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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34449— 2018

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ, КОРМА, КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ

Определение массовой доли диоксинов методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «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 27 июля 2018 г. № 110-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
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
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 31 августа 2018 г. № 548-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34449—2018 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 октября 2019 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном 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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2018

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 . . . 6
6.1 Подготовка лабораторной посуды и материалов . . . 6
6.2 Подготовка сорбентов и реактивов . . . 7
6.3 Приготовление растворов изотопно-меченых суррогатных и внутренних стандартов . . . 8
7 Отбор и подготовка проб . . . 8
7.1 Отбор проб . . . 8
7.2 Подготовка проб . . . 8
7.3 Экстракция ПХДД/ПХДФ . . . 9
7.4 Очистка экстракта методом колоночной хроматографии . . . 10
7.5 Приготовление холостой пробы . . . 11
8 Порядок определения ПХДД/ПХДФ . . . 11
8.1 Параметры хроматографических измерений . . . 11
8.2 Градуировка хромато-масс-спектрометрической системы . . . 13
8.3 Проведение измерения . . . 14
9 Обработка результатов . . . 15
10 Метрологические характеристики . . . 15
11 Оформление результатов измерений . . . 15
12 Контроль качества результатов измерений . . . 16
Приложение А (обязательное) Диоксиновый эквивалент токсичности (ТЭК ВОЗ) конгенеров ПХДД/ПХДФ . . . 18

МКС 65.120,
67.050,
67.100.20,
67.120.10,
67.120.20,
67.200.10

Поправка к ГОСТ 34449—2018 Продукты пищевые, продовольственное сырье, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли диоксинов методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 5.1, первое перечисление	максимальной нагрузкой не более 200 г и	—

(ИУС № 1 2020 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

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ, КОРМА, КОРМОВЫЕ ДОБАВКИ

Определение массовой доли диоксинов методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения

Food products, food raw materials, feeds, feed additives.
Determination of dioxins mass fraction by gas chromatography/high-resolution mass spectrometry

Дата введения — 2019—10—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевые продукты и продовольственное сырье — мясо животных всех видов, в том числе мясо птицы, а также субпродукты, масло из коровьего молока, животный жир, корма, кормовые добавки и устанавливает метод хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения для идентификации и определения массовой доли 17 высокотоксичных полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) в диапазоне измерений каждого конгенера* от 1,0 до 30,0 нг/кг (от 1,0 до 30,0 трлн$^{-1}$).

Примечания

1 ПХДД: 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксин (2,3,7,8-ТХДД), 1,2,3,7,8-пентахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,7,8-ПеХДД), 1,2,3,4,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,4,7,8-ГкХДД), 1,2,3,6,7,8-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,6,7,8-ГкХДД), 1,2,3,7,8,9-гексахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,7,8,9-ГкХДД), 1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензо-п-диоксин (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД), октахлордибензо-п-диоксин (ОХДД) конгенеры.

2 ПХДФ: 2,3,7,8-тетрахлордибензофуран (2,3,7,8-ТХДФ), 1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран (1,2,3,7,8-ПеХДФ), 2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран (2,3,4,7,8-ПеХДФ), 1,2,3,4,7,8-гексахлор-дибензофуран (1,2,3,4,7,8-ГкХДФ), 1,2,3,6,7,8-гексахлордибензофуран (1,2,3,6,7,8-ГкХДФ), 2,3,4,6,7,8-гексахлордибензофуран (2,3,4,6,7,8-ГкХДФ), 1,2,3,7,8,9-гексахлордибензофуран (1,2,3,7,8,9-ГкХДФ), 1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензофуран (1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ), 1,2,3,4,7,8,9-гептахлордибензофуран (1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ), октахлордибензофуран (ОХДФ) конгенеры.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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—2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты**

---

* Конгенер (лат. congener: однотипный, принадлежащий к той же группе) — индивидуальное химическое соединение, входящее в группу похожих между собой соединений, имеющих сходное происхождение и структуру.

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009.

ГОСТ 12.2.085—2017 Арматура трубопроводная. Клапаны предохранительные. Выбор и расчет пропускной способности

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 745—2014 Фольга алюминиевая для упаковки. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие 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 4220—75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 6995—77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 7269—2015 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

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

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

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0—2016 Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 17681—82 Мука животного происхождения. Методы испытаний

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

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

ГОСТ 26809.2—2014 Молоко и молочная продукция. Правила приемки, методы отбора и подготовка проб к анализу. Часть 2. Масло из коровьего молока, спреды, сыры и сырные продукты, плавленые сыры и плавленые сырные продукты

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

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 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 Сущность метода

Метод основан на экстракции аналитов органическими растворителями, последовательной очистке экстракта с применением колоночной хроматографии на различных сорбентах и количественном анализе методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием суррогатных изотопно-меченых стандартов* — аналогов определяемых соединений, вводимых в пробу на стадии подготовки проб.

Идентификацию аналитов в анализируемой пробе проводят по временам удерживания конгенеров и соотношениям площадей пиков на масс-хроматограммах их характеристических ионов. Количественное определение проводят методом внутреннего стандарта.

4 Требования безопасности и условия выполнения измерений

4.1 Конгенеры ПХДД и ПХДФ относятся к высокоопасным соединениям. Требования безопасности при работе с препаратами, содержащими ПХДД/ПХДФ, устанавливают в соответствии с нормативными документами, действующими на территории государства, принявшего стандарт.

* Смесь конгенеров ПХДД/ПХДФ изотопно-меченых по углероду $^{13}C_{12}$, вводимая в пробу на стадии обработки для контроля полноты извлечения и количественных расчетов.

4.2 Применяемые в работе реактивы относятся к веществам 1-го и 2-го классов опасности по ГОСТ 12.1.007, при работе с ними следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

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

4.4 Приготовление и дозирование растворов суррогатных изотопно-меченых и внутренних стандартов диоксинов, добавление их к анализируемой пробе, подготовку пробы к анализу проводят под тягой в вытяжном шкафу.

4.5 Пробы, подготовленные к анализу, растворы исходных стандартных образцов, аттестованных смесей следует хранить в виалах вместимостью 1,5 $см^3$, закрытых навинчиваемыми или запрессованными крышками с комбинированными прокладками (силикон/тефлон), прокалываемыми микрошприцем.

4.6 При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра следует соблюдать правила по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019 и правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением по ГОСТ 12.2.085.

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

4.8 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха ..... от 15 до 25 °С;
- относительная влажность воздуха ..... от 20 до 80 %.

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

5.1 Для определения содержания ПХДД/ПХДФ применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и посуду:

- весы неавтоматического действия высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с максимальной нагрузкой не более 200 г и пределом допускаемой погрешности ± 0,1 мг;
- пипетки одноканальные переменной вместимости 10—100 $мм^3$, 40—200 $мм^3$, 200—1000 $мм^3$, 1—5 $см^3$ с допустимой относительной погрешностью дозирования по воде не более ± 2,5 %;
- хромато-масс-спектрометр, позволяющий проводить измерения в диапазоне масс от 50 до 600 атомных единиц массы (а. е. м.), разрешением по шкале масс не менее 10 000 в режиме ионизации электронным ударом, оснащенный компьютерной системой обработки данных;
- колонку кварцевую капиллярную* длиной 30 или 60 м, диаметром 0,25 мм с неподвижной полярной фазой толщиной 0,25 мкм;
- компьютер с установленным программным обеспечением для управления хромато-масс-спектрометром и обработки результатов измерений;
- микрошприцы хроматографические вместимостью 10 $мм^3$ с ценой деления 0,1 $мм^3$;
- испаритель ротационный со скоростью вращения от 20 до 280 об/мин и температурным диапазоном нагревательной бани от 30 до 100 °С;
- модуль термостатируемый нагревательный с системой отдувки растворителей инертным газом и максимальной температурой термостатирования не менее 220 °С;
- экстрактор автоматический для ускоренной экстракции растворителями под давлением с температурой экстракции от 20 до 200 °С;
- баню ультразвуковую с рабочей частотой не менее 20 Гц и объемом не менее 1 $дм^3$;
- шейкер переворачивающий для колб и пробирок со скоростью вращения до 100 об/мин;
- измельчитель-гомогенизатор лабораторный;
- мельницу лабораторную для измельчения кормов;
- печь микроволновую для экспрессной подготовки проб мощностью не менее 800 Вт;

---

* Например, типов DB-5MS или VF-5MS. Указанные типы колонки являются рекомендуемыми. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не исключает возможности использования других типов с аналогичными характеристиками.

- шкаф сушильный с максимальной температурой нагрева не менее 250 °С и погрешностью поддержания заданной температуры ± 5 °С;
- печь муфельную с максимальной температурой нагрева 850 °С и погрешностью поддержания заданной температуры ± 5 %;
- камеру лабораторную морозильную рабочим диапазоном температур от минус 15 °С до минус 25 °С;
- ячейки экстракционные вместимостью 33 и 66 $см^3$;
- виалы для хроматографа с коническим дном вместимостью 1,5 $см^3$, с навинчиваемыми крышками и комбинированными прокладками (силикон/тефлон);
- колонку стеклянную для колоночной хроматографии длиной не менее 100 мм и внутренним диаметром 8 мм, сужающуюся книзу;
- колонку стеклянную для колоночной хроматографии длиной не менее 150 мм и внутренним диаметром 10 мм, сужающуюся книзу;
- колонку стеклянную для колоночной хроматографии длиной не менее 300 мм и внутренним диаметром 10 мм, сужающуюся книзу;
- фильтры диаметром 3,3 см из бумаги фильтровальной по ГОСТ 12026;
- фильтры из стекловолокна диаметром 3,3 см;
- стекловату силанизированную;
- фольгу алюминиевую по ГОСТ 745;
- колбу К-1—100—14/23 ТС по ГОСТ 25336;
- колбу Кн-1—100—14/23 ТС по ГОСТ 25336;
- колбы 1—100(500)—1 по ГОСТ 1770;
- пробирки 10 по ГОСТ 19908;
- цилиндры 1—10(100)—1 по ГОСТ 1770;
- эксикаторы 2—250 по ГОСТ 25336;
- аппарат Сокслета;
- емкости из темного стекла с притертыми крышками;
- емкости из темного стекла с навинчиваемыми крышками;
- стакан 7 по ГОСТ 9147;
- ступку 3, пестик 2 по ГОСТ 9147.

5.2 Для определения содержания ПХДД/ПХДФ применяют следующие реактивы:
- азот газообразный по ГОСТ 9293, марки ос. ч.;
- оксид алюминия 60, щелочной, активность Брокмана (I);
- ацетон по ГОСТ 2603, ч. д. а.;
- гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты, марки А;
- дихлорметан с содержанием основного вещества не менее 99,9 %;
- изопропанол с содержанием основного вещества не менее 99,95 %;
- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х. ч.;
- н-гексан с содержанием основного вещества не менее 96,0 %;
- метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч.;
- нонан, х. ч.;
- натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.;
- кислоту серную концентрированную по ГОСТ 4204, х. ч., плотностью 1,84 $см^3$;
- сорбент на основе кальцинированного диатомита (целит) с размером частиц от 0,02 до 0,10 мм (CAS № 68855-54-9);
- сорбент на основе графитизированного угля (уголь) с размером частиц от 0,177 до 0,246 мм (CAS № 7440-44-0);
- осушитель [земля диатомитовая (CAS № 61790-53-2)];
- силикагель марки 60 для колоночной хроматографии с размером частиц от 0,063 до 0,100 мм;
- толуол с содержанием основного вещества не менее 99,95 %.

5.3 Стандартные растворы и градуировочные стандарты:

5.3.1 Суррогатные изотопно-меченые и внутренние стандарты ПХДД/ПХДФ, включающие:
- раствор смеси изотопно-меченых по углероду $^{13}C_{12}$ конгенеров ПХДД/ПХДФ в нонане (раствор *LCS*), с погрешностью массовой концентрации каждого конгенера не более ± 10 % (см. таблицу 1).

Таблица 1 — Состав раствора *LCS*

Конгенер	Массовая концентрация, нг/см^3	Конгенер	Массовая концентрация, нг/см^3
2,3,7,8-ТХДД $^{13}C_{12}$	100	2,3,4,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	100
1,2,3,7,8-ПеХДД $^{13}C_{12}$	100	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100
1,2,3,4,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	100	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100
1,2,3,6,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	100	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД $^{13}C_{12}$	100	2,3,4,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100
ОХДД $^{13}C_{12}$	200	1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	100
2,3,7,8-ТХДФ $^{13}C_{12}$	100	1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	100
1,2,3,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	100	—	—

- раствор смеси внутренних стандартов 1,2,3,4-ТХДД $^{13}C_{12}$ и 1,2,3,7,8,9-ГкХДД $^{13}C_{12}$ в нонане (раствор *ISS*) массовой концентрацией каждого конгенера 200 нг/см^3, с погрешностью содержания каждого конгенера не более ± 10 %.

5.3.2 Набор градуировочных стандартов CS_1—CS_5, включающий 17 токсичных конгенеров ПХДД/ПХДФ в нонане, с погрешностью массовой концентрации каждого конгенера не более ± 10 % (см. таблицу 2).

Таблица 2

Конгенер ПХДД/ПХДФ	Массовая концентрация, нг/см^3				
	CS_1	CS_2	CS_3	CS_4	CS_5
2,3,7,8-ТХДД	0,5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-ПеХДД	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	2,5	10	50	200	1000
ОХДД	5,0	20	100	400	2000
2,3,7,8-ТХДФ	0,5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-ПеХДФ	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,7,8-ПеХДФ	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	2,5	10	50	200	1000
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	2,5	10	50	200	1000
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	2,5	10	50	200	1000
ОХДФ	5,0	20	100	400	2000

Окончание таблицы 2

Конгенер ПХДД/ПХДФ	Массовая концентрация, нг/см^3				
	CS_1	CS_2	CS_3	CS_4	CS_5
2,3,7,8-ТХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,7,8-ПеХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,6,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
ОХДД $^{13}C_{12}$	200	200	200	200	200
2,3,7,8-ТХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
2,3,4,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,4-ТХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100
1,2,3,7,8,9-ГкХДД $^{13}C_{12}$	100	100	100	100	100

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

6 Подготовка к проведению измерений

6.1 Подготовка лабораторной посуды и материалов

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

6.1.2 Стеклянную лабораторную посуду очищают хромовой смесью с последующей последовательной промывкой дистиллированной водой, затем сушат в сушильном шкафу при температуре от 105 до 110 °С.

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 50 г двухромовокислого калия и осторожно приливают по частям, тщательно перемешивая, 1 дм^3 концентрированной серной кислоты.

Хромовую смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости.

6.1.3 Высушенную посуду ополаскивают органическими растворителями: толуолом (однократно), ацетоном (дважды). Затем проводят окончательную сушку посуды в сушильном шкафу при температуре от 105 до 110 °С.

Процедуру промывки органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу. Рекомендуется на стадиях промывки использовать ультразвуковую баню.

6.1.4 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 герметически закрытой стеклянной емкости.

6.1.5 Силикагель высушивают в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 10—15 ч.

Силикагель хранят в герметически закрытой стеклянной емкости не более двух недель.

6.1.6 Безводный сернокислый натрий высушивают в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 10—15 ч, охлаждают в эксикаторе.

Хранят в герметически закрытой стеклянной емкости не более 1 мес.

6.2 Подготовка сорбентов и реактивов

Каждую новую партию реактивов, сорбентов, материалов проверяют на отсутствие контаминации путем проведения холостого опыта в соответствии с процедурой анализа, оценивая результаты с учетом характеристик погрешности.

6.2.1 Подготовка сорбентов

6.2.1.1 Приготовление силикагеля, импрегнированного серной кислотой

В конической колбе вместимостью 100 $см^3$ тщательно смешивают 60 г силикагеля (см. 6.1.5) и 40 г концентрированной серной кислоты (приливают осторожно небольшими порциями), затем ставят колбу в шейкер на 30 мин. Готовый импрегнированный силикагель должен представлять собой однородную массу без комков.

Хранят в герметически закрытой стеклянной емкости в эксикаторе в течение 1 мес.

6.2.1.2 Подготовка угля

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.

Промытый уголь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости.

6.2.1.3 Приготовление активированной смеси угля с целитом

Смешивают 9,0 г угля (см. 6.2.1.2) и 41 г целита. Активируют смесь в сушильном шкафу при температуре 130 °С в течение 6 ч.

Активированную смесь угля с целитом хранят в герметически закрытой стеклянной емкости в эксикаторе.

6.2.1.4 Активирование щелочного оксида алюминия

Щелочной оксид алюминия по 4 г помещают в кварцевые пробирки и активируют в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 16 ч.

Активированный щелочной оксид алюминия хранят в эксикаторе не более 5 сут.

6.2.2 Подготовка и приготовление реактивов

6.2.2.1 Очистку растворителей н-гексана и дихлорметана осуществляют путем перегонки с использованием стеклянной лабораторной посуды в соответствии с правилами перегонки органических веществ. Растворители с пометкой «Для анализа пестицидов» можно использовать без дополнительной очистки.

6.2.2.2 Приготовление смеси дихлорметан-н-гексан в объемном соотношении 5:95

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

6.2.2.3 Приготовление смеси дихлорметан-н-гексан в объемном соотношении 60:40

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ смешивают 60 $см^3$ дихлорметана и 40 $см^3$ н-гексана.

6.2.2.4 Приготовление смеси дихлорметан-н-гексан в объемном соотношении 1:1

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ смешивают равные объемы н-гексана и дихлорметана.

6.2.2.5 Приготовление смеси дихлорметан-н-гексан в объемном соотношении 25:75

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ смешивают 75 $см^3$ н-гексана и 25 $см^3$ дихлорметана.

6.2.2.6 Приготовление смеси дихлорметан-метанол-толуол в объемном соотношении 15:4:1

В мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ смешивают 75 $см^3$ дихлорметана, 20 $см^3$ метанола и 5 $см^3$ толуола.

6.2.2.7 Приготовление смеси н-гексан-изопропанол в объемном соотношении 1:1

В мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ смешивают равные объемы н-гексана и изопропанола.

6.2.2.8 Растворы, приготовленные по 6.2.2.2—6.2.2.7 хранят в емкостях из темного стекла с навинчиваемыми крышками не более 3 мес.

6.3 Приготовление растворов изотопно-меченых суррогатных и внутренних стандартов

6.3.1 Приготовление рабочего раствора смеси изотопно-меченых по углероду $^{13}C_{12}$ конгенеров ПХДД/ПХДФ в нонане (раствор *LCS*-1)

Для приготовления рабочего раствора *LCS*-1 в виалы последовательно вносят по 200 мм^3 раствора *LCS* (см. 5.3.1) и 800 мм^3 нонана. Массовые концентрации суррогатных стандартов в рабочем растворе (нг/см^3) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Изотопно-меченый по углероду $^{13}C_{12}$ конгенер	Массовая концентрация, нг/см^3	Изотопно-меченый по углероду $^{13}C_{12}$ конгенер	Массовая концентрация, нг/см^3
2,3,7,8-ТХДД $^{13}C_{12}$	20	2,3,4,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	20
1,2,3,7,8-ПеХДД $^{13}C_{12}$	20	1,2,3,4,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	20
1,2,3,4,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	20	1,2,3,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	20
1,2,3,6,7,8-ГкХДД $^{13}C_{12}$	20	1,2,3,7,8,9-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	20
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД $^{13}C_{12}$	20	2,3,4,6,7,8-ГкХДФ $^{13}C_{12}$	20
ОХДД $^{13}C_{12}$	40	1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	20
2,3,7,8-ТХДФ $^{13}C_{12}$	20	1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ $^{13}C_{12}$	20
1,2,3,7,8-ПеХДФ $^{13}C_{12}$	20	—	—

Виалы укупоривают навинчиваемыми крышками с прокладками и хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С не более 2 лет.

6.3.2 Приготовление рабочего раствора изотопно-меченого внутреннего стандарта (раствор *ISS*-1)

Для приготовления рабочего раствора *ISS*-1 в виалы последовательно вносят по 50 мм^3 раствора *ISS* (см. 5.3.1) и 950 мм^3 нонана. Массовая концентрация 1,2,3,4-ТХДД $^{13}C_{12}$ и 1,2,3,7,8,9-ГкХДД $^{13}C_{12}$ составляет 10 нг/см^3.

Виалы укупоривают навинчиваемыми крышками с прокладками и хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С не более 2 лет.

7 Отбор и подготовка проб

7.1 Отбор проб

7.1.1 Отбор проб мяса, субпродуктов — по ГОСТ 7269.

7.1.2 Отбор проб мяса и печени птицы — по ГОСТ 31467.

7.1.3 Отбор проб масла из коровьего молока — по ГОСТ 26809.2.

7.1.4 Отбор проб животных жиров — по ГОСТ 8285.

7.1.5 Отбор проб кормов, кормовых добавок — по ГОСТ 13496.0, кормовой муки животного происхождения — по ГОСТ 17681.

7.1.6 Пробы, отобранные по 7.1.1 и 7.1.2, при отсутствии возможности анализа в день отбора замораживают и хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С до проведения анализа, но не более 2 мес.

7.2 Подготовка проб

7.2.1 Мышечную ткань предварительно очищают от грубой соединительной ткани. Мясо, субпродукты измельчают на гомогенизаторе.

Пробы кормов, кормовых добавок измельчают на лабораторной мельнице.

Пробы животных жиров, масла из коровьего молока используют без подготовки.

7.2.2 Определение массовой доли сырого жира в анализируемой пробе

Для проведения ускоренной экстракции растворителями следует учитывать массовую долю сырого жира в анализируемой пробе. Для этого растирают в фарфоровой ступке 5—10 г пробы с 15—20 г

сернокислого безводного натрия до получения однородной сыпучей массы. Полученную смесь помещают в экстракционную ячейку вместимостью 33 см^3, заполненную согласно рисунку 1.

1) Бумажный фильтр
2) Безводный сернокислый натрий — 2 г
3) Подготовленная проба (см. 7.2.2)
4) Безводный сернокислый натрий до края экстракционной ячейки
5) Бумажный фильтр

Рисунок 1 — Схема заполнения экстракционной ячейки

Заполненную ячейку помещают в экстрактор, устанавливая параметры экстракции ПХДД/ПХДФ в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4

Параметр	Условия
Температура, °С	120
Время нагревания, мин	5
Количество циклов	2
Растворитель	н-Гексан-изопропанол 1:1 (см. 6.2.2.7)
Давление, МПа	10
Время термостатирования, мин	15
Объем растворителя от вместимости ячейки, %	50
Вместимость ячейки, см^3	33
Время продувки азотом, с	100

Полученный экстракт количественно переносят из приемного флакона экстрактора в предварительно высушенную до постоянной массы круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 60 °С. Затем помещают колбу в сушильный шкаф и высушивают при температуре 105 °С до постоянной массы. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью ± 0,001 г.

Массовую долю сырого жира X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_1 - M_2)100}{M}, \quad (1)$$

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

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

M — масса анализируемой пробы, г.

7.3 Экстракция ПХДД/ПХДФ

7.3.1 Массу анализируемой пробы для проведения экстракции вычисляют таким образом, чтобы в ней содержалось от 3 до 5 г жира.

Для проб влажностью менее 15 % гомогенат пробы растирают в фарфоровой ступке с диатомитовой землей до получения сыпучей смеси и используют для ускоренной экстракции.

Для проб влажностью более 15 % гомогенат пробы растирают в фарфоровой ступке с диатомитовой землей и высушивают в микроволновой печи в течение 2—3 мин или в сушильном шкафу при температуре от 90 до 110 °С до сыпучего состояния. Высушенную пробу повторно растирают до однородного состояния и используют для ускоренной экстракции.

Диатомитовую землю берут из расчета 2 г осушителя на 1 г гомогената пробы.

7.3.2 Подготовленную по 7.3.1 пробу (пробы животных жиров, масла из коровьего молока используют без подготовки) помещают в экстракционную ячейку вместимостью 66 см^3, заполненную согласно рисунку 2.

1) Бумажный фильтр
2) Безводный сернокислый натрий — 2 г
3) Силикагель, импрегнированный серной кислотой (см. 6.2.1.1), — 15 г
4) Безводный сернокислый натрий — 2 г
5) Силикагель, импрегнированный серной кислотой (см. 6.2.1.1), — 10 г
6) Безводный сернокислый натрий — 2 г
7) Силикагель, импрегнированный серной кислотой (см. 6.2.1.1), — 5 г
8) Фильтр из стекловолокна
9) Подготовленная проба
10) 10 мм^3 раствора *LCS*-1 (см. 6.3.1)
11) Диатомитовая земля до края экстракционной ячейки
12) Бумажный фильтр

Рисунок 2 — Схема заполнения экстракционной ячейки вместимостью 66 см^3

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

7.3.4 Заполненную экстракционную ячейку помещают в экстрактор, устанавливая параметры экстракции ПХДД/ПХДФ в соответствии с таблицей 5.

Таблица 5

Параметр	Условия
Температура, °С	120
Время нагревания, мин	10
Количество циклов	2
Растворитель	Дихлорметан-н-гексан 60:40 (см. 6.2.2.3)
Давление, МПа	10
Время термостатирования, мин	5
Объем растворителя от вместимости ячейки, %	60
Вместимость ячейки, см^3	66
Время продувки азотом, с	100

7.3.5 Полученный экстракт количественно переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, упаривают на ротационном испарителе при температуре от 35 до 37 °С до объема от 1 до 2 см^3 и проводят очистку методом колоночной хроматографии по 7.4.

7.4 Очистка экстракта методом колоночной хроматографии

7.4.1 Очистка на многослойной колонке

В стеклянную колонку длиной не менее 300 мм и внутренним диаметром 10 мм (см. 5.1) помещают слой стекловаты (см. 6.1.4) и заполняют в следующем порядке:

а) 2,5 см силикагеля, импрегнированного серной кислотой (см. 6.2.1.1);
б) 0,5 см безводного сернокислого натрия;
в) 2,5 см силикагеля, импрегнированного серной кислотой;
г) 0,5 см безводного сернокислого натрия;
д) 2,5 см силикагеля, импрегнированного серной кислотой.

Каждый вносимый слой уплотняют постукиванием.

Для смачивания сорбентов через колонку пропускают 20 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 25:75 (см. 6.2.2.5). Под колонку подставляют чистую круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ для сбора элюата. Затем в колонку вносят концентрированный экстракт (см. 7.3.5). Стенки колбы обмывают не менее двух раз 1 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 25:75 (см. 6.2.2.5) и вносят смывки в колонку последовательно. Элюируют аналиты 25 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 25:75. Элюат концентрируют на роторном испарителе до объема примерно 0,1 $см^3$, приливают 1 $см^3$ н-гексана и переходят к очистке на колонке с активированным щелочным оксидом алюминия.

7.4.2 Очистка на колонке с активированным щелочным оксидом алюминия

В стеклянную колонку длиной не менее 150 мм и внутренним диаметром 10 мм помещают слой стекловаты (см. 6.1.4), 4 г активированного щелочного оксида алюминия (см. 6.2.1.4) и 1 см безводного сернокислого натрия. Под колонку подставляют круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Колонку промывают 20 $см^3$ н-гексана и вносят концентрированный элюат, полученный по 7.4.1, до того как мениск растворителя достигнет сорбента, затем колонку промывают последовательно 20 $см^3$ н-гексана и 20 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 5:95 (см. 6.2.2.2) и отбрасывают собранный элюат. Затем подставляют чистую круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ и элюируют 50 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 60:40 (см. 6.2.2.3). Элюат концентрируют на роторном испарителе до объема примерно 0,1 $см^3$, приливают 1 $см^3$ н-гексана и переходят к очистке на колонке с активированной смесью угля и целита.

7.4.3 Очистка на колонке с активированной смесью угля и целита

В стеклянную колонку длиной не менее 100 мм и внутренним диаметром 8 мм помещают слой стекловаты, 0,55 г активированной смеси угля с целитом (см. 6.2.1.3) и уплотняют тампоном из стекловаты. Подставляют круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ и промывают колонку последовательно:

а) 5 $см^3$ толуола;
б) 2 $см^3$ смеси дихлорметан-метанол-толуол 15:4:1 (см. 6.2.2.6);
в) 1 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 1:1 (см. 6.2.2.4);
г) 5 $см^3$ н-гексана.

На промытую колонку наносят концентрированный элюат, полученный по 7.4.2, стенки колбы последовательно обмывают два раза 1 $см^3$ н-гексана и вносят смывки в колонку. Колонку элюируют последовательно:

а) дважды по 3 $см^3$ н-гексана;
б) 2 $см^3$ смеси дихлорметан-н-гексан 1:1 (см. 6.2.2.4);
в) 2 $см^3$ смеси дихлорметан-метанол-толуол 15:4:1 (см. 6.2.2.6).

Элюат отбрасывают, затем колонку переворачивают, подставляют чистую круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ для сбора элюата и элюируют колонку 20 $см^3$ толуола с использованием одноканальной пипетки. Полученный элюат концентрируют на роторном испарителе до объема примерно 0,5 $см^3$.

Сконцентрированный элюат количественно переносят с использованием н-гексана в виалу, предварительно добавив в нее 0,01 $см^3$ нонана. Осторожно упаривают в токе азота. Когда объем растворителя в виале достигнет примерно 0,1 $см^3$, добавляют 0,01 $см^3$ раствора *ISS*-1 (см. 6.3.2) и продолжают упаривание до 0,01 $см^3$. Полученный элюат используют для определения содержания ПХДД/ПХДФ.

7.5 Приготовление холостой пробы

Приготовление холостой пробы для контроля чистоты реактивов и посуды проводят по 7.3 и 7.4, не добавляя пробу.

8 Порядок определения ПХДД/ПХДФ

8.1 Параметры хроматографических измерений

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

8.1.2 Например, для кварцевых капиллярных колонок длиной 30 или 60 м, диаметром 0,25 мм, с неподвижной полярной фазой толщиной не более 0,25 мкм устанавливают следующие параметры:

а) хроматографическая программа:

1) режим инжектора — без деления потока,
2) задержка продувки инжектора — 2 мин,
3) время сброса растворителя — 5 мин,
4) газ-носитель — гелий,
5) поток газа-носителя — 1,2 $см^3$/мин,
6) инжектируемый объем — 1,0 $мм^3$;

б) программирование температуры:

1) начальная температура — 110 °С,
2) изотерма — 3,0 мин,
3) программируемый нагрев — до температуры 200 °С со скоростью 20,0 °С/мин,
4) изотерма — 10 мин,
5) программируемый нагрев — до температуры 310 °С со скоростью 4 °С/мин,
6) температура инжектора — 280 °С,
7) скорость потока гелия через колонку — 1,2 $см^3$/мин,
8) общее время определения — 60 мин;

в) режим масс-спектрометра:

1) температура интерфейса — 280 °С,
2) температура ионного источника — 280 °С.

8.1.3 Масс-спектрометрическое измерение проводят в режиме селективного сканирования характеристических ионов аналитов. Значения отношения массы к заряду характеристических ионов (ионы, присущие только данному соединению), используемых при измерении, приведены в таблице 6.

Таблица 6

Определяемый конгенер ПХДД/ПХДФ	Значение отношения массы к заряду характеристических ионов *m/z*	Тип иона
ТХДФ	303,9016	М
	305,8987	М + 2
ТХДФ $^{13}C_{12}$	315,9419	М
	317,9389	М + 2
ТХДД	319,8965	М
	321,8936	М + 2
ТХДД $^{13}C_{12}$	331,9368	М
	333,9339	М + 2
ПеХДФ	339,8597	М + 2
	341,8567	М + 4
ПеХДФ $^{13}C_{12}$	351,9000	М + 2
	353,8970	М + 4
ПеХДД	355,8546	М + 2
	357,8516	М + 4
ПеХДД $^{13}C_{12}$	367,8949	М + 2
	369,8919	М + 4
ГкХДФ	373,8208	М + 2
	375,8178	М + 4

Окончание таблицы 6

Определяемый конгенер ПХДД/ПХДФ	Значение отношения массы к заряду характеристических ионов *m/z*	Тип иона
ГкХДФ $^{13}C_{12}$	383,8639	M
	385,8610	M + 2
ГкХДД	389,8157	M + 2
	391,8127	M + 4
ГкХДД $^{13}C_{12}$	401,8559	M + 2
	403,8529	M + 4
ГпХДФ	407,7818	M + 2
	409,7789	M + 4
ГпХДФ $^{13}C_{12}$	417,8253	M
	419,8220	M + 2
ГпХДД	423,7766	M + 2
	425,7737	M + 4
ГпХДД $^{13}C_{12}$	435,8169	M + 2
	437,8140	M + 4
ОХДФ	441,7428	M + 2
	443,7399	M + 4
ОХДД	457,7377	M + 2
	459,7348	M + 4
ОХДД $^{13}C_{12}$	469,7779	M + 2
	471,7750	M + 4

8.1.4 Контроль чувствительности хромато-масс-спектрометра осуществляют введением в инжектор хроматографа 1 мм^3 градуировочного стандарта CS_1 (см. 5.3.2). Полученное соотношение сигнал/шум для ТХДД должно быть не менее 10.

8.2 Градуировка хромато-масс-спектрометрической системы

8.2.1 Градуировку и расчет параметров градуировочной характеристики проводят в каждой серии анализов с использованием программного обеспечения хромато-масс-спектрометрической системы.

8.2.2 Градуировка заключается в построении зависимости площади пиков определяемых конгенеров ПХДД/ПХДФ от их концентрации. Градуировку выполняют путем анализа смесей градуировочных стандартов CS_1—CS_5 (см. 5.3.2).

8.2.3 Для оценки фона (чистоты хромато-масс-спектрометрической системы) перед началом работы в инжектор хроматографа вносят 1 мм^3 нонана и записывают масс-хроматограмму. На хроматограмме не должны присутствовать пики ПХДД/ПХДФ.

8.2.4 Проводят измерения градуировочных стандартов CS_1—CS_5 (см. 5.3.2) в порядке возрастания их концентраций в условиях, приведенных в 8.1.2. Каждый раствор градуировочных стандартов измеряют два раза.

Записывают масс-хроматограмму каждого раствора и с использованием программы обработки по сигналам характеристических ионов и соответствующих суррогатных изотопно-меченых стандартов определяют времена удерживания и площади пиков, соответствующие каждому определяемому конгенеру.

8.2.5 Для каждого раствора градуировочных стандартов определяют относительный фактор отклика RRF_n каждого нативного (природного) конгенера ПХДД/ПХДФ относительно соответствующего изотопно-меченого конгенера, который вычисляют по формуле

$$RRF_n = \frac{S_{ns}\, m_{is}}{S_{is}\, m_{ns}}, \quad (2)$$

где S_{ns} — площадь пика конгенера ПХДД/ПХДФ в градуировочном растворе;

m_{is} — масса соответствующего изотопно-меченого конгенера в градуировочном растворе, нг;

S_{is} — площадь пика соответствующего изотопно-меченого конгенера суррогатного стандарта в растворе градуировочного стандарта;

m_{ns} — масса конгенера ПХДД/ПХДФ в градуировочном растворе, нг.

Массу изотопно-меченого конгенера в градуировочном растворе m, нг, и массу конгенера ПХДД/ПХДФ в градуировочном растворе m, нг, вычисляют по формуле

$$m = C\,V, \quad (3)$$

где C — массовая концентрация соответствующего конгенера в соответствующем градуировочном растворе, нг/см^3;

V — объем добавленного раствора *LCS*-1 или *ISS*-1 соответственно, см^3.

Допустимое относительное стандартное отклонение значений относительного фактора отклика *RRF* не должно превышать 20 % для всех градуировочных растворов.

8.2.6 При установке градуировочной характеристики используют линейную регрессию, которую считают приемлемой, если рассчитанное программным обеспечением значение квадрата коэффициента корреляции для градуировочной характеристики каждого конгенера составляет не менее 0,98. Установку градуировочной характеристики проводят при каждой серии измерений заново.

8.3 Проведение измерения

8.3.1 Для определения ПХДД/ПХДФ в инжектор хроматографа вводят 1,0 мм^3 экстракта, подготовленного по 7.3, 7.4, и проводят измерения в условиях, указанных в 8.1.2. Записывают масс-хроматограммы, идентифицируют каждый конгенер ПХДД/ПХДФ и соответствующий ему изотопно-меченый конгенер суррогатного стандарта по масс-спектру и совпадению времен удерживания.

8.3.2 Времена удерживания конгенеров ПХДД/ПХДФ определяют при анализе градуировочных растворов. Для коррекции систематических сдвигов времен удерживания нативных (природных) конгенеров при обработке хроматограмм в качестве реперных пиков используют соответствующие изотопно-меченые конгенеры ПХДД/ПХДФ.

8.3.3 Допустимое относительное отклонение абсолютных времен удерживания нативных (природных) конгенеров от абсолютных времен удерживания их изотопно-меченых аналогов не должно превышать 0,2 %.

8.3.4 Соотношение интенсивностей характеристических ионов на вершине пиков не отличается более чем на 15 % от значений, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 — Допустимый интервал соотношений площадей пиков характеристических ионов

Конгенер	Измеряемое соотношение площадей пиков ионов	Допустимый интервал соотношений площадей указанных пиков ионов
ТХДФ, ТХДД	M/(M + 2)	0,65—0,89
ПеХДФ, ПеХДД	(M + 2)/(M + 4)	1,32—1,78
ГкХДФ, ГеХДД	(M + 2)/(M + 4)	1,05—1,43
ГпХДФ, ГпХДД	(M + 2)/(M + 4)	0,88—1,20
ОХДФ, ОХДД	(M + 2)/(M + 4)	0,76—1,02

Анализ экстрактов проводят по 8.3.1. Вычисляют отношение площадей хроматографических пиков на масс-хроматограммах ионов M1 и M2, регистрируемых для каждого определяемого соединения и внутреннего стандарта, и сравнивают его со значением, приведенным в таблице 7. Это отношение

должно находиться в пределах допустимого интервала. Если время удерживания данного конгенера совпадает со временем удерживания соответствующего изотопно-меченого внутреннего стандарта и отношение площадей пиков лежит в указанных пределах, то этот конгенер ПХДД/ПХДФ в данной пробе считают идентифицированным.

9 Обработка результатов

Массовую долю каждого конгенера ПХДД/ПХДФ в экстракте анализируемой пробы X_i, нг/кг, вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{S_n\, m_i}{S_{sur}\, RRF_n\, M}, \quad (4)$$

где S_n — площадь пика конгенера ПХДД/ПХДФ;

m_i — масса введенного изотопно-меченого стандарта, нг;

S_{sur} — площадь пика соответствующего конгенера изотопно-меченого суррогатного стандарта ПХДД/ПХДФ;

RRF_n — относительный фактор отклика для каждого конгенера ПХДД/ПХДФ, вычисленный по формуле (2);

M — масса пробы, взятой для анализа, кг.

Пересчет массовой доли каждого конгенера ПХДД/ПХДФ в экстракте анализируемой пробы на жировую фракцию $X_ж$, %, проводят по формуле

$$X_ж = \frac{X_i\, 100}{X}, \quad (5)$$

где X_i — массовая доля каждого конгенера ПХДД/ПХДФ в экстракте анализируемой пробы C_i, нг/кг, вычисленная по формуле (4);

X — массовая доля сырого жира, %, вычисленная по формуле (1).

10 Метрологические характеристики

Установленный в настоящем стандарте метод обеспечивает выполнение измерений массовой доли ПХДД/ПХДФ с расширенной неопределенностью результатов измерений при коэффициенте охвата $k = 2$, указанной в таблице 8.

Таблица 8 — Показатели правильности и прецизионности метода при проведении измерений содержания ПХДД/ПХДФ

Аналит	Диапазон измерений массовой доли, нг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности V_i, %, при коэффициенте охвата $k = 2$	Показатель повторяемости (относительное стандартное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Индивидуальные конгенеры ПХДД/ПХДФ	От 1,0 до 4,0 включ.	84	21	42	58
	Св. 4,0 до 30,0 включ.	32	8	16	22

11 Оформление результатов измерений

Результаты измерений ПХДД/ПХДФ округляют до двух значащих цифр и выражают в нанограммах на килограмм ТЭК ВОЗ* (в соответствии с ТЭФ ВОЗ для каждого конгенера, указанного в приложении А).

* Диоксиновый эквивалент токсичности (ТЭК ВОЗ) конгенеров ПХДД/ПХДФ — значение, выраженное в относительных величинах токсичности, установленных Всемирной организацией здравоохранения.

Для выражения концентрации ПХДД/ПХДФ в ТЭК ВОЗ полученные значения массовой доли конгенеров (нг/кг) умножают на соответствующий ТЭФ ВОЗ. Результаты определения ПХДД/ПХДФ выражают суммой массовых долей конгенеров (нг/кг) ТЭК ВОЗ, округленной до двух значащих цифр.

Сумму массовых долей ПХДД/ПХДФ (нг/кг) ТЭК ВОЗ принимают за окончательный результат.

Результаты определения ПХДД/ПХДФ представляют с указанием массовой доли и границ погрешности (расширенной неопределенности), $1 \cdot 10^{-6}$ млн$^{-1}$ (нг/кг), ТЭК ВОЗ

$$\sum (X_i \, TEF_i) \pm U_{\text{отн}}, \tag{6}$$

где X_i — массовая доля конгенера ПХДД/ПХДФ в пробе, нг/кг;

TEF_i — коэффициент эквивалентной токсичности i-го конгенера ПХДД/ПХДФ;

$U_{\text{отн}}$ — расширенная неопределенность с коэффицентом охвата двух результатов количественного определения суммы ПХДД/ПХДФ, вычисляемая по формуле

$$U_{\text{отн}} = \sqrt{\sum (V_i \, TEF_i)^2}, \tag{7}$$

где V_i — значение относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата двух результатов количественного определения i-го конгенера ПХДД/ПХДФ, %;

TEF_i — коэффициент эквивалентной токсичности i-го конгенера ПХДД/ПХДФ.

12 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества измерений обеспечивается выполнением следующих условий:

- анализ проб проводят сериями. Каждая серия включает до 10 проб, одну из которых анализируют дважды, и холостую пробу;

- оперативный контроль точности и правильности измерений обеспечивается анализом изотопно-меченых суррогатных стандартов — аналогов определяемых веществ, вводимых в каждую пробу на стадии ее подготовки.

Критерии качества анализа:

- отклонение результатов при двойном анализе пробы (предел повторяемости r, %) — не превышает значения, указанного в таблице 8;

- значения величины извлечения конгенеров REC_s находятся в диапазоне от 50 до 110 %. Коэффициент извлечения каждого конгенера изотопно-меченого стандарта REC_s вычисляют по формуле

$$REC_s = \frac{S_{sur} \, m_r}{S_r \, m_s \, RRF_{sr}}, \tag{8}$$

где S_{sur} — площадь пика каждого конгенера изотопно-меченого суррогатного стандарта на хроматограмме анализируемой пробы;

m_r — масса введенного в анализируемую пробу изотопно-меченого внутреннего стандарта, нг, вычисленного по формуле (3);

S_r — площадь пика каждого конгенера изотопно-меченого внутреннего стандарта на хроматограмме анализируемой пробы

$$S_r = \frac{\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \right)}{\bar{x} \, 100}, \tag{9}$$

где x_i — фактор отклика каждого конгенера (RRF) для i-го раствора градуировочных стандартов;

$\bar{x}$ — среднее значение фактора отклика каждого конгенера;

n — количество уровней градуировки;

m_s — масса введенного в анализируемую пробу изотопно-меченого суррогатного стандарта, нг, вычисленного по формуле (3);

RRF_{sr} — относительный фактор отклика для каждого конгенера изотопно-меченого суррогатного стандарта, вычисляемый по концентрациям аналита и соответствующего внутреннего

стандарта в градуировочном растворе и полученных для них площадей хроматографических пиков

$$RRF_{sr} = \frac{S_{sur}\, m_r}{S_r\, m_{sur}}, \quad (10)$$

где S_{sur} — площадь пика каждого конгенера изотопно-меченого суррогатного стандарта на хроматограмме раствора градуировочного стандарта;

m_r — масса изотопно-меченого внутреннего стандарта в растворе градуировочного стандарта, нг, вычисленного по формуле (3);

S_r — площадь пика каждого конгенера изотопно-меченого внутреннего стандарта на хроматограмме раствора градуировочного стандарта;

m_{sur} — масса изотопно-меченого суррогатного стандарта в растворе градуировочного стандарта, нг, вычисленного по формуле (3);

- чувствительность прибора определяют после каждой настройки прибора путем анализа раствора градуировочного стандарта CS_1, приемлемый критерий качества — соотношение сигнал:шум больше 10:1;

- линейность градуировки проверяют по результатам анализа растворов градуировочных стандартов CS_1—CS_5 (см. 5.3.2). Допустимое относительное стандартное отклонение относительного фактора отклика RRF_n, вычисленного по формуле (2), должно быть меньше 20 %.

При невыполнении любого из перечисленных условий принимают меры по выявлению причин и повторяют анализ проб.

Приложение А
(обязательное)

Диоксиновый эквивалент токсичности (ТЭК ВОЗ) конгенеров ПХДД/ПХДФ

А.1 Диоксиновый эквивалент токсичности (ТЭК ВОЗ) конгенеров ПХДД/ПХДФ приведен в таблице А.1.

Таблица А.1

Конгенер	ТЭК ВОЗ
Дибензодиоксины:	
2,3,7,8-ТХДД	1,0000
1,2,3,7,8-ПеХДД	1,0000
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	0,1000
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	0,1000
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	0,1000
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	0,0100
ОХДД	0,0003
Дибензофураны:	
2,3,7,8-ТХДФ	0,1000
1,2,3,7,8-ПеХДФ	0,0300
2,3,4,7,8-ПеХДФ	0,3000
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	0,1000
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	0,1000
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	0,1000
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	0,1000
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	0,0100
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	0,0100
ОХДФ	0,0003

УДК 637.07:614.3:006.354

МКС 65.120
67.050
67.100.20
67.120.10
67.120.20
67.200.10

Ключевые слова: пищевые продукты, продовольственное сырье, корма, кормовые добавки, диоксины, метод определения содержания ПХДД/ПХДФ хромато-масс-спектрометрией высокого разрешения

БЗ 9—2018/16

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 31.08.2018. Подписано в печать 17.09.2018. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

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

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

gost.e-ecolog.ru