

Typical detection limits for 2,3,7,8-TCDD in different sample types

Sample type	Sample amount	Detection limit *)
Ambient air	1000 m ³	0,5 fg/m ³
Gaseous emissions	2 -10 m ³	50 fg/m ³
Water	0,5 - 4 l	0,2 -1 pg/l
Soil and sediments	50 g	10 fg/g
Industrial waste	1 -10 g	50-500 fg/g
Biological samples	5 -50 g	10 -100 fg/g

*) : Detection limit at a signal-to-noise ratio of 3:1.
1 femtogram (fg) is 10⁻¹⁵ g.

Kontrola jakości

Ogólna kontrola jakości odbywa się zgodnie ze standardem europejskim dla analiz laboratoryjnych EN-17025:

- po zarejestrowaniu dla każdej z analizowanych prób sporządza się protokół metody jej oczyszczania i analizy,
- protokoły oraz surowe wyniki wraz z raportami z analiz są archiwizowane przez okres pięciu lat.

Środki kontroli jakości stosowane w przypadku analizy dioksyn podlegają międzynarodowym protokołom i obejmują:

- dodawanie standardów znaczonego ¹³C do prób w celu kontroli i naprawy strat powstałych w trakcie czyszczenia;
- przez i po zakończeniu serii każdej z prób analizuje się próbę zerową; przyjmowane są tylko te wyniki, które przekraczają co najmniej dziesięciokrotnie poziomy w poprzedzającej próbie zerowej;
- codzienne testy spektrometru masowego;
- jakość stosowanych metod podlega regularnej weryfikacji poprzez poddawanie międzynarodowej interkalibracji.

Pozytywny wynik identyfikacji kongeneru jest zgłaszany, kiedy spełnione są następujące warunki:

- czas retencji powinien mieścić się w oknie czasu od +3 do 0 s w porównaniu do dodanego izomera znaczonego ¹³C;
- stosunek izotopu pomiędzy dwoma monitorowanymi jonami powinien wynosić ± 20% wartości teoretycznej;
- stosunek sygnału do szumów powinien wynosić > 3:1 dla kwantyfikacji;
- odzysk dodanego wewnętrznego standardu znaczonego ¹³C powinien znajdować się w zakresie od 40 do 120%.

Granice wykrywalności

Granica wykrywalności dla danej metody zależy od czułości przyrządów, całkowitej zastosowanej wielkości próby oraz ilości próby poddanej kwantyfikacji GC/MS. Parametry te wpływają na niższą granicę wykrywalności.

Raport

Wyniki analizy prezentowane są w formie raportu zawierającego opis próby, określone stężenia 2,3,7,8 chloro-kongenerów wraz z równoważnikami ich toksyczności (TE) oraz stężeniami sumy każdej z grup kongenerów. Ponadto NILU zapewnia odbiorcom ocenę wyników analizy.

Laboratoria NILU posiadają akredytację zgodnie z EN-17025 Numer akredytacji TEST 008.

Norwegian Institute for Air Research

Reprezentant w Polsce: NILU Polska Sp. z o.o. ul. Reymonta 24, 40-029 Katowice
tel/fax. + 48 (32) 257 08 58, e-mail: nilu@nilu.pl

Analiza dioksyn w NILU

Laboratorium dioksyn Norweskiego Instytutu Badań Powietrza jest renomowanym ośrodkiem analiz tych związków. Laboratorium stanowi część kompleksu laboratoryjnego analiz śladowych związków organicznych i od 1983 r. specjalizuje się w analizach polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) oraz polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) w następujących materiałach:

- otaczające powietrze i emisje gazowe,
- wody powierzchniowe i przemysłowe,
- gleba, roślinność, osady denne i ściekowe,
- próby z przemysłu i metalurgii,
- materiały biologiczne np.: żywność, organizmy morskie, mięso, mleko krowie i ludzkie.

Istotne fakty

W latach 1989 – 1992 w laboratorium dokonano analizy ponad 1000 prób powietrza z regionu Rhine/Ruhr w Niemczech. Próby pobrano przy pomocy wielkoobjętościowego urządzenia do poboru prób

powietrza (PUF) opracowanego w NILU.

W badaniach prowadzonych na Arktyce ustalono bardzo niskie poziomy PCDD i PCDF u takich zwierząt jak ryby czy foki, pełniących istotną rolę w łańcuchu pokarmowym Arktyki.

Współpraca międzynarodowa

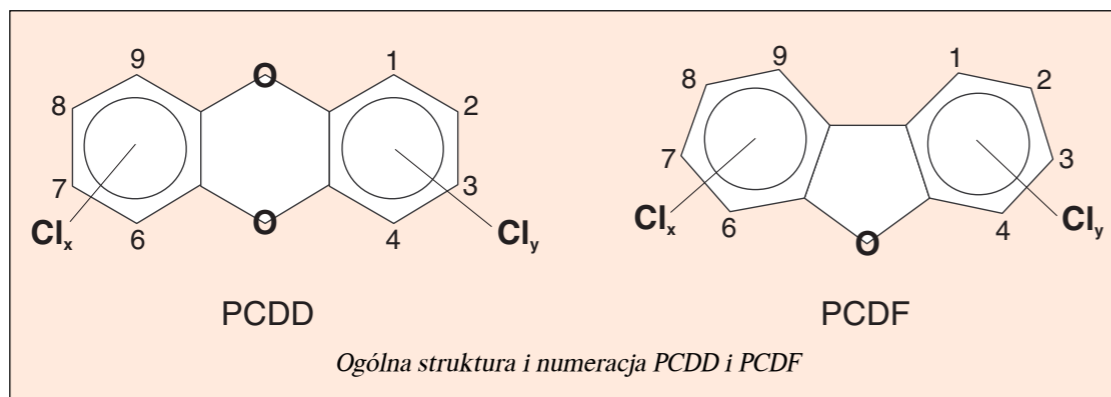
NILU wykonywało analizy na zlecenia instytucji międzynarodowych, władz państwowych i zakładów przemysłowych w Norwegii, Szwecji, Niemiec, Hiszpanii, Szwajcarii i krajów Europy Wschodniej. Ponadto NILU uczestniczy w międzynarodowych działaniach na rzecz standaryzacji (Komisja Normalizacji Europejskiej oraz Światowa Organizacja Zdrowia, WHO).

Międzynarodowa akredytacja

NILU posiada autoryzację WHO w zakresie analizy dioksyn w mleku krowim, mleku ludzkim oraz rybach. Według naszej wiedzy NILU jest pierwszym europejskim laboratorium dioksyn, które uzyskało akredytację zgodnie z EN-17025.



Wysokorozdzielczy spektrometr masowy do wykrywania ilości femtogramowych.



Opracowanie metod

Ze względu na różnorodność analizowanych prób, dużo uwagi poświęca się ciągłemu doskonaleniu metodyki oraz opracowywaniu niskokosztowych technik.

Ponadto w ramach świadczonych usług oferujemy także pomoc w poborze prób, planowaniu redukcji emisji oraz ocenie wyników analiz.

Toksyczność dioksyn

Termin "dioksyny" lub "PCDD/PCDF" jest skrótem dwóch powiązanych ze sobą klas związków aromatycznych z atomami chloru podstawionymi w pozycji 1-8. Istnieje 75 różnych polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn (PCDD) i 135 polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF).

Pośród dioksyn, 17 związków z atomami chloru w pozycji 2, 3, 7 oraz 8 na czele z 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną (2,3,7,8-TCDD) wykazuje się silniejszą toksycznością niż pozostałe związki z tej grupy.

Zgodnie z międzynarodowymi standardami, określać należy zarówno poziom kongenerów atomami chloru w pozycji 2,3,7,8 jak również sumę stężeń każdej z grup o tym samym stopniu chlorowania. Dla jeszcze sprawniejszej oceny stopnia toksyczności PCDF/PCDD w próbach, opracowano koncepcję równoważnikowych wskaźników toksyczności. Najpierw, wykorzystując równoważnikowe współczynniki toksyczności (toxicity equivalent factors – TEF), wyraża się toksyczność każdego z kongenerów o atomie chloru podstawionym w pozycji 2,3,7,8 w odniesieniu do toksyczności 2,3,7,8-TCDD. Następnie stężenie poszczególnych toksycznych kongenerów ważone jest zgodnie z jego toksycznością w odniesieniu do 2,3,7,8-TCDD poprzez mnożenie jej przez odpowiedni TEF. Otrzymane w ten sposób stężenia względne sumuje się by uzyskać stężenie równoważnikowe toksyczności 2,3,7,8-TCDD określane jako

2,3,7,8-TE. Stężenie to jest miarą całkowitej toksyczności PCDF/PCDD w próbce.

Analiza ilościowa

PCDD oraz PCDF należy określać w próbach o kompleksowym składzie na poziomie od 10^{-15} do 10^{-12} g (fg-pg) na gram materiału próby. Przy tak niskich

The most frequently used 2378-TCDD toxicity equivalent factors (TEF)

Congener	TEF (WHO)
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,001

TEF (WHO): 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors according to WHO-model (M. van den Berg et al. 1998)

stężeniach istnieje wysokie ryzyko uzyskania niewłaściwych wyników ze względu na straty lub zanieczyszczenie w czasie przygotowania prób. Stąd też analiza dioksyn wymaga stosowania najbardziej kompleksowych sposobów kontroli jakości w odniesieniu do metod analitycznych. Najistotniejszym ze sposobów kontroli jakości jest znaczenie związków dodawanych do prób przez ekstrakcją izotopem ^{13}C . W próbce związki te zachowują się tak samo jak PCDD/PCDF natomiast pozwalają określić straty powstałe w trakcie procesu oczyszczania próby. Ponadto związki te służą jako wewnętrzne standardy analizy ilościowej. Innymi stosowanymi sposobami kontroli jakości są częste kontrole prób zerowych (1-2 na 10 prób) jak również kolejnych etapów procedury. Jest to jeden z powodów wyjaśniających dlaczego analiza dioksyn jest tak kosztowna.

Pobór prób

Pobór prób odbywa się zgodnie z przetestowanymi i przyjętymi procedurami międzynarodowymi.

Ekstrakcja prób

Przed ekstrakcją do prób dodaje się wewnętrzne standardy znaczone izotopem ^{13}C , po czym próby poddaje się następującej obróbce:

- suszeniu (jeśli konieczne),

- określeniu wielkości próby oraz zawartości tłuszczu (jeśli konieczne),
- ekstrakcji w aparacie Soxhleta w wysokiej temperaturze lub bezpośrednio w trakcie analizy.

Oczyszczanie próby

Najczęściej stosuje się metodę chromatografii cieczowej przy użyciu wielu kolumn z wykorzystaniem różnych materiałów takich jak odpowiednio przygotowany żel krzemionkowy i węgiel aktywny lub też kombinacja chromatografii żelowej i aktywnego węgla. Do końcowego ostatecznego oczyszczania stosuje się żel krzemionkowy i tlenek glinowy powlekany kwasem siarkowym.

Oddzielanie/ oznaczanie ilościowe

Ilościowe oznaczanie poszczególnych kongenerów odbywa się metodą wysokorozdzielczej chromatografii gazowej sprzężonej z wysokosprawną spektrometrią masową. Do oddzielania toksycznych kongenerów stosowane są stacjonarne fazy o różnej polarności. Ilościowe oznaczenie 2,3,7,8 kongenerów o atomie chloru podstawionym w pozycji 2,3,7,8 oraz stężenie całkowite każdej z grup kongenerów (o tym samym stopniu chlorowania) wykonuje się metodą wysokosprawnej spektrometrii masowej w aparacie VG AutoSpec o rozdzielczości 10000.

