

## **ПРИЛОЖЕНИЕ 9**

**РУКОВОДЯЩИЕ УКАЗАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ/РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И  
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

## Приложение 9

# РУКОВОДЯЩИЕ УКАЗАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ/ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ\*

### A9.1 Введение

A9.1.1 Настоящие Руководящие указания по испытаниям предназначены для определения того, с какой скоростью и в какой степени металлы и умеренно растворимые металлические соединения способны образовывать в водной среде растворимые составы, находящиеся в свободном ионном состоянии, и другие металлосодержащие составы 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 металлического соединения, из которого образовался растворимый состав. Настоящие Руководящие указания по испытаниям являются итогом проведенной в рамках ОЭСР международной работы по выработке подхода к испытаниям на токсичность металлов и умеренно растворимых неорганических металлических соединений и интерпретации полученных данных (ссылка 1 в этом приложении и раздел A8.7 приложения 8). 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 металлическим соединениям, на основе которых были подготовлены настоящие Руководящие указания по испытаниям (ссылки 5–11 в этом приложении).

A9.1.2 Оценка кратковременной и долговременной водной токсичности металлов и умеренно растворимых металлических соединений осуществляется путем сравнения а) концентрации ионов металла в растворе, возникающей в процессе превращения или растворения в стандартной водной среде, с б) соответствующими эталонными данными по экотоксичности, полученными с использованием растворимой металлической соли (значения острой и хронической токсичности). В этом документе содержатся руководящие указания в отношении проведения испытаний на превращение/растворение. Порядок действий для составления классификации видов опасности для окружающей среды на основе результатов применения метода испытаний на растворение/превращение, не входит в сферу охвата настоящих Руководящих указаний, и соответствующие сведения на этот счет содержатся в разделе A8.7 приложения 8.

A9.1.3 Для целей настоящих Руководящих указаний по испытаниям превращения металлов и умеренно растворимых металлических соединений в контексте испытаний определяются и характеризуются следующим образом:

- a) металлы в элементарном состоянии,  $M^0$ , не растворяются в воде, но могут превращаться, 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, то есть переходить из нейтрального или нулевого состояния окисления в состояние окисления более высокой степени;
- b) в простом металлическом соединении, 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 растворимых форм. Умеренно растворимым металлическим соединением может считаться соединение, для которого можно вычислить произведение растворимости и которое может дать малое количество

---

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

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 металлических соединений, выпавших в осадок в ходе испытания на превращение/растворение, например гидроксида алюминия.

## **A9.2 Принципы**

A9.2.1 Настоящие Руководящие указания по испытаниям призваны служить стандартным методом проведения лабораторных испытаний на превращение/растворение, 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:

### **A9.2.2 *Предварительное испытание на превращение/растворение умеренно растворимых металлических соединений***

A9.2.2.1 Для умеренно растворимых металлических соединений максимальная общая концентрация растворенного металла может быть определена исходя из предела растворимости металлического соединения или посредством предварительного испытания на превращение/растворение. Цель этого предварительного испытания, проводимого при одиночной нагрузке, заключается в выявлении тех соединений, которые подвергаются либо растворению, либо быстрому превращению таким образом, что их потенциал экотоксичности невозможно отличить от соответствующего потенциала растворимых форм.

A9.2.2.2 Умеренно растворимые металлические соединения 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.

### **A9.2.3 *Полное испытание на превращение/растворение металлов и умеренно растворимых металлических соединений***

A9.2.3.1 Цель полного испытания на превращение/растворение заключается в определении степени растворения или превращения металлов и металлических соединений после определенного периода времени при различных нагрузках, вводимых в водную фазу. 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. Превращение/растворение осуществляется посредством стандартной процедуры перемешивания, не приводящей к истиранию частиц. Результаты кратковременного превращения/растворения рассчитываются на основе концентраций ионов растворенного металла, полученных по истечении 7 дней. Результаты долговременного превращения/растворения определяются в ходе испытания в течение 28 дней с применением одиночной нагрузки 1 мг/л.

A9.2.3.2 Поскольку рН оказывает значительное влияние на превращение/растворение, как предварительное испытание, так и полное испытание должны в принципе проводиться при таком значении рН, при котором достигается максимальная концентрация растворенных ионов металла в растворе. С учетом условий, обычно преобладающих в окружающей среде, необходимо использовать диапазон значений рН 6–8,5, за исключением 28-дневного полного испытания, которое должно проводиться в диапазоне значений рН 5,5–8,5, с тем чтобы принять во внимание возможное долговременное воздействие на кислые озера.

A9.2.3.3 Кроме того, поскольку на скорость и степень превращения/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.

### **A9.3 Предмет испытания**

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

### **A9.4 Информация об испытуемом веществе**

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

- наименование вещества, его формула и использование на рынке;
- физико-химический метод подготовки;
- идентификация партии, используемой при испытаниях;
- химические характеристики: общая чистота (%) и доля примесей (% или млн.<sup>-1</sup>);
- плотность (г/см<sup>3</sup>) или удельный вес;
- измеренная удельная площадь поверхности (м<sup>2</sup>/г) – измеренная путем адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> по методу Брунауэра–Эммета–Теллера или эквивалентным способом;
- дата истечения срока хранения;
- известные данные о растворимости и произведениях растворимости;
- идентификация опасности и меры предосторожности при обращении;
- информационные карточки безопасности (ИКБ) на вещества или эквивалентные сведения

### **A9.5 Описание метода проведения испытаний**

#### **A9.5.1 Оборудование и реагенты**

A9.5.1.1 Для проведения испытаний необходимы следующие элементы оборудования и реагенты:

- предварительно очищенные и промытые кислотой стеклянные склянки для отбора образцов со средством укупорки (пункт A9.5.1.2);
- среда превращения/растворения (ИСО 6341) (пункт A9.5.1.3);
- средства буферизации испытательного раствора (пункт A9.5.1.4);
- оборудование для перемешивания: орбитальный шейкер, радиально-лопастная мешалка, лабораторный шейкер или эквивалентное устройство (пункт A9.5.1.5);
- соответствующие фильтры (например, фильтр "Acrodisc" с диаметром пор 0,2 мкм) или центрифуга для разделения жидкой и твердой фаз (пункт A9.5.1.7);
- устройство регулирования температуры реакционных сосудов в диапазоне 20–25°C с точностью ± 2°C, например термостат или водяная баня;
- шприцы и/или автоматические пипетки;
- рН-метр, показывающий достоверные результаты с точностью ± 0,2 единицы рН;
- прибор для измерения растворенного кислорода, позволяющий считывать значения температуры;
- термометр или термопара; и
- оборудование для анализа металлов (например, атомно-адсорбционный спектрометр, эмиссионный спектрометр индуктивно-связанной плазмы с аксиальным наблюдением).

A9.5.1.2 Все стеклянные испытательные сосуды должны быть тщательно очищены с применением стандартных лабораторных методов, промыты кислотой (например, HCl) и затем промыты деионизированной водой. Объем и конфигурация испытательного сосуда (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).

A9.5.1.3 В качестве стандартной среды превращения/растворения следует использовать восстановленную нормальную воду, соответствующую стандарту ИСО 6341\*. Перед использованием в процессе испытаний среда должна быть стерилизована путем фильтрации (0,2 мкм). Химический состав стандартной среды превращения/растворения (для испытаний, проводимых при pH 8) является следующим:

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

Для испытаний, проводимых при более низких значениях pH, скорректированный химический состав приведен в пункте A9.5.1.7.

A9.5.1.4 Общая концентрация органического углерода в среде не должна превышать 2,0 мг/л.

A9.5.1.5 Помимо пресноводной среды, можно также рассматривать возможность использования стандартной морской испытательной среды в тех случаях, когда предполагается, что растворимость или способность к превращению металлического соединения 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 <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O:	20 мг/л
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> :	30 мг/л
KBr:	100 мг/л
KCl:	700 мг/л
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O:	1,47 г/л
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	4,0 г/л
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O:	10,78 г/л
NaCl:	23,5 г/л
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O:	20 мг/л
NaHCO <sub>3</sub> :	200 мг/л

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

A9.5.1.6 Испытания на превращение/растворение 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 A9.2.3.2).

---

\* Для целей классификации опасностей результаты применения метода испытания на растворение/превращение сравниваются с существующими данными по экотоксичности металлов и металлических соединений. Однако для таких целей, как подтверждение данных, могут возникать ситуации, когда может быть целесообразным использовать водную среду от проведенного испытания на превращение непосредственно в испытании на экотоксичность для дафний и рыб в соответствии с Руководящими принципами 202 и 203 ОЭСР. Если концентрации CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в среде превращения уменьшаются до одной пятой их концентраций в среде ИСО 6341, среда, образовавшаяся после испытания на превращение, может также использоваться (после добавления питательных микроэлементов) при проведении испытания на экотоксичность для водорослей в соответствии с Руководящим принципом 201 ОЭСР.

A9.5.1.7 Буферизация на уровне pH 8 может быть достигнута за счет равновесия с воздухом, при котором концентрация CO<sub>2</sub> обеспечивает естественную буферную способность, достаточную для поддержания pH в среднем в пределах ± 0,2 единицы pH в течение одной недели (ссылка 7, приложение 9). Для повышения буферной способности воздушной среды можно увеличивать соотношение "свободное пространство/жидкость".

Для целей корректировки pH и буферизации до pH 7 и 6 в таблице A9.1 показаны рекомендуемые химические составы среды, а также концентрации CO<sub>2</sub> в воздухе, который должен быть введен в свободное пространство, и рассчитанные значения pH в этих условиях.

**Таблица A9.1: Рекомендуемый химический состав испытательной среды**

Химический состав среды	NaHCO <sub>3</sub>	6,5 мг/л	12,6 мг/л
	KCl	0,58 мг/л	2,32 мг/л
	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	29,4 мг/л	117,6 мг/л
	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	12,3 мг/л	49,2 мг/л
Концентрация CO <sub>2</sub> (в равновесии с воздухом) в испытательном сосуде		0,50%	0,10%
Рассчитанное значение pH		6,09	7,07

**ПРИМЕЧАНИЕ:** 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>).

A9.5.1.8 Альтернативные эквивалентные методы буферизации могут использоваться в том случае, если влияние применяемого буфера на скорость образования комплексов и превращения растворенной фракции металла будет минимальным.

A9.5.1.9 Во время полных испытаний на превращение/растворение следует производить достаточно активное перемешивание, чтобы поддерживать поток водной среды 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 удовлетворяют критериям неповреждения поверхности испытуемого вещества и однородности раствора.

A9.5.1.10 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 A9.5.1.9, что, в свою очередь, будет зависеть от распределения размеров частиц и их плотности. В случае твердых частиц плотностью более (приблизительно) 6 г/см<sup>3</sup> и размером 50% < 8 мкм опыт показывает, что методы легкого перемешивания, предписанные в пункте A9.5.1.9, 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.

## **A9.5.2** *Предварительные условия*

### **A9.5.2.1** *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:

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

### **A9.5.2.2** *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, максимизирующем превращение/растворение, в пределах диапазона значений pH, указанного в пунктах A9.2.3.2 и A9.5.1.6.

### **A9.5.2.3** *Воспроизводимость результатов превращения*

**A9.5.2.3.1** В случае стандартной схемы с использованием трех одинаковых испытательных сосудов и двух одинаковых образцов, отобранных из каждого испытательного 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 менее 10%, а в разных сосудах – менее 20% (ссылка 5 к настоящему приложению).

**A9.5.2.3.2** В последующих пунктах содержатся руководящие указания в отношении оценки воспроизводимости испытания на превращение. Полученные результаты можно будет использовать в дальнейшем для улучшения воспроизводимости путем корректировки окончательной схемы испытаний посредством варьирования числа одинаковых испытательных сосудов и/или одинаковых образцов либо посредством дальнейшего скрининга частиц. Предварительные испытания также позволяют провести первоначальную оценку скорости превращения испытуемого вещества и могут использоваться для определения частоты отбора образцов.

**A9.5.2.3.3** При подготовке среды превращения/растворения необходимо скорректировать pH среды до желаемого значения (буферизация воздухом или буферизация CO<sub>2</sub>) 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 испытательных сосудов, содержащих металл или металлическое соединение (например, 100 мг твердого вещества/л среды), подвергается процедуре перемешивания, как это описано в пункте А9.5.1.9, при температуре в диапазоне 20–25°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 А9.5.1.10, затем раствор подкисляется 1% HNO<sub>3</sub> и анализируется с целью определения общей концентрации растворенных металлов.

А9.5.2.3.4 Рассчитываются средние значения и коэффициенты вариации измеренных концентраций растворенных металлов в одном и том же испытательном сосуде и между испытательными сосудами.

### **А9.5.3** *Порядок проведения испытания*

А9.5.3.1 *Предварительное испытание на растворение умеренно растворимых металлических соединений*

А9.5.3.1.1 После подготовки среды растворения она распределяется между по меньшей мере тремя испытательными сосудами (число испытательных 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 А9.5.1.6–А9.5.1.8) измеряются рН, температура среды, а также концентрация растворенного в ней O<sub>2</sub>. 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.

А9.5.3.1.2 Металлическое соединение добавляется в испытательные сосуды при нагрузке 100 мг/л, испытательные сосуды накрываются и быстро и интенсивно взбалтываются. После 24 часов взбалтывания измеряются значения рН, температуры и концентрации растворенного O<sub>2</sub> 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 пункте А9.5.1.10 выше, подкисляется (например, 1% HNO<sub>3</sub>) и анализируется с целью определения общей концентрации растворенных металлов.

А9.5.3.2 *Полное испытание металлов и металлических соединений*

А9.5.3.2.1 Повторить процедуру, описанную в пункте А9.5.3.1.1

А9.5.3.2.2 В течение семи дней испытания вещество при нагрузках 1, 10 и 100 мг/л соответственно добавляется в испытательные сосуды (число которых зависит от воспроизводимости результатов, определенной в соответствии с пунктом А9.5.2.3), содержащие водную среду. Испытательные сосуды закупориваются и взбалтываются, как это описано в пункте А9.5.1.9. 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 испытаний 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 (то есть 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<sub>2</sub> 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 пунктом А9.1.5.1.10 выше. Растворы подкисляются (например, 1% HNO<sub>3</sub>) 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 (долговременное испытание) – 28 дней.

#### **A9.5.4 Условия проведения испытаний**

A9.5.4.1 Испытания на превращение/растворение должны проводиться при регулируемой температуре окружающей среды в диапазоне 20–25°C ± 2°C.

A9.5.4.2 Испытания на превращение/растворение проводятся в диапазоне значений pH, указанном в пунктах A9.2.3.2 и A9.5.1.6. Значение pH испытательного раствора должно регистрироваться при каждом отборе образцов раствора. Можно предположить, что в ходе большинства испытаний значение pH будет оставаться постоянным (± 0,2 единицы), хотя некоторые кратковременные вариации значений pH 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.

A9.5.4.3 Свободное пространство над водной средой в реакционном сосуде должно быть, в большинстве случаев, достаточным для поддержания концентрации растворенного кислорода выше 70% его насыщенной концентрации в воздухе, которая составляет примерно 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.

A9.5.4.4 Для того чтобы снизить уровень химического и биологического загрязнения, а также уровень испарения, испытания на превращение/растворение должны проводиться в закрытых сосудах и, когда это возможно, в условиях затемнения.

#### **A9.6 Обработка результатов**

##### **A9.6.1 Отборочное испытание**

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

##### **A9.6.2 Полное испытание: определение степени превращения/растворения**

###### **A9.6.2.1 Кратковременное испытание**

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

###### **а) 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 реакционной кинетики:**

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

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 превращение, 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 испытательных сосуда. Коэффициент определения  $r^2$  оценивается как мера "соответствия" модели.

**A9.6.2.1 Долговременное испытание**

Вычерчивается график временной зависимости концентраций, измеренных начиная с нагрузки 1 мг/л в течение 28-дневного испытания, и, по возможности, определяется кинетика превращения/растворения, как это описано в пунктах A9.6.1 и A9.6.2.

**A9.7 Протокол испытаний**

Протокол испытаний должен включать следующую информацию (но не ограничиваться ею) (см. также пункты A9.4 и A9.5.2.1):

- наименование заказчика и испытательной лаборатории;
- описание испытуемого вещества;
- описание восстановленной испытательной среды и нагрузок металла;
- использованная система буферизации испытательной среды и подтверждения значений pH (как указано в пунктах A9.2.3.2 и A9.5.1.6–A9.5.1.8) и описание аналитического метода;
- подробные описания испытательного оборудования и процедуры испытания;
- подготовка стандартного раствора металла;
- результаты проверки надежности метода;

- результаты анализа концентрации металла, значений pH, температуры, содержания кислорода;
- даты проведения испытаний и анализов через различные промежутки времени;
- средняя концентрация растворенного металла через различные промежутки времени (с доверительными интервалами);
- графики превращения (временная зависимость общей концентрации растворенного металла);
- результаты по кинетике превращения/растворения, если таковые определены;
- оценочное уравнение реакционной кинетики, если таковое определено;
- отклонения от плана исследования, если таковые имели место, и их причины;
- любые обстоятельства, которые могли повлиять на результаты; и
- ссылка на ранее зарегистрированные и необработанные данные.

## Приложение 9

### 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. LISEC\* Staff. "Final report "transformation/dissolution of metals and sparingly soluble metal compounds in aqueous media - zinc", LISEC no. BO-015 (1997)
6. J.M. Skeaff\* 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 study
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)

---

\* LISEC, Craenevenne 140, 3600 Genk, Belgium.

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