| БДЭ-47 | 325,9 | 483,7 (69,5), 485,7 (100) |
| БДЭ -99  | 405,7 | 563,6 (100), 565,6 (98) |
| БДЭ -100  | 405,7 | 563,6 (100), 565,6 (98) |
| БДЭ -153  | 485,7 | 641,5 (100), 643,5 (73,4) |
| БДЭ -154  | 485,7 | 641,5 (100), 643,5 (73,4) |
| БДЭ -183  | 563,6 | 721,4 (100), 723,4 (93,6) |
| БДЭ -209  | 799,4 | 959,4 (15), 797,4 (100) |
| 13C- БДЭ -47  | 339,9 | 495,7 (69,5), 497,7 (100) |
| 13C-ДБЭ-99  | 417,7 | 575,6 (100), 577,6 (98) |
| 13C-ДБЭ-153  | 497,7 | 653,5 (100), 655,5 (73,4) |
| 13C-ДБЭ-209  | 811,4 | 809,4 (76), 811,4 (100) |

Убедитесь, что ионы свободны от помех, вызванных компонентами матрицы.

См. Приложение C для других ионов, которые могут быть использованы, и предлагаемых временных интервалов.

Для помощи в идентификации БДЭ также можно использовать EN ISO 22892.

**9 Калибровка**

**9.1 Общие требования**

Современное масс-спектрометрическое обнаружение обеспечивает линейные соотношения между концентрациями отдельных веществ и соответствующими реакциями концентрации в течение нескольких десятилетий. Это способствует эффективному методу калибровки. Необходимо выполнить следующие действия.

**9.2 Этапы процедуры**

**9.2.1 Оценка диапазона линейной зависимости**

Для оценки линейности диапазона следует смотреть таблицу 5 для типичных концентраций в течение нескольких десятилетий. Линейная зависимость должна быть обеспечена соотношениями концентрации и реакции, используемыми во внутренней стандартизации (см. 9.3).

Наносят, например, значения соотношения y*i*/yis,*i* (площади пиков, высоты пиков или единицы интегрирования) для каждого *i*-го вещества по оси ординат и соответствующее соотношение массовых концентраций *ρi* / *ρis,i* по оси абсцисс.

Проверяют линейную зависимость с помощью графика и статистической оценки калибровочных данных в соответствии со стандартом ISO 8466-1.

Реакция МС в случае БДЭ-209 может быть нелинейной; соответствующее соединение, маркированное 13C, компенсирует это явление.

**9.2.2 Двухточечная калибровка в общем линейном диапазоне**

Выполняют двухточечную калибровку, как описано в 9.3. Проверяют правильность данной калибровочной функции, которая зависит от стабильности системы ГХ-МС, по крайней мере, с каждой серией проб.

**9.2.3 Оценка точности калибровки для процентной концентрации**

Например, анализируют, как минимум в трех сериях, независимый стандарт или сертифицированный стандартный материал в качестве пробы и рассчитывают результаты в соответствии с вышеуказанным методом калибровки. Стандартное отклонение между единичными результатами *ρi* и известным значением ρ концентрации в стандарте затем вычисляется в соответствии с формулой (1):

$Sρ = \sqrt{\frac{\sum\_{i=1}^{N}(ρ\_{1}-ρ)^{2}}{N}} $$A\_{i,N}=\frac{p\_{i.N.fnd}}{p\_{i.N.nom}}×f$, (1)

где $Sρ$– величина точности калибровки;

*ρi* – измеренная массовая концентрация сертифицированного стандартного материала;

*ρ –* известная массовая концентрация сертифицированного стандартного материала;

*N* – количество измерений.

**9.2.4 Повышение точности**

При появлении необходимости повышения точность калибровки для определенных диапазонов концентраций, выполняют многоуровневую калибровку, как указано в стандарте ISO 8466-1, в диапазоне не более одного десятилетия.

**Таблица 4 – Пример концентраций в растворах для оценки линейного диапазона**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Раствор 1 нг/мл | Раствор 2 нг/мл | Раствор 3 нг/мл | Раствор 4 нг/мл | Раствор 5 нг/мл | Раствор 6 нг/мл | Раствор 7 нг/мл |
| БДЭ-47 | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| БДЭ -99  | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| БДЭ -100  | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| БДЭ -153  | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| БДЭ -154  | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| БДЭ -183 | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| ГБЦД | 10 | 50 | 250 | 500 | 750 | 1 500 | 2 500 |
| Внутренние стандарты для ЭИ |
| 13С-БДЭ-47 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 13С-БДЭ-99 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 13С-БДЭ-153 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 13С-БДЭ-183 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| 13С-ГБЦД | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |

**9.3 Калибровка с использованием внутреннего стандарта**

Использование внутреннего стандарта для определения концентрации минимизирует возможные погрешности, допущенные при введении и потерях пробы на этапах предварительной подготовки, а также корректирует различия в конечных объемах экстрактов проб и изменения степени извлечения, вызванные влиянием матрицы. Расчет калибровочной функции обычно проводят путем обработки результатов анализа с помощью программного обеспечения прибора.

Кроме того, можно измерить степень извлечения вещества для общей процедуры для каждой пробы, если значения внутреннего стандарта в калибровочных растворах сравниваются со значениями, полученными для экстракта. Для этого необходимо, чтобы конечные объемы были идентичны. В качестве альтернативы для расчета степени извлечения внутренних стандартов возможно использование стандарта инжекции (9.5).

Для оценки линейности диапазона и для перечисления того, какой внутренний стандарт следует использовать для каждого соединения БДЭ, следует смотреть таблицу 4 для типичных концентраций стандартных соединений и внутренних стандартов в растворах. Подбирают концентрации, исходя из чувствительности используемого оборудования и требуемой область и определений.

Проверяют правильность линейного диапазона и, впоследствии, настроивают двухточечную калибровку. Используют средние значения многократных введений, например y*i* (1)/yis,*i* (1), y*i* (2)/yis,*i* (2), y*i* (3)/yis, *i* (3) при двух значениях концентрации.

Устанавливают линейную функцию как зависимость измеренных пар значений y*i*/yis, *i*и p*i*/pis,*i* согласно формуле (2):

 $\frac{y\_{i}}{y\_{is,i}}=a\_{i}\frac{p\_{i}}{p\_{is,i}}+b\_{i}$, (2)

где $y\_{i}$ – это измеренный сигнал (зависимая переменная величина) *i*–го вещества; единица измерения зависит от используемого метода оценки данных, например, выраженное как значение площади пика;

$p\_{i}$ – это массовая концентрация *i*–го вещества в рабочем стандартном растворе в нанограммах на миллилитр (×10-3 нг/мл);

$a\_{i}$ – угол наклона калибровочной функции *i*–го вещества, зависит от результатов используемого метода оценки данных;

$b\_{i}$ – отрезок, отсекаемый стандартной кривой на оси ординат, единица измерения зависит от используемого метода оценки данных;

$y\_{is, i}$ – это измеряемый сигнал соответствующего внутреннего стандарта для *i*–го вещества, единица измерения зависит от используемого метода оценки данных;

$p\_{is, i}$ – это массовая концентрация соответствующего внутреннего стандарта для *i*–го вещества в нанограммах на миллилитр, (×10-3 нг/мл).

Оценку точности калибровки и пределы обнаружения и количественного определения проводят как указано в 9.2.

**9.4 Количественное определение с использованием внутреннего стандарта**

Массовая концентрация внутреннего стандарта *ρis,i* в конечном объеме экстракта должна быть одинаковой для калибровки и измерения пробы. Используют одинаковую смесь растворителя для рабочих стандартных растворов и экстрактов.

Вводят одинаковые объемы экстрактов образцов, добавляемые в качестве калибровочных растворов.

Вычисляют массовую концентрацию *pi* вещества по формуле (3):

$ p\_{i,проба}=\frac{\frac{y\_{i,проба}}{y\_{is,i,проба}}-b\_{i}}{a\_{i}}∙\frac{m\_{is,i,проба}∙100}{m\_{проба }∙ d\_{m}}=\frac{p\_{i,экстракт пробы}}{p\_{is,i,экстракт пробы}}∙\frac{m\_{is,i,проба}∙100}{m\_{проба }∙ d\_{m}}$ , (3)

где $y\_{i}$ – измеренный сигнал, например, выраженное как значение площади пика *i*–го вещества в экстракте пробы;

$y\_{is, i,проба}$ – измеряемый сигнал, например, выраженное как значение площади пика внутреннего стандарта *i*–го вещества в пробе;

*ρi,*экстракт пробы - массовая концентрация *i*–го вещества в экстракте пробы, в нанограммах на миллилитр, нг/мл; обычно рассчитывается с помощью программного обеспечения;

*ρis,i,*экстракт пробы - массовая концентрация внутреннего стандарта *i*–го вещества в экстракте пробы в нанограммах на миллилитр, нг/мл; обычно сообщается программным обеспечением;

*ρi,*проба - массовой концентрацией *i*–го вещества в твердом образце в микрограммах на килограмм, мкг/кг;

*mis,i,*проба - масса добавленного внутреннего стандартного вещества, в микрограммах, мкг;

*m*проба - масса образца в килограммах, кг;

$a\_{i}$ – смотреть формулу (2);

$b\_{i}$ – смотреть формулу (2);

$d\_{m}$ –содержание сухого вещества в пробе, определенное в соответствии с EN 14346.

**9.5 Определение степени извлечения внутренних стандартов**

Можно измерить степень извлечения внутренних стандартов для отдельных проб путем сравнения значений внутренних стандартов и стандартов инжекции, полученных при калибровке, со значениями, полученными для экстрактов проб. При условии, что зависимость между концентрацией и регистрируемым сигналом линейна и пересечением этой кривой можно пренебречь, степень извлечения каждого внутреннего стандарта рассчитывается по формуле (4).

$A\_{is,i,проба}=\frac{y\_{is,i,проба}∙y\_{is,inj,калибровка}}{y\_{is,i,калибровка}∙y\_{is,inj,проба}}∙100$, (4)

где $A\_{is,i,проба}$ – степень извлечения внутреннего стандарта *i*–го вещества; в процентах, %;

$y\_{is,i,проба}$ – измеренный сигнал, например, выраженное как значение площади пика, внутреннего стандарта *i*–го вещества в пробе;

$y\_{is,i,калибровка}$ – измеренный сигнал, например, выраженное как значение площади пика, внутреннего стандарта в калибровочном растворе;

$y\_{is,inj,проба}$ – измеренный сигнал, например, выраженное как значение площади пика, стандарта инжекции в экстракте пробы;

$y\_{is,inj,калибровка}$ – измеренный сигнал, например, выраженное как значение площади пика, стандарта инжекции в калибровочном растворе.

**9.6 Расчеты и отчетность**

Результаты для БДЭ указывают с точностью до двум значимых цифр.

Примечание - Формула (3) дает массовую концентрацию pi,образец в мкг/кг, как описано в EN ISO 22032. Поскольку концентрации часто намного выше в отходах, представление результатов в мг/кг может быть более уместным.

Двумя значимыми цифрами будут, например: 21 мг/кг; 2,1 мг/кг; 0,21 мг/кг.

**10 Отчет об испытании**

Отчет об испытании должен содержать, по меньшей мере, следующую информацию:

а) ссылку на настоящий стандарт;

b) информацию по идентификации пробы;

c) сведения об условиях хранения и предварительной обработке проб;

d) размер ячеек сита, применяемого при просеивании или измельчении;

e) полное описание процедуры;

f) идентификация и количественное определение отдельных компонентов;

g) выражение результатов в соответствии с 9.6;

h) любое отклонение от метода, описанного в настоящем стандарте, и указание всех обстоятельств, которые могли повлиять на результат.

**Приложение А**

**(справочное)**

**Процедуры очистки**

**А.1 Многослойная колоночная хроматография I (Al2O3), размер колонки: 22 мм × 190 мм**

**А.1.1 Реактивы**

**А.1.1.1 Нейтральный оксид алюминия (Al2O3) 90,** нейтральная активность I, размер частиц от 0,063 мм до 0,2 мм.

Оксид алюминия должен обладать максимальной активностью; избегайте длительного хранения или контакта с влажным воздухом.

**А.1.1.2 Сульфат натрия, Na2SO4,** безводный, высушенный при 550 °C.

**А.1.2 Подготовка очистной колонны**

Наполняют стеклянную хроматографическую колонку (ID × L, 22 мм × 190 мм) в следующей последовательности:

- дно: пробка из стекловаты;

- от 1 до 2 см сульфата натрия (A.1.1.2);

- 25 г оксида алюминия (A.1.1.1); (этот слой ориентирован на удаление полярных и кислотных соединений);

- сверху: от 1 до 2 см сульфата натрия (A.1.1.2).

**А.1.3 Процедура**

- разбавляют экстракт (8.2) или (A.2.3) до 10 мл гексаном (5.1) и помещают его на свежеприготовленную колонку;

- сначала элюируют 150 мл смеси гексан:дихлорметан (98:2), откажитесь от этого элюата, так как он содержит, например, углеводороды;

- во-вторых, элюируют БДЭ, используя 200 мл смеси гексан:дихлорметан (1:1);

- концентрируют этот элюат до конечного объема, например 0,5 мл, используя толуол в качестве растворителя.

Оптимизируют объемы элюирования при первом применении процедуры, а также при каждом изменении свойств оксида алюминия (A.1.1.1).

**А.2 Многослойная колоночная хроматография II (кремнезем), размер колонки: 22 мм × 190 мм**

**А.2.1 Реактивы**

**А.2.1.1 Кремнезем 60,** 63 мкм до 200 мкм; высушенный при 250°C в течение 12 ч.

**А.2.1.2 Кремнезем, обработанный нитратом серебра**

45 г кремнезема (A.2.1.1), 5 г нитрата серебра (AgNO3) в 20 мл воды. Раствор нитрата серебра добавляют по капле и перемешивают смесь в течение 8 ч. Высушивают его в течение 8 ч при температуре 120 °C. Хранят в бутылках из темного стекла. Смесь стабильна примерно в течение 1 месяца.

**А.2.1.3 Кремнезем, обработанный серной кислотой**

56 г кремнезема (A.2.1.1), 44 г серной кислоты (H2SO4, 95-97 %). Добавьте серную кислоту по каплям и встряхивайте смесь в течение 8 ч. Храните в бутылках из янтарного стекла. Смесь стабильна примерно в течение 1 месяца.

**A.2.1.4 Кремнезем, обработанный гидроксидом натрия**

33 г кремнезема (A.2.1.1), 17 г гидроксида натрия (NaOH, 1 моль/л). Раствор гидроксида натрия добавляют по капле и перемешивают смесь в течение 8 ч. Хранят в бутылке их темного стекла. Смесь стабильна примерно в течение 1 месяца.

**A.2.1.5 Сульфат натрия, Na2SO4, безводный.** Высушивают сульфат натрия при температуре 550 °C в течение 12 ч.

**A.2.1.6 Сверхчистая вода**

**A.2.1.7 Стекловата**

**A.2.2 Подготовка очистной многослойной колонны**

Наполняют хроматографическую стеклянную колонку (ID × L, 22 мм × 190 мм) в следующей последовательности:

- дно: пробка из стекловаты;

- 2 г кремнезема (A.2.1.1);

- 5 г кремнезема/нитрата серебра (A.2.1.2) для удаления серы и серосодержащих молекул;

- 2 г кремнезема (A.2.1.1);

- 5 г кремнезема/гидроксида натрия (A.2.1.4) для удаления кислотных соединений;

- 2 г кремнезема (A.2.1.1);

- 10 г кремнезема/серной кислоты (A.2.1.3) для удаления основных и ароматических соединений;

- сверху: 10 г сульфата натрия (A.2.1.5) для удаления небольшого количества воды.

Если эта многослойная колонка из кремнезема наносится после многослойной колонки (A.1, см. рекомендацию в 8.3), рекомендуется уменьшить объем до 1/10 от вышеупомянутых количеств, т.е. 0,2 г силикагеля; 0,5 г силикагеля/NaOH; 0,2 г силикагеля; 1,0 г силикагеля/серной кислоты; 0,2 г силикагеля; 0,5 г силикагеля/нитрата серебра; 1,0 г сульфата натрия.

**A.2.3 Процедура**

Подготовьте колонку с 50 мл дихлорметана (CH2Cl2) и 50 мл циклогексана (C6H12).

Экстракт (8.2 или A.1.3) уменьшают до 2 мл и переносят в колонку. Дважды промывают колбу 2х2 мл гексана (5.1).

Элюирование: Используют 50 мл циклогексана (5.1), затем 50 мл циклогексана:дихлорметана (80:20).

Собирают элюат и выпаривают почти до сухости, используя в качестве растворителя толуол.

Если объем этой колонки уменьшен до 1/10 (A.2.2), уменьшите экстракт (A.1.3) до 200 мкл и уменьшите элюенты до 5 мл циклогексана (C6H12) с последующим 5 мл циклогексана:дихлорметана (80:20).

Если этот многослойный кремнезем не наносится после колонки A.1 (см. 8.2) и ГПХ (см. 8.2 и A.3), рекомендуется выпарить экстракт (8.2) не менее чем до 0,5 мл. В противном случае совместно экстрагированные полимеры могут осаждаться и усложнять дальнейшие этапы очистки.

**A.3 Гель-проникающая хроматография (ГПХ)**

**A.3.1 Общие положения**

Данный раздел иллюстрирует экспериментальные условия, подходящие для удаления мешающих соединений с молекулярным размером, значительно отличающимся от БДЭ, например, полимеров, извлеченных из матрицы отходов.

**A.3.2 Устройство ГПХ**

Автоматическая система очистки ГПХ (с модульной конструкцией):

- насос, инжектор для отбора проб, стойка для отбора проб;

- шприц-разбавитель для введения пробы (10 мл), шприц-разбавитель для сбора пробы (5 мл), петля для пробы (5 мл);

- колонна: стеклянная колонна (ID × L, 24,4 мм × 580 мм) переменной длины, заполненная, например, 50 г Bio - Beads ®[[2]](#footnote-2) SX3 (слой колонны приблизительно 350 мм).

В качестве альтернативы, хроматографическая стеклянная колонка (ID × L, 35 см × 60 см) может использоваться для выполнения ручного ГПХ (A.3.7).

**A.3.3 Устройство для испарения**

**A.3.4 Стеклянная посуда**

- Виала, например, градуированная с крышкой и фриттой из ПТФЭ (ПТФЭ - политетрафторэтилен);

- мерная колба объемом 5 мл (из темного стекла);

- Пробирка для концентрации, емкость для растворителя 500 мл) с 0,5 мл стержнем;

- Микролитровый шприц 100 мкл;

- Пипетки Пастера (например, 2 мл).

**A.3.5 Реактивы**

**A.3.5.1 Толуол,** (C7H8) для анализа остатков.

**A.3.5.2 Циклогексан,** (C6H12) для анализа остатков.

**A.3.5.3 Этилацетат,** (C4H8O2), для анализа остатков.

**A.3.5.4 Элюент,** Циклогексан:этилацетат (1:1).

**A.3.5.5 Bio-Beads** ®2) **S-X3,** от 38 мкм до 75 мкм (от 200 до 400 меш).

**A.3.5.6 Стандартный шприц,** например, дибромоктафторбифенил в толуоле, 200 пг/мкл.

**A.3.6 Автоматическая процедура очистки ГПХ**

**A.3.6.1 Общие положения**

Концентрируют экстракт, полученный после очистки колоночной хроматографии (A.1), до конечного объема 0,5 мл с помощью устройства для концентрирования. В смеси растворяют этилацетат:циклогексан (1:1). Для автоматического ГПХ, переносят в мерную колбу объемом 5 мл, доводят до объема, а затем полностью переносят в стеклянную виалу. Вводят 4 мл этого раствора в колонку, заполненную материалом (A.3.5.5), для очистки экстракта. Для одной очистки требуется около 300 мл.

**A.3.6.2 Условия автоматической очистки ГПХ**

Объем инжекции: 4 мл

Расход: 5 мл/мин элюента (A.3.5.4)

Сброс: 100 мл (от 0 мин до 20 мин)

Сбор: 150 мл (от 20 мин до 50 мин)

Промывка: 50 мл (от 50 мин до 60 мин)

После подготовки новой колонки для очистки ГПХ проверяют объем элюента для полного элюирования интересующих анализируемых веществ путем анализа соответствующего стандартного раствора и/или с добавлением экстракта пробы. Извлечение БДЭ должно составлять > 85%, и на газовой хроматограмме не должно появляться мешающего пика. При необходимости условия ГПХ должны быть изменены в соответствии с этими требованиями.

Собирают элюат в пробирку для концентрирования, добавляют 0,5 мл толуола и концентрируют экстракт до конечного объема примерно 0,5 мл. Продолжают дальнейшую очистку (например, A.2).

**A.3.7 Ручная очистка ГПХ**

В качестве альтернативы автоматической ГПХ (A.3.6), ручную очистку ГПХ выполняют с использованием стеклянной колонки (A.3.2), заполненной суспензией 50 г Bio-Beads®1) S-X3 (A.3.5.5) в элюенте (A.3.5.4). Покрывают материал Bio-Beads®1) без пузырьков этилацетатом:циклогексан в соотношении 1:1, дают материалу отстояться в течение 2 ч и готовят 0,5 л элюента (A.3.5.4) перед первым использованием.

Концентрируют экстракт, полученный после очистки колоночной хроматографии (A.1), до конечного объема 0,5 мл с помощью устройства для концентрирования. Растворяют в 2 мл этилацетата:циклогексана (1:1) и переносят на хроматографическую стеклянную колонку. Затем на колонку наносят 300 мл элюента (A.3.5.4). Регулируют расход элюента примерно на 5 мл/мин.

Сброс: 100 мл

Сбор: 200 мл

**Приложение В**

**(справочное)**

**Примеры условий разделения в газовой хроматографии и масс-спектрометрии**

**Пример 1: Условия ГХ-ЭИ-МС**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Инжекция: | на колонке | 35 кПа |
| Температура инжектора: | 110 °С |  |
| Объем инжектора: | 1 мкл |  |
| Температура переходной линии: | 280 °С |  |
| Ионный источник: | 250 °С |  |
| Энергия ЭИ: | 70 эВ |  |
| Разрешение: | низкое разрешение, 1 единица массы |  |
| Газ-носитель: | гелий |  |
| Защитная колонка: | длина: | 2 м |
|  | внутренний диаметр: | 0,32 мм |
| Материал колонки: | без покрытия, деактивирован |  |
| Капиллярная колонка: | длина: | 15 м |
|  | толщина пленки: | 0,1 мкм |
|  | внутренний диаметр: | 0,25 мм |
| Материал колонки: | например, DB5-MS[[3]](#footnote-3) (5 % Фенил) – 95 % Метилполисилоксан) |
| Температурная программа: | 110 °C (0,2 мин) → 30 °C/мин до 200 °C → 20 °C/мин до 340 °C(12,8 мин) |

**Пример 2: Условия ГХ-ЭИ-МС**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Инжекция: | PTV, без расщепления, впрыск импульсного давления |  |
| Температура инжектора: | 90 °С (0,1 мин), 4 °С/с до 360 °С (15 мин) |  |
| Объем инжектора: | 2 мкл |  |
| Температура переходной линии: | 300 °С |  |
| Ионный источник: | 280 °С |  |
| Энергия ЭИ: | 70 эВ |  |
| Разрешение: | низкое, 1 единица массы |  |
| Режим сбора данных: | SIM |  |
| Квадруполь: | 150 °С |  |
| Скорость потока: | 1,0 мл/мин постоянно |  |
| Газ-носитель: | гелий |  |
| Капиллярная колонка: | длина: | 15 м |
|  | внутренний диаметр: | 0,25 мм |
|  | толщина пленки: | 0,1 мкм |
| Материал колонки: | например, например, ZB5-MS2) (5 % Фенил) – 95 % Метилполисилоксан) |
| Температурная программа: | 80 °C (1 мин) → 20 °C/мин до 340 °C (5 мин) |

**Приложение С**

**(справочное)**

**Типичные ионы и временные интервалы для обнаружения ионизации электронным ударом**

В таблице C.1 представлены типичные ионы и временные интервалы для соединений, проанализированных с помощью ГХ-ЭИ-МС, при выполнении услоыий в соответствии с Примером 2 в Приложении B:

**Таблица С.1 – Типичные ионы и временные окна для обнаружения ионизации электронным ударом**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Ион | Молекулярная формула | Временной интервал, мин | 12Сm/z | 13Cm/z | Интенсив-ность,% |
| Тетрабромдифениловый эфир | [M+-2Br] | C12H6O79Br2  | от 8,00до 9,50 | 323,879 | 335,919 | 51 |
| [M+-2Br]+2 | C12H6O79Br81Br | 325,877 | 337,917 | 100 |
| Пентабромдифениловый эфир | [M+-2Br]+2 | C12H5O79Br281Br | от 9,70до 10,40 | 403,787 | 415,827 | 100 |
| [M+-2Br]+4 | C12H5O79Br81Br2 | 405,785 | 417,825 | 98 |
| Гексабромдифениловый эфир | [M+-2Br]+2 | C12H4O79Br381Br | от 10,60до 11,50 | 481,698 | 493,738 | 68 |
| [M+-2Br]+4 | C12H4O79Br281Br2 | 483,696 | 495,736 | 100 |
| Гептабромдифениловый эфир | [M+-2Br]+4 | C12H3O79Br381Br2 | от 11,60до 12,00 | 561,606 | 573,646 | 100 |
| [M+-2Br]+6 | C12H3O79Br281Br3 | 563,604 | 575,644 | 98 |
| БДЭ-209 | [M+-2Br]+8 | C12O79Br481Br4 | от 15,50до 16,50 | 799,334 | 811,374 | 100 |
| [M+-2Br]+10 | C12O79Br381Br5 | 801,332 | 813,372 | 78 |

**Приложение D**

**(справочное)**

**Примеры хроматограмм**

****

**Указатель**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Y | интенсивность сигнала |  |  |
| t | время в минутах |  |  |
| 1 | БДЭ/МБДЭ 47 | 5 | БДЭ/МБДЭ 153 |
| 2 | БДЭ/МБДЭ 100 | 6 | БДЭ/МБДЭ 183 |
| 3 | БДЭ/МБДЭ 99 | 7 | БДЭ/МБДЭ 209 |
| 4 | БДЭ/МБДЭ 154 | 8 | ДБДФЭ/МДБДФЭ  |

**Рисунок D.1 –-Хроматограмма ГХ-МС пробы электронных отходов после очистки (обе колонки и ГПХ) для конгенеров БДЭ и ДБДФЭ [декабромдифенилэтан]**

****

**Указатель**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Y | интенсивность сигнала |  |  |
| t | время в минутах |  |  |
| 1 | БДЭ/МБДЭ 47 | 5 | БДЭ/МБДЭ 153 |
| 2 | БДЭ/МБДЭ 100 | 6 | БДЭ/МБДЭ 183 |
| 3 | БДЭ/МБДЭ 99 | 7 | БДЭ/МБДЭ 209 |
| 4 | БДЭ/МБДЭ 154 | 8 | ДБДФЭ/МДБДФЭ  |

**Рисунок D.2 – Хроматограмма ГХ-МС пробы легкой фракции измельчения после очистки (обе колонки и ГПХ) для конгенеров БДЭ и ДБДФЭ [декабромдифенилэтан]**

**Приложение Е**

**(справочное)**

**Точные данные**

**Таблица Е.1 - Данные проверки**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Матрица | Вещество | *I* | *n* | *nAP* | $$̿$$мг/кг | sRмг/кг | CVR% | srмг/кг | CVr% |
| 1 | Фильтрующая пыль | БДЭ-47 | 12 | 46 | 17,3 | 0,925 | 0,355 | 38,44 | 0,067 | 7,27 |
| 1 | БДЭ-100 | 10 | 38 | 21,0 | 0,176 | 0,083 | 46,92 | 0,018 | 10,44 |
| 1 | БДЭ-99 | 12 | 46 | 8,7 | 1,329 | 0,488 | 36,69 | 0,142 | 10,68 |
| 1 | БДЭ-154 | 10 | 38 | 10,5 | 0,115 | 0,038 | 33,27 | 0,012 | 10,45 |
| 1 | БДЭ-153 | 11 | 42 | 19,0 | 0,277 | 0,064 | 28,35 | 0,019 | 8,54 |
| 1 | БДЭ-183 | 12 | 46 | 21,7 | 0,59 | 0,25 | 42,33 | 0,058 | 9,89 |
| 1 | БДЭ-209 | 9 | 35 | 20,0 | 19,21 | 10,85 | 56,46 | 1,01 | 5,26 |
| 2 | Измельчительлегкойфракции | БДЭ-47 | 12 | 48 | 0 | 1,074 | 0,477 | 44,43 | 0,297 | 27,65 |
| 2 | БДЭ-100 | 9 | 36 | 0 | 0,157 | 0,078 | 49,58 | 0,029 | 18,8 |
| 2 | БДЭ-99 | 12 | 48 | 0 | 1,572 | 0,726 | 46,16 | 0,444 | 28,26 |
| 2 | БДЭ-154 | 11 | 44 | 18,2 | 0,124 | 0,042 | 33,74 | 0,032 | 25,97 |
| 2 | БДЭ-153 | 11 | 44 | 9,1 | 0,401 | 0,160 | 39,89 | 0,111 | 27,66 |
| 2 | БДЭ-183 | 12 | 48 | 16,7 | 1,173 | 0,627 | 53,49 | 0,51 | 43,51 |
| 2 | БДЭ-209 | 9 | 36 | 22,2 | 13,37 | 8,40 | 62,82 | 3,81 | 28,47 |
| 3 | Измельчительлегкойфракции | БДЭ-47 | 12 | 46 | 26,0 | 2,548 | 0,95 | 37,29 | 0,142 | 5,58 |
| 3 | БДЭ-100 | 10 | 38 | 21,1 | 0,228 | 0,135 | 59,12 | 0,018 | 7,81 |
| 3 | БДЭ-99 | 12 | 46 | 8,7 | 3,337 | 1,167 | 34,98 | 0,449 | 13,44 |
| 3 | БДЭ-154 | 11 | 42 | 0 | 0,362 | 0,253 | 77,41 | 0,069 | 21,12 |
| 3 | БДЭ-153 | 12 | 46 | 0 | 1,02 | 0,506 | 49,59 | 0,257 | 25,21 |
| 3 | БДЭ-183 | 12 | 46 | 8,7 | 3,129 | 1,704 | 54,46 | 1,004 | 32,09 |
| 3 | БДЭ-209 | 9 | 33 | 10,0 | 65,02 | 39,15 | 60,21 | 12,52 | 19,26 |
| 5 | Электроотходы | БДЭ-47 | 12 | 45 | 8,9 | 4,032 | 2,053 | 50,93 | 0,84 | 20,82 |
| 5 | БДЭ-100 | 10 | 37 | 21,6 | 0,413 | 0,214 | 51,85 | 0,038 | 9,22 |
| 5 | БДЭ-99 | 12 | 45 | 17,8 | 5,441 | 2,665 | 48,97 | 0,772 | 14,18 |
| 5 | БДЭ-154 | 12 | 45 | 26,7 | 1,304 | 0,281 | 21,59 | 0,211 | 16,15 |
| 5 | БДЭ-153 | 12 | 45 | 8,9 | 7,599 | 4,043 | 53,2 | 0,69 | 9,08 |
| 5 | БДЭ-183 | 12 | 45 | 17,8 | 45,42 | 22,98 | 50,59 | 3,95 | 8,69 |
| 5 | БДЭ-209 | 9 | 34 | 8,8 | 338,6 | 281,5 | 83,1 | 52,8 | 15,6 |
| *I* | количество лабораторий; |
| *n* | количество единичных результатов после исключения выбросов первого рода (высокое отклонение единичного значения); |
| *nAP* | процентная доля выбросов (исключенные единичные результаты); |
| $$̿$$ | общее среднее значение после исключения выбросов; |
| sR | стандартное отклонение между лабораториями; |
| CVR | коэффициент вариации воспроизводимости; |
| sr | стандартное отклонение в лабораториях; |
| CVr | коэффициент вариации повторяемости. |

**Приложение F**

**(справочное)**

**Краткое изложение общих требований и рекомендаций**

Целью этого изложения является поддержание организации процессов отбора проб и их предварительной подготовки. Приведенная информация является полезной для подготовки плана отбора проб.

Требования (таблица F.1), не упомянутые в нормативной части настоящего документа, следует рассматривать как рекомендации.

**Таблица F.1 - Общие требования и рекомендации**

|  |  |
| --- | --- |
| Матричные ограничения | Твердые отходы |
| Типичный рабочий диапазон | Выше 0,1 мг/кг |
| Прибор для отбора проб | Оборудование из нержавеющей стали; избегать контакта с пластмассами |
| Предварительная обработка контейнера для проб | Чистый и сухой |
| Материал контейнера для проб | Стекло, нержавеющая сталь |
| Условия транспортировки | Температура окружающей среды или ниже |
| Сохранение | Нет |
| Условия хранения | Около 20 °C (температура окружающей среды) или ниже |
| Процедура сушки | Воздушная сушка при максимальной температуре 40 °C или сублимационная сушка (в зависимости от материала) |
| Уменьшение размера частиц | Дробление, резка, измельчение (в зависимости от материала) |
| Размер частиц | Рекомендуется менее 2 мм (пластик: 0,5 мм) |
| Лабораторный образец | Около 1 кг в зависимости от однородности и размера частиц материала |
| Тестовая порция | Около 20 г |

**Библиография**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| [1] | EN ISO 22032 | Water quality - Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge — Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry (ISO 22032)(Качество воды – Определение содержания выбранных полибромированных дифениловых эфиров в отложениях и осадке сточных вод - Метод с применением экстракции и газовой хроматографии/масс-спектрометрии) |
| [2] | EN ISO 22892 | Soil quality - Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry (ISO 22892) (Качество почвы – Руководства по идентификации заданных соединений методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии) |

**Приложение ДА**

(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов государственным стандартам**

**Таблица ДA.1 - Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов государственным стандартам**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Обозначение ссылочного международного стандарта | Степень соответствия | Обозначение и наименование соответствующего государственного стандарта |
| EN 15002 | - | \* |
| EN ISO 22892 | - | \* |
| EN ISO 22032 | - | \* |
| \*Соответствующий государственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык международного стандарта или его официальный экземпляр на английском языке. Официальный перевод данного международного стандарта и (или) его официальный экземпляр на английском языке имеются в Национальном фонде ТНПА. |

1. Ссылочный стандарт отменен без замены [↑](#footnote-ref-1)
2. Bio-Beads ® является торговой маркой продукта, поставляемого компанией Bio-Rad Laboratories, Inc. Данные примеры указаны только для информирования пользователей настоящего стандарта и не являются рекомендуемыми CEN. Аналогичные продукты могут быть использованы, если они могут привести к тем же результатам. [↑](#footnote-ref-2)
3. DB-5 и ZB-5 являются примерами соответствующей продукции, имеющейся в продаже. Данные примеры указаны только для информирования пользователей настоящего стандарта и не являются рекомендуемыми CEN. [↑](#footnote-ref-3)