МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34742— 2021

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ РЫБНАЯ

Метод определения полифторированных загрязнителей с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2021

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2021 г. № 59)

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
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 августа 2021 г. № 828-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34742—2021 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 декабря 2021 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2021

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 Сущность метода 2
4 Требования безопасности и условия выполнения измерений 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы 3
6 Подготовка к проведению измерений 5
6.1 Подготовка лабораторной посуды и реактивов 5
6.2 Приготовление растворов 5
6.3 Приготовление градуировочных растворов 5
7 Отбор и подготовка проб 6
7.1 Отбор проб 6
7.2 Подготовка проб 6
8 Проведение измерений 7
8.1 Условия хроматографического разделения 7
8.2 Установление градуировочной характеристики 9
8.3 ВЭЖХ-МС/МС измерение 9
9 Метрологические характеристики 10
10 Обработка результатов измерений 11
11 Оформление результатов измерений 11
12 Контроль качества результатов измерений 11

Поправка к ГОСТ 34742—2021 Продукция пищевая рыбная. Метод определения полифторированных загрязнителей с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Дата введения — 2021—09—02

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2022 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ПРОДУКЦИЯ ПИЩЕВАЯ РЫБНАЯ

Метод определения полифторированных загрязнителей с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Food and fish products. Method for determination of polyfluorinated pollutants by high performance liquid chromatography — mass spectrometry

Дата введения — 2021—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевую рыбную продукцию — рыбу и продукцию из нее и устанавливает метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (далее — ВЭЖХ-МС/МС) для определения массовых долей полифторированных загрязнителей: перфторированных алкилкарбоксилатов (ПФАК) и перфторированных алкилсульфатов (ПФАС).

Диапазон измерений массовых долей ПФАК составляет: перфтордекановой, перфтордодекановой, перфторгептановой, перфтороктановой кислот — от 1,00 до 100,00 мкг/кг, перфторгексановой, перфторнонановой, перфторпентановой, перфтортридекановой, перфторундекановой кислот — от 2,00 до 100,00 мкг/кг; перфтортетрадекановой кислоты — от 5,00 до 100,00 мкг/кг; перфторгексадекановой кислоты — от 10,00 до 100,00 мкг/кг.

Диапазон измерений массовых долей ПФАС составляет: перфторбутансульфата, перфтордекансульфата, перфторгексансульфата, перфторнонансульфата, перфтороктансульфата, перфторпентансульфата — от 0,10 до 10,00 мкг/кг; перфтордодекансульфата и перфторгептансульфата — от 0,50 до 10,00 мкг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

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

ГОСТ 12.2.085 Арматура трубопроводная. Клапаны предохранительные. Выбор и расчет пропускной способности

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 7636—85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа

Издание официальное

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

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

ГОСТ 34037 Упаковка стеклянная для химических реактивов и особо чистых химических веществ. Общие технические условия

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

ГОСТ ISO 7886-1 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ГОСТ ISO/IEC 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов в сети Интернет на официальном сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru в указателях национальных стандартов, издаваемых в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на извлечении полифторированных загрязнителей из анализируемой пробы органическим растворителем с последующей очисткой методом твердофазной экстракции, концентрировании и количественном определении их методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

4 Требования безопасности и условия выполнения измерений

4.1 При работе с химическими реактивами необходимо соблюдать общие требования безопасности обращения с вредными веществами, установленные ГОСТ 12.1.007. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005.

4.2 Помещения, в которых проводят анализ и подготовку проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

4.3 Приготовление градуировочных растворов и их изотопно-меченых аналогов проводят в вытяжном шкафу.

4.4 При работе с электроприборами необходимо соблюдать требования безопасности по ГОСТ 12.1.019, правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, — по ГОСТ 12.2.085 и инструкции по эксплуатации приборов.

4.5 К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих высшее специальное образование, прошедших соответствующий инструктаж, владеющих техникой хромато-масс-спектрометрии и изучивших инструкции по эксплуатации применяемого оборудования.

4.6 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха . . . . . от 20 °С до 30 °С;
- относительная влажность воздуха . . . . . от 35 % до 85 %.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы

5.1 Для определения содержания перфторированных алкилкарбоксилатов и перфторированных алкилсульфатов применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и посуду:

- весы неавтоматического действия высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой погрешности не более ±0,03 г;
- весы специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ±0,3 мг;
- хроматограф жидкостный для проведения ВЭЖХ, включающий следующие элементы:
  - колонку хроматографическую, заполненную обращенно-фазовым сорбентом с размером частиц не более 1,7 мкм, длиной 50 мм и внутренним диаметром 2,1 мм;
  - детектор масс-спектрометрический с источником ионизации типа электроспрей, диапазоном измерений значений от 50 до 1000 атомных единиц массы (а. е. м.) в режиме получения ионов фрагментов;
  - бинарный насос высокого давления со смесителем;
  - термостат хроматографической колонки, обеспечивающий температуру нагрева до (45 ± 1) °С;
  - компьютер с установленным программным обеспечением для управления масс-спектрометром и обработки результатов измерений;
- картриджи для твердофазной экстракции* вместимостью не менее 3 $см^3$, заполненные 60 мг обращенно-фазовым сорбентом со слабыми анионообменными свойствами и диаметром частиц сорбента от 25 до 35 мкм;
- баню ультразвуковую с частотой ультразвука не менее 30 кГц;
- шейкер вортексного типа со вставкой для одной пробирки с диапазоном скоростей от 150 до 2500 об/мин;
- шейкер вортексного типа для нескольких пробирок с диапазоном скоростей от 150 до 2000 об/мин;
- генератор азота с объемной долей азота не менее 90 % и производительностью 200 $дм^3$/мин;
- измельчитель-гомогенизатор лабораторный;
- камеру лабораторную морозильную с рабочим диапазоном температур от минус 15 °С до минус 25 °С;
- систему получения деионизированной воды высокой чистоты с удельным сопротивлением 18 МОм · см;
- систему упаривания растворителей, обеспечивающую поддержание температуры не ниже 50 °С;
- устройство вакуумное для твердофазной экстракции;
- холодильник бытовой с рабочим диапазоном температур от 2 °С до 8 °С;
- центрифугу лабораторную рефрижераторную со скоростью вращения не менее 4750 об/мин и диапазоном температур от 4 °С до 25 °С с адаптерами для пробирок вместимостью 15 $см^3$;
- пробы, не содержащие перфторированные алкилкарбоксилаты и перфторированные алкилсульфаты, подготовленные и проанализированные в соответствии с требованиями разделов 7 и 8, в зависимости от типа исследуемой матрицы («чистые» пробы);
- фильтры-насадки одноразовые с диаметром 13 мм, диаметром пор 0,2 мкм;
- пробирки для автоматического устройства ввода проб, вместимостью 2 $см^3$, с завинчивающимися крышками и тефлоновыми прокладками;
- колбы мерные 2–10 (50, 100, 1000)–2 по ГОСТ 1770;
- колбы П-1–100–19/26 ТС по ГОСТ 25336;
- дозаторы одноканальные переменной вместимости 2,5—10, 20—100, 20—100, 200—1000, 500—5000 $мм^3$ с допустимой относительной погрешностью дозирования не более ±1 %;
- пробирки полипропиленовые вместимостью 15, 50 $см^3$ с завинчивающимися крышками;
- стекловату для химического анализа;
- шприцы одноразовые, вместимостью 2 $см^3$ по ГОСТ ISO 7886-1;
- цилиндры 1–25 (50, 1000)–1 по ГОСТ 1770;
- бутыль стеклянную БТ-ГВ–1000 по ГОСТ 34037.

---

* Например, картриджи для твердофазной экстракции Waters Oasis WAX 60 mg 3 cc. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не исключает возможность использования других картриджей с аналогичными характеристиками.

5.2 При определении содержания перфторированных алкилкарбоксилатов и перфторированных алкилсульфатов применяют следующие реактивы:

- алюминия оксид нейтральный с массовой долей основного вещества не менее 90 %;
- аммония ацетат с массовой долей основного вещества не менее 99 %;
- аммония гидроксид с массовой долей основного вещества не менее 25 %;
- ацетонитрил для ВЭЖХ-МС с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %;
- воду деионизированную высокой чистоты с удельным сопротивлением 18,2 МОм · см при температуре 25 °С;
- кислоту муравьиную с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %;
- метанол для ВЭЖХ-МС с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

5.3 При определении остаточного содержания перфторированных алкилкарбоксилатов и перфторированных алкилсульфатов в качестве образцов сравнения применяют нижеприведенные стандарты.

5.3.1 Для приготовления рабочих стандартных растворов с массовой концентрацией основного вещества не менее 50,0 мкг/см^3:

- перфторбутансульфат, Cas* № 45187-15-3;
- перфтордодекансульфат, Cas № 79780-39-5;
- перфтордекансульфат, Cas № 2806-15-7;
- перфторгептансульфат, Cas № 375-92-8;
- перфторгексансульфат, Cas № 82382-12-5;
- перфторнонансульфат, Cas № 98789-57-2;
- перфтороктансульфат, Cas № 4021-47-0;
- перфторпентансульфат, Cas № 2706-91-4;
- перфтордекановая кислота, Cas № 335-76-2;
- перфтордодекановая кислота, Cas № 307-55-1;
- перфторгептановая кислота, Cas № 375-85-9;
- перфторгексановая кислота, Cas № 307-24-4;
- перфторгексадекановая кислота, Cas № 67905-19-5;
- перфторнонановая кислота, Cas № 375-95-1;
- перфтороктановая кислота, Cas № 335-67-1;
- перфторпентановая кислота, Cas № 2706-90-3;
- перфтортетрадекановая кислота, Cas № 376-06-7;
- перфтортридекановая кислота, Cas № 72629-94-8;
- перфторундекановая кислота, Cas № 2058-94-8.

5.3.2 Для приготовления рабочих стандартных изотопно-меченных растворов с массовой долей основного вещества не менее 50,0 мкг/см^3:

- М3-перфторгексансульфат;
- М8-перфтороктансульфат;
- М5-перфторпентановая кислота;
- М5-перфторгексановая кислота;
- М4-перфторгептановая кислота;
- М-перфтороктановая кислота;
- М-перфторнонановая кислота;
- М6-перфтордекановая кислота;
- М7-перфторундекановая кислота;
- М-перфтордодекановая кислота.

5.4 Допускается применение других средств измерений, не уступающих вышеуказанным по метрологическим характеристикам, обеспечивающим необходимую точность измерения, вспомогательного оборудования — техническим характеристикам, а также материалов, посуды и реактивов, по качеству не ниже вышеуказанных.

---

* Уникальный численный идентификатор химических соединений, полимеров, биологических последовательностей нуклеотидов или аминокислот, смесей и сплавов, внесенных в реестр Chemical Abstracts Service.

6 Подготовка к проведению измерений

6.1 Подготовка лабораторной посуды и реактивов

6.1.1 Мойку и сушку посуды проводят в отдельном помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. Для сушки лабораторной посуды и подготовки реактивов необходимо использовать отдельные сушильные шкафы.

6.1.2 Стеклянную посуду подвергают стандартной процедуре очистки лабораторной посуды с последующей последовательной промывкой: однократно смесью спирт этиловый/деионизированная вода в объемном соотношении 1:1, после чего дважды — деионизированной водой.

6.1.3 Рекомендуется на стадиях промывки использовать ультразвуковую баню. Окончательную сушку посуды проводят в сушильном шкафу, при температуре от 100 °С до 110 °С.

6.1.4 Каждую новую партию реактивов проверяют на отсутствие контаминации анализируемыми соединениями путем проведения холостого опыта в соответствии с процедурой анализа.

6.2 Приготовление растворов

6.2.1 Приготовление смеси метанол-ацетонитрил-гидрооксид аммония в объемном соотношении (49,5:49,5:1,0)

В плоскодонную колбу со шлифтом вместимостью 100 $см^3$ вносят 49,5 $см^3$ метанола, 49,5 $см^3$ ацетонитрила и 1,0 $см^3$ гидрооксида аммония и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более одной недели.

6.2.2 Приготовление смеси метанол-ацетонитрил-деионизированная вода в объемном соотношении (25:25:50)

В плоскодонную колбу со шлифтом вместимостью 100 $см^3$ вносят 25 $см^3$ метанола, 25 $см^3$ ацетонитрила и 50 $см^3$ деионизованной воды и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 7 сут.

6.2.3 Приготовление 5 %-ного раствора муравьиной кислоты

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ муравьиной кислоты, затем доводят объем раствора деионизированной водой при температуре (20 ± 5) °С до 50 $см^3$ по метке на колбе и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 7 сут.

6.2.4 Приготовление смеси метанол-гидрооксид аммония в объемном соотношении (99:1)

В плоскодонную колбу со шлифтом вместимостью 100 $см^3$ вносят 99 $см^3$ метанола, 1 $см^3$ гидрооксида аммония и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 7 сут.

6.2.5 Приготовление смеси метанол-ацетонитрил в объемном соотношении (1:1)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 500 $см^3$ метанола, доводят объем раствора ацетонитрилом до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 3 мес.

6.2.6 Приготовление подвижных фаз А и Б

6.2.6.1 Для приготовления подвижной фазы А в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 0,77 г ацетата аммония, приливают 300—600 $см^3$ деионизированной воды, перемешивают, затем доводят объем раствора при температуре (20 ± 5) °С деионизованной водой до метки на колбе, перемешивают и переливают в бутыль для хроматографирования.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 2 мес.

6.2.6.2 Для приготовления подвижной фазы Б в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 0,77 г ацетата аммония, приливают 300—600 $см^3$ раствора, приготовленного по 6.2.5, перемешивают, затем доводят объем раствора при температуре (20 ± 5) °С до метки на колбе, перемешивают и переливают в бутыль для хроматографирования.

Срок хранения раствора при комнатной температуре — не более 3 мес.

6.3 Приготовление градуировочных растворов

6.3.1 Приготовление рабочего стандартного раствора C_1 с массовыми концентрациями ПФАК 1000 нг/$см^3$ и ПФАС 100 нг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ вносят по 0,2 $см^3$ стандартов индивидуальных ПФАК с массовой концентрацией 50 нг/$см^3$ и по 0,02 $см^3$ перфторированных ПФАС с массовой концентрацией 50 нг/$см^3$, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом и перемешивают.

Срок хранения раствора в полипропиленовой пробирке с завинчивающейся крышкой при температуре от 0 °С до 5 °С — не более одного года.

6.3.2 Приготовление рабочего стандартного раствора C_2 с массовыми концентрациями ПФАК 100 нг/см^3 и ПФАС 10 нг/см^3

В мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 рабочего стандартного раствора C_1, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом, перемешивают.

Срок хранения раствора в полипропиленовой пробирке с завинчивающейся крышкой при температуре от 0 °С до 5 °С — не более одного года.

6.3.3 Приготовление рабочего стандартного раствора D_1 изотопно-меченных ПФАК с массовыми концентрациями 1000 нг/см^3 и изотопно-меченных ПФАС 100 нг/см^3

В мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят по 0,2 см^3 стандартов индивидуальных изотопно-меченных ПФАК с массовой концентрацией 50 нг/см^3 и по 0,02 см^3 изотопно-меченных ПФАС с массовой концентрацией 50 нг/см^3, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом, перемешивают.

Срок хранения раствора в полипропиленовой пробирке с завинчивающейся крышкой при температуре от 0 °С до 5 °С — не более одного года.

6.3.4 Приготовление градуировочных растворов G_1—G_7

Для построения градуировочной кривой готовят серию градуировочных растворов G_1—G_7 из «чистых» проб (подготовленных и проанализированных ранее в соответствии с требованиями разделов 7 и 8, не содержащих определяемых компонентов) массой (0,5 ± 0,03) г каждый, помещенных в полипропиленовые пробирки вместимостью 15 см^3, в которые вносят рабочие растворы определяемых аналитов C_1 (см. 6.3.1), C_2 (см. 6.3.2) и раствор их изотопно-меченных аналогов D_1 (см. 6.3.3) в соответствии с таблицей 1. Содержимое пробирок аккуратно перемешивают с помощью шейкера вортексного типа, оставляют для уравновешивания на 15 мин и затем проводят через все стадии пробоподготовки согласно 7.2.1, 7.2.2.

Серию градуировочных растворов анализируют согласно разделам 7 и 8.

Таблица 1 — Приготовление градуировочных растворов G_1—G_7

Наименование и массовая концентрация градуировочного раствора	Вносимый объем рабочего раствора, см^3		
	C_1	C_2	D_1
G_1 (ПФАК 100,00 мкг/кг, ПФАС 10,00 мкг/кг)	0,0500	—	0,0250
G_2 (ПФАК 50,00 мкг/кг, ПФАС 5,00 мкг/кг)	0,0250	—	0,0250
G_3 (ПФАК 25,00 мкг/кг, ПФАС 2,50 мкг/кг)	0,0125	—	0,0250
G_4 (ПФАК 10,00 мкг/кг, ПФАС 1,00 мкг/кг)	—	0,0500	0,0250
G_5 (ПФАК 5,00 мкг/кг, ПФАС 0,5 мкг/кг)	—	0,0250	0,0250
G_6 (ПФАК 2,00 мкг/кг, ПФАС 0,20 мкг/кг)	—	0,0100	0,0250
G_7 (ПФАК 1,00 мкг/кг, ПФАС 0,10 мкг/кг)	—	0,0050	0,0250

Срок хранения растворов G_1—G_7 при температуре от 3 °С до 5 °С — не более 4 ч.

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

7.1.1 Отбор проб рыбы и продукции из нее — по ГОСТ 31339.

7.1.2 Отобранные пробы при отсутствии возможности анализа в день отбора замораживают и хранят при температуре не выше минус 15 °С не более 90 сут.

7.2 Подготовка проб

7.2.1 Экстракция проб

Подготовка проб рыбы и продукции из нее — по ГОСТ 7636—85 (раздел 2). Анализируемую пробу мышечной ткани гомогенизируют, отбирают 0,5 г и помещают в полипропиленовую пробирку вместимостью 15 см^3, далее обработку проб проводят по схеме (см. рисунок 1).

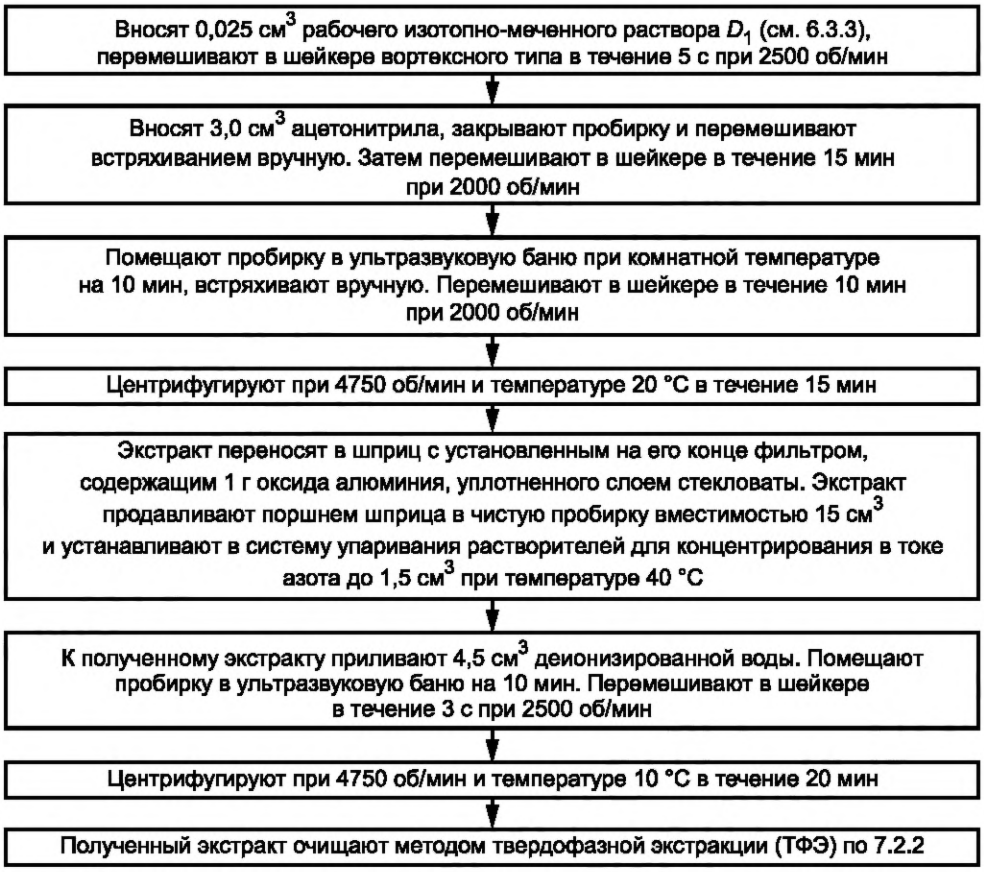

Рисунок 1 — Эктракция анализируемых проб

7.2.2 Очистка подготовленных проб методом твердофазной экстракции

Активируют и уравновешивают картридж для ТФЭ пропуская последовательно 2 см^3 раствора, приготовленного по 6.2.4, 2 см^3 метанола, 2 см^3 деионизированной воды. Промывную фракцию отбрасывают. Наносят на картридж полученный экстракт (см. 7.2.1) и позволяют протечь без применения вакуума. Сорбент в картридже промывают 1,5 см^3 раствора муравьиной кислоты, приготовленного по 6.2.3, сушат вакуумом. Элюируют анализируемые соединения в чистую полипропиленовую пробирку вместимостью 15 см^3 с помощью 2 см^3 раствора, приготовленного по 6.2.1, и концентрируют элюат до 0,5 см^3 в токе азота при температуре не более 40 °С. Конечный объем элюата доводят до 1 см^3 с помощью раствора, приготовленного по 6.2.2. Помещают пробирку с элюатом в ультразвуковую баню на 3 мин, перемешивают в шейкере вортексного типа в течение 3 с при 2500 об/мин и фильтруют в пробирку для автоматического устройства ввода проб вместимостью 2 см^3 с помощью одноразовых фильтр-насадок. Очищенный экстракт в пробирке для автоматического устройства ввода проб используют для измерения методом ВЭЖХ-МС/МС.

8 Проведение измерений

8.1 Условия хроматографического разделения

8.1.1 Хроматограф с масс-спектрометрическим детектором включают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают параметры рабочих режимов масс-спектрометрического детектирования и хроматографического разделения.

8.1.2 Для колонки диаметром 2,1 мм, длиной 50 мм, с обращенно-фазовым сорбентом с размером частиц 1,7 мкм, соблюдают следующие условия хроматографирования:

- температура колонки — 45 °С;
- скорость потока подвижной фазы — 0,3 см^3/мин;
- объем вводимой пробы — 0,01 см^3;
- температура в отсеке устройства ввода проб — 20 °С.

Разделение проводят в режиме градиентного элюирования (приготовление подвижных фаз А и Б по 6.2.6) в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 — Условия хроматографического разделения

Время, мин	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза Б, %
0,0	90	10
1,0	90	10
6,5	50	50
18,0	0	100
19,0	0	100
19,1	90	10
25,0	90	10

8.1.3 Параметры настройки масс-спектрометрического детектора:
- температура источника — 350 °С;
- напряжение на капиляре — 1,0 кВ;
- напряжение в источнике (зона 1) — 400 В;
- напряжение в источнике (зона 2) — 300 В;
- давление азота в распылителе — 400 кПа;
- скорость газа осушения — 8 $дм^3$/мин;
- температура газа осушения — 200 °С;
- высокочастотное напряжение перед квадруполем — 400 В;
- амплитуда напряжения ВЧ — 400 В;
- амплитуда напряжения ВЧ охладителя ионов — 100/200 В, попеременно;
- время транспортирования ионов — 40/60 мкс, попеременно;
- время накопления ионов — 16 мкс;
- скорость сканирования — 2 Гц.

8.1.4 Параметры работы масс-спектрометра в режиме MS/MS приведены в таблице 3.

Таблица 3

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукты, m/z		Время удерживания, мин	Энергия соударений, эВ	Внутренний стандарт
Перфторбутансульфат	298,94[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	5,2	40	М3-перфторгексансульфат
Перфтордодеканосульфат	698,92[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	12,0	40	М8-перфтороктансульфат
Перфтордеканосульфат	598,92[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	10,6	40	М8-перфтороктансульфат
Перфторгептансульфат	448,93[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	8,1	40	М8-перфтороктансульфат
Перфторгексансульфат	398,94[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	7,25	40	М3-перфторгексансульфат
Перфторнонансульфат	548,93[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	9,8	40	М8-перфтороктансульфат
Перфтороктансульфат	498,93[1)]	168,97[2)]	98,93[2)]	8,95	40	М8-перфтороктансульфат
Перфторпентансульфат	348,94[1)]	98,93[2)]	98,93[2)]	6,35	40	М3-перфторгексансульфат
Перфтордекановая кислота	512,96	468,97[2)]	446,97[1)]	9,32	8—10	М6-перфтордекановая кислота
Перфтордодекановая кислота	612,95	568,96[2)]	546,96[1)]	10,92	8—10	М-перфтордодекановая кислота

Окончание таблицы 3

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукты, m/z		Время удерживания, мин	Энергия соударений, эВ	Внутренний стандарт
Перфторгептановая кислота	362,97	318,97[2)]	296,97[1)]	6,72	8—10	М4-перфторгептановая кислота
Перфторгексановая кислота	312,97	268,97[2)]	246,97[1)]	5,66	8—10	М5-перфторгексановая кислота
Перфторгексадекановая кислота	812,94	768,94[2)]	746,95[1)]	13,44	8—10	М-перфтордодекановая кислота
Перфторнонановая кислота	462,96	418,97[2)]	396,97[1)]	8,45	8—10	М-перфторнонановая кислота
Перфтороктановая кислота	412,97	368,97[2)]	346,97[1)]	7,56	8—10	М-перфтороктановая кислота
Перфторпентановая кислота	262,97	218,98[2)]	196,97[1)]	4,25	8–10	М5-перфторпентановая кислота
Перфтортетрадекановая кислота	712,95	668,98[2)]	646,96[1)]	12,3	8—10	М-перфтордодекановая кислота
Перфтортридекановая кислота	662,95	618,95[2)]	596,96[1)]	11,65	8—10	М-перфтордодекановая кислота
Перфторундекановая кислота	562,96	518,96[2)]	496,96[1)]	10,16	8—10	М7-перфторундекановая кислота

[1)] При использовании квадрупольно-времяпролетных масс-анализаторов.
[2)] При использовании масс-анализаторов с тройным квадруполем.

Примечание — Приведенные выше параметры хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования могут отличаться в зависимости от используемого оборудования.

8.1.5 Контроль чувствительности хроматографа с масс-спектрометрическим детектором осуществляют введением в инжектор хроматографа 0,01 см^3 матричного градуировочного раствора G_2, приготовленного по 6.3.4. Полученное соотношение сигнал/шум для каждого аналита должно быть не менее 10.

8.2 Установление градуировочной характеристики

8.2.1 Построение и расчет градуировочной характеристики проводят в каждой серии анализов с помощью программного обеспечения.

8.2.2 Для установления градуировочной характеристики в инжектор хроматографа вводят по 0,01 см^3 градуировочных растворов G_1—G_7, приготовленных по 6.3.4 и 7.2 в условиях, указанных в 8.1.2.

8.2.3 При установлении градуировочной характеристики, в координатах «отношение площади пика определяемого вещества к площади пика внутреннего стандарта этого вещества» — «массовая концентрация определяемого вещества в градуировочном растворе», используют линейную регрессию, при этом коэффициент корреляции должен быть не менее 0,98.

8.3 ВЭЖХ-МС/МС измерение

8.3.1 В инжектор хроматографа вводят 0,01 см^3 пробы, подготовленной в соответствии с разделом 7, проводят измерения в условиях, указанных в 8.1.

8.3.2 Определяют и регистрируют на хроматограмме время удерживания пиков двух ионов-продуктов каждого аналита, соответствующее времени удерживания, найденному при измерении градуировочных растворов по 8.1.4.

8.3.3 При количественном определении ПФАК и ПФАС, рассчитывают отношения площадей пиков ионов-продуктов в анализируемом растворе и сравнивают их с отношениями площадей пиков ионов-продуктов в градуировочных растворах, отклонения не должны превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4 — Допустимые отклонения относительных ионных интенсивностей

Отношение площадей пиков ионов-продуктов, % от основного пика	Максимально допустимые отклонения для ВЭЖХ-МС/МС детектирования, %
Св. 50	±20
Св. 20 до 50 включ.	±25
Св. 10 до 20 включ.	±30
Менее 10	±50

9 Метрологические характеристики

Установленный в настоящем стандарте метод обеспечивает выполнение измерений содержания перфторированных алкилсульфатов и перфторированных алкилкарбоксилатов в рыбе и продукции из нее с расширенной неопределенностью результатов аналитических измерений при коэффициенте охвата k = 2, указанной в таблице 5.

Таблица 5 — Показатели точности метода при проведении измерений содержания ПФАК и ПФАС

Аналит	Диапазон измерений содержания аналита, мкг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности $\pm U_i$ при коэффициенте охвата k = 2, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Перфторбутансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	61	19	28	52
	Св.1,00 до 10,00 включ.	36	11	17	30
Перфтордодекансульфат	От 0,50 до 10,00 включ.	59	20	30	55
Перфтордекансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	58	18	27	50
	Св. 1,00 до 10,00 включ.	38	12	18	33
Перфторгептансульфат	От 0,50 до 10,00 включ.	45	15	23	42
Перфторгексансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	52	16	24	44
	Св. 1,00 до 10,00 включ.	35	11	17	30
Перфторнонансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	64	20	30	55
	Св. 1,00 до 10,00 включ.	45	14	21	39
Перфтороктансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	57	18	27	50

Окончание таблицы 5

Аналит	Диапазон измерений содержания аналита, мкг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности $\pm U_i$ при коэффициенте охвата $k = 2$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Перфтороктансульфат	Св. 1,00 до 10,00 включ.	48	15	23	42
Перфторпентансульфат	От 0,10 до 1,00 включ.	62	20	30	55
	Св. 1,00 до 10,00 включ.	41	13	20	36
Перфтордекановая кислота	От 1,00 до 10,00 включ.	60	19	29	53
	Св. 10,00 до 100,00 включ.	31	15	23	42
Перфтордодекановая кислота	От 1,00 до 10,00 включ.	61	19	29	53
	Св. 10,00 до 100,00 включ.	40	13	20	36
Перфторгептановая кислота	От 1,00 до 10,00 включ.	58	18	27	50
	Св. 10,00 до 100,00 включ.	37	12	18	33
Перфторгексановая кислота	От 5,00 до 100,00 включ.	46	14	21	39
Перфторгексадекановая кислота	От 10,00 до 100,00 включ.	47	15	23	42
Перфторнонановая кислота	От 2,00 до 10,00 включ.	52	16	24	44
	Св. 10,00 до 100,00 включ.	40	13	20	36
Перфтороктановая кислота	От 1,00 до 10,00 включ.	56	18	27	50
	Св.10,00 до 100,00 включ.	35	11	17	30
Перфторпентановая кислота	От 2,00 до 20,00 включ.	46	15	23	42
	Св. 20,00 до 100,00 включ.	33	11	16	30
Перфтортетрадекановая кислота	От 5,00 до 100,00 включ.	42	13	20	36
Перфтортридекановая кислота	От 2,00 до 100,00 включ.	50	16	24	44
Перфторундекановая кислота	От 2,00 до 100,00 включ.	45	14	21	39

10 Обработка результатов измерений

10.1 В соответствии с данными, полученными при анализе матричных градуировочных растворов, проводят количественную обработку хроматограмм с использованием программного обеспечения, получая значения концентрации аналитов в анализируемой пробе.

10.2 За окончательный результат измерений содержания ПФАК и ПФАС принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, выполненных в условиях повторяемости, округленное до второго десятичного знака и выраженное в микрограммах на килограмм (мкг/кг).

11 Оформление результатов измерений

Содержание *i*-го аналита, мкг/кг, представляют в виде

$$\overline{X}_i \pm 0{,}01 \cdot U_i \cdot \overline{X}_i, \text{ при } k = 2, \quad (2)$$

где $\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение вычислений двух параллельных измерений содержания *i*-го аналита в анализируемой пробе (см. 10.2), мкг/кг;

U_i — значение относительной расширенной неопределенности содержания *i*-го аналита для соответствующего диапазона измерений, % (в соответствии с таблицей 5);

0,01 — коэффициент перевода значения относительной расширенной неопределенности в значение расширенной неопределенности в абсолютных единицах.

12 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений при реализации метода в лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 6.2.2) и показателя правильности по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 6.2.4). Проверку стабильности рекомендуется осуществлять с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 6.2.3). Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений устанавливают в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025.

УДК 639.38:614.31:006.354 МКС 67.120.30

Ключевые слова: продукция пищевая рыбная, полифторированные загрязнители, перфторированные алкилкарбоксилаты, перфторированные алкилсульфаты, метод, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрическое детектирование

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 27.08.2021. Подписано в печать 20.09.2021. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 34742—2021 Продукция пищевая рыбная. Метод определения полифторированных загрязнителей с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Дата введения — 2021—09—02

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2022 г.)

gost.e-ecolog.ru