

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ТРАНСФОРМАЦИИ/ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ

Приложение 10

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ТРАНСФОРМАЦИИ/ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ¹

A10.1 Введение

A10.1.1 Настоящие Методические указания по испытаниям предназначены для определения того, с какой скоростью и в какой степени металлы и умеренно растворимые соединения металлов способны образовывать в водной среде растворимые соединения, находящиеся в свободном ионном состоянии, и другие металлосодержащие соединения в стандартных лабораторных условиях, являющихся репрезентативными для условий, которые, как правило, встречаются в окружающей среде. Полученные данные могут использоваться для оценки кратковременной и долговременной водной токсичности металла или умеренно растворимого соединения металлов, из которого образовался растворимый состав. Настоящие Методические указания по испытаниям являются итогом проведенной в рамках ОЭСР международной работы по выработке подхода к испытаниям на токсичность металлов и умеренно растворимых неорганических соединений металлов и интерпретации полученных данных (ссылка 1 в этом приложении и раздел A9.7 приложения 9). После совещаний и дискуссий, состоявшихся в последнее время в рамках ОЭСР и ЕС, была проведена экспериментальная работа и представлены полученные в ходе нее данные по нескольким металлам и их соединениям, на основе которых были подготовлены настоящие Методические указания по испытаниям (ссылки 5–11 в этом приложении).

A10.1.2 Оценка кратковременной и долговременной водной токсичности металлов и умеренно растворимых соединений металлов осуществляется путем сравнения а) концентрации ионов металла в растворе, возникающей в процессе трансформации или растворения в стандартной водной среде, с b) соответствующими эталонными данными по экотоксичности, полученными с использованием растворимой металлической соли (значения острой и хронической токсичности). В этом документе содержатся методические указания в отношении проведения испытаний по трансформации/растворимости. Порядок действий для составления классификации видов опасности для окружающей среды на основе результатов применения метода испытаний на растворение/трансформацию, не входит в область распространения настоящих Методических указаний, и соответствующие сведения на этот счет содержатся в разделе A9.7 приложения 9.

A10.1.3 Для целей настоящих Методических указаний по испытаниям трансформации металлов и умеренно растворимых соединений металлов вводятся следующие определения, которые характеризуются следующим образом:

- a) металлы в элементарном состоянии, M^0 , не растворяются в воде, но могут трансформироваться, переходя в свободную форму. Это означает, что металл в элементарном состоянии может реагировать со средой, образуя растворимые катионные или анионные продукты, и в ходе этого процесса металл будет окисляться, т.е. переходить из нейтрального или нулевого состояния окисления в состояние окисления более высокой степени;
- b) в простом соединении металлов, таком, как оксид или сульфид, металл уже находится в окисленном состоянии, в результате чего дальнейшее окисление металла при введении соединения в водную среду является маловероятным. Однако, в то время как состояние окисления может не измениться, взаимодействие со средой может привести к образованию более хорошо растворимых форм. Умеренно растворимым соединением металла может считаться соединение, для которого можно вычислить произведение растворимости и которое может дать малое количество свободной формы путем растворения. С другой стороны, следует признать, что концентрация конечного раствора может зависеть от ряда факторов, в том числе от произведения растворимости некоторых соединений металлов, выпавших в осадок при проведении испытания на трансформацию/растворимость, например гидроксид алюминия.

¹ OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No. 29, Environment Directorate, Organisation for Economic Co-operation and Development, April 2001.

A10.2 Основные положения

A10.2.1 Настоящие Методические указания по испытаниям призваны служить стандартным методом проведения лабораторных испытаний на трансформацию/растворимость, основанном на простой экспериментальной процедуре, заключающейся в перемешивании различных количеств испытуемого вещества в забуференной водной среде и отборе образцов и анализе растворов через определенные промежутки времени с целью определения концентраций растворенных ионов металла в воде. Ниже описываются два разных типа испытаний:

A10.2.2 *Предварительное испытание на трансформацию/растворимость умеренно растворимых соединений металлов*

A10.2.2.1 Для умеренно растворимых соединений металлов максимальная общая концентрация растворенного металла может быть определена исходя из предела растворимости соединения металлов или посредством предварительного испытания на трансформацию/растворимость. Цель этого предварительного испытания, проводимого при одиночной нагрузке, заключается в выявлении тех соединений, которые подвергаются либо растворению, либо быстрой трансформации таким образом, что их потенциал экотоксичности невозможно отличить от соответствующего потенциала растворимых форм.

A10.2.2.2 Умеренно растворимые соединения металлов в представленной на рынке форме с наименьшим размером частиц вводятся в водную среду при единовременной нагрузке 100 мг/л. Растворение достигается путем перемешивания в течение 24 часов. После перемешивания в течение 24 часов измеряется концентрация ионов растворенного металла.

A10.2.3 *Полное испытание на трансформацию/растворимость металлов и их умеренно растворимых соединений*

A10.2.3.1 Цель полного испытания на трансформацию/растворимость заключается в определении степени растворимости или трансформации металлов и их соединений после определенного периода времени при различных нагрузках, вводимых в воду. Как правило, массивные и/или порошкообразные формы вводятся в водную среду при трех различных нагрузках: 1, 10 и 100 мг/л. Одиночная нагрузка 100 мг/л может использоваться в том случае, если не ожидается значительного растворения металла. Трансформация/растворимость осуществляется посредством стандартной процедуры перемешивания, не приводящей к истиранию частиц. Результаты кратковременной трансформации/растворения рассчитываются на основе концентраций ионов растворенного металла, полученных по истечении 7 дней. Результаты долговременной трансформации/растворения определяются в ходе испытания в течение 28 дней с применением одиночной нагрузки 1 мг/л.

A10.2.3.2 Поскольку pH оказывает значительное влияние на трансформацию/растворимость, как предварительное испытание, так и полное испытание должны в принципе проводиться при таком значении pH, при котором достигается максимальная концентрация растворенных ионов металла в растворе. С учетом условий, обычно преобладающих в окружающей среде, необходимо использовать диапазон значений pH 6–8,5, за исключением 28-дневного полного испытания, которое должно проводиться в диапазоне значений pH 5,5–8,5, с тем чтобы принять во внимание возможное долговременное воздействие на кислые озера.

A10.2.3.3 Кроме того, поскольку на скорость и степень трансформации/растворения большое влияние оказывает площадь поверхности частиц в испытуемом образце, при испытании используются представленные на рынке порошки с наименьшим размером частиц, в то время как испытание массивных форм проводится на образцах с размерами частиц, являющихся репрезентативными с точки зрения обычной обработки и использования. При отсутствии этой информации следует использовать значение диаметра, равное 1 мм. В случае массивных металлов это значение, выбранное за отсутствием данных, может быть превышено только в том случае, если для этого есть достаточные основания. Чтобы охарактеризовать и сравнить аналогичные образцы, необходимо определить удельную площадь поверхности.

A10.3 Область применения испытания

Это испытание применяется ко всем металлам и умеренно растворимым неорганическим соединениям металлов. Исключения, например в случае некоторых металлов, реагирующих с водой, должны быть оправданными.

A10.4 Информация об испытуемом веществе

При проведении испытаний на трансформацию/растворимость следует использовать вещества, представленные на рынке. Для того чтобы правильно интерпретировать результаты испытаний, важно получить следующую информацию об испытуемом(ых) веществе(ах):

- a) наименование вещества, его формула и способ его применения;
- b) физико-химический метод обработки;
- c) идентификация партии, используемой при испытаниях;
- d) химические характеристики: чистота (%) и доля примесей (% или млн⁻¹);
- e) плотность (г/см³) или удельный вес;
- f) измеренная удельная площадь поверхности (м²/г) – измеренная путем адсорбции-десорбции N₂ по методу Брунауэра–Эммета–Теллера или эквивалентным способом;
- g) дата истечения срока хранения;
- h) известные данные о растворимости и произведениях растворимости;
- i) идентификация опасности и меры предосторожности при обращении;
- j) паспорта безопасности (ПБ) на вещества или эквивалентные сведения.

A10.5 Описание метода проведения испытаний

A10.5.1 Оборудование и реагенты

A10.5.1.1 Для проведения испытаний необходимы следующие элементы оборудования и реагенты:

- a) предварительно очищенные и промытые кислотой стеклянные склянки для отбора образцов со средством укупорки (пункт A10.5.1.2);
- b) среда трансформации/растворения (ИСО 6341) (пункт A10.5.1.3);
- c) средства буферизации испытательного раствора (пункт A10.5.1.4);
- d) оборудование для перемешивания: орбитальный шейкер, радиально-лопастная мешалка, лабораторный шейкер или эквивалентное устройство (пункт A10.5.1.5);
- e) соответствующие фильтры (например, фильтр "Acrodisc" с диаметром пор 0,2 мкм) или центрифуга для разделения жидкой и твердой фаз (пункт A10.5.1.7); перед началом испытаний фильтр "acrodisc" должен быть промыт по крайней мере три раза в дистиллированной среде в целях удаления взвешенных следов металлов в образце к моменту начала испытаний;
- f) устройство регулирования температуры реакционных сосудов в диапазоне 20–23 °С с точностью ±1,5 °С, например термостат или водяная баня;
- g) шприцы и/или автоматические пипетки;
- h) рН–метр, показывающий достоверные результаты с точностью ±0,2 единицы рН;
- i) прибор для измерения растворенного кислорода, позволяющий считывать значения температуры;
- j) термометр или термопара; и

- к) аналитическое оборудование для анализа металлов (например, атомно-адсорбционный спектрометр, эмиссионный спектрометр индуктивно связанной плазмы с аксиальным наблюдением приемлемой точности, предпочтительно с пределом определения количественных показателей (ПОКП) в пять раз меньшим, чем самое низкое значение справочной величины хронической экотоксичности.

A10.5.1.2 Все стеклянные лабораторные сосуды должны быть тщательно очищены с применением стандартных лабораторных методов, промыты кислотой (например, HCl) и затем промыты деионизированной водой. Объем и конфигурация сосуда для испытаний (одно- или двухлитровые реакционные котлы) должны быть достаточными для удержания 1 или 2 литров водной среды без перелива во время перемешивания. Если в качестве буфера используется воздух (испытания, проводимые при pH 8), рекомендуется увеличивать емкость воздушного буфера среды путем увеличения соотношения "свободное пространство/жидкость" (например, 1 л среды в сосуде объемом 2,8 л).

A10.5.1.3 В качестве стандартной среды для оценки трансформации/растворения следует использовать восстановленную стандартную воду, соответствующую стандарту ИСО 6341². Перед использованием в процессе испытаний среда должна быть стерилизована путем фильтрации (0,2 мкм). Химический состав стандартной среды трансформации/растворения (для испытаний, проводимых при pH 8) является следующим:

NaHCO ₃	:	65,7 мг/л
KCl	:	5,75 мг/л
CaCl ₂ · 2H ₂ O	:	294 мг/л
MgSO ₄ · 7H ₂ O	:	123 мг/л

Для испытаний, проводимых при более низких или высоких значениях pH, скорректированный химический состав приведен в A10.5.1.7.

A10.5.1.4 Общая концентрация органического углерода в среде не должна превышать 2,0 мг/л.

A10.5.1.5 Помимо пресноводной среды, можно также рассматривать возможность использования стандартной морской испытательной среды в тех случаях, когда предполагается, что растворимость или способность к трансформации соединения металлов в значительной мере подвержены влиянию высокого содержания хлоридов или иных особых химических характеристик морской воды, а также в тех случаях, когда имеются данные испытаний на токсичность для морских видов. Применительно к морской воде химический состав стандартной морской среды является следующим:

NaF	:	3 мг/л
SrCl ₂ · 6H ₂ O	:	20 мг/л
H ₃ BO ₃	:	30 мг/л
KBr	:	100 мг/л
KCl	:	700 мг/л
CaCl ₂ · 2H ₂ O	:	1,47 г/л
Na ₂ SO ₄	:	4,0 г/л
MgCl ₂ · 6H ₂ O	:	10,78 г/л
NaCl	:	23,5 г/л
Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O	:	20 мг/л
NaHCO ₃	:	200 мг/л

Соленость должна быть на уровне $34 \pm 0,5$ г/кг и pH – на уровне $8,0 \pm 0,2$. Восстановленная соленая вода должна быть также очищена от металлических микроэлементов (см. ASTM E 729–96).

² При классификации опасностей результаты применения метода испытания на растворимость/трансформацию сравниваются с существующими данными по экотоксичности металлов и их соединений. Однако для таких целей, как подтверждение данных, могут возникать ситуации, когда будет целесообразным использовать воду от проведенного испытания на трансформацию непосредственно в испытании на экотоксичность для дафний и рыб в соответствии с Руководящими принципами 202 и 203 ОЭСР. Если концентрации CaCl₂·2H₂O и MgSO₄·7H₂O в среде для оценки трансформации уменьшаются до одной пятой их концентраций в среде ИСО 6341, среда, образовавшаяся после испытания на трансформацию, может также использоваться (после добавления питательных микроэлементов) при проведении испытания на экотоксичность для водорослей в соответствии с Руководящим принципом 201 ОЭСР.

A10.5.1.6 Испытания на трансформацию/растворимость должны проводиться при таком значении pH, при котором достигается максимальная концентрация растворенных ионов металла в растворе в пределах предписанного диапазона значений pH. При проведении предварительного испытания и 7-дневного полного испытания должен использоваться диапазон pH 6–8,5, а при проведении 28-дневного полного испытания – диапазон pH 5,5–8,5 (пункт A10.2.3.2).

A10.5.1.7 Буферизация на уровне pH 8 может быть достигнута за счет равновесия с воздухом, при котором концентрация CO₂ обеспечивает естественную буферную способность, достаточную для поддержания pH в среднем в пределах ± 0,2 единицы pH в течение одной недели (ссылка 7, приложение 10). Для повышения буферной способности воздушной среды можно увеличивать соотношение "свободное пространство/жидкость".

Для целей корректировки pH и буферизации до pH 7 и 6 и до pH 8 и 8,5 в таблице A10.1 показаны рекомендуемые химические составы среды, а также концентрации CO₂ в воздухе, который должен быть введен в свободное пространство, и рассчитанные значения pH в этих условиях.

Таблица A10.1: Рекомендуемый химический состав испытательной среды

Химический состав среды	NaHCO ₃	6,5 мг/л	12,6 мг/л	64,75 мг/л	194,25 мг/л
	KCl	0,58 мг/л	2,32 мг/л	5,75 мг/л	5,74 мг/л
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	29,4 мг/л	117,6 мг/л	294 мг/л	29,4 мг/л
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	12,3 мг/л	49,2 мг/л	123,25 мг/л	123,25 мг/л
Концентрация CO ₂ (балансовое соотношение в воздухе) в испытательном сосуде		0,50%	0,10%	0,038% (воздух)	0,038% (воздух)
Рассчитанное значение pH		6,09	7,07	7,98	8,5

ПРИМЕЧАНИЕ 1: Значения pH были рассчитаны с использованием системы FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) – Средство анализа химической термодинамики (<http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact.htm>).

ПРИМЕЧАНИЕ 2: Хотя данный протокол был утвержден лишь для диапазона pH 6,0–8,0, в данной таблице допускается значение pH 5,5. Состав для pH 8,5 не был проверен экспериментально в присутствии металла.

A10.5.1.8 Альтернативные эквивалентные методы буферизации могут использоваться в том случае, если влияние применяемого буфера на скорость образования комплексов и трансформации растворенной фракции металла будет минимальным. pH не должно корректироваться в ходе испытания с использованием кислоты или щелочи.

A10.5.1.9 Во время полных испытаний на трансформацию/растворимость следует производить достаточно активное перемешивание, чтобы поддерживать поток воды вокруг испытуемого вещества, не повреждая при этом поверхность испытуемого вещества и любых покрытий твердых продуктов реакции, образующихся во время испытания. Для 1 л водной среды это можно сделать путем использования:

- радиально-лопастной мешалки, установленной на скорость вращения 200 об./мин., с лопастями, расположенными в 5 см от днища реакционного котла вместимостью 1 л. Радиально-лопастные мешалки состоят из двух полипропиленовых лопастей шириной 40 мм и высотой 15 мм, неподвижно прикрепленных к стальному валу с полихлорвиниловым покрытием диаметром 8 мм и длиной 350 мм; или
- колбы вместимостью 1,0–3,0 л, снабженной резиновой пробкой и поставленной на орбитальный или лабораторный шейкер, установленный на скорость вращения 100 об./мин.

Могут использоваться и другие методы легкого перемешивания, при условии что они не повреждают поверхность испытуемого вещества и однородность раствора.

A10.5.1.10 Выбор метода разделения твердой и жидкой фаз зависит от того, происходит ли адсорбция растворимых ионов металла на фильтрах и образуется ли суспензия в результате перемешивания, предписанного в пункте A10.5.1.9, что, в свою очередь, будет зависеть от распределения размеров частиц и их плотности. В случае твердых частиц плотностью более (приблизительно) 6 г/см^3 и размером $50\% < 8 \text{ мкм}$ опыт показывает, что методы легкого перемешивания, описанные в пункте A10.5.1.9, вряд ли приведут к образованию суспензий. Поэтому фильтрация образца, например с помощью шприца, снабженного гидрофильной полиэфирсульфоновой мембраной диаметром 25 мм с порами размером 0,2 мкм (как вариант – с наложенным сверху префильтром с размером пор 0,8 мкм), приведет к получению раствора, по существу свободного от твердых частиц.

Однако в случае образования суспензий может быть целесообразным прекратить перемешивание, с тем чтобы дать суспензии устояться в течение 5 минут перед взятием образца раствора.

A10.5.2 *Предварительные условия*

A10.5.2.1 *Аналитический метод*

Важное для исследования значение имеет выбор подходящего проверенного аналитического метода проведения всестороннего анализа растворенного металла. Предел обнаружения при использовании аналитического метода должен быть ниже соответствующего значения хронической или долговременной токсичности, полученного в ходе испытаний на экотоксичность.

Как минимум, должны быть запротоколированы следующие аспекты подтверждения надежности аналитического метода:

- a) предел обнаружения и определения количественных значений, присущий аналитическому методу;
- b) аналитический линейный диапазон в рамках применимого аналитического диапазона;
- c) холостой опыт с использованием среды для оценки трансформации (это может быть сделано в процессе испытаний);
- d) матричное влияние среды для оценки трансформации на измерение растворенных ионов металла;
- e) баланс массы (%) после завершения испытания на превращение;
- f) воспроизводимость результатов анализа;
- g) способность растворимых ионов металла к адсорбции на фильтрах (если для отделения растворимых ионов металла от твердого металла используется фильтрация).

A10.5.2.2 *Определение соответствующего значения pH среды растворения*

Если в литературе не имеется соответствующих данных, то может потребоваться проведение предварительного испытания для обеспечения того, чтобы основное испытание проводилось при значении pH, при котором наблюдается максимум трансформации/растворимости, в пределах диапазона значений pH, указанного в пунктах A10.2.3.2 и A10.5.1.6.

A10.5.2.3 *Воспроизводимость результатов трансформации*

A10.5.2.3.1 В случае стандартной схемы с использованием трех одинаковых лабораторных сосудов и двух одинаковых образцов, отобранных из каждого лабораторного сосуда через каждый промежуток времени, имеются разумные основания ожидать, что при постоянном количестве вещества, испытываемого в узком диапазоне размеров частиц (например, 37–44 мкм) и общей площади поверхности, различия в полученных данных о превращении в одном и том же сосуде должны составлять $< 10\%$, а в разных сосудах $< 20\%$ (ссылка 5 к настоящему приложению).

A10.5.2.3.2 В последующих пунктах содержатся методические указания в отношении оценки воспроизводимости испытания на трансформацию. Полученные результаты можно будет использовать в дальнейшем для улучшения воспроизводимости путем корректировки окончательной схемы испытаний посредством варьирования числа одинаковых лабораторных сосудов и/или одинаковых образцов либо посредством дальнейшего скрининга частиц. Предварительные испытания также позволяют провести первоначальную оценку скорости трансформации испытуемого вещества и могут использоваться для определения частоты отбора образцов.

A10.5.2.3.3 При подготовке среды для оценки трансформации/растворения необходимо скорректировать рН среды до желаемого значения (буферизация воздухом или буферизация CO₂) путем перемешивания в течение примерно получаса, с тем чтобы привести водную среду в равновесие с буферной средой. Перед добавлением вещества производится отбор по крайней мере трех образцов (например, 10–15 мл) из испытательной среды, и измеряются концентрации растворенного металла, которые рассматриваются в качестве эталонных и фоновых.

По меньшей мере пять лабораторных сосудов, содержащих металл или его соединение (например, 100 мг твердого вещества/л среды), подвергается процедуре перемешивания, как это описано в пункте A10.5.1.9, при температуре $\pm 1,5$ °C в диапазоне $20-23$ °C ± 2 °C, и по истечении 24 часов с помощью шприца производится отбор трех образцов из каждого испытательного сосуда. Твердое вещество и раствор разделяются с помощью мембранного фильтра, как это описано в пункте A10.5.1.10, затем раствор подкисляется 1–2 каплями HNO₃ со следами металла при целевом показателе рН 1 и анализируется с целью определения общей концентрации растворенных металлов.

A10.5.2.3.4 Рассчитываются средние значения и коэффициенты вариации измеренных концентраций растворенных металлов в одном и том же испытательном сосуде и между лабораторными сосудами.

A10.5.2.3.5 Для обеспечения воспроизводимости данных преобразований рекомендуется:

- a) новым лабораториям использовать учебный набор;
- b) порошок одного из металлов с определенными поверхностными условиями используется в качестве стандартного контрольного образца; и
- c) одна или две лаборатории несут ответственность за справочные химические вещества.

Может возникнуть необходимость проверить особые поверхностные характеристики порошков.

A10.5.3 *Порядок проведения испытания*

A10.5.3.1 *Предварительное испытание на растворение умеренно растворимых соединений металлов*

A10.5.3.1.1 После подготовки среды растворения она распределяется между по меньшей мере тремя лабораторными сосудами (число лабораторных сосудов зависит от воспроизводимости результатов, полученных в ходе предварительного испытания). После получасового перемешивания с целью приведения водной среды в равновесие с атмосферой или буферной системой (пункты A10.5.1.6–A10.5.1.8) измеряются рН, температура среды, а также концентрация растворенного в ней O₂. Затем из испытательной среды отбираются по меньшей мере два образца объемом 10–15 мл (до добавления твердых веществ) и измеряется концентрация растворенного металла в качестве эталонной и фоновой концентрации.

A10.5.3.1.2 Соединение металла добавляется в лабораторные сосуды при нагрузке 100 мг/л, лабораторные сосуды накрываются и быстро и интенсивно взбалтываются. После 24 часов взбалтывания измеряются значения рН, температуры и концентрации растворенного O₂ в каждом испытательном сосуде, и из каждого испытательного сосуда с помощью шприца отбираются 2–3 образца раствора, а затем раствор пропускается через мембранный фильтр, как это описано в A10.5.1.10 выше, подкисляется (например, 1% HNO₃) и анализируется с целью определения общей концентрации растворенных металлов.

A10.5.3.2 *Полное испытание металлов и их соединений*

A10.5.3.2.1 Повторить процедуру, описанную в A10.5.3.1.1

A10.5.3.2.2 В течение семи дней испытания вещество при нагрузках 1, 10 и 100 мг/л соответственно добавляется в лабораторные сосуды (число которых зависит от воспроизводимости результатов, определенной в соответствии с подразделом A10.5.2.3), содержащие водную среду. Лабораторные сосуды закупориваются и взбалтываются, как это описано в A10.5.1.9. Если требуется проведение испытания в течение 28 дней, то продолжительность испытания при нагрузке 1 мг/л может быть увеличена до 28 дней, при условии, что как для 7-дневного, так и 28-дневного испытания выбрано одно и то же значение рН. Однако, поскольку 7-дневные испытания проводятся только в диапазоне значений рН 6 или более, необходимо провести отдельные 28-дневные испытания, с тем чтобы охватить диапазон значений рН 5,5–6. Может также оказаться целесообразным одновременно провести контрольное испытание без испытуемого вещества (т.е. холостое испытание раствора). Через заданные промежутки времени (например, 2 часа, 6 часов, 1, 4 и 7 дней) производятся измерения температуры, рН и концентраций растворенного O_2 в каждом испытательном сосуде, и из каждого испытательного сосуда с помощью шприца производится отбор по меньшей мере двух образцов (например, 10–15 мл). Затем производится разделение твердой и растворенной фракций в соответствии с A10.1.5.1.10 выше. Растворы подкисляются (например, 1% HNO_3) и анализируются с целью определения концентрации растворенного металла. По истечении первых 24 часов необходимо восполнить объем раствора путем добавления такого объема первоначальной среды растворения, который соответствует объему отобранных образцов. Эту процедуру следует повторять после каждого последующего отбора образцов. Максимальный общий объем образцов, отобранных из испытательных растворов, не должен превышать 20% первоначального объема испытательного раствора. Испытание может быть прекращено в том случае, если расхождения между тремя последовательно полученными значениями общей концентрации растворенного металла составляют не более 15%. Максимальная продолжительность испытания при нагрузках испытательной среды 10 и 100 мг/л – 7 дней (кратковременное испытание), а при нагрузке 1 мг/л (испытание в течение длительного промежутка времени) – 28 дней.

A10.5.4 *Условия проведения испытаний*

A10.5.4.1 Испытания на трансформацию/растворимость должны проводиться при регулируемой температуре окружающей среды в диапазоне $20-23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A10.5.4.2 Испытания на трансформацию/растворимость проводятся в диапазоне значений рН, указанном в A10.2.3.2 и A10.5.1.6. Значение рН раствора для испытаний должно регистрироваться при каждом отборе образцов раствора. Можно предположить, что в ходе большинства испытаний значение рН будет оставаться постоянным ($\pm 0,2$ единицы), хотя некоторые кратковременные вариации значений рН были зарегистрированы в ходе испытаний с реактивными мелкозернистыми порошками при нагрузках 100 мг/л (ссылка 7 в этом приложении) в силу свойств, внутренне присущих веществу в мелкораздробленном состоянии.

A10.5.4.3 Свободное пространство над водной средой в реакционном сосуде должно быть, в большинстве случаев, достаточным для поддержания концентрации растворенного кислорода выше приблизительно 6,0 мг/л, что представляет собой 70% уровня насыщения в размере 8,5 мг/л. Однако в некоторых случаях реакционная кинетика может ограничиваться не в результате присутствия молекулярного кислорода в свободном пространстве над раствором, а вследствие переноса растворенного кислорода в пограничный слой "твердое вещество/раствор" и выхода реакционного продукта из этого слоя. В данном случае остается лишь дожидаться восстановления равновесия.

A10.5.4.4 Для того чтобы снизить уровень химического и биологического загрязнения, а также уровень испарения, испытания на трансформацию/растворимость должны проводиться в закрытых сосудах и, когда это возможно, в условиях затемнения.

A10.6 *Обработка результатов*

A10.6.1 *Отборочное испытание*

Рассчитываются средние значения концентраций растворенного металла по истечении 24 часов (с доверительными интервалами).

A10.6.2 Полное испытание: определение степени трансформации/растворимости

A10.6.2.1 Кратковременное испытание

Вычерчивается график временной зависимости концентраций растворенного металла, измеренных в ходе разных кратковременных испытаний (7 дней), и, по возможности, определяется кинетика трансформации/растворения. Для описания графиков трансформации/растворения могут использоваться следующие кинетические модели:

a) Линейная модель:

$$C_t = C_0 + kt, \text{ мг/л,}$$

где:

C_0 = первоначальная общая концентрация растворенного металла (мг/л) в момент времени $t = 0$;

C_t = общая концентрация растворенного металла (мг/л) в момент времени t ;

k = линейная постоянная скорости растворения, мг/л – дней.

b) Модель первого порядка:

$$C_t = A (1 - e^{-kt}), \text{ мг/л,}$$

где:

A = предельная концентрация растворенного металла (мг/л) при видимом равновесии = постоянная;

C_t = общая концентрация растворенного металла (мг/л) в момент времени t ;

k = постоянная скорости растворения первого порядка, 1/дней.

c) Модель второго порядка:

$$C_t = A (1 - e^{-at}) + B (1 - e^{-bt}), \text{ мг/л,}$$

где:

C_t = общая концентрация растворенного металла (мг/л) в момент времени t ;

a = постоянная скорости первого порядка, 1/дней;

b = постоянная скорости второго порядка, 1/дней;

C = $A + B$ = предельная концентрация растворенного металла (мг/л).

d) Уравнение кинетической реакции:

$$C_t = a[1e^{-bt} - (c/n)\{1 + (b e^{-nt} - n e^{-bt})/(n - b)\}], \text{ мг/л,}$$

где:

C_t = общая концентрация растворенного металла (мг/л) в момент времени t ;

a = коэффициент регрессии (мг/л);

b, c, d = коэффициенты регрессии (1/дней);

n = $c + d$.

Можно использовать и другие уравнения реакционной кинетики (ссылки 7 и 8 в этом приложении).

Для каждого из одинаковых сосудов, используемых в ходе испытания на трансформацию, параметры этих моделей должны оцениваться посредством регрессивного анализа. Применение этого подхода позволяет избежать возможных проблем корреляции между последовательными измерениями в одном и том же сосуде. Средние значения коэффициентов могут быть сравнены с использованием стандартного анализа вариации, если были использованы по меньшей мере три одинаковых лабораторных сосуда. Коэффициент определения r^2 оценивается как мера "соответствия" модели.

A10.6.2.1 *Долговременное испытание*

Вычерчивается график временной зависимости концентраций, измеренных начиная с нагрузки 1 мг/л в течение 28-дневного испытания, и, по возможности, определяется кинетика трансформации/растворения, как это описано в A10.6.1 и A10.6.2.

A10.7 **Протокол испытаний**

Протокол испытаний должен включать следующую информацию (но не ограничиваться ею) (см. также A10.4 и A10.5.2.1):

- a) наименование заказчика и испытательной лаборатории;
- b) описание испытуемого вещества;
- c) описание восстановленной испытательной среды и нагрузок металла;
- d) использованная система буферизации испытательной среды и подтверждения значений pH (как указано в пунктах A10.2.3.2 и A10.5.1.6–A10.5.1.8) и описание аналитического метода;
- e) подробные описания лабораторного оборудования и процедуры испытания;
- f) подготовка стандартного раствора металла;
- g) результаты проверки надежности метода;
- h) результаты анализа концентрации металла, значений pH, температуры, содержания кислорода;
- i) даты проведения испытаний и анализов через различные промежутки времени;
- j) средняя концентрация растворенного металла через различные промежутки времени (с доверительными интервалами);
- k) графики трансформации (временная зависимость общей концентрации растворенного металла);
- l) результаты по кинетике трансформации/растворимости, если таковые определены;
- m) оценочное уравнение реакционной кинетики, если таковое определено;
- n) отклонения от плана исследования, если таковые имели место, и их причины;
- o) любые обстоятельства, которые могли повлиять на результаты; и
- p) ссылка на ранее зарегистрированные и необработанные данные.

Приложение 10

ДОПОЛНЕНИЕ

Ссылки

1. "Draft Report of the OECD Workshop on Aquatic Toxicity Testing of Sparingly Soluble Metals, Inorganic Metal Compounds and Minerals", Sept. 5-8, 1995, Ottawa
2. OECD Metals Working Group Meeting, Paris, June 18-19, 1996
3. European Chemicals Bureau. Meeting on Testing Methods for Metals and Metal Compounds, Ispra, February 17-18, 1997
4. OECD Metals Working Group Meeting, Paris, October 14-15, 1997
5. LISEC¹ Staff. "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc", LISEC no. BO-015 (1997)
6. J.M. Skeaff² and D. Paktunc, "Development of a Protocol for Measuring the Rate and Extent of Transformations of Metals and Sparingly Soluble Metal Compounds in Aqueous Media. Phase I. Task 1: Study of Agitation Method." Final Report. January 1997. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-004(CR)/Contract No. 51545
7. Jim Skeaff and Pierrette King, "Development of a Protocol For Measuring the Rate and Extent of Transformations of Metals and Sparingly Soluble Metal Compounds in Aqueous Media. Phase 1, Tasks 3 and 4: Study of pH and of Particle Size/Surface Area.". Final Report, December 1997. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-071(CR)/Contract No. 51590
8. Jim Skeaff and Pierrette King, Development of Data on the Reaction Kinetics of Nickel Metal and Nickel Oxide in Aqueous Media for Hazard Identification. Final Report. January 1998. Mining and Mineral Sciences Laboratories Division Report 97-089(CR)/Contract No. 51605
9. LISEC Staff. "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc oxide", LISEC no. BO-016 (January, 1997)
10. LISEC Staff. "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media- cadmium", LISEC no. WE-14-002 (January, 1998)
11. LISEC Staff. "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media- cadmium oxide". LISEC no. WE-14-002 (January, 1998)

Библиография

1. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1984). Guideline 201 Alga. Growth Inhibition test
2. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1984). Guideline 202:Daphnia sp. Acute im mobilisation test and Reproduction Test
3. OECD Guideline for testing of chemicals, Paris (1992). Guideline 203: Fish. Acute Toxicity Test
4. OECD Guideline for testing of chemicals. Paris (1992). Guideline 204: Fish. Prolonged Toxicity Test: 14-Day study³

¹ LISEC, Craenevenne 140, 3600 Genk, Belgium.

² CANMET, Natural Resources Canada, 555 Booth St., Ottawa, Canada K1A 0G1.

³ Данный руководящий принцип был отменен, однако его можно было продолжать использовать до 2 апреля 2014 года.

5. OECD Guideline for testing of chemicals. Paris (1992). Guideline 210: Fish. Early-Life Stage Toxicity Test
6. International standard ISO 6341 (1989 (E)). Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera. Crustacea)