МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31983 — 2012

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, КОРМА, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»), Федеральным государственным учреждением «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория» (ФГУ «ЦНМВЛ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. № 54-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 июня 2013 г. № 236-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31983—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 года.

5 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 53991—2010

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Условия выполнения измерений и требования безопасности . . . 2
4 Отбор проб . . . 2
5 Определение ПХБ методом газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) . . . 3
5.1 Сущность метода . . . 3
5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы . . . 3
5.3 Подготовка к проведению анализа . . . 5
5.4 Проведение анализа . . . 11
6 Определение ПХБ методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) . . . 12
6.1 Сущность метода . . . 12
6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы . . . 12
6.3 Подготовка к проведению анализа . . . 12
6.4 Проведение анализа . . . 17
7 Обработка результатов . . . 17
8 Контроль точности измерений . . . 21
8.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики . . . 21
8.2 Контроль извлечения изотопно-меченых конгенеров маркерных и диоксиноподобных ПХБ для ГХ-МС анализа . . . 22
8.3 Контроль смещения результатов количественного анализа с помощью аттестованных стандартных образцов . . . 23
Приложение А (справочное) Абсолютные времена удерживания ПХБ . . . 24
Приложение Б (обязательное) Допустимые уровни содержания ПХБ . . . 27
Приложение В (обязательное) Коэффициенты эквивалентной токсичности ПХБ . . . 29
Приложение Г (обязательное) Название ПХБ согласно номенклатуре ИЮПАК . . . 30
Приложение Д (обязательное) Контроль стабильности результатов измерений . . . 31
Библиография . . . 32

Поправка к ГОСТ 31983—2012 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 2	—	ГОСТ 29245—91 Консервы молочные. Методы определения физических и органолептических показателей
Пункт 5.3.5.1. Последний абзац	—	Сухие молочные продукты восстанавливают по ГОСТ 29245 (пункт 3.4)

(ИУС № 10 2018 г.)

Поправка к ГОСТ 31983—2012 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подпункт 5.2.1, шестое перечисление	с дискретностью отсчета d = 0,01 мг, поверочным делением e = 100 d	с дискретностью отсчета d = 0,1 мг, поверочным делением e = 10 d
седьмое перечисление	- весы микроаналитические, Max не более 20 г, дискретность отсчета d = 0,001 мг;	—

(ИУС № 2 2020 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, КОРМА, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

Food products, feeds, food raw materials.
Method for determination of polychlorinated biphenyls

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на продукты пищевые, корма и продовольственное сырье и устанавливает методы газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД) и газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) для идентификации и количественного определения маркерных и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов (ПХБ).

Диапазон измерений для диоксиноподобных ПХБ от 2,0 до 2500,0 нг/кг, для маркерных ПХБ — от 1,0 до 1500,0 мкг/кг.

Примечания

1 Маркерные ПХБ: 28, 52, 101, 138, 153 и 180 конгенеры.

2 Диоксиноподобные ПХБ: 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189 конгенеры.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.085—2002 Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности

ГОСТ 745—2003 Фольга алюминиевая для упаковки. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 8285—91 Жиры животные топленые. Правила приемки и методы испытания

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 13496.0—80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3—83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначения чистоты

ГОСТ 17536—82 Мука кормовая животного происхождения. Технические условия

ГОСТ 20083—74 Дрожжи кормовые. Технические условия

ГОСТ 23423—89 Метионин кормовой. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24596.1—81 Фосфаты кормовые. Методы отбора и подготовки проб для анализа

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26809—86 Молоко и молочные продукты. Правила приемки, методы отбора и подготовка проб к анализу

ГОСТ 27262—87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 28179—89 Дрожжи кормовые — паприн. Технические условия

ГОСТ 28736—90 Корнеплоды кормовые. Технические условия

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31339—2006 Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 31467—2012 Мясо птицы, субпродукты и полуфабрикаты из мяса птицы. Методы отбора проб и подготовка их к испытаниям

ГОСТ 31654—2012 Яйца куриные пищевые. Технические условия

ГОСТ 31720—2012 Пищевые продукты переработки яиц сельскохозяйственной птицы. Методы отбора проб и органолептического анализа

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Условия выполнения измерений и требования безопасности

3.1 При определении маркерных и диоксиноподобных ПХБ в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха . . . . . от 20 °С до 25 °С;
- атмосферное давление . . . . . от 84 до 106 кПа;
- напряжение в электросети . . . . . (220 ± 20) В;
- частота тока в электросети . . . . . от 49 до 51 Гц;
- относительная влажность воздуха . . . . . от 40 % до 80 %.

3.2 Хроматографические измерения проводят в условиях, указанных инструкцией по эксплуатации соответствующего прибора.

3.3 Используемые в работе реактивы относят к веществам 1-го и 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007, при работе с ними необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

3.4 Помещения, в которых проводят анализ и подготовку проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

3.5 Приготовление градуировочных растворов проводят под тягой в вытяжном шкафу.

3.6 При проведении измерений соблюдают требования ГОСТ 12.2.085 и правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, действующие на территории государства, принявшего стандарт.

3.7 При выполнении измерений на газовом хроматографе или хромато-масс-спектрометре соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

3.8 К выполнению измерений методом газовой хроматографии допускаются лица, владеющие техникой ГХ-ЭЗД или ГХ-МС и изучившие инструкции по эксплуатации приборов.

4 Отбор проб

4.1 Отбор проб молока и молочных продуктов — по ГОСТ 26809.

4.2 Отбор проб мяса и мясных продуктов — по [1].

4.3 Отбор проб мяса птицы, пищевых субпродуктов и полуфабрикатов из мяса птицы — по ГОСТ Р 53597.

4.4 Отбор проб яиц и яичного порошка — по ГОСТ 31654 и ГОСТ 31720.

4.5 Отбор проб животных жиров — по ГОСТ 8285.

4.6 Отбор проб растительных масел — по нормативному документу, действующему на территории государства, принявшего стандарт.

4.7 Отбор проб рыбы, икры, мяса морских млекопитающих и жира морских млекопитающих — по ГОСТ 31339.

4.8 Отбор проб сочных, искусственно высушенных и грубых кормов — по ГОСТ 27262.

4.9 Отбор проб зерновых кормов и зернобобовых кормовых культур — по ГОСТ 13586.3, корнеклубнеплодных кормовых культур — по ГОСТ 28736.

4.10 Отбор проб кормовой муки животного происхождения, костного полуфабриката — по ГОСТ 17536.

4.11 Отбор проб комбикормов, премиксов, жома свекловичного сушеного, ракушечной кормовой крупки, травяной муки, сухих кукурузных кормов, муки рыбной и из морских млекопитающих и ракообразных — по ГОСТ 13496.0.

4.12 Отбор проб кормовых дрожжей — по ГОСТ 20083, кормовых дрожжей паприна — по ГОСТ 28179.

4.13 Отбор проб белково-витаминно-минеральных и амидо-витаминно-минеральных концентратов — по нормативному документу, действующему на территории государства, принявшего стандарт.

4.14 Отбор проб кормовых фосфатов — по ГОСТ 24596.1.

4.15 Отбор проб метионина — по ГОСТ 23423.

4.16 Отобранные пробы перед анализом тщательно перемешивают.

5 Определение ПХБ методом газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата (ГХ-ЭЗД)

5.1 Сущность метода

Метод ГХ-ЭЗД для идентификации и количественного определения маркерных и диоксиноподобных ПХБ основан на измерении содержания индивидуальных конгенеров. Идентификацию конгенеров в анализируемой пробе проводят по времени удерживания градуировочных растворов ПХБ.

Количественное определение проводят методом внутреннего стандарта по площади пика идентифицированных соединений относительно градуировочной кривой, полученной при анализе градуировочных растворов известных соединений в аналогичных условиях.

5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

5.2.1 При определении содержания ПХБ применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы:

- газовый хроматограф с детектором электронного захвата и автосамплером с пределом детектирования не выше 50 пг/с при инжекции в колонку 20 пг гексахлорбензола;
- кварцевую капиллярную колонку 50 м×0,25 мм×0,25 мкм с индексом полярности неподвижной жидкой фазы от 5 до 30;
- кварцевую капиллярную колонку 100 м×0,25 мм×0,1 мкм с индексом полярности неподвижной жидкой фазы от 5 до 30;
- компьютер с установленным программным обеспечением для управления газовым хроматографом и обработки результатов измерений;
- пипетки одноканальные переменной вместимостью 10—100 мм^3, 40—200 мм^3, 200—1000 мм^3, 1—5 см^3 с допустимой относительной погрешностью дозирования по изооктану, гексану, дихлорметану и ундекану не более ± 2 %;
- весы класса точности I или класса точности II, с дискретностью отсчета d = 0,01 мг, поверочным делением e = 100 d по ГОСТ 24104;
- весы микроаналитические, Max не более 20 г, дискретность отсчета d = 0,001 мг;
- модуль термостатируемый нагревательный с системой отдувки растворителей инертным газом и максимальной температурой термостатирования 250 °С;
- измельчитель-гомогенизатор лабораторный;
- ротационный испаритель со скоростью вращения от 20 до 280 об/мин и температурным диапазоном нагревательной бани от 30 °С до 100 °С;

- экстрактор автоматический для ускоренной экстракции растворителями под давлением с температурой экстракции от 20 °С до 100 °С;
- шейкер орбитального типа движения с максимальной частотой вращения 1000 об/мин;
- баню ультразвуковую с рабочей частотой не менее 20 кГц и вместимостью не менее 1 $дм^3$;
- картриджи для твердофазной экстракции объемом не менее 12 $см^3$;
- виалы (флаконы) стеклянные вместимостью 2, 4 и 60 $см^3$ с герметично закрывающимися пластмассовыми крышками и тефлоновыми прокладками;
- стеклянные вкладыши для 2 $см^3$ виал на 50 $мм^3$;
- экстракционные ячейки вместимостью 33 $см^3$ (Dionex, 049562, США)*;
- фильтры бумажные D28 (Dionex, 049562, США)*;
- фильтры из стекловолокна GF/B (Whatman, 1821 900048, Германия)*;
- стекловату силанизированную (Supelco, 20411, Германия)*;
- фольгу алюминиевую по ГОСТ 745;
- пипетки пастеровские;
- колбы круглодонные К-1-50-14/23 ТС, К-1-100-14/23 ТС, К-1-1000-29/32 ТС, К-1-2000-29/32 ТС по ГОСТ 25336;
- колбы конические Кн-1-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336;
- дефлегматор 250-14/23-29/32-ТС по ГОСТ 25336;
- холодильник ХПТ-1-300-14/23 ХС по ГОСТ 25336;
- эксикатор 1-190 по ГОСТ 25336;
- пипетки стеклянные градуированные по ГОСТ 29227;
- аппарат Сокслета НЭТ-500 ТС по ГОСТ 25336;
- ступку, пестик по ГОСТ 9147;
- колбонагреватель для нагрева жидкостей в круглодонных колбах вместимостью до 1 $дм^3$ в диапазоне температур от 50 °С до 450 °С;
- печь микроволновую для экспрессной подготовки проб мощностью не менее 800 Вт;
- шкаф сушильный лабораторный с автоматическим регулированием температуры в рабочем пространстве от 50 °С до 250 °С;
- камеру лабораторную морозильную с цифровым контроллером температуры и рабочим диапазоном температур от минус 18 °С до минус 24 °С.

5.2.2 При определении содержания ПХБ применяют следующие реактивы:
- гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты, марка 6.0;
- азот газообразный по ГОСТ 9293, о. ч.;
- уголь активированный (Sigma, кат. № С-5385, Германия)**;
- сорбент С18 40 мкм (Bondesil C18 40mkm, Varian, кат. № 12213012, США)**;
- н-гексан, х. ч.;
- изооктан (Merck, кат. № 4718, Германия)**;
- толуол, о.ч.;
- ацетон по ГОСТ 2603;
- дихлорметан, х. ч.;
- метанол, х. ч.;
- кислоту серную по ГОСТ 4204;
- натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166;
- силикагель марки 60 (Merck, кат. № 1.15101, Германия)**
- октахлорнафталин (Supelco, кат. № 44-2725, Германия)**;
- ундекан (Merck, кат. № 1.09795, Германия)**;
- сорбент «Hydromatrix» (Varian, кат. № 198003, США)**;
- изопропанол, о. ч.

Все реактивы должны относиться к подгруппе чистоты 2 (х. ч.) или 3 (ч. д. а.) по ГОСТ 13867.

5.2.3 При определении содержания ПХБ применяют следующие стандартные образцы:
- градуировочные растворы маркерных и диоксиноподобных ПХБ с относительной расширенной неопределенностью массовой концентрации конгенеров не более ± 5 % [2];

* Указанные материалы являются рекомендуемыми к применению. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

** Указанные реактивы являются рекомендуемыми к применению. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

- стандартный образец с аттестованным содержанием маркерных ПХБ (например, свиной жир IRMM-446)* с относительной расширенной неопределенностью массовой концентрации конгенеров не более ± 10 % [3];

- стандартный образец с аттестованным содержанием диоксиноподобных ПХБ (например, лиофилизованное мясо карпа WMF-01)* с относительной расширенной неопределенностью массовой концентрации конгенеров не более ± 10 % [4].

Допускается применение других средств измерений и вспомогательного оборудования, реактивов и стандартных образцов с метрологическими, техническими и качественными характеристиками не ниже указанных.

5.3 Подготовка к проведению анализа

5.3.1 Подготовка лабораторной посуды

5.3.1.1 Мойку и сушку посуды проводят в отдельном помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. Не допускается проведение подготовки посуды в данном помещении для других видов анализов. Для сушки лабораторной посуды и подготовки реактивов используют отдельные сушильные шкафы.

5.3.1.2 Стеклянную посуду подвергают стандартной процедуре очистки лабораторной посуды с последующей последовательной промывкой органическими растворителями: толуолом (однократно), ацетоном (дважды).

5.3.1.3 Процедуру промывки органическими растворителями проводят в вытяжном шкафу. Рекомендуется на стадиях промывки использовать ультразвуковую баню. Окончательную сушку посуды проводят в сушильном шкафу, установленном в вытяжном шкафу, при температуре от 105 °С до 110 °С.

5.3.1.4 Стекловату промывают последовательно толуолом и ацетоном в ультразвуковой бане и затем сушат при температуре 200 °С на алюминиевой фольге в сушильном шкафу в течение 10—15 ч. Чистую вату хранят в герметичной стеклянной посуде.

5.3.1.5 Силикагель кондиционируют в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 10—15 ч.

5.3.1.6 Натрий сернокислый безводный высушивают в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 10—15 ч.

5.3.2 Подготовка реактивов

5.3.2.1 Приготовление импрегнированного силикагеля

В стеклянной колбе взвешивают 60 г свежеприготовленного силикагеля (5.3.1.5) и 40 г концентрированной серной кислоты, затем ставят колбу в шейкер на 30 мин.

5.3.2.2 Активированный уголь промывают последовательной экстракцией в аппарате Сокслета толуолом в течение 24 ч, затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 150 °С в течение 5 ч.

5.3.2.3 Сорбент С18 промывают в метаноле на ультразвуковой бане в течение 5 мин два раза, затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 3 ч.

5.3.2.4 Для фракционирования диоксиноподобных ПХБ готовят 10 %-ную смесь свежеприготовленного активированного угля (5.3.2.2) на сорбенте С18 (5.3.2.3).

5.3.2.5 Органические растворители обрабатывают не менее двух раз концентрированной серной кислотой и затем перегоняют в стеклянной лабораторной посуде.

5.3.2.6 Приготовление 5 %-ного (по объему) раствора дихлорметана в гексане

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 смешивают 5 см^3 дихлорметана и 95 см^3 гексана.

5.3.2.7 Приготовление 50 %-ного (по объему) раствора дихлорметана в гексане

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 смешивают 50 см^3 дихлорметана и 50 см^3 гексана.

5.3.2.8 Для каждой серии анализов необходимо использовать свежеприготовленные реактивы.

5.3.2.9 Каждую новую партию растворителей, сорбентов и материалов проверяют на отсутствие контаминации ПХБ путем проведения холостого опыта в соответствии с процедурой анализа.

5.3.3 Параметры хроматографических измерений

5.3.3.1 Газовый хроматограф с детектором электронного захвата включают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают параметры, рекомендуемые изготовителем капиллярных колонок.

5.3.3.2 Для кварцевой капиллярной колонки 50 м × 0,25 мм × 0,25 мкм устанавливают следующие параметры:

а) газ-носитель — гелий со скоростью потока 1,1 см^3/мин;

б) параметры работы инжектора (для ввода проб объемом до 1 мм^3):

1) вкладыш ID 2 мм для работы в режиме без деления потока;

2) от 0 до 3 мин в режиме без деления потока;

* Указанные стандартные образцы являются рекомендуемыми к применению. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

3) с 3 мин в режиме деления потока 1/10,

4) температура инжектора 280 °С;

в) параметры работы инжектора (для ввода проб объемом от 1 до 3 мм^3):

1) вкладыш ID 2 мм, заполненный стекловатой, для работы в режиме без деления потока;

2) от 0 до 0,3 мин в режиме деления потока 1/10;

3) с 0,3 до 3 мин в режиме без деления потока;

4) с 3 мин в режиме деления потока 1/10;

5) начальная температура инжектора 90 °С в течение 0,3 мин;

6) с 0,3 мин программируемый нагрев от 90 °С до 280 °С со скоростью 200 °С/мин;

7) изотерма при 280 °С до 30 мин, затем охлаждение инжектора до 90 °С;

г) температурная программа колонки:

1) начальная температура 90 °С в течение 2,0 мин;

2) программируемый нагрев от 90 °С до 150 °С со скоростью 15,0 °С/мин;

3) программируемый нагрев от 150 °С до 300 °С со скоростью 3,0 °С/мин;

4) изотерма при 300 °С до 60 мин;

5) время анализа 60 мин;

д) параметры работы автосамплера:

1) режим работы — пользовательский;

2) растворитель для промывки шприца — изооктан;

3) ввод пробы с пробкой растворителя и промывка шприца изооктаном;

4) объем пробки растворителя 1,0 мм^3;

5) время промывки шприца растворителем 40 с;

6) скорость набора пробы в шприц 1,0 мм^3/с;

7) скорость ввода пробы 0,5 мм^3/с;

8) время нахождения иглы в инжекторе после ввода пробы 2,0 мин (в режиме с делением потока);

9) время нахождения иглы в инжекторе после ввода пробы 0,04 мин (в режиме без деления потока).

5.3.3.3 В случае обоснованных сомнений в точности результатов измерений применяют кварцевую капиллярную колонку 100 м × 0,25 мм × 0,1 мкм, для которой устанавливают следующие параметры:

а) газ-носитель — гелий со скоростью потока 2,0 см^3/мин;

б) параметры работы инжектора 1079 по 6.4.2;

в) температурная программа колонки:

1) начальная температура 75 °С в течение 2,0 мин;

2) программируемый нагрев от 75 °С до 150 °С со скоростью 15,0 °С/мин;

3) программируемый нагрев от 150 °С до 280 °С со скоростью 1,5 °С/мин;

4) изотерма при 280 °С до 100 мин;

5) время анализа 100 мин;

г) параметры работы автосамплера по 5.3.3.2.

Допускается устанавливать другие параметры хроматографических измерений, обеспечивающие разделение компонентов пробы.

5.3.4 Подготовка газового хроматографа

5.3.4.1 Подготовку газового хроматографа к работе осуществляют в соответствии с техническим руководством по эксплуатации прибора.

5.3.4.2 Для проверки чувствительности ГХ-ЭЗД системы в инжектор хроматографа при установлении параметров, указанных в 5.3.3, вводят 1—3 мм^3 раствора ПХБ градуировочного уровня № 1 (таблица 5.1).

Таблица 5.1 — Массовая концентрация диоксиноподобных ПХБ в градуировочных растворах

Конгенер	Массовая концентрация диоксиноподобных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Нативные конгенеры ПХБ					
81	0,5	2	20	100	500
77*	0,5	2	20	100	500
105	0,5	2	20	100	500
114	0,5	2	20	100	500

Окончание таблицы 5.1

Конгенер	Массовая концентрация диоксиноподобных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня, нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
118	0,5	2	20	100	500
123	0,5	2	20	100	500
126	0,5	2	20	100	500
156	0,5	2	20	100	500
157	0,5	2	20	100	500
167	0,5	2	20	100	500
169	0,5	2	20	100	500
189	0,5	2	20	100	500
Октахлорнафталин (внутренний стандарт)					
ОХН	30	30	30	30	30
* Соотношение сигнал—шум должно быть не менее 5/1.					

5.3.4.3 Для градуировки хроматографа используют исходные градуировочные растворы ПХБ, на основании которых приготавливают рабочие градуировочные растворы в ундекане согласно таблице 5.1 (для определения диоксиноподобных ПХБ) или таблице 5.2 (для определения маркерных ПХБ).

Таблица 5.2 — Массовая концентрация маркерных ПХБ в градуировочных растворах

Конгенер	Массовая концентрация маркерных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня, нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Нативные конгенеры ПХБ					
28	4	20	100	500	1000
52	4	20	100	500	1000
101	4	20	100	500	1000
118*	4	20	100	500	1000
138	4	20	100	500	1000
153	4	20	100	500	1000
180	4	20	100	500	1000
Октахлорнафталин (внутренний стандарт)					
ОХН	100	100	100	100	100
* Диоксиноподобный конгенер.					

В качестве внутреннего стандарта используют октахлорнафталин. Для определения диоксиноподобных ПХБ готовят раствор массовой концентрацией октахлорнафталина 30 нг/см^3, для определения маркерных ПХБ — 100 нг/см^3.

Допускается использование других разведений градуировочных растворов в указанном диапазоне измерений массовой концентрации ПХБ.

5.3.4.4 Для градуировки хроматографа используют не менее трех уровней концентраций рабочих градуировочных растворов. Определяемые в анализируемой пробе содержания индивидуальных конгенеров должны находиться в диапазоне концентраций градуировочной кривой для каждого конгенера.

5.3.4.5 При установлении градуировочной характеристики для количественного определения диоксиноподобных ПХБ в инжектор хроматографа вводят по 1—3 мм^3 не менее двух раз растворы для каждого градуировочного уровня в соответствии с таблицей 5.1.

При установлении градуировочной характеристики для количественного определения маркерных ПХБ в инжектор хроматографа вводят по 0,5—1,0 мм^3 не менее двух раз растворов для каждого градуировочного уровня в соответствии с таблицей 5.2.

С помощью компьютерной системы обработки данных устанавливают градуировочную характеристику для площади пика методом внутреннего стандарта для каждого конгенера.

Коэффициент отклика для i-го конгенера k_i рассчитывают по формуле

$$k_i = \frac{S_i M_{is}}{S_{is} M_i}, \quad (5.1)$$

где S_i — площадь пика для i-го конгенера в градуировочном растворе;

M_{is} — массовая концентрация внутреннего стандарта в градуировочном растворе, нг/см^3;

S_{is} — площадь пика внутреннего стандарта в градуировочном растворе;

M_i — массовая концентрация i-го конгенера в градуировочном растворе, нг/см^3.

При построении градуировочной зависимости используют линейную функцию типа $y = ax + b$.

5.3.4.6 Расчеты коэффициентов градуировочной зависимости выполняются системой обработки данных в автоматическом режиме.

5.3.4.7 Градуировочную характеристику считают приемлемой, если рассчитанное программным обеспечением значение квадрата коэффициента корреляции для каждого конгенера ≥ 0,99, а значение «Accuracy» для каждой точки градуировочной кривой находится в диапазоне 80 % — 120 %.

5.3.4.8 Построение новой градуировочной кривой проводят после каждого включения газового хроматографа (остановка работы для сервисного обслуживания или текущей профилактики).

5.3.4.9 Приготовленные градуировочные растворы и растворы внутренних стандартов хранят в морозильной камере при температуре не выше минус 20 °С. Перед применением растворы выдерживают при комнатной температуре в темном месте не менее 30 мин.

5.3.5 Обработка проб

5.3.5.1 Анализируемую пробу измельчают на гомогенизаторе или перемешивают на орбитальном шейкере (жидкие пробы).

5.3.5.2 Для определения диоксиноподобных ПХБ гомогенат проб массой 3 г влажностью не более 15 % смешивают в фарфоровой ступке с 10 г натрия сернокислого и используют для ускоренной экстракции.

Для проб влажностью более 15 % гомогенат проб массой 5 г растирают в фарфоровой ступке с 10 г натрия сернокислого и высушивают в микроволновой печи в течение 2—3 мин. Высушенную пробу повторно растирают до однородного состояния и используют для экстракции.

Полученную смесь помещают в экстракционную ячейку вместимостью 33 см^3, заполненную согласно рисунку 5.1.

Фильтр бумажный
Натрий сернокислый до фильтра
Проба с сульфатом натрия
Фильтр из стекловолокна
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 1 г
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 1 г
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 2 г
Фильтр бумажный

Рисунок 5.1 — Схема заполнения экстракционной ячейки для экстракции диоксиноподобных ПХБ

5.3.5.3 Для определения маркерных ПХБ гомогенат проб массой 1 г влажностью не более 15 % смешивают в фарфоровой ступке с 5 г натрия сернокислого и используют для ускоренной экстракции.

Для проб влажностью более 15 % гомогенат проб массой 1 г растирают в фарфоровой ступке с 5—7 г натрия сернокислого до сыпучего состояния и высушивают в микроволновой печи в течение 2—3 мин. Высушенную пробу повторно растирают до однородного состояния и используют для экстракции.

Полученную смесь помещают в экстракционную ячейку вместимостью 33 $см^3$, заполненную согласно рисунку 5.2.

Фильтр бумажный
Натрий сернокислый до фильтра
Проба с сульфатом натрия
Фильтр из стекловолокна
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 1 г
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 1 г
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 3 г
Силикагель (5.3.1.5) 1 г
Силикагель с серной кислотой (5.3.2.1) 2 г
Силикагель (5.3.1.5) 2 г
Фильтр бумажный

Рисунок 5.2 — Схема заполнения экстракционной ячейки для экстракции маркерных ПХБ

5.3.5.4 Взвешивание компонентов при заполнении экстракционных ячеек проводят непосредственно в экстракционной ячейке последовательно согласно схемам их заполнения.

5.3.5.5 Заполненные ячейки помещают в экстрактор, устанавливая параметры экстракции в соответствии с таблицей 5.3.

Таблица 5.3 — Параметры экстракции ПХБ

Параметры	Условия
Температура, °С	80
Время нагревания, мин	5
Количество циклов	2
Растворитель	н-гексан
Давление, МПа	10
Время термостатирования, мин	5
Объем растворителя от вместимости ячейки, %	60
Вместимость ячейки, $см^3$	33
Время продувки азотом, с	100

5.3.5.6 Полученные гексановые экстракты количественно переносят из приемных флаконов экстрактора в круглодонные колбы вместимостью 100 $см^3$ и упаривают на ротационном испарителе при температуре от 35 °С до 37 °С до объема от 0,5 до 1,0 $см^3$.

5.3.5.7 Для определения диоксиноподобных ПХБ остаток после упаривания на ротационном испарителе дополнительно очищают последовательно на колонке с активированным углем и затем на колонке с силикагелем, импрегнированным серной кислотой (5.3.2.1).

5.3.5.8 Для определения маркерных ПХБ упаренный остаток количественно переносят в стеклянную виалу вместимостью 4 $см^3$, добавляют 50 $мм^3$ раствора внутреннего стандарта (октахлорнафталин 100 $нг/см^3$ в ундекане по 5.3.4.3) и отдувают в термостатируемом нагревательном модуле в токе азота при температуре от 18 °С до 20 °С до конечного объема 50 $мм^3$. Остаток переносят в виалу для автосамплера вместимостью 2 $см^3$ со стеклянным вкладышем. Полученный экстракт используют для ГХ-ЭЗД анализа.

5.3.5.9 Для очистки (фракционирования) с активированным углем на дно пастеровской пипетки помещают стекловату (5.3.1.4), а затем насыпают 10 %-ную смесь активированного угля на сорбенте (5.3.2.4). Сверху укрепляют сорбент слоем стекловаты. Высота слоя сорбента (10 ± 1) мм.

5.3.5.10 Подготовленную колонку промывают последовательно по одному объему колонки толуолом, дихлорметаном, 5 %-ным раствором дихлорметана в гексане (5.3.2.6).

5.3.5.11 Пипеточным дозатором количественно переносят концентрированную пробу из выпарительной колбы на колонку (при элюировании через колонку вакуум или избыточное давление не применяют). Колбу дополнительно обмывают 1 $см^3$ 5 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.6), отбирают пипеточным дозатором и наносят на колонку. Промывают колонку последовательно, один раз 1 $см^3$ 50 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.7) и два раза по 3 $см^3$ 50 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.7). Промывные фракции удаляют.

5.3.5.12 Колонку промывают в обратном направлении 2 $см^3$ 50 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.7) и 10 $см^3$ толуола, собирая элюаты в круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ (при обратном элюировании через колонку вакуум или избыточное давление не применяют). Объединенный элюат (фракция диоксиноподобных ПХБ) упаривают на ротационном испарителе при температуре от 55 °С до 57 °С до объема от 0,1 до 0,3 $см^3$. Затем к концентрату приливают 1 $см^3$ гексана и очищают на колонке с силикагелем, импрегнированным серной кислотой. Для этого на дно пастеровской пипетки укладывают стекловату (5.3.1.4) и затем четыре слоя сорбента (высота каждого слоя 1 см): силикагель (5.3.1.5), силикагель с серной кислотой (5.3.2.1), силикагель (5.3.1.5), силикагель с серной кислотой (5.3.2.1). Верхний слой сорбента укрепляют стекловатой.

5.3.5.13 Подготовленную колонку промывают последовательно по одному объему колонки дихлорметаном и 5 %-ным раствором дихлорметана в гексане (5.3.2.6). Промывные фракции удаляют. Затем через колонку пропускают фракцию диоксиноподобных ПХБ. Колбу дополнительно обмывают 1 $см^3$ 5 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.6), отбирают пипеточным дозатором и наносят на колонку. Элюируют ПХБ 10 $см^3$ 5 %-ного раствора дихлорметана в гексане (5.3.2.6). Полученный элюат упаривают на ротационном испарителе при температуре от 35 °С до 37 °С до объема от 0,5 до 1,0 $см^3$. Остаток количественно переносят в стеклянную виалу вместимостью 4 $см^3$, добавляют 20 $мм^3$ раствора внутреннего стандарта (октахлорнафталин 30 $нг/см^3$ в ундекане по 5.3.4.3) и отдувают в термостатируемом нагревательном модуле в токе азота при температуре от 18 °С до 20 °С до конечного объема 20 $мм^3$. Остаток после отдувки растворителей переносят в виалу для автосамплера вместимостью 2 $см^3$ со стеклянным вкладышем. Полученный экстракт используют для ГХ-ЭЗД анализа.

5.3.5.14 Для исключения ложноположительных результатов вследствие возможной контаминации лабораторной посуды и реактивов ПХБ параллельно с анализируемыми пробами экстрагируют и очищают методом колоночной хроматографии не менее двух холостых проб (экстракционные ячейки заполняют согласно приведенным выше схемам, вместо проб используют натрий сернокислый). Найденное среднее значение B_i содержания каждого конгенера в холостых пробах вычитают из результатов испытания анализируемых проб.

5.3.5.15 Для измерения проб с содержанием маркерных ПХБ менее 1 мкг/кг или диоксиноподобных ПХБ менее 2 нг/кг проводят экстракцию нескольких экстракционных ячеек, заполненных анализируемой пробой согласно вышеописанной методике подготовки проб. Для определения маркерных ПХБ полученные экстракты нескольких экстракционных ячеек объединяют и концентрируют до объема 50 $мм^3$ с 50 $мм^3$ ундеканового раствора внутреннего стандарта с концентрацией октахлорнафталина 100 $нг/см^3$ (5.3.4.3). Для определения диоксиноподобных ПХБ полученные экстракты нескольких экстракционных ячеек объединяют, упаривают на ротационном испарителе до объема от 0,5 до 1,0 $см^3$ и затем очищают на колонке с активированным углем и колонке с силикагелем, импрегнированным серной кислотой по приведенной выше схеме. Полученный элюат после стадий колоночной очистки концентрируют с 20 $мм^3$ ундеканового раствора внутреннего стандарта с концентрацией октахлорнафталина 30 $нг/см^3$ (5.3.4.3).

5.3.5.16 Так как при определении маркерных ПХБ не используют фракционирование на активированном угле, необходимо при проведении ускоренной экстракции учитывать содержание жира в анализируемой пробе. Независимо от вида продукции содержание жира в анализируемой пробе для экстракции должно быть в 30—40 раз меньше количества силикагеля, импрегнированного серной кислотой, используемого при заполнении экстракционной ячейки. При меньших соотношениях в экстракте содержатся остаточные количества жира, который приводит к дискриминации пробы в инжекторе хроматографа и занижению результатов определения ПХБ, а также требует более частой замены вкладыша в инжекторе хроматографа.

5.3.5.17 Определение количества сырого жира проводят методом ускоренной экстракции. Экстракционную ячейку заполняют согласно рисунку 5.3.

Фильтр бумажный
Натрий сернокислый до фильтра
Проба с сорбентом «Hydromatrix»
Натрий сернокислый 2 г
Фильтр бумажный

Рисунок 5.3 — Схема заполнения экстракционной ячейки для экстракции сырого жира

Для влажных проб проводят сушку в микроволновой печи, как описано в 5.3.5.2.

Заполненные ячейки помещают в экстрактор, устанавливая параметры экстракции в соответствии с таблицей 5.4.

Таблица 5.4 — Параметры экстракции

Параметры	Условия
Температура, °С	120
Время нагревания, мин	5
Количество циклов	2
Растворитель	н-гексан/изопропанол, 1/1
Давление, МПа	10
Время термостатирования, мин	15
Объем растворителя от вместимости ячейки, %	50
Вместимость ячейки, $см^3$	33
Время продувки азотом, с	100

5.3.5.18 Полученные экстракты количественно переносят из приемных флаконов экстрактора в предварительно высушенные до постоянной массы круглодонные колбы вместимостью 100 $см^3$ и упаривают на ротационном испарителе при температуре 60 °С досуха. Колбы переносят в сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре от 100 °С до 105 °С, охлаждают в эксикаторе и затем взвешивают на аналитических весах.

Содержание сырого жира C, г/100 г или %, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(M_1 - M_2)100}{M_n}, \quad (5.2)$$

где M_1 — масса колбы с экстрактом жира, высушенной до постоянной массы, г;

M_2 — масса пустой колбы, высушенной до постоянной массы, г;

M_n — масса анализируемой пробы, г.

5.4 Проведение анализа

5.4.1 Для определения диоксиноподобных ПХБ в инжектор хроматографа вводят 1,0—3,0 $мм^3$ экстракта и проводят анализ в условиях, указанных в 5.3.3.

5.4.2 Для определения маркерных ПХБ в инжектор хроматографа вводят 0,5—1,0 мм^3 экстракта и проводят анализ в условиях, указанных в 5.3.3.

5.4.3 Проводят не менее двух определений для каждой анализируемой пробы.

5.4.4 Время удерживания конгенеров ПХБ определяют при анализе градуировочных растворов.

5.4.5 Значения абсолютного времени удерживания анализируемых конгенеров ПХБ приведены в приложении А.

5.4.6 Коррекцию абсолютного времени удерживания при отображении хроматограмм в окне обработки данных программного обеспечения проводят, используя опцию сдвига хроматограмм «Offsets».

5.4.7 Для коррекции систематических сдвигов времени удерживания при обработке хроматограмм выбирают два или три конгенера в качестве реперных пиков, указывая допустимое для них относительное отклонение 1 %.

5.4.8 При определении времени удерживания допускается использовать относительное время удерживания i-го конгенера R_i, определяемого программным обеспечением или рассчитанного по формуле

$$R_i = \frac{T_i - T_n}{T_s - T_n}, \qquad (5.3)$$

где T_i — абсолютное время удерживания i-го конгенера, мин;

T_n — абсолютное время удерживания неудерживаемого вещества, мин;

T_s — абсолютное время удерживания внутреннего стандарта (октахлорнафталин), мин.

5.4.9 Отклонения значений относительного времени удерживания конгенеров ПХБ, полученных при анализе пробы, от значений относительного времени удерживания, полученных при анализе градуировочных растворов ПХБ, не должны отличаться более чем на 0,003.

6 Определение ПХБ методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС)

6.1 Сущность метода

Идентификацию маркерных и диоксиноподобных ПХБ в анализируемой пробе методом ГХ-МС проводят по времени удерживания конгенеров, соотношениям относительных ионных интенсивностей детектируемых дочерних ионов и отклонениям относительных ионных интенсивностей дочерних ионов в анализируемой пробе от полученных при анализе градуировочных растворов ПХБ.

Количественное определение маркерных и диоксиноподобных ПХБ проводят методом внутреннего стандарта по площади пика идентифицированных соединений относительно градуировочной кривой, полученной при анализе градуировочных растворов известных соединений в аналогичных условиях.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

При определении содержания ПХБ применяют средства измерений, вспомогательное оборудование и материалы по 5.2, за исключением октахлорнафталина и газового хроматографа с детектором электронного захвата, вместо которого применяют:

- хромато-масс-спектрометр, позволяющий проводить измерения в диапазоне масс 10—650 а.е.м., разрешением по шкале масс не более 1,0 а.е.м. и чувствительностью в режиме ионизации электронным ударом: при инжекции в колонку 2 пг гексахлорбензола (сканирование в диапазоне от 45 до 350 а.е.м. за 1 с) отношение сигнал/шум на молекулярном ионе с m/z 284 не менее 10/1;

- кварцевую капиллярную колонку 50 м×0,25 мм×0,25 мкм с индексом полярности неподвижной жидкой фазы от пяти до 30.

6.3 Подготовка к проведению анализа

6.3.1 Подготовку лабораторной посуды и реактивов проводят по 5.3.1.

6.3.2 Параметры хромато-масс-спектрометрических измерений

6.3.2.1 Хромато-масс-спектрометр включают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают параметры, рекомендуемые изготовителем капиллярных колонок.

6.3.2.2 Для кварцевой капиллярной колонки 50 м×0,25 мм×0,25 мкм используют следующие хроматографические параметры:

а) газ-носитель — гелий;

б) скорость потока газа — носителя 0,8 см^3/мин,

в) параметры работы инжектора (для проб объемом до 1 мм^3):

1) вкладыш внутренним диаметром 2 мм для работы в режиме без деления потока:

- 0—3 мин в режиме без деления потока;
- 3 мин в режиме с делением потока 1/10;

2) температура инжектора 280 °С;

г) параметры работы инжектора (для проб объемом от 1 до 3 мм^3):

1) вкладыш внутренним диаметром 2 мм, заполненный стекловатой, для работы в режиме без деления потока:

- 0—0,3 мин в режиме деления потока 1/10;
- 0,3 мин до 3 мин в режиме без деления потока;
- 3 мин в режиме деления потока 1/10;

2) начальная температура инжектора 90 °С — 0,3 мин;

3) с 0,3 мин программируемый нагрев от 90 °С до 280 °С со скоростью 200 °С/мин;

4) изотерма при 280 °С до 30 мин;

д) температурная программа колонки:

1) начальная температура 120 °С — 1,0 мин;

2) программируемый нагрев от 120 °С до 150 °С со скоростью 15,0 °С/мин;

3) программируемый нагрев от 150 °С до 280 °С со скоростью 2,5 °С/мин;

4) изотерма при 280 °С до 60 мин;

5) время анализа 60 мин;

е) параметры работы автосамплера:

1) режим работы — пользовательский;

2) растворитель для промывки шприца — изооктан;

3) ввод пробы с пробкой растворителя и промывка шприца изооктаном;

4) объем пробки растворителя 1,0 мм^3;

5) время промывки шприца растворителем 40 с;

6) скорость набора пробы в шприц 1,0 мм^3/с;

7) скорость ввода пробы 0,5 мм^3/с;

8) время нахождения иглы в инжекторе после ввода пробы 2,0 мин, для ввода проб в режиме с делением потока;

9) время нахождения иглы в инжекторе после ввода пробы 0,04 мин, для ввода проб в режиме без деления потока.

6.3.2.3 Для настройки масс-спектрометрического детектора типа ионная ловушка применяют следующие общие параметры:

- температура ионной ловушки 220 °С;
- температура блока сопряжения 250 °С;
- температура вакуумируемого блока 60 °С;
- диапазон регистрируемых масс 126—500 m/z*;
- окно изоляции масс 1,5 m/z;
- задержка работы катода/умножителя 12 мин;
- продолжительность периода сканирования 0,5 с;
- дополнительное напряжение на умножителе 200 В,
- ток эмиссии катода 50—90 мкА;
- максимальное время ионизации 25 000 мкс;
- значение напряжения продольной модуляции 4,0 В.

Допускается применение других параметров масс-спектрометрического детектора, обеспечивающих чувствительность и селективность анализа.

---

* Отношение массы иона к его заряду.

6.3.2.4 Для метода воздействия на ионы в режиме мониторинга нескольких реакций (MRM) при резонансной диссоциации ионов применяют параметры, указанные в таблице 6.1.

Таблица 6.1 — Параметры метода воздействия на ионы в режиме MRM при резонансной активации выбранных ионов для ионной ловушки

Конгенер ПХБ	Ион-предшественник, m/z	Параметр CID RF, m/z	Параметр CID, В	Дочерние ионы, m/z	Соотношения относительных ионных интенсивностей дочерних ионов, ± 20 %
28 28L	258 (M+2) 270 (M+2)	133 141	1,2 1,2	186/188 198/200	2,0 2,0
52, 81, 77 52L, 81L,77L, 70L	292 (M+2) 304 (M+2)	157 166	1,2 1,2	220/222 232/234	1,0 1,0
101, 105,114, 118, 123, 126 101L,105L,114L, 118L, 123L, 126L, 111L	326 (M+2) 338 (M+2)	181 190	1,6 1,6	254/256 266/268	0,6 0,6
138, 153, 156, 157, 167, 169 138L, 153L, 156L, 157L, 167L, 169L	360 (M+2) 372 (M+2)	206 214	1,6 1,6	288/290 300/302	0,5 0,5
180, 189 180L, 189L, 170L	396 (M+4) 408 (M+4)	231 240	1,6 1,6	324/326 336/338	1,0 1,0

6.3.2.5 Для резонансного метода для ионной ловушки применяют следующие специализированные параметры:

- уровень удерживающего радиочастотного поля 48 m/z;
- амплитуда вспомогательного широкополосного сигнала 40 В;
- амплитуда широкополосного сигнала 30 В;
- время изоляции 5 мс;
- время возбуждения 20 мс;
- диапазон модуляции 2;
- скорость модуляции удерживающего поля 5600 мкс;
- число частотных составляющих сигнала активации 1;
- величина сдвига сигнала активации 0 Гц.

Допускается использование других хроматографических условий и параметров настройки масс-спектрометрического детектора, обеспечивающих разделение компонентов пробы, а также позволяющих проводить измерения в указанном диапазоне содержаний конгенеров.

6.3.3 Подготовка хромато-масс-спектрометрической системы

6.3.3.1 Подготовку хромато-масс-спектрометра к работе осуществляют в соответствии с техническим руководством по эксплуатации прибора.

6.3.3.2 Для проверки чувствительности ГХ-МС системы в инжектор хроматографа при соблюдении параметров, указанных в 6.3.2, вводят 1—3 мм^3 раствора ПХБ градуировочного уровня № 1 в соответствии с таблицей 6.2.

Таблица 6.2 — Массовая концентрация диоксиноподобных ПХБ в градуировочных растворах

Конгенер	Массовая концентрация диоксиноподобных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня, нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Нативные конгенеры ПХБ					
81	0,2	2	20	200	500
77	0,2	2	20	200	500
105	0,2	2	20	200	500

Окончание таблицы 6.2

Конгенер	Массовая концентрация диоксиноподобных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня, нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
114	0,2	2	20	200	500
118	0,2	2	20	200	500
123	0,2	2	20	200	500
126*	0,2	2	20	200	500
156	0,2	2	20	200	500
157	0,2	2	20	200	500
167	0,2	2	20	200	500
169	0,2	2	20	200	500
189	0,2	2	20	200	500
Изотопно-меченые конгенеры/внутренний стандарт № 1.1 (суррогаты)					
81L	20	20	20	20	20
77L	20	20	20	20	20
105L	20	20	20	20	20
114L	20	20	20	20	20
118L	20	20	20	20	20
123L	20	20	20	20	20
126L	20	20	20	20	20
156L	20	20	20	20	20
157L	20	20	20	20	20
167L	20	20	20	20	20
169L	20	20	20	20	20
189L	20	20	20	20	20
Изотопно-меченые конгенеры/внутренний стандарт № 2.1 (извлечение)					
70L	20	20	20	20	20
111L	20	20	20	20	20
138L	20	20	20	20	20
170L	20	20	20	20	20
* Соотношение сигнал—шум должно быть не менее 5/1.					

6.3.3.3 Для градуировки хромато-масс-спектрометра используют исходные градуировочные растворы ПХБ, на основании которых приготавливают рабочие градуировочные растворы в ундекане согласно таблице 6.2 (для определения диоксиноподобных ПХБ) или таблице 6.3 (для определения маркерных ПХБ).

Таблица 6.3 — Массовая концентрация маркерных ПХБ в градуировочных растворах

Конгенер	Массовая концентрация маркерных конгенеров ПХБ для градуировочного уровня, нг/см^3				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Нативные конгенеры ПХБ					
28	2	20	100	500	1000
52	2	20	100	500	1000
101	2	20	100	500	1000
138	2	20	100	500	1000
153	2	20	100	500	1000
180	2	20	100	500	1000
Изотопно-меченые конгенеры/внутренний стандарт №1.2 (суррогаты)					
28L	50	50	50	50	50
52L	50	50	50	50	50
101L	50	50	50	50	50
138L	50	50	50	50	50
153L	50	50	50	50	50
180L	50	50	50	50	50
Изотопно-меченые конгенеры/внутренний стандарт № 2.2 (извлечение)					
70L	50	50	50	50	50

В качестве внутренних стандартов используют меченные изотопами ^{13}C аналоги маркерных и диоксиноподобных ПХБ в ундекане. Для каждого анализируемого конгенера ПХБ следует использовать соответствующий изотопно-меченый аналог.

Допускается использование других разведений градуировочных растворов в указанном диапазоне измерений содержаний ПХБ.

6.3.3.4 Для получения градуировочных данных используют не менее трех уровней концентраций градуировочных растворов. Определяемые в анализируемой пробе содержания индивидуальных конгенеров должны находиться в диапазоне концентраций градуировочной кривой для каждого конгенера.

6.3.3.5 Установление градуировочной характеристики проводят по 5.3.4.5—5.3.4.7, 5.3.4.9, при этом для количественного определения диоксиноподобных ПХБ в инжектор хроматографа вводят растворы в соответствии с таблицей 6.2, маркерных ПХБ — в соответствии с таблицей 6.3.

6.3.3.6 Вычисление площади пика проводят на двух дочерних ионах (согласно таблице 6.1) для каждого конгенера. Соотношения относительных ионных интенсивностей дочерних ионов должны соответствовать значениям, указанным в таблице 6.1.

6.3.3.7 Установление новой градуировочной зависимости проводят после каждого включения хромато-масс-спектрометра (остановка работы для сервисного обслуживания или текущей профилактики).

6.3.3.8 Дополнительно готовят растворы внутренних стандартов № 1.1, 1.2 и № 2.1, 2.2. Растворы суррогатов готовят с массовой концентрацией изотопно-меченых конгенеров 20 нг/см^3 (№ 1.1) и 50 нг/ см^3 (№ 1.2) в изооктане. Растворы для контроля извлечения готовят с массовой концентрацией изотопно-меченых конгенеров 20 нг/см^3 (№ 2.1) и 50 нг/см^3 (№ 2.2) в ундекане.

6.3.4 Обработка проб

Обработку проб проводят по 5.3.5 со следующими изменениями.

6.3.4.1 Вместо раствора внутреннего стандарта октахлорнафталин 100 нг/см^3 в ундекане применяют раствор внутренних стандартов № 2.2 (массовая концентрация изотопно-меченых конгенеров 50 нг/см^3 в ундекане), вместо раствора внутреннего стандарта октахлорнафталин 30 нг/см^3 в ундекане — раствор внутренних стандартов № 2.1 (массовая концентрация изотопно-меченых конгенеров 20 нг/см^3 в ундекане).

6.3.4.2 В экстракционную ячейку, заполненную согласно рисунку 5.1, на слой пробы наносят 20 мм^3 раствора изотопно-меченых конгенеров (суррогатов) в изооктане № 1.1 (массовая концентрация меченых конгенеров 20 нг/см^3).

В экстракционную ячейку, заполненную согласно рисунку 5.2, на слой пробы наносят 50 мм^3 раствора изотопно-меченых конгенеров (суррогатов) в изооктане № 1.2 (массовая концентрация меченых конгенеров 50 нг/см^3).

6.3.4.3 При измерении проб с содержанием маркерных ПХБ менее 1 мкг/кг или диоксиноподобных ПХБ менее 2 нг/кг количество добавки суррогатов, вносимых в пробу перед экстракцией, уменьшают кратно количеству экстрагируемых ячеек.

6.4 Проведение анализа

Анализ проводят по 5.4 со следующими изменениями.

6.4.1 Анализ проводят в условиях, указанных в 6.3.2.

6.4.2 Значения абсолютного времени удерживания анализируемых конгенеров ПХБ приведены в приложении Б.

6.4.3 Для коррекции систематических сдвигов времени удерживания при обработке хроматограмм в качестве реперных пиков используют соответствующие изотопно-меченые конгенеры ПХБ. Допустимое относительное отклонение абсолютного времени удерживания их изотопно-меченых конгенеров не должно превышать 0,15 %.

6.4.4 Для коррекции систематических сдвигов времени удерживания допускается использовать относительное время удерживания i-го конгенера R_i, определяемого программным обеспечением или рассчитанного по формуле:

$$R_i = \frac{T_i}{T_{is}}, \tag{6.2}$$

где T_i — абсолютное время удерживания i-го конгенера, мин;

T_{is} — абсолютное время удерживания изотопно-меченого аналога i-го конгенера, мин.

6.4.5 Отклонения значений относительного времени удерживания конгенеров ПХБ, полученных при анализе пробы, от значений относительного времени удерживания, полученных при анализе градуировочных растворов ПХБ, не должны отличаться более чем на 0,002.

7 Обработка результатов

7.1 В соответствии с данными, полученными при анализе градуировочных растворов, создают таблицу пиков с использованием программного обеспечения хроматографа или масс-спектрометра соответственно. Метод обработки хроматограммы — внутренний стандарт.

Содержание i-го нативного конгенера в анализируемой пробе X_i, нг/кг, рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{S_i M_{is}\, 1000}{S_{is} k_i W}, \tag{7.1}$$

где S_i — площадь пика i-го нативного конгенера в анализируемой пробе;

M_{is} — количество внутреннего стандарта в анализируемой пробе по 5.3.5.2 или суррогата, добавленного к анализируемой пробе перед экстракцией, по 6.3.4.2, нг;

1000 — коэффициент пересчета в нг/кг;

S_{is} — площадь пика внутреннего стандарта (суррогата) в анализируемой пробе;

k_i — коэффициент отклика для i-го конгенера [см. формулу (5.1)];

W — масса анализируемой пробы, г.

7.2 Расчеты содержания конгенера и площади пика выполняют с помощью системы обработки данных в автоматическом режиме.

7.3 Для ГХ-МС анализа вычисление площади пика проводят на двух дочерних ионах (согласно таблице 6.1) для каждого конгенера. Отклонения относительных ионных интенсивностей дочерних ионов в анализируемой пробе от относительных ионных интенсивностей дочерних ионов, полученных при анализе градуировочных растворов, не должны превышать значений, указанных в таблице 7.1.

Таблица 7.1 — Максимально допустимые отклонения относительных ионных интенсивностей

Относительная ионная интенсивность (% от основного пика)	Максимально допустимые отклонения для ГХ-МС-МС детектирования, %
Св. 50	± 20
» 20 до 50 включ.	± 25
» 10 » 20 »	± 30
Менее 10 »	± 50

7.4 Результаты измерений маркерных ПХБ округляют до первого десятичного знака и выражают в мкг/кг.

7.5 Результаты измерений диоксиноподобных ПХБ округляют до второго десятичного знака и выражают суммой содержания конгенеров в нг/кг ТЭ ВОЗ (токсических эквивалентах Всемирной организации здравоохранения) для каждого конгенера в соответствии с таблицей В.1 приложения В.

7.6 Для выражения концентрации диоксиноподобных ПХБ в ТЭ ВОЗ полученные значения содержания конгенеров в нг/кг умножают на соответствующий коэффициент эквивалентной токсичности *i*-го конгенера (в соответствии с таблицей В.1 приложения В) для ГХ-ЭЗД анализа или на ТЭ ВОЗ для ГХ-МС анализа.

7.7 При количественном определении диоксиноподобных ПХБ методом ГХ-ЭЗД необходимо делать поправку на извлечение. Для этого параллельно с анализируемыми пробами готовят не менее двух проб с добавкой известного количества диоксиноподобных конгенеров (на слой натрия сернокислого в экстракционной ячейке наносят от 50 до 100 мм^3 изооктанового раствора смеси диоксиноподобных конгенеров с массовой концентрацией индивидуальных конгенеров 20 нг/см^3).

Далее проводят экстракцию, фракционирование, очистку и ГХ-ЭЗД анализ в соответствии с требованиями метода. Определяют концентрацию диоксиноподобных конгенеров (с учетом разбавлений в процессе подготовки проб) в анализируемых пробах. Коэффициенты извлечения получают путем расчета отношений количества добавки конгенеров перед экстракцией к количеству конгенеров после ГХ-ЭЗД анализа. Затем результаты определения индивидуальных конгенеров [по формуле (7.1)] в нг/кг умножают на соответствующий коэффициент извлечения для каждого конгенера.

7.8 Значения расширенной неопределенности измерений с коэффициентом охвата $k = 2$ результатов количественного определения *i*-го конгенера при $P = 0{,}95$ $U_{i,c}$, нг/кг для диоксиноподобных ПХБ и мкг/кг для маркерных ПХБ, рассчитывают по формуле

$$U_{i,c} = \overline{X}_{i,c} \frac{U_{i,c}^{rel}}{100}, \qquad (7.2)$$

где $\overline{X}_{i,c}$ — среднеарифметическое значение содержания *i*-го конгенера в анализируемой пробе, нг/кг для диоксиноподобных ПХБ и мкг/кг для маркерных ПХБ;

$U_{i,c}^{rel}$ — значение относительной расширенной неопределенности *i*-го конгенера для соответствующего диапазона содержания маркерных ПХБ (см. таблицы 7.3 и 7.4) и диоксиноподобных ПХБ (см. таблицы 7.5 и 7.6), %.

Таблица 7.3 Значения относительной расширенной неопределенности $U_{i,c}^{rel}$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$ и $P = 0{,}95$ в диапазонах измерений содержания маркерных ПХБ методом ГХ-ЭЗД

Конгенер ПХБ	Диапазон измерений содержания маркерных ПХБ, мкг/кг	
	от 1,0 до 5,0 мкг/кг включ.	св. 5,0 до 1500,0 мкг/кг
28	12	9
52	22	15
101	11	10
118	10	10
138	8	8
153	11	9
180	7	9

Таблица 7.4 Значения относительной расширенной неопределенности $U_{i,c}^{rel}$, %, при коэффициенте охвата k = 2 и P = 0,95 в диапазонах измерений содержания маркерных ПХБ методом ГХ-МС

Конгенер ПХБ	Диапазон измерений содержания маркерных ПХБ, мкг/кг		
	от 1,0 до 10,0 мкг/кг включ.	св. 10,0 до 100,0 мкг/кг включ.	св.100,0 до 1500,0 мкг/кг включ.
28	17	13	10
52	14	12	8
101	14	15	13
138	22	20	15
153	21	19	14
180	35	14	11

Таблица 7.5 Значения относительной расширенной неопределенности $U_{i,c}^{rel}$, %, при коэффициенте охвата k = 2 и P = 0,95 в диапазонах измерений содержания диоксиноподобных ПХБ методом ГХ-ЭЗД

Конгенер ПХБ	Диапазон измерений содержания диоксиноподобных ПХБ, нг/кг	
	от 2,0 до 10,0 нг/кг включ.	св. 10,0 до 2500,0 нг/кг включ.
81	49	42
77	53	35
123	52	28
118	60	42
114	62	40
105	37	34
126	26	24
167	32	30
156	30	28
157	35	28
169	30	24
189	38	35

Таблица 7.6 Значения относительной расширенной неопределенности $U_{i,c}^{rel}$, %, при коэффициенте охвата k = 2 и P = 0,95 в диапазонах измерений содержания диоксиноподобных ПХБ методом ГХ-МС

Конгенер ПХБ	Диапазон измерений содержания диоксиноподобных ПХБ, нг/кг		
	от 2,0 до 10,0 нг/кг включ.	св. 10,0 до 250,0 нг/кг включ.	св. 250,0 до 2500,0 нг/кг включ.
81	30	16	15
77	17	14	10
123	14	11	12
118	24	19	15
114	24	11	12
105	16	11	12
126	16	11	11
167	11	13	9
156	13	12	11
157	20	18	14
169	31	20	12
189	16	14	14

7.9 Для значений содержания маркерных или диоксиноподобных ПХБ, полученных при анализе экстрактов нескольких ячеек, используют значения относительной неопределенности для диапазонов содержания, соответствующих произведению среднего значения содержания конгенера ПХБ из объединенного экстракта на количество экстракционных ячеек, использованных на получение объединенного экстракта.

7.10 Расширенную неопределенность количественного определения суммы диоксиноподобных ПХБ с коэффициентом охвата $k = 2$ U_{cd}, нг/кг ТЭ ВОЗ, определяют по формуле

$$U_{cd} = \sqrt{\sum \left(U_{i,c}\, TEF_i\right)^2}, \tag{7.3}$$

где $U_{i,c}$ — расширенная неопределенность измерений по формуле 7.2;

TEF_i — коэффициент эквивалентной токсичности i-го конгенера (в соответствии с таблицей В.1 приложения В).

Расширенную неопределенность количественного определения суммы маркерных ПХБ с коэффициентом охвата $k = 2$ U_{cm}, мкг/кг, определяют по формуле

$$U_{cm} = \sqrt{\sum \left(U_{i,c}\right)^2}. \tag{7.4}$$

7.11 Сумму содержания диоксиноподобных ПХБ с учетом поправок на извлечение и контаминацию холостых проб P_d, нг/кг ТЭ ВОЗ, рассчитывают по формуле

$$P_d = \sum \left(\frac{\overline{X}_i - B_i}{D_i} 100\, TEF_i \right), \tag{7.5}$$

где $\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение двух определений содержания i-го конгенера в анализируемой пробе для диоксиноподобных ПХБ [по формуле (7.1)], нг/кг;

B_i — среднеарифметическое значение содержания i-го конгенера в холостой пробе для диоксиноподобных ПХБ по 5.3.5.14, нг/кг;

D_i — извлечение внутреннего стандарта для метода ГХ-ЭЗД или i-го изотопно-меченого конгенера диоксиноподобных ПХБ для метода ГХ-МС, %;

100 — коэффициент пересчета в нг/кг ТЭ ВОЗ.

Сумму содержания маркерных ПХБ с учетом поправок на извлечение и контаминацию холостых проб P_m, мкг/кг, рассчитывают по формуле

$$P_m = \sum \left(\frac{\overline{X}_i - B_i}{D_i} 100 \right), \tag{7.6}$$

где $\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение двух определений содержания i-го конгенера в анализируемой пробе для маркерных ПХБ [по формуле (7.1)], мкг/кг;

B_i — среднеарифметическое значение содержания i-го конгенера в холостой пробе для маркерных ПХБ по 5.3.5.14, мкг/кг;

D_i — извлечение внутреннего стандарта для метода ГХ-ЭЗД или i-го изотопно-меченого конгенера маркерных ПХБ для метода ГХ-МС, %;

100 — коэффициент пересчета в мкг/кг.

7.12 Окончательный результат определения суммы содержания диоксиноподобных ПХБ D_c, нг/кг ТЭ ВОЗ, рассчитывают по формуле

$$D_c = P_d \pm U_{cd}, \tag{7.7}$$

где P_d — сумма содержания диоксиноподобных ПХБ по формуле (7.5);

U_{cd} — расширенная неопределенность количественного определения суммы диоксиноподобных ПХБ по формуле (7.3).

Окончательный результат определения суммы содержания маркерных ПХБ M_c, мкг/кг, рассчитывают по формуле

$$M_c = P_m \pm U_{cm}, \tag{7.8}$$

где P_m — сумма содержания маркерных ПХБ по формуле (7.6);

U_{cm} — расширенная неопределенность количественного определения суммы маркерных ПХБ по формуле (7.4).

7.13 Окончательные результаты определения суммы содержания ПХБ, представленные в соответствии с 7.12, распространяются на диапазон содержания, определяемый расширенной неопределенностью измерения, рассчитанной по формулам (7.2), (7.3) и (7.4). Сопоставление нормативов допустимых уровней ПХБ (см. приложение Г) проводят с рассчитанным диапазоном содержания.

Если в рассчитанный диапазон содержания с учетом расширенной неопределенности измерений попадает значение, превышающее норматив допустимого уровня ПХБ, то пробу считают не соответствующей требованиям безопасности. Проводят повторные анализы на удвоенной выборке проб. За окончательный результат принимают среднее значение результатов предварительного и повторного испытаний.

8 Контроль точности измерений

8.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

8.1.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в два дня (при непрерывной работе средства измерений). Для этого с соблюдением требований настоящего стандарта проводят анализ рабочих градуировочных растворов (см. таблицы 5.1 и 5.2, 6.2 и 6.3). Используя программное обеспечение, рассчитывают массовую концентрацию всех конгенеров в этих растворах по градуировочной характеристике и для каждого конгенера находят отклонение полученных значений от приведенных в таблицах 5.1, 5.2, 6.2 и 6.3.

Рассчитанные отклонения не должны превышать 10 % (без учета знака). При больших отклонениях градуировочную характеристику хроматографа устанавливают заново.

8.1.2 Контроль составляющей расширенной неопределенности, вызванной повторяемостью параллельных аналитических определений, выполняют в ходе каждого измерения (получения результата количественного химического анализа при соблюдении требований настоящего стандарта).

С этой целью рассчитывают относительные значения повторяемости r_i параллельных определений (разности между результатами параллельных определений, отнесенные к их среднему значению) по формуле

$$r_i = \frac{|X_{i1} - X_{i2}|}{\overline{X}_i} 100, \qquad (8.1)$$

где X_{i1} и X_{i2} — параллельные определения при получении i-го результата количественного химического анализа;

$\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение X_{i1} и X_{i2} (i-й результат анализа).

8.1.3 Значения r_i ($i = 1, 2, ...$) не должны превышать пределов повторяемости $r_{отн}$, установленных для $P = 0,95$ и указанных в таблицах 8.1—8.2.

Таблица 8.1 — Пределы относительной повторяемости $r_{отн}$ для выбранных диапазонов измерений диоксиноподобных ПХБ

Диапазон измерений содержаний X_i, нг/кг	Предел повторяемости $r_{отн}$, %, при $P = 0,95$, $n = 2$
СГХ-ЭЗД анализ	
От 2,0 до 10,0 включ.	15
Св. 10,0 » 250,0 »	10
» 250,0 » 2500,0 »	7
ГХ-МС анализ	
От 2,0 до 10,0 включ.	10
Св. 10,0 » 250,0 »	7
» 250,0 » 2500,0 »	5

Таблица 8.2 — Пределы относительной повторяемости $r_{отн}$ для выбранных диапазонов измерений маркерных ПХБ

Диапазон измерений содержаний X_i, мкг/кг	Предел повторяемости $r_{отн}$, %, при $P = 0,95$, $n = 2$
СГХ-ЭЗД анализ	
От 1,0 до 5,0 включ.	10
Св. 5,0 » 10,0 »	7
» 10,0 » 1500,0 »	5
ГХ-МС анализ	
От 1,0 до 10,0 включ.	10
Св. 10,0 » 100,0 »	7
» 100,0 » 1500,0 »	5

8.2 Контроль извлечения изотопно-меченых конгенеров маркерных и диоксиноподобных ПХБ для ГХ-МС анализа

8.2.1 Контроль извлечения изотопно-меченых конгенеров маркерных и диоксиноподобных ПХБ выполняют в ходе каждого измерения (получения результата количественного химического анализа при соблюдении требований настоящего стандарта). Для контроля извлечения с помощью программы обработки данных создают метод, в котором изотопно-меченые конгенеры маркерных и диоксиноподобных ПХБ (суррогаты) обозначают как аналиты, а в качестве внутреннего стандарта используют изотопно-меченые конгенеры из раствора внутренних стандартов № 2.1 (для диоксиноподобных ПХБ) и № 2.2 (для маркерных ПХБ).

8.2.2 При установлении градуировочной характеристики методом внутреннего стандарта для контроля извлечения диоксиноподобных ПХБ в качестве внутреннего стандарта используют: для конгенеров суррогатов 77L и 81L — конгенер 70L, для конгенеров суррогатов 123L, 118L, 114L, 105L и 126L — конгенер 111L, для конгенеров суррогатов 167L, 156L, 157L и 169L — конгенер 138L, для конгенера суррогата 189L — конгенер 170L.

8.2.3 При установлении градуировочной характеристики методом внутреннего стандарта для контроля извлечения маркерных ПХБ в качестве внутреннего стандарта для всех конгенеров суррогатов используют конгенер 70L.

8.2.4 Средствами программного обеспечения устанавливают градуировочную характеристику для площади пика методом внутреннего стандарта по формуле (6.1). Вычисление площади пика проводят на двух дочерних ионах (см. таблицу 6.1) для каждого конгенера. Расчеты коэффициентов отклика и площади пика выполняются системой обработки данных в автоматическом режиме. Градуировочную характеристику считают приемлемой, если рассчитанное программным обеспечением значение квадрата коэффициента корреляции для каждого конгенера ≥ 0,99.

8.2.5 Извлечение i-го конгенера (суррогата) $D_{s,i}$, %, проводят в ходе каждого измерения с помощью программы обработки данных или рассчитывают по формуле

$$D_{s,i} = \frac{S_s C_r 100}{S_r C_s k_i}, \qquad (8.2)$$

где S_s — площадь пика i-го конгенера (суррогата) в анализируемой пробе;

S_r — площадь пика i-го конгенера извлечения в анализируемой пробе;

C_r — масса i-го конгенера извлечения, добавленного к анализируемому экстракту, нг;

C_s — масса i-го конгенера (суррогата), добавленного к анализируемой пробе, нг;

k_i — коэффициент отклика для i-го конгенера (суррогата) по формуле (6.1).

Результаты измерений округляют до первого десятичного знака.

8.2.6 За окончательный результат извлечения конгенеров суррогатов принимают среднее значение двух параллельных определений.

8.2.7 Рассчитанные средние значения извлечения должны находиться в диапазоне от 25,0 % до 130,0 %. Если рассчитанное среднее значение извлечения ниже или выше указанного диапазона, то ре-

зультаты измерения содержания нативных конгенеров ПХБ не принимают за окончательный результат. Проводят повторные испытания анализируемых проб, в которых извлечения изотопно-меченых конгенеров суррогатов не соответствуют допустимому диапазону извлечений.

8.3 Контроль смещения результатов количественного анализа с помощью аттестованных стандартных образцов

При соблюдении требований настоящего стандарта не реже одного раза в месяц с использованием стандартной процедуры подготовки проб проводят анализ аттестованных стандартных образцов или контрольных проб, в которых количественное содержание конгенеров получено путем трехкратного анализа в соответствии с требованиями настоящего стандарта внутри лаборатории.

Результаты измерений признают удовлетворительными при выполнении неравенства

$$\left|\overline{M_{i,c}} - M_{i,a}\right| \le \sqrt{U_{i,c}^2 + U_{i,a}^2}, \qquad (9.3)$$

где $\overline{M_{i,c}}$ — среднее значение содержания i-го конгенера в анализируемой пробе, мкг/кг для маркерных ПХБ, нг/кг для диоксиноподобных ПХБ;

$M_{i,a}$ — аттестованное содержание i-го конгенера в аттестованном стандартном образце, мкг/кг для маркерных ПХБ, нг/кг для диоксиноподобных ПХБ,

$U_{i,c}$ — расширенная неопределенность результатов количественного анализа i-го конгенера по формуле (7.2);

$U_{i,a}$ — расширенная неопределенность с коэффициентом охвата $k = 2$ аттестованного значения i-го конгенера в аттестованном стандартном образце в соответствии с паспортом (сертификатом) на конкретный стандартный образец, мкг/кг для маркерных ПХБ, нг/кг для диоксиноподобных ПХБ.

Приложение А
(справочное)

Абсолютные времена удерживания ПХБ

Таблица А.1 — Абсолютные времена удерживания ПХБ на колонке 50 м×0,25 мм×0,25 мкм (ГХ-ЭЗД анализ)

№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин
1	1	17,87	32	188	38,01
2	3	20,04	33	153	38,44
3	4/10	21,08	34	105	38,60
4	8	22,21	35	168	38,65
5	19	22,79	36	138	40,04
6	18	23,49	37	158	40,20
7	15	23,66	38	178	40,45
8	54	25,39	39	126	40,57
9	28	26,22	40	187	41,04
10	33	26,78	41	183	41,33
11	22	27,23	42	128	41,62
12	52	28,24	43	167	41,70
13	49	28,50	44	177	42,68
14	104	29,23	45	202	42,79
15	44	29,46	46	171	42,85
16	37	29,70	47	156	42,99
17	74	31,59	48	201	43,15
18	70	31,80	49	157	43,33
19	95	32,05	50	180	43,97
20	155	32,88	51	191	44,36
21	101	33,42	52	169	45,17
22	99	33,74	53	170	45,63
23	119	34,12	54	199	46,14
24	87	34,94	55	189	47,26
25	81	34,99	56	208	48,05
26	77/110	35,58	57	194	49,22
27	151	36,31	58	205	49,54
28	149	36,94	59	206	51,30
29	123	36,99	60	ОХН	51,64
30	118	37,12	61	209	52,97
31	114	37,77			

Таблица А.2 — Абсолютные времена удерживания ПХБ на колонке 100 м×0,25 мм×0,10 мкм

№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин
1	1	20,21	30	123	60,84
2	3	23,84	31	118	61,39
3	4	24,16	32	188	61,68
4	10	24,42	33	114	62,29
5	8	28,74	34	105	63,35
6	19	29,25	35	153/168	64,20
7	18	32,28	36	138	66,25
8	15	34,08	37	158/178	66,93
9	54	34,30	38	187/128	68,36
10	28	38,79	39	126	68,85
11	33	39,18	40	183	69,27
12	22	39,86	41	177	70,56
13	52	41,80	42	202	70,75
14	49	42,53	43	167/171	71,50
15	104	43,03	44	201	72,09
16	44	43,40	45	156/157	73,48
17	37	45,76	46	180	75,44
18	95	48,20	47	191	76,03
19	70/74	49,82	48	170	77,52
20	155	52,06	49	199	78,56
21	101	52,98	50	169	79,24
22	99	53,83	51	208	81,63
23	119	54,62	52	189	83,06
24	87	55,00	53	194	86,18
25	110	56,24	54	205	87,02
26	81	56,99	55	206	89,60
27	151	57,76	56	209	92,03
28	77	57,90	57	OXH	93,43
29	149	59,11			

Таблица А.3 — Абсолютные времена удерживания ПХБ на колонке 50 м×0,25 мм×0,25 мкм (ГХ-МС анализ)

№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин
1	1	13,71	10	30	21,43	19	54	24,56	28	22	26,69
2	2	14,85	11	11	22,12	20	26	24,83	29	45	27,06
3	3	15,86	12	13/12/18	22,33	21	25	25,01	30	36	27,07
4	10/4	17,09	13	17	22,48	22	31	25,41	31	46/39	27,61
5	9/7	18,52	14	15	22,49	23	50	25,45	32	69	27,74
6	6	19,18	15	27/24	23,05	24	28	25,52	33	52/73	27,91
7	8/5	19,60	16	16/32	23,61	25	21/33/20	26,17	34	43/49	28,21
8	14	20,12	17	34/23	24,22	26	53	26,23	35	38	28,22
9	19	20,86	18	29	24,53	27	51	26,57	36	47	28,43

Окончание таблицы А.3

№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин	№	№ конгенера по классификации ИЮПАК	Время удерживания, мин
37	48/75	28,50	65	92	33,69	93	122	39,29	121	171	45,58
38	65/62	28,81	66	84	33,95	94	114	39,35	122	156	45,66
39	35	29,06	67	101/89/90	34,09	95	133/165	39,46	123	173	45,95
40	104	29,09	68	113/99/79	34,47	96	188/146/161	39,71	124	157	46,01
41	44	29,36	69	119/112	34,99	97	153/184	40,15	125	201/204	46,08
42	59	29,52	70	150	35,00	98	105	40,31	126	172/192	46,35
43	42/37	29,60	71	83/109/78	35,25	99	132/168	40,35	127	197	46,57
44	72	29,95	72	152	35,57	100	127	40,54	128	180	46,80
45	71	30,14	73	97/86/125	35,61	101	141	41,02	129	193	46,98
46	64/41	30,23	74	87/111/117	35,97	102	179	41,16	130	191	47,26
47	68	30,39	75	145/81	35,98	103	137	41,66	131	200	47,64
48	96	30,57	76	116/115	36,28	104	176	41,67	132	169	48,30
49	40/57	30,79	77	120/85	36,47	105	130	41,70	133	170	48,79
50	103	30,84	78	136/148	36,48	106	164/163/138/160	42,06	134	190	48,89
51	100	31,20	79	77	36,49	107	158	42,25	135	198	49,21
52	67	31,21	80	110	36,68	108	186	42,26	136	199	49,42
53	58	31,44	81	154	36,82	109	178	42,61	137	203/196	49,79
54	63	31,60	82	82	37,29	110	129/126	42,75	138	189	50,75
55	94	31,80	83	151	37,58	111	166/175	43,08	139	208	51,73
56	61/74	31,88	84	135/144/124	37,88	112	159/187/182	43,27	140	195	51,79
57	70/76	32,13	85	147	38,16	113	183	43,62	141	207	52,26
58	98/102	32,31	86	108/107	38,18	114	162	43,63	142	194	53,13
59	80/66	32,41	87	123	38,41	115	128	43,93	143	205	53,50
60	93/95/121/88	32,45	88	139/149	38,42	116	167	44,04	144	206	55,67
61	91	32,91	89	118/106	38,53	117	185	44,36	145	209	57,84
62	55	33,01	90	140	38,69	118	174/181	44,88			
63	155	33,48	91	143/134	39,16	119	177	45,24			
64	56/60	33,59	92	131/142	39,26	120	202	45,52			

Приложение Б
(обязательное)

Допустимые уровни содержания ПХБ

Б.1 Допустимые уровни содержания суммы шести маркерных ПХБ

Б.1.1 Корма растительного происхождения

Сочные корма, искусственно высушенные корма, грубые корма, зерновые корма, зернобобовые кормовые культуры, корнеклубнеплодные и бахчевые культуры — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.2 Корма и кормовые добавки животного происхождения

Кормовая продукция мясной и птицеперерабатывающей промышленности (мука мясная, мясокостная, кровяная, костная, гидролизированного пера, полуфабрикат костный, жир животный кормовой) — не более 2,0 мг/кг.

Кормовая продукция рыбной промышленности (мука кормовая из рыбы, морских млекопитающих, ракообразных и беспозвоночных) — не более 2,0 мг/кг.

Кормовая продукция молочной промышленности [молоко сухое обезжиренное (обрат), сыворотка сухая, заменитель цельного молока сухой (ЗЦМ)] — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.3 Продукция микробиологической промышленности (кормовая)

Дрожжи кормовые, дрожжи кормовые паприн — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.4 Продукция комбикормовой промышленности

Комбикорма полнорационные для сельскохозяйственной птицы, свиней, пушных зверей (лисиц, песцов, соболей, норок), кроликов и нутрий — не более 0,2 мг/кг.

Комбикорма полнорационные для прудовых рыб — не более 2,0 мг/кг.

Сухие и консервированные корма для домашних животных (собак и кошек, декоративных птиц, аквариумных рыб и грызунов) — не более 2,0 мг/кг.

Комбикорма-концентраты для свиней, крупного рогатого скота, овец, пушных зверей (лисиц, песцов, соболей, норок), кроликов и нутрий, лошадей, дичи — не более 0,2 мг/кг.

Премиксы — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.5 Кормовые концентраты комбикормовой промышленности

Белково-витаминно-минеральные и амидо-витаминно-минеральные концентраты с нормой ввода от 10 % до 50 %, в т. ч. поступаемые по импорту — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.6 Сырье для производства кормов и кормовых добавок

Кормовая продукция мукомольно-крупяной промышленности (отруби, мука кормовая) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовая продукция маслобойной промышленности (жмыхи, шроты, гидрат осадка кукурузного кормового) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовая продукция пивоваренной промышленности (солод ячменный, дробина пивная, солодовые ростки) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовая продукция спиртового производства (зернокартофельная барда, мелассная барда) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовая продукция сахарной и крахмалопаточной промышленности (свекловичный жом, патока, меласса, мезга зерновая, кукурузная, пшеничная, ячменная, ржаная, картофельная) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовая продукция консервной и овощесушильной промышленности (выжимки плодовые, ягодные и овощные) — не более 0,2 мг/кг.

Кормовые добавки минерального происхождения [известняковая мука (мука известняковая для производства комбикормов и подкормки сельскохозяйственных животных и птицы, ракушечник), фосфат кальция кормовой, цеолиты] — не более 0,2 мг/кг.

Продукция органического синтеза (метионин кормовой) — не более 0,2 мг/кг.

Б.1.7 Пищевое сырье

Мясо и субпродукты (все виды убойных, промысловых и диких животных) — не более 0,2 мг/кг.

Яйца — не более 0,2 мг/кг.

Молоко — не более 0,05 мг/кг.

Жир-сырец (говяжий, свиной, бараний и других убойных животных и птицы) — не более 0,2 мг/кг.

Растительные масла и жиры — не более 0,2 мг/кг.

Рыба, икра, мясо морских млекопитающих — не более 2,0 мг/кг.

Субпродукты рыб и морских млекопитающих — не более 5,0 мг/кг.

Жир морских млекопитающих и рыб — не более 3,0 мг/кг.

Б.2 Допустимые уровни суммы двенадцати диоксиноподобных ПХБ*

Б.2.1 Корма растительного происхождения

Сочные корма, искусственно высушенные корма, грубые корма, зерновые корма, зернобобовые кормовые культуры, корнеклубнеплодные и бахчевые культуры — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.2 Корма и кормовые добавки животного происхождения

Кормовая продукция мясной и птицеперерабатывающей промышленности (мука мясная, мясокостная, кровяная, костная, гидролизированного пера, полуфабрикат костный) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ, жир животный кормовой — не более 0,75 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция рыбной промышленности (мука кормовая из рыбы, морских млекопитающих, ракообразных и беспозвоночных) — не более 2,5 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция молочной промышленности [молоко сухое обезжиренное (обрат), сыворотка сухая, заменитель цельного молока сухой (ЗЦМ)] — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.3 Продукция микробиологической промышленности (кормовая)

Дрожжи кормовые, дрожжи кормовые паприн — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.4 Продукция комбикормовой промышленности

Комбикорма полнорационные для сельскохозяйственной птицы, свиней, пушных зверей (лисиц, песцов, соболей, норок), кроликов и нутрий — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Комбикорма полнорационные для прудовых рыб — не более 3,5 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Сухие и консервированные корма для домашних животных (собак и кошек, декоративных птиц, аквариумных рыб и грызунов) — не более 3,5 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Комбикорма-концентраты для свиней, крупного рогатого скота, овец, пушных зверей (лисиц, песцов, соболей, норок), кроликов и нутрий, лошадей, дичи — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Премиксы — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.5 Кормовые концентраты комбикормовой промышленности

Белково-витаминно-минеральные и амидо-витаминно-минеральные концентраты с нормой ввода от 10 % до 50 %, в т. ч. поступаемые по импорту — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.6 Сырье для производства кормов и кормовых добавок

Кормовая продукция мукомольно-крупяной промышленности (отруби, мука кормовая) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция маслобойной промышленности (жмыхи, шроты, гидрат осадка кукурузного кормового) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция пивоваренной промышленности (солод ячменный, дробина пивная, солодовые ростки) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция спиртового производства (зернокартофельная барда, мелассная барда) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция сахарной и крахмалопаточной промышленности (свекловичный жом, патока, меласса, мезга зерновая, кукурузная, пшеничная, ячменная, ржаная, картофельная) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовая продукция консервной и овощесушильной промышленности (выжимки плодовые, ягодные и овощные) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Кормовые добавки минерального происхождения [известняковая мука (мука известняковая для производства комбикормов и подкормки сельскохозяйственных животных и птицы, ракушечник), фосфат кальция кормовой, цеолиты] — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Продукция органического синтеза (метионин кормовой) — не более 0,35 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Б.2.7 Пищевое сырье

Говядина, баранина — не более 1,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Свинина — не более 0,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Мясо птицы — не более 2,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Мясо других видов убойных, диких и промысловых животных — не более 1,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Субпродукты — не более 0,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Яйца — не более 3,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Молоко — не более 3,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Жир-сырец говяжий, бараний — не более 1,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Жир-сырец свиной — не более 0,5 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Жир-сырец птицы — не более 2,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Жиры других видов животных и смешанные жиры — не более 1,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Растительные жиры и масла — не более 0,75 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

Рыба, икра, мясо морских млекопитающих — не более 4,0 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Субпродукты рыб и морских млекопитающих — не более 6,0 нг/кг ТЭ ВОЗ.

Жир морских млекопитающих и рыб — не более 8,0 нг/кг жира ТЭ ВОЗ.

---

* Допустимые уровни суммы двенадцати диоксиноподобных ПХБ выражены в токсических эквивалентах (ТЭК ВОЗ) исходя из коэффициентов (факторов) эквивалентной токсичности Всемирной организации здравоохранения для диоксиноподобных веществ (ТЭФ ВОЗ, таблица В.1, приложения В).

Приложение В
(обязательное)

Коэффициенты эквивалентной токсичности ПХБ

В.1 Основываясь на имеющихся токсикологических данных, конгенерам неортозамещенным ПХБ 77, 81, 126 и 169, а также моно-ортозамещенным ПХБ 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 и 189 экспертная группа ВОЗ в 1997 году присвоила коэффициенты (факторы) эквивалентной токсичности (таблица В.1), представляющие собой токсичность конгенеров относительно токсичности 2,3,7,8-терахлор-дибензо-л-диоксина, которому присвоено значение ТЭ ВОЗ, равное единице.

Таблица В.1 — Коэффициенты эквивалентной токсичности ПХБ

№ конгенера по классификации ИЮПАК	Коэффициенты эквивалентной токсичности (ТЭ ВОЗ)
81	0,0001
77	0,0001
105	0,0001
114	0,0005
118	0,0001
123	0,0001
126	0,1
156	0,0005
157	0,0005
167	0,00001
169	0,01
189	0,0001

В.2 При определении допустимого содержания ПХБ во всех видах матриц учитывается содержание только шести маркерных конгенеров 28, 52, 101, 138, 153 и 180, которые являются доминирующими. Однако токсичность данных конгенеров ПХБ относительно низка и не отражает реальной токсичности продуктов, контаминированных ПХБ.

Приложение Г
(обязательное)

Название ПХБ согласно номенклатуре ИЮПАК

Г.1 Названия ПХБ согласно номенклатуре ИЮПАК представлены в таблице Г.1.

Таблица Г.1

№ конгенера по классификации ИЮПАК	Химическая формула	Химическая структура
81	$C_{12}H_6Cl_4$	3,4,4',5-ТетраХБ
77	$C_{12}H_6Cl_4$	3,3',4,4'-ТетраХБ
105	$C_{12}H_5Cl_5$	2,3,3',4,4'-ПентаХБ
114	$C_{12}H_5Cl_5$	2,3,4,4',5-ПентаХБ
118	$C_{12}H_5Cl_5$	2,3',4,4',5-ПентаХБ
123	$C_{12}H_5Cl_5$	2',3,4,4',5-ПентаХБ
126	$C_{12}H_5Cl_5$	3,3',4,4',5-ПентаХБ
156	$C_{12}H_4Cl_6$	2,3,3',4,4',5-ГексаХБ
157	$C_{12}H_4Cl_6$	2,3,3',4,4',5'-ГексаХБ
167	$C_{12}H_4Cl_6$	2,3',4,4',5,5'-ГексаХБ
169	$C_{12}H_4Cl_6$	3,3',4,4',5,5'-ГексаХБ
189	$C_{12}H_3Cl_7$	2,3,3',4,4',5,5'-ГептаХБ
28	$C_{12}H_7Cl_3$	2,4,4'-ТриХБ
52	$C_{12}H_6Cl_4$	2,2',5,5'-ТетраХБ
101	$C_{12}H_5Cl_5$	2,2',4,5,5'-ПентаХБ
138	$C_{12}H_4Cl_6$	2,2',3,4,4',5'-ГексаХБ
153	$C_{12}H_4Cl_6$	2,2',4,4',5,5'-ГексаХБ
180	$C_{12}H_3Cl_7$	2,2',3,4,4',5,5'-ГептаХБ

Приложение Д
(обязательное)

Контроль стабильности результатов измерений

Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности рутинного анализа с изменяющимися факторами «время» и «оператор».

Применяя метод контрольных карт Шухарта, проверяют стабильность этих результатов измерений и оценивают стандартное отклонение промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время» и «оператор». После отбора испытуемую пробу от каждой партии подготавливают в лаборатории для анализа. Одну пробу, подвергавшуюся анализу во время смены (C_1), анализирует повторно другой оператор в другую смену (C_2), и результаты сравнивают. Значение стандартного отклонения промежуточной прецизионности $\sigma_{I\,(T\ O)}$ устанавливают в лаборатории по результатам измерений за предыдущий период. Параметры контрольной карты пределов для каждого диапазона рассчитывают следующим образом:

- среднюю линию по формуле

$$d_2 \cdot \sigma_{I(T,\,O)} = 1{,}128 \cdot \sigma_{I(T,\,O)}, \tag{Д.1}$$

где $\sigma_{I\,(T,\,O)}$ — среднеквадратическое отклонение промежуточной прецизионности, %;

- верхний предел действия по формуле

$$UCL_д = 3{,}686 \cdot \sigma_{I(T.\,O)}; \tag{Д.2}$$

- верхний предел предупреждения по формуле

$$UCL_п = 2{,}834 \cdot \sigma_{I\,(T.\,O)}. \tag{Д.3}$$

Расхождение w, %, рассчитывают по формуле

$$w = \frac{2 \cdot |C_1 - C_2| \cdot 100}{(C_1 + C_2)}. \tag{Д.4}$$

Расхождение w наносят на карту в течение контролируемого периода.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30. После этого проводят оценку стандартного отклонения промежуточной прецизионности $S_{I\,(T,\,O)}$) результатов по формуле

$$S_{I\,(T,\,O)} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i}{m_n \cdot d_2}, \tag{Д.5}$$

где m_n — число измерений.

Полученное значение $S_{I(T\ O)}$ используют для последующего контроля стабильности результатов измерений.

Библиография

[1] ISO 17604:2003 Microbiology of food and animal feeding stuffs — Carcass sampling for microbiological analysis (Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Отбор проб с туши для микробиологического анализа)

[2] Градуировочные растворы маркерных и диоксиноподобных ПХБ производства фирмы «Wellington laboratories» (Канада) и IRMM*: WP-STK, WP-ISS, WP-LCS, P48-M-CVS, P48-M-ES, P48-SS, P48-RS, MBP-MXP, PCB-IS-A, BP-MS и CRM 365

[3] Стандартный образец с аттестованным содержанием маркерных ПХБ производства IRMM

[4] Стандартный образец с аттестованным содержанием диоксиноподобных ПХБ производства фирмы «Wellington laboratories» (Канада)

* Институт референтных материалов и измерений, расположенный в Бельгии.

УДК 637, 638:614.3:006.354 МКС 67.050
67.100
67.120

Ключевые слова: пищевые продукты, продовольственное сырье, полихлорированные бифенилы, метод определения ПХБ с помощью газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Редактор *М. И. Максимова*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *С. И. Фирсова*
Компьютерная верстка *А. П. Финогеновой*

Сдано в набор 30.11.2013. Подписано в печать 18.02.2014. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,65. Тираж 113 экз. Зак. 1680.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru o@gostinfo.ru
Набрано и отпечатано в Калужской типографии стандартов, 248021 Калуга, ул. Московская, 256.

Поправка к ГОСТ 31983—2012 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 2	—	ГОСТ 29245—91 Консервы молочные. Методы определения физических и органолептических показателей
Пункт 5.3.5.1. Последний абзац	—	Сухие молочные продукты восстанавливают по ГОСТ 29245 (пункт 3.4)

(ИУС № 10 2018 г.)

Поправка к ГОСТ 31983—2012 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подпункт 5.2.1, шестое перечисление	с дискретностью отсчета d = 0,01 мг, поверочным делением e = 100 d	с дискретностью отсчета d = 0,1 мг, поверочным делением e = 10 d
седьмое перечисление	- весы микроаналитические, Max не более 20 г, дискретность отсчета d = 0,001 мг;	—

(ИУС № 2 2020 г.)

gost.e-ecolog.ru