

■ РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26

УДК 543.544:53.089.68

РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО ВТОРИЧНОГО ЭТАЛОНА И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТНОЙ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© Шохина О.С.^а, Медведевских М.Ю.^а, Крашенинина М.П.^а, Макарова С.Г.^а,
Крылов А.И.^б, Ткаченко И.Ю.^б, Михеева А.Ю.^б

^а ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: lab241@uniim.ru

^б ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева»
г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию 2 марта 2017 г., после доработки – 30 марта 2017 г.
Принята к публикации 3 апреля 2017 г.

Статья посвящена разработке государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии. В работе представлен состав государственного вторичного эталона, а также представлены результаты оценивания метрологических характеристик. Рассмотрена проблема обеспечения требования прослеживаемости результатов измерений до единиц СИ. Предложено два подхода получения единицы от государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208–2014: методом сличений и с помощью эталонов сравнения. Приведены примеры реализации указанных подходов, использованные в ходе разработки стандартных образцов токсичных веществ, а именно стандартного образца состава п,п-ДДТ (п,п-ДДТ СО УНИИМ) и состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле (C₂₀H₁₂ СО УНИИМ). Описаны результаты установления метрологических

Ссылка при цитировании:

Разработка государственного вторичного эталона и стандартных образцов состава на основе жидкостной и газовой хроматографии / О.С. Шохина [и др.] // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 1. С. 9–26. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26.

For citation:

Shokhina O. S., Medvedevskikh M.Yu., Krasheninina M.P., Makarova S.G., Krylov A.I., Tkachenko I.Yu., Mikheeva A.Yu. Development of the state secondary measurement standard and certified reference materials for composition on the basis of liquid and gas chromatography. *Standartnye obrazcy = Reference materials*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 9–26. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26 (In Russ.).

характеристик стандартных образцов, включая стандартную неопределенность, обусловленную способом определения аттестованного значения, а также стандартные неопределенности от неоднородности, кратковременной и долговременной нестабильности.

Ключевые слова: эталоны, стандартные образцы, газовая хроматография, жидкостная хроматография, прослеживаемость результатов измерений, стандартный образец состава *p,p*-ДДТ, стандартный образец состава раствора бенз(α)пирена в ацетонитриле, токсичные вещества

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26

DEVELOPMENT OF THE STATE SECONDARY MEASUREMENT STANDARD AND CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR COMPOSITION ON THE BASIS OF LIQUID AND GAS CHROMATOGRAPHY

© Olga S. Shokhina^a, Maria Yu. Medvedevskikh^a, Maria P. Krasheninina^a, Svetlana G. Makarova^a, Anatoliy I. Krylov^b, Irina Yu. Tkachenko^b, Alena Yu. Mikheeva^b

^aUral Research Institute for Metrology (UNIIM)
Ekaterinburg, the Russian Federation
e-mail: lab241@uniim.ru

^bD.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM),
St. Petersburg, the Russian Federation
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Received – March 2, 2017; Revised – March 30, 2017

Accepted for publication – April 3, 2017

*The article is devoted to the development of the state secondary measurement standard of mass fraction units and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on gas and liquid chromatography. The composition of the state secondary measurement standard, as well as the results of evaluating metrological characteristics have been considered. The problem of ensuring the traceability of measurement results to SI units is given in the article. Two approaches are proposed for obtaining a unit from the state primary standard of mass (molar) fraction units and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotopic dilution and gravimetry GET 208–2014: by comparing and using transfer standards. Examples of implementing the indicated approaches used during the development of reference materials of toxic substances, namely a certified reference material for composition of *p,p*-DDT (*p,p*-DDT, CRM of UNIIM) and a certified reference material for composition of benz(α)pyrene solution in acetonitrile ($C_{20}H_{12}$, CRM of UNIIM) are given. Results of determining metrological characteristics of reference materials including standard uncertainty due to characterization and standard uncertainties due to inhomogeneity, short and long-term instabilities are described.*

Key words: measurement standards, certified reference materials, gas chromatography, liquid chromatography, traceability of measurement results, CRM for composition of *p,p*-DDT, CRM for composition of benz(α)pyrene solution in acetonitrile, toxic substances

Введение

Непрерывное развитие органического синтеза, в особенности на базе нефти, природного газа и угля, рост производства полимеров, элементоорганических соединений, биологически активных препаратов для медицины, сельского хозяйства, запросы биологии, органической химии, требования охраны окружающей среды – все это предполагает развитие органического анализа [1, 2].

Существующая потребность в метрологическом обеспечении результатов органического анализа привела в 2014 году к созданию государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии (далее ГЭТ 208–2014)¹, а также к разработке поверочной схемы, регламентирующей систему передачи единиц в области органического анализа [3]. Метрологические характеристики ГЭТ 208–2014 представлены в табл. 1.

¹ ГЭТ 208–2014. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/08_standard/2list.aspx?z=&n=208-2014&r=.

На основе анализа измерительных потребностей в области органического анализа составлен перечень приоритетных направлений измерительных химико-аналитических задач, реализуемых на ГЭТ 208–2014. Методологические подходы составления перечня представлены в [4].

Однако список органических компонентов, подлежащих контролю, непрерывно растет, что накладывает дополнительные требования к метрологическому обеспечению соответствующих методов контроля, созданию стандартных образцов чистых органических веществ, матричных стандартных образцов, а также к передаче единицы до рабочих средств измерений и испытательных лабораторий. При этом в соответствии с [3] ГЭТ 208–2014 может быть применен для передачи единиц содержания органических компонентов вторичным эталонам. В связи с этим в ФГУП «УНИИМ» в период с 2015–2016 гг. в рамках НИР «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке комплекса метрологического обеспечения идентификации токсичных веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье» были проведены работы по созданию высокоточной измерительной установки в виде государственного вторичного эталона, а также рассмотрению вопросов идентификации токсичных веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье [5].

Таблица 1. Метрологические характеристики ГЭТ 208–2014 [3]

Table 1. Metrological characteristics of GET 208–2014

Наименование характеристики		Массовая (молярная) доля компонентов в чистых веществах и растворах органических веществ и материалов $1,0 \times 10^{-9}$ – 99,99 %	Массовая концентрация компонентов $1,0 \times 10^{-5}$ – 100 г/дм ³ и молярная концентрация компонентов $0,20 \times 10^{-3}$ – 2,0 моль/дм ³ в веществах и растворах органических веществ и материалов
Относительное среднеквадратическое отклонение S_0 , %		1,1 – 0,004 при $n = 5$	1,1 – 0,4 при $n = 5$
Относительная неисключенная систематическая погрешность Θ_0 (при $P = 0,95$), %		1,7 – 0,005	1,7 – 0,5
Стандартная неопределенность, %	типа А	1,1 – 0,004 при $n = 5$	1,1 – 0,4 при $n = 5$
	типа В	1,0 – 0,003	1,0 – 0,3
Расширенная неопределенность, % при $k = 2$		3,0 – 0,010	3,0 – 1,0

Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208–1–2016

Государственный вторичный эталон, предназначенный для воспроизведения, передачи и хранения единиц содержания токсичных веществ в пищевых продуктах, создан на основе газовой и жидкостной хроматографии.

Газовая хроматография традиционно применяется для анализа широкого круга термостабильных соединений: предельных и непредельных углеводородов, нефтепродуктов, спиртов, кетонов, альдегидов, пестицидов, полиароматических углеводородов, наркотических средств и т.п. Ограничения метода связаны с невозможностью проведения анализа высокополярных и термонеустойчивых соединений. Проблема может быть решена путем использования реакций дериватизации, то есть получения некоторого производного, удовлетворяющего условиям анализа [6].

В составе ГВЭТ 208–1–2016 газовая хроматография представлена газовым хроматографом Agilent 7890A с масс-спектрометрическим детектором Triple Quad Agilent 7000 (Agilent Technologies, США).

Жидкостная хроматография применима для анализа жидких и твердых органических веществ, в том числе плохо летучих и термически нестабильных, поскольку хроматографическое разделение проводится при температурах, близких к комнатной [7]. В составе ГВЭТ 208–1–2016 жидкостная хроматография представлена модульной системой для высокоэффективной жидкостной хроматографии «Маэстро-14» в комплекте с детектором на диодной матрице и флуориметрическим детектором (ООО «Интерлаб Сервис», Россия).

Определение содержания токсичных веществ в пищевых продуктах является сложной многоступен-

чатой процедурой, первый этап которой предполагает извлечение аналитов из матрицы. При этом важно, чтобы процедура экстракции была максимально селективной по отношению к аналитам, то есть обеспечивала высокую эффективность экстракции целевых веществ при минимальном извлечении сопутствующих соединений. В аналитической практике существует множество методов экстракции и технических решений для их реализации, тем не менее референтным методом до сих пор является экстракция в аппарате Сокслета, эффективность которой признана эталонной [8]. По этой причине в состав ГВЭТ 208–1–2016 включен блок пробоподготовки, состоящий из экстрактора – аппарата Сокслета SER 148 и гидрализатора HU6 (Velp scientifica, Италия).

Полный состав ГВЭТ 208–1–2016 представлен на рис. 1.

В рамках работ по созданию ГВЭТ 208–1–2016 была разработана методика аттестации эталона «МА 241–0252–2016 «Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208–1–2016. Методика первичной и периодической аттестации». Разработанный документ включает в себя процедуру калибровки эталона, которая предусматривает применение ГЭТ 208–2014, эталона сравнения *п,п*-ДДТ, эталона сравнения бенз(α)пирена. Метрологические характеристики эталонов сравнения приведены в табл. 2.

Калибровка эталона состоит из ряда процедур, нацеленных на определение действительных значений метрологических характеристик ГВЭТ 208–1–2016:

- 1) оценка метрологических характеристик выходного сигнала масс-селективного детектора (МСД);
- 2) оценка метрологических характеристик выходного сигнала флуориметрического детектора;
- 3) оценка метрологических характеристик выходного сигнала детектора на диодной матрице;

Таблица 2. Метрологические характеристики эталонов сравнения
Table 2. Metrological characteristics of transfer standards

Наименование чистого вещества	Массовая доля основного компонента, %	Расширенная неопределенность U (при $k = 2$), % (абс.)
<i>п,п</i> -ДДТ (1,1,1-Трихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этан)	0,1239	0,0005
Бенз(α)пирен	99,25	0,34

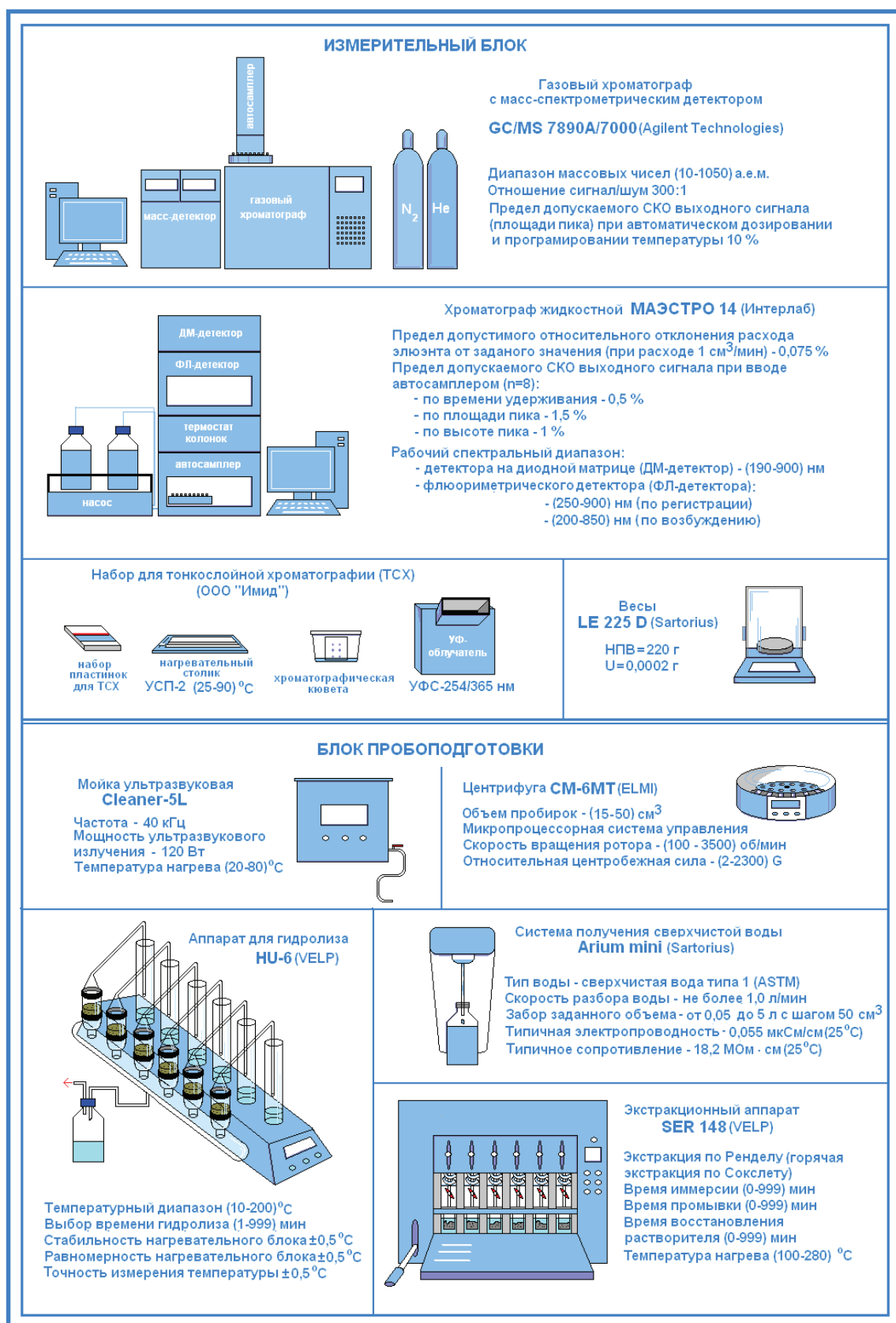


Рис. 1. Блок-схема ГВЭТ 208–1–2016
Fig. 1. Block diagram of GVET 208–1–2016

4) определение чистоты (массовой доли основного вещества) образца *п,п*-ДДТ с последующим сравнением результатов измерений, полученных на ГЭТ 208–2014 и ГВЭТ 208–1–2016 с учетом заявленных расширенных неопределенностей эталонов;

5) построение градуировочных характеристик с применением эталонов сравнения *п,п*-ДДТ и бенз(α)пирена, проведение измерений одного из градуировочных растворов с последующим сравнением результатов измерений, полученных на ГВЭТ 208–1–2016 со значением, полу-

ченным по процедуре приготовления от аттестованных значений эталонов сравнения.

Оценка метрологических характеристик выходных сигналов детекторов, входящих в состав ГВЭТ 208–1–2016

Результаты калибровки ГВЭТ 208–1–2016 при оценке стандартного отклонения и стандартной неопределенности типа А результатов измерений выходного сигнала (площади пика) при автоматическом дозировании приведены в табл. 3.

Таблица 3. Стандартное отклонение и стандартная неопределенность типа А результатов измерений выходного сигнала (площади пика) при автоматическом дозировании

Table 3. Standard deviation and standard uncertainty of type A of measurement results of the output signal (peak area) with automatic dosing

Результаты измерений	Среднее значение выходного сигнала (площади пика), усл. ед	Стандартная неопределенность типа А, отклонение результата измерений выходного сигнала, усл. ед	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Среднеквадратическое отклонение результата измерений выходного сигнала, усл. ед	Относительное среднеквадратическое отклонение, %
Масс-селективный детектор					
122397069,1	117987636,3	1304700,15	1,11	1304700,154	1,11
115155212,8					
115504052,1					
118440923,8					
118440923,8					
Флуориметрический детектор					
1097,739	1100,2458	2,90	0,26	2,90	0,26
1094,323					
1094,839					
1108,150					
1106,178					
Детектор на диодной матрице					
10,5342	10,55072	0,25	2,37	0,25	2,37
10,3913					
9,8975					
11,4418					
10,4888					

Таблица 4. Результаты измерений массовой доли групп примесей в чистом *p,p*-ДДТ на ГВЭТ 208–1–2016

Table 4. Measurement results for mass fraction of the impurity groups in pure *p,p*-DDT obtained with the help of GVET 208–1–2016

№ п/п	Примеси	Массовая доля, %	Расширенная неопределенность <i>U</i> (при <i>k</i> = 2), %
1.	Примеси, схожие по строению (Эталонная установка, реализующая метод газовой хромато-масс-спектрометрии)	2,54	0,07
2.	Вода*	0,29	0,02
3.	Неорганические примеси**	0,00091	0,00010
4.	Летучие примеси, отличные от воды (Эталонная установка, реализующая метод газовой хромато-масс-спектрометрии)	< 0,04	0,04

* Результат измерений получен с применением эталонной установки на основе кулонометрического титрования по Карлу фишеру из состава ГЭТ 173–2013¹.

** Результат измерений получен с применением ГВЭТ 196–1–2012².

Оценка метрологических характеристик при измерении массовой доли основного компонента

В ходе проведения работ по оценке массовой доли основного компонента *p,p*-ДДТ в эталоне сравнения *p,p*-ДДТ использован подход «Сто минус сумма примесей», применяемый в настоящее время Международным бюро мер и весов (BIPM) и Консультативным комитетом по количеству вещества (CCQM)³ [9], кроме того успешно реализуемый на ГЭТ 208–2014 при проведении международных ключевых сличений [10].

При реализации данного подхода необходимо было оценить содержание примесей, схожих по строению, неорганических примесей, воды, а также летучих примесей, отличных от воды. Модель измерений в данном случае имеет следующий вид:

$$\omega = 100 - (W_{\text{примеси}} + W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{Me}} + W_{\text{летучие, отличные от воды}}), \quad (1)$$

где $W_{\text{примеси}}$ – массовая доля примесей, схожих по строению, %;

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ – массовая доля воды, %;

$W_{\text{летучие, отличные от воды}}$ – массовая доля летучих примесей, отличных от воды, %;

W_{Me} – массовая доля неорганических примесей, %.

¹ ГЭТ 173–2013 ГПЭ единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/08_standard/2list.aspx?z=&n=173&r=.

² 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // ФГУП «УНИИМ» [сайт]. URL: <http://www.uniim.ru/gauge.html>.

³ BIPM. URL: <http://www.bipm.org/en/about-us>.

Измерения содержания примесей, схожих по строению, а также летучих примесей, отличных от воды, проводили в соответствии с методикой воспроизведения, представленной в руководстве по эксплуатации на ГВЭТ 208–1–2016. Методика воспроизведений основана на методе газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Измерение содержания воды проводили на эталонной установке на основе кулонометрического титрования по методу Карла Фишера, входящей в состав государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 [11].

Измерение содержания неорганических примесей проводили на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196–1–2012 [12,13].

Суммарную стандартную неопределенность результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов, u_c , оценивали по формуле:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{примеси}}^2 + u_{\text{H}_2\text{O}}^2 + u_{\text{Me}}^2 + u_{\text{летучие, отличные от воды}}^2}. \quad (2)$$

Расширенную стандартную неопределенность вычисляли по формуле:

$$U = k \cdot u_c, \quad (3)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты измерений выявленных групп примесей представлены в табл. 4 с указанием расширенных неопределенностей.

Таблица 5. Сличение результатов измерений массовой доли основного компонента в образце чистого *p,p*-ДДТ (кандидат в СО) на ГЭТ 208–2014 и ГВЭТ 208–1–2016

Table 5. Comparison of measurement results for mass fraction of the main component in the sample of pure *p,p*-DDT (a candidate CRM), obtained with the help of GET 208–2014 and GVET 208–1–2016

Наименование характеристики	Результат измерений, полученный на ГЭТ 208–2014 $w_{\text{ГЭТ}}$	Результат измерений, полученный на ГВЭТ 208–1–2016 $w_{\text{ГВЭТ}}$	$ w_{\text{ГВЭТ}} - w_{\text{ГЭТ}} = \sqrt{U_{\text{ГВЭТ}}^2 + U_{\text{ГЭТ}}^2}$
Массовая доля <i>p,p</i> -ДДТ (основное вещество), %	96,74	97,76	1,02 < 1,08
Расширенная неопределенность, %	0,42	0,99	

Результаты калибровки ГВЭТ 208–1–2016 при измерении массовой доли основного компонента в образце чистого *p,p*-ДДТ приведены в табл. 5.

Оценка метрологических характеристик при измерении массовой доли компонента в растворе

Построение градуировочных характеристик на ГВЭТ 208–1–2016 проводили с применением эталонов сравнения *p,p*-ДДТ и бенз(α)пирена. Растворы готовили методом последовательного разбавления и далее их закалывали и анализировали, начиная с раствора с наименьшей концентрацией.

С целью оценки метрологических характеристик при измерении массовой доли компонентов проводили набор статистических данных с применением растворов:

– раствор *p,p*-ДДТ в гексане, представляющий собой раствор эталона сравнения *p,p*-ДДТ, разбавленный в ~30 раз;

– раствор бенз(α)пирена в ацетонитриле, представляющий собой раствор эталона сравнения с массовой концентрацией ~0,01 ppm.

Значения массовых долей *p,p*-ДДТ и бенз(α)пирена оценивали по градуировочным кривым. В данном случае модель измерений имеет следующий вид:

$$\omega = \frac{S - a}{b}, \quad (4)$$

где ω – массовая доля определяемого органического компонента (*p,p*-ДДТ или бенз(α)пирен), %;

S – площадь пика, соответствующая определяемому компоненту;

a – свободный член градуировочной зависимости;

b – угловой коэффициент градуировочной зависимости.

Стандартную неопределенность типа А результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов на эталоне, u_A , вычисляли по формуле:

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\omega_i - \bar{\omega})^2}{n(n-1)}}. \quad (5)$$

Стандартную неопределенность типа В вычисляли по формуле:

$$u_B = \sqrt{\sum c_i^2 u_i^2},$$

где c_i – коэффициенты чувствительности, которые вычисляли по следующим выражениям:

$$\frac{\partial \omega}{\partial S} = \frac{1}{b}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial a} = -\frac{1}{b}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial b} = -\frac{1}{\omega}. \quad (8)$$

Суммарную стандартную неопределенность вычисляли по формуле:

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2}. \quad (9)$$

Расширенную стандартную неопределенность вычисляли по формуле:

$$U = k \cdot u_C, \quad (10)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты калибровки ГВЭТ 208–1–2016 при измерении массовой доли *p,p*-ДДТ в растворе гексана на эталонной установке, реализующей метод ВЭЖХ с детектором на диодной матрице, приведены в табл. 6.

Результаты калибровки ГВЭТ 208–1–2016 при измерении массовой доли бенз(α)пирена в растворе ацетонитрила на установке, реализующей метод ВЭЖХ с флуориметрическим детектором, приведены в табл. 7.

Таким образом, обобщенные метрологические характеристики ГВЭТ 208–1–2016, представленные в табл. 8,

Таблица 6. Сличение результатов измерений массовой доли *n,n*-ДДТ в растворах
Table 6. Comparison of measurement results for mass fraction of *p,p*-DDT in solutions

Наименование характеристики	Результат измерений, полученный для раствора		$ w_{\text{ГВЭТ}} - w_{\text{ГЭТ}} = \sqrt{U_{\text{ГВЭТ}}^2 + U_{\text{ГЭТ}}^2}$
	приготовленного из эталона сравнения, $w_{\text{ГЭТ}}$	аттестованного на ГВЭТ 208-1, $w_{\text{ГВЭТ}}$	
Массовая доля <i>n,n</i> -ДДТ в растворе, мкг/г	1,882	1,856	0,026 < 0,031
Расширенная неопределенность, мкг/г	0,019	0,024	

* Приведено значение, рассчитанное для раствора *n,n*-ДДТ, полученного разбавлением эталона сравнения. Хд 2.840.026–02/1–2016. Расширенная неопределенность разбавленного раствора эталона сравнения рассчитана с учетом значения расширенной неопределенности эталона сравнения и процедуры приготовления разбавленного раствора на ГВЭТ 208–1–2016.

Таблица 7. Сличение результата измерений массовой доли бенз(α)пирена в растворе, полученного на ГВЭТ 208–1–2016, с опорным значением, находящимся в диапазоне массовой доли от 0,005 до 0,015 мкг/г

Table 7. Comparison of the measurement result for mass fraction of benz(α)pyrene in solution obtained with the help of GVET 208–1–2016, with the reference value in the mass fraction range from 0,005 to 0,015 µg/g

Наименование характеристики	Опорное значение*, $w_{\text{ГЭТ}}$	Результат измерений, полученный на ГВЭТ 208-1, $w_{\text{ГВЭТ}}$	$ w_{\text{ГВЭТ}} - w_{\text{ГЭТ}} = \sqrt{U_{\text{ГВЭТ}}^2 + U_{\text{ГЭТ}}^2}$
Массовая доля бенз(α)пирена в растворе, мкг/г	0,01320	0,01330	0,00010 < 0,00011
Расширенная неопределенность, мкг/г	0,00006	0,00010	

* Опорное значение массовой доли бенз(α)пирена в растворе получено расчетным путем с учетом процедуры гравиметрического приготовления раствора. Расширенная неопределенность раствора, приготовленного из эталона сравнения – бенз(α)пирена (Хд 2.840.029–05a/C₂₀H₁₂–2016), рассчитывается с учетом значения расширенной неопределенности эталона сравнения и процедуры приготовления на ГВЭТ 208–2016.

Таблица 8. Метрологические характеристики ГВЭТ 208–1–2016

Table 8. Metrological characteristics of GVET 208–1–2016

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов, %	1,0 · 10 ^{–6} –99,99
Относительное среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов ($n = 5$), S , %	1,6–0,008
Относительное среднеквадратическое отклонение неисклученной систематической погрешности результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов, $S_{\text{с}}$, %	2,1–0,001
Относительная стандартная неопределенность типа <i>A</i> результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов ($n = 5$), u_A , %	1,6–0,008
Относительная стандартная неопределенность типа <i>B</i> результатов измерений при воспроизведении единицы массовой доли органических компонентов, u_B , %	2,1–0,001
Диапазон массовых чисел, а.е.м.	10–1050
Предел допускаемого СКО выходного сигнала (площади пика) при автоматическом дозировании и программировании температуры для масс-селективного детектора, %	10
Рабочий спектральный диапазон для детектора на диодной матрице, нм	190–900
Рабочий спектральный диапазон для флуориметрического детектора, нм: – по возбуждению, – по регистрации	200–850 250–900

получены при измерении содержания различных компонентов в твердых и жидких веществах и материалах: образец *n,n*-ДДТ, раствор *n,n*-ДДТ в гексане, раствор бенз(α)пирена в ацетонитриле. Единицы массовой доли компонентов от ГЭТ 208–2014 передаются с помощью эталонов сравнения либо при сличении результатов измерений, полученных на ГЭТ 208–2014 и ГВЭТ 208–1–2016.

Разработка СО состава *n,n*-ДДТ и СО состава раствора бенз(α)пирена

В ходе работы над ГЭТ 208–1–2016 была поставлена задача разработать стандартный образец (далее – СО) состава *n,n*-ДДТ и стандартный образец состава раствора бенз(α)пирена с возможностью передачи единицы от ГЭТ 208–2014.

Актуальность разработки СО

В настоящее время использование хлорорганического пестицида *n,n*-ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил) этана) во многих странах запрещено, а в России установлены предельно допустимые его концентрации в продуктах питания, в пищевом сырье, в объектах окружающей среды [14]. Жесткие меры контроля обусловлены тем, что *n,n*-ДДТ не разлагается со временем на безвредные вещества, слабо разрушается и обладает способностью накапливаться в воде, почве, а также в организме человека, животных и в растениях, оказывая на них токсическое воздействие, отнесен к группе стойких органических загрязнителей (далее – СОЗ) [15]. Однако, несмотря на введенные меры контроля, *n,n*-ДДТ продолжает обнаруживаться повсеместно. Данное явление прежде всего обусловлено активным использованием указанного пестицида во второй половине XX века [16]. Важно отметить необходимость контроля содержания пестицидов в пищевой продукции в соответствии с [17].

Бенз(α)пирен – типичный ксенобиотик, углеводород полициклического ароматического ряда (ПАУ). Отнесен к группе СОЗ и веществам первого класса опасности [18].

Бенз(α)пирен обладает сильной канцерогенной и мутагенной активностью, вызывая при поступлении в организм необратимые мутации генов и онкологические заболевания [18].

К группе ПАУ относятся сотни химических веществ. Анализ государственного реестра стандартных образцов утвержденных типов Российской Федерации показал, что почти все типы стандартных образцов ПАУ и других токсичных веществ имеют истекшее свидетельство об утверждении типа и не выпускаются с 2000–2002 годов.

При этом все действующие СО в настоящее время не удовлетворяют современным требованиям к прослеживаемости аттестованных значений СО [19–21].

Утверждение в 2014 году ГЭТ 208–2014 впервые позволяет обеспечить подобным СО необходимую прослеживаемость [3].

В связи с этим актуальной является задача разработки СО состава *n,n*-ДДТ и состава раствора бенз(α)пирена, удовлетворяющих требованиям прослеживаемости и обеспечивающих потребность в СО в соответствии с утвержденной государственной поверочной схемой [3].

Описание СО

В качестве исходного материала СО пестицида применялся реактив *n,n*-ДДТ (*n,n*-дихлордифенилтрихлорэтан) с массовой долей основного вещества не менее 95 % в виде белого мелкодисперсного порошка, помещенный в виалу с кримперной крышкой объемом 5 см³. Виала дополнительно запаивалась в полиэтиленовый пакет.

В качестве исходных компонентов при приготовлении СО состава бенз(α)пирена использовали реактив компании Sigma-Aldrich (США) с массовой долей бенз(α)пирена не менее 96 % и реактив ацетонитрила производства ООО «НПК Криохром» (Россия), сорт 0. Образец представляет собой раствор бенз(α)пирена в ацетонитриле с массовой концентрацией от 95 до 105 мкг/см³, расфасованный по 3 см³ в стеклянные виалы с зажимной крышкой. Виала дополнительно запаивалась во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

Определение характеристики неопределенности от неоднородности материалов стандартных образцов

Оценивание неоднородности материалов СО по показателю «массовая доля *n,n*-ДДТ» и по показателю «массовая концентрация бенз(α)пирена» проводили одновременно с определением аттестованных значений. Все измерения выполнены на ГВЭТ 208–1–2016. Эксперимент составлен и обработан в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с учетом положений [22, 23]. Результаты оценивания неоднородности материала СО представлены в табл. 9–10.

Относительная стандартная неопределенность от неоднородности $u_{h,0}$ для СО состава *n,n*-ДДТ составила 0,035 %, для СО состава раствора бенз(α)пирена – 0,56 %.

**Определение аттестованного значения
и оценивание стандартной неопределенности
от способа характеристики**

Измерения при установлении аттестованных значений массовой доли *p,p*-ДДТ и массовой концентрации бенз(α)пирена проводили в соответствии с методиками воспроизведений, являющихся приложением к руковод-

ству по эксплуатации на ГВЭТ 208–1–2016. Показатели точности, характерные для данных методик воспроизведений, представлены в табл. 11.

Для оценки аттестованных значений массовой доли *p,p*-ДДТ и массовой концентрации бенз(α)пирена использовали результаты измерений, полученные при исследовании однородности СО.

Таблица 9. Результаты измерений массовой доли *p,p*-ДДТ
Table 9. Measurement results for mass fraction of *p,p*-DDT

Номер экземпляра СО <i>п</i>	Массовая доля <i>п,п</i> -ДДТ, %					Средний результат <i>W_п</i>
	Номер измерения <i>j</i>					
	1	2	3	4	5	
1	97,69	97,69	97,77	97,70	97,78	97,72
2	97,78	97,71	97,73	97,71	97,79	97,74
3	97,72	97,76	97,77	97,80	97,73	97,75
4	97,88	97,77	97,84	97,81	97,85	97,83
5	97,70	97,73	97,80	97,84	97,72	97,75

Таблица 10. Результаты измерений массовой концентрации бенз(α)пирена
Table 10. Measurement results for mass concentration of benz(α)pyrene

Номер экземпляра СО <i>n</i>	Массовая концентрация бенз(α)пирена, мкг/см³					Средний результат <i>W_n</i>
	Номер измерения <i>j</i>					
	1	2	3	4	5	
1	98,57	99,32	99,40	99,60	98,67	99,11
2	98,37	98,97	98,51	97,95	97,94	98,35
3	98,80	99,14	98,82	99,01	100,13	99,18
4	99,83	99,87	99,89	99,38	100,81	99,96
5	100,00	98,76	98,91	99,14	99,35	99,23
6	99,28	99,28	99,01	99,70	99,42	99,34

Таблица 11. Диапазон измерений, значения показателей точности методик воспроизведения массовой доли *p,p*-ДДТ и массовой концентрации бенз(α)пирена

Table 11. The measurement range, the values of the accuracy indices for the reproduction procedures of the mass fraction of *p,p*-DDT, and the mass concentration of benz(α)pyrene

Диапазон измерений, измеряемая величина	Суммарная стандартная неопределенность u_c	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$
Массовая концентрация бенз(α)пирена (80,0–150) мкг/см ³	0,5 мкг/см ³	1,0 мкг/см ³
Массовая доля <i>p,p</i> -ДДТ (95,0–100,0) %	0,5 %	1,0 %

Исследование стабильности материала стандартного образца

Для определения срока годности СО и стандартной неопределенности от долговременной нестабильности использовали метод ускоренного старения. Для расчета времени старения (τ , сут) используется уравнение Вант-Гоффа [22]:

$$\tau = \frac{T}{2^{10} \frac{t-t_0}{10}}, \quad (11)$$

где T – назначаемый срок годности СО, сутки;

t_0 – температура хранения СО, °С;

t – температура испытания материала СО, °С.

Результаты измерений массовой доли p,p -ДДТ и массовой концентрации бенз(α)пирена при оценивании неопределенности от долговременной нестабильности обработаны методом линейной аппроксимации [22]

и представлены в табл. 12. Результаты исследования долговременной нестабильности в графическом виде представлены на рис. 2.

Для подтверждения стабильности материалов СО в условиях транспортировки были проведены исследования кратковременной стабильности в течение времени, необходимого для доставки СО по России, используя услуги экспресс-почты. С этой целью экземпляры СО выдерживали в течение 14 дней в климатической камере или термостате при условиях, указанных в табл. 13.

Метрологические характеристики стандартного образца

Рис. 3 иллюстрирует вклады основных источников неопределенности, выраженные в абсолютной форме, в неопределенность аттестованных значений СО.

В табл. 14 представлены нормированные метрологические характеристики разработанных СО.

Таблица 12. Результаты измерений при оценивании неопределенности (погрешности) от долговременной нестабильности СО состава p,p -ДДТ и СО состава раствора бенз(α)пирена в ацетонитриле ($C_{20}H_{12}$ СО УНИИМ)

Table 12. Measurement results for uncertainty (error) estimation due to long-term instability of CRM for composition of p,p -DDT and CRM for composition of benz(α)pyrene solution in acetonitrile ($C_{20}H_{12}$, CRM of UNIIM)

Номер СО i ($n = 6$ проб)	Номер месяца исследования долговременной нестабильности	Аттестуемая характеристика	Единица измерений	Козэффициент b_0	Козэффициент b_1	$s(b_1)$	Доверительный интервал $t_{0,05;(n-2)} \cdot s(b_1)$
СО состава n,n -ДДТ							
1	0	97,76	%	98,11	0,012	0,027	0,069
2	3	98,38					
3	5	98,59					
4	8	98,37					
5	11	98,27					
	12	98,30					
СО состава бенз(α)пирена							
1	0	99,19	мкг/см ³	99,30	0,012	0,025	0,065
2	2	99,19					
3	4	99,70					
4	6	99,50					
5	8	99,50					
6	10	99,22					
Относительная стандартная неопределенность от долговременной нестабильности для СО состава n,n -ДДТ, %						0,33	
Относительная стандартная неопределенность от долговременной нестабильности для СО состава раствора бенз(α)пирена, %						0,31	

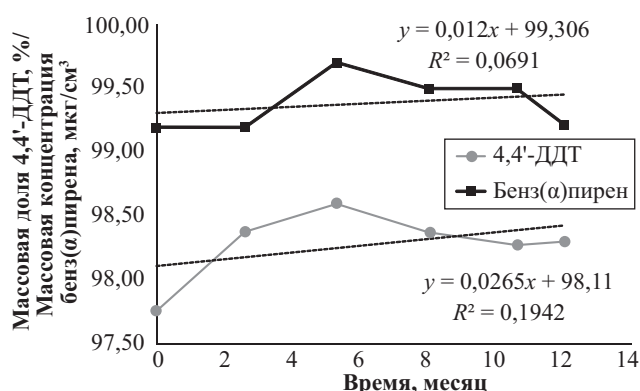


Рис. 2. Результаты исследования долговременной нестабильности для СО состава *p,p*-ДДТ и СО состава раствора бенз(α)пирена

Fig. 2. Study results for long-term instability of CRM for composition of *p,p*-DDT and CRM for composition of benz(α)pyrene solution

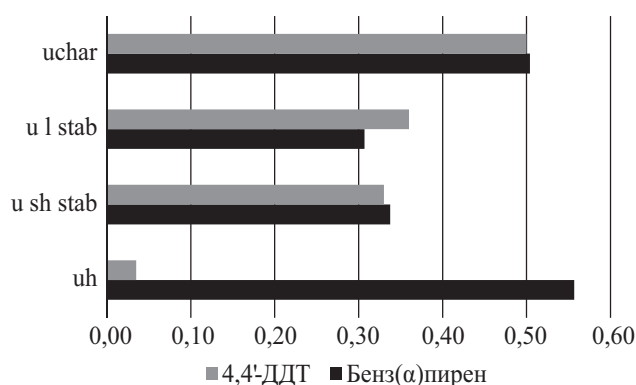


Рис. 3. Основные вклады в неопределенность аттестованных значений СО, где u_{char} – стандартная неопределенность, обусловленная способом определения аттестованного значения; u_{1stab} – стандартная неопределенность от долговременной нестабильности; $u_{sh\,stab}$ – стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности; u_h – стандартная неопределенность от неоднородности

Fig. 3. The main uncertainty contributions of the certified values, where u_{char} – standard uncertainty due to characterization; u_{1stab} – standard uncertainty due to long-term instability; $u_{sh\,stab}$ – standard uncertainty due to short-term instability; u_h – standard uncertainty due to inhomogeneity

Таблица 13. Результаты измерений при оценивании неопределенности от кратковременной нестабильности СО состава *p,p*-ДДТ и СО состава раствора бенз(α)пирена в ацетонитриле (C₂₀H₁₂ СО УНИИМ)

Table 13. Measurement results for uncertainty estimation due to short-term instability of CRM for composition of *p,p*-DDT and CRM for composition of benz(α)pyrene solution in acetonitrile (C₂₀H₁₂, CRM of UNIIM)

Относительная влажность ϕ и температура T в климатической камере (термостате)	$T = (-18 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\phi = (20 \pm 5) \%$	$T = (5 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\phi = (20 \pm 5) \%$	$T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\phi = (80 \pm 5) \%$	$T = (60 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\phi = (60 \pm 5) \%$
Массовая доля <i>p,p</i> -ДДТ, %	98,36	98,37	98,25	98,25
Массовая концентрации бенз(α)пирена, мкг/см ³	99,55	99,34	98,64	98,61
Относительная стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности для СО состава <i>p,p</i> -ДДТ, %	0,36			
Относительная стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности для СО состава бенз(α)пирена, %	0,34			

Таблица 14. Нормированные метрологические характеристики

Table 14. Standardized metrological characteristics

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k = 2$, %
Массовая доля <i>p,p</i> -ДДТ, %	95–100	$\pm 1,0$	1,0
Массовая концентрации бенз(α)пирена, мкг/см ³	95–105	$\pm 2,0$	2,0

Срок годности экземпляра СО: 12 месяцев.

Результаты

В ходе разработки стандартного образца состава *n,n*-ДДТ и СО состава раствора бенз(α)пирена реализованы оба способа передачи единицы от ГЭТ 208–2014 (рис. 2):

– аттестованное значение СО состава *n,n*-ДДТ прослеживается до ГЭТ 208–2014 посредством сличений результатов измерений, полученных на ГЭТ 208–2014 и ГВЭТ 208–1–2016;

– аттестованное значение СО состава раствора бенз(α)пирена прослеживается до ГЭТ 208–2014 посредством применения эталона сравнения бенз(α)пирена.

Разработанные стандартные образцы состава *n,n*-ДДТ и состава раствора бенз(α)пирена внесены в Государственный реестр стандартных образцов утвержденных типов под номерами ГСО 10732–2015 и ГСО 10833–2016 соответственно.

Заключение

1. Разработан и утвержден государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой

(молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208–1–2016, по своим метрологическим характеристикам эталон удовлетворяет полю вторичных эталонов в соответствии с ГОСТ Р 8.735.2–2013 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии».

2. Показана передача единицы от государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208–2014 двумя способами: посредством сличений результатов измерений, полученных на ГЭТ 208–2014 и ГВЭТ 208–1–2016, и посредством применения эталонов сравнения.

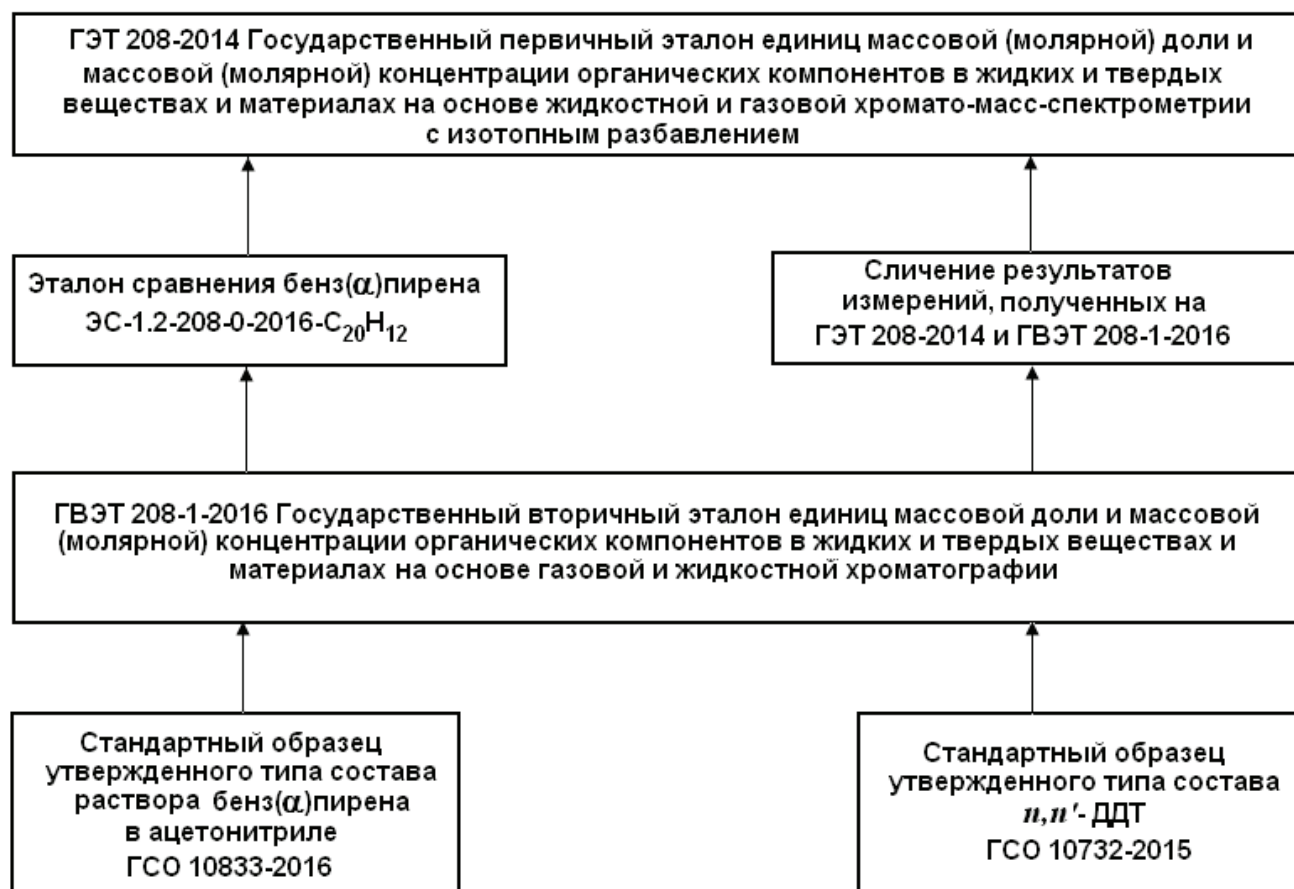


Рис. 4. Прослеживаемость аттестованных значений СО до ГЭТ 208–2014

Fig. 4. Traceability chain of CRM certified values to GET 208–2014

3. Разработаны и утверждены в установленном порядке стандартные образцы состава *n,n*-ДДТ и состава раствора бенз(α)пирена с областью применения во всех сферах области обеспечения единства измерений.

Вклад соавторов

Шохина О.С.: сбор литературных данных, курирование данных, получение экспериментальных данных.

Медведевских М.Ю.: концепция и инициация исследования, определение замысла и методологии статьи, анализ данных.

Крашенинина М.П.: подготовка первоначального варианта текста статьи, компьютерная работа с текстом, написание текста.

Макарова С.Г.: получение экспериментальных данных.

Крылов А.И.: сбор литературных данных и доказательств и их формализованный анализ.

Ткаченко И.Ю.: сбор литературных данных на иностранных языках и их анализ.

Михеева А.Ю.: критический анализ и доработка текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиггия С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 672 с.
2. Золотов Ю.А., Терентьева Е.А. Аналитическая химия органических веществ. Развитие методов органического анализа // URL: www.fs.nashaucheba.ru/docs/2151/index-3668876.html.
3. ГОСТ Р 8.735.2–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
4. Крылов А.И. Определение приоритетных органических токсикантов при санитарно-химической и экологической экспертизах: методологические подходы и методическое обеспечение // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 2. С. 34–43.
5. Медведевских М.Ю., Сергеева А.С. Обзор метрологического обеспечения идентификации токсичных веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье // Законодательная и прикладная метрология. 2016. № 6. С. 10–14.
6. Определение афобазола и его основных метаболитов методом капиллярной газовой хроматографии-масс-спектрометрии / П.О. Бочков [и др.] // Фармацевтическая химия. 2013. Т. 54. № 3. С. 174–182.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М.: Техносфера, 2013. 632 с.
8. Лаврухин Д.К. Дисперсионная твердофазная и жидкостно-жидкостная микроэкстракция при одновременном определении пестицидов различных классов в пищевых продуктах и кормах хроматографическими методами: дис. ... канд. хим. наук. Саратов: 02.00.02 / Саратов. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского, 2014. 179 с.

REFERENCES

1. Siggia S., Hanna J.G. *Quantitative organic analysis via functional groups*. Moscow, Chemistry Publ, 1983, 672 p. (In Russ.)
2. Zolotov Yu.A., Terenteva E.A. Analytical chemistry of organic substances, development of methods for organic analysis. Available at: <http://fs.nashaucheba.ru/docs/2151/index-3668876.html>. (In Russ.)
3. GOST R8.735.2–2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. State hierarchy scheme for measuring instruments of the content of organic components in liquid and solid mediums and materials. Transfer of the units from the state primary standard based on liquid and gas chromat-mass-spectrometry with isotope dilution and gravimetry. Moscow, Standartinform, 2014, 14 p. (In Russ.)
4. Krylov A.I. Determination of top organic toxic agents when conducting sanitary chemical and ecological expert evaluations: methodological approaches and support. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal = Russian Chemistry Journal*, 2004, vol. 48, no. 2, pp. 34–43. (In Russ.)
5. Medvedevskikh M.Iu., Sergeeva A.S. Overview of metrological assurance of the identification of toxic substances in foodstuffs and food raw materials. *Legal and applied metrology*, 2016, no. 6, pp. 10–14. (In Russ.)
6. Bochkov P.O., Revelskiy A.I., Guljaev I.V., Blynskaya E.V. Definition of afobazole and its basic metabolites by the method of capillary gas chromatography–mass spectrometry. *Moscow University Chemistry Bulletin* 2013, vol. 68, no. 3, pp. 159–166. (In Russ.)
7. Lebedev A.T. *Mass spectrometry for the analysis of the environment*. Moscow, Tekhnosferpubl, 2013, 632 p. (In Russ.)
8. Lavrukhin D.K. *Dispersive solid phase and liquid-liquid micro-extraction while defining pesticides of various classes in foodstuffs and feeding-stuffs using chromatographic procedures*. Cand. Sci. (Chem.). diss. Saratov, 2014, 179 p. (In Russ.)

9. Duewer D.L. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials / D.L. Duewer, R.M. Parris, V.E. White, W.E. May // NIST SP 1012. 2004. 55 с. URL: www.gpo.gov/fdsys/pkg/GOVPUB-C13-4deb8161f847bd340393baf9afc71507/pdf/GOVPUB-C13-4deb8161f847bd340393baf9afc71507.pdf.
10. Metrologia, 2014, 51, Tech. Suppl., 08010CCQM-K55.c Final Report, 2014, 64 p.
11. Медведевских М.Ю., Запорожец А.С. Стандартные образцы в Государственной поверочной схеме для средств измерений массовой доли влаги в твердых веществах и материалах // Стандартные образцы. 2010. № 3. С. 22–27.
12. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е.М. Горбунова [и др.] // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11–13.
13. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе / П.В. Мигаль [и др.] // Стандартные образцы. 2013. № 3. С. 39–44.
14. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю): утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299 (с изменениями на 15 января 2013 года) // Евразийская экономическая комиссия [сайт]. URL: www.tsouz.ru/KTS/KTS17/Pages/P2_299.aspx
15. Мельников Н.Н., Набоков В.А., Покровский Е.А. ДДТ. Свойства и применение. М.: Госхимиздат, 1954. 204 с.
16. Синицина Т.П. Основы токсикологии: учебное пособие. Красноярск: СибГТУ, 2011. 175 с.
17. ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880: Евразийский экономический союз [сайт]. URL: <http://www.tsouz.ru/db/techreglam/Documents/TR%20TS%20PishevayaProd.pdf>.
18. ГОСТ Р 51650–2000 Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(α)пирена. М.: Стандартинформ, 2007. 19 с.
19. МУК 4.1.1273–03 Методы контроля. Химические факторы измерения массовой концентрации бенз(α)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Методические указания: утв. и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г.Г. Онищенко 1 апреля 2003 г. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.
9. Duewer D.L., Parris R.M., White V E., May W.E. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. NIST SP 1012, 2004, 55 p. Available at: <https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/GOVPUB-C13-4deb8161f847bd340393baf9afc71507/pdf/GOVPUB-C13-4deb8161f847bd340393baf9afc71507.pdf>.
10. Metrologia, 2014, 51, Tech. Suppl., 08010CCQM-K55.c Final Report, 2014, 64 p.
11. Medvedevskikh M.Y., Zaporozhets A.S. Certified reference materials in the State Hierarchical Chain for means of measuring humidity mass fraction in solid substances and materials. *Standartnye obrazcy = Reference materials*, 2010, no. 3, pp. 22–27. (In Russ.)
12. Gorbunova E.M., Goriaeva L.I., Medvedevskikh S.V., Migal P.V., Paneva V.I., Sobina E.P., Stepanov A.S., Tabatchikova T.N., Shishova I.V. The state secondary measurement standard of mass fraction units and mass (molar) concentration of metals in liquid and solid substances and materials. *Izmeritel'naya tekhnika = Measurement Techniques*, 2013, no. 7, pp. 11–13. (In Russ.)
13. Migal P.V., Gorbunova E.M., Sobina E.P., Tabatchikova T.N. Development and testing of a reference material of nickel (II) mass fraction in solution. *Standartnye obrazcy = Reference materials*, 2013, no. 3, pp. 39–44. (In Russ.)
14. Uniform sanitary-epidemiological and hygienic requirements for products subject to sanitary-epidemiological supervision (control): approved by decision of the Commission of the Customs Union № 299 of 28 May, 2010 (as modified on 15 January 2013). Available at: http://www.tsouz.ru/KTS/KTS17/Pages/P2_299.aspx (In Russ.)
15. Melnikov N.N., Nabokov V.A., Pokrovskiy E.A. DDT. *Properties and use*. Moscow, Goskhimizdat Publ, 1954, 204 p. (In Russ.)
16. Sinitsina T.P. *Basics of toxicology*: Textbook. Krasnoyarsk, SibGTU publ, 2011, 175 p. (In Russ.)
17. Customs Union Technical Regulation “On Food Safety” TR CU 021/2011 (In Russ.)
18. GOST R 51650-2000 Food stuffs. Methods for determination of benz(a)pyren fraction of total mass. Moscow, Standartinform Publ., 2007, 19 p. (In Russ.)
19. MUK 4.1.1273–03 Control methods. Chemical factors. Measuring mass concentration of benz(α)pyren in atmospheric air and in the air of the workplace by the method of high performance liquid chromatography with fluorometric detection. Guidance. Moscow, 2003. (In Russ.)

20. ПНД Ф 14.1:2:4.70–99 Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в питьевых, природных и сточных водах хроматографическим методом ВЭЖХ: утв. ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия». М., 2012. 27 с.

21. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39–03 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(α)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложения и твердых отходов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве флуориметрического детектора // Министерство природных ресурсов РФ. М., 2007.

22. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2016. 61 с.

23. РМГ 93–2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартиформ, 2011. 30 с.

20. PND F 14.1:2:4.70–99 Procedure for measuring mass concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in drinking, natural and waste water by the method of high-performance liquid chromatography: approved by “Federal Centre for Analysis and Evaluation of Man-made Impact”, Moscow. 2012. (In Russ.)

21. PND F 16.1:2:2.2:3.39–03 Quantitative chemical analysis of soil. Procedure for measuring mass fraction of benzo(α)pyrene in samples of soil, grounds, bottom sediments and solid wastes by the method of high-performance liquid chromatography with the use of “Fluorat-02” as fluorometric detector. Moscow. 2007. (In Russ.)

22. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Moscow, Standartinform Publ., 2016, 61 p. (In Russ.)

23. RMG 93–2009 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Moscow, Standartinform, 2011, 30 p. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шохина Ольга Сергеевна – инженер 1-й категории лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 e-mail: shokhinaos@uniim.ru

Медведевских Мария Юрьевна – канд. техн. наук, зав. лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 e-mail: lab241@uniim.ru
Researcher ID: G-6171-2017

Крашенинина Мария Павловна – канд. техн. наук, заместитель заведующего лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Макарова Светлана Германовна – инженер 1-й категории лаборатории влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 e-mail: makarovasg@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga S. Shokhina – First Category Engineer, the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation e-mail: shokhinaos@uniim.ru

Maria Yu. Medvedevskikh – Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation e-mail: lab241@uniim.ru
Researcher ID: G-6171-2017

Maria P. Krasheninina – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Svetlana G. Makarova – First Category Engineer, the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation e-mail: makarovasg@uniim.ru

Крылов Анатолий Иванович – д-р хим. наук, руководитель научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».
190005, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 19
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Ткаченко Ирина Юрьевна – ведущий инженер научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».
190005, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 19
e-mail: ti@b10.vniim.ru

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».
190005, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 19
e-mail: may@b10.vniim.ru

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of Scientific and Research Department of State Standards in Organic and Inorganic Analysis Sphere, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology, (VNIIM).
19 Moskovskiy Ave., Saint-Petersburg, 190005, the Russian Federation
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Irina Yu. Tkachenko – Leading Engineer, Scientific and Research Department of State Standards in Organic and Inorganic Analysis Sphere, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology, (VNIIM).
19 Moskovskiy Ave., Saint-Petersburg, 190005, the Russian Federation
e-mail: ti@b10.vniim.ru

Alena Yu. Mikheeva – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher, Scientific and Research Department of State Standards in Organic and Inorganic Analysis Sphere, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology, (VNIIM).
19 Moskovskiy Ave., Saint-Petersburg, 190005, the Russian Federation
e-mail: may@b10.vniim.ru