

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

DOI: 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-17-32

УДК 006.82:543.08:543.51

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИНОВ. СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ МАССОВОЙ ДОЛИ ДИОКСИНОВ В ЖИВОТНОМ ЖИРЕ*

© А. Г. Будко, А. Ю. Михеева, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID 0000-0002-4288-2916
E-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию – 15 апреля 2018 г., после доработки – 20 июля 2018 г.

Принята к публикации – 10 сентября 2018 г.

В статье представлена информация о разработке нового типа стандартного образца (СО) массовой доли диоксинов в животном жире, обеспеченного метрологической прослеживаемостью. Приведено описание процедуры приготовления материала СО и его аттестации. В качестве аналитического метода установления аттестованных характеристик использован метод ГХ–МСНР с изотопным разбавлением. Проведена оценка неопределенности от неоднородности и нестабильности материала СО для учета их вклада в неопределенность аттестованных значений. Приведены результаты межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), в которых в качестве объекта исследований была использована опытная партия разработанного СО. Результаты измерений, представленные участниками МСИ, хорошо согласуются с аттестованными характеристиками СО. Аттестованные значения массовых долей диоксинов (группа ПХДФ) в материале СО находятся в диапазоне от 1 до 1000 нг/кг. Относительная расширенная неопределенность аттестованных значений составляет от 10 до 20%.

Ключевые слова: стандартный образец, диоксины, аттестованное значение, неопределённость, прослеживаемость, метод массового баланса, неоднородность, нестабильность

Ссылка при цитировании:

Будко А. Г., Михеева А. Ю., Крылов А. И. Метрологическое обеспечение измерений содержания диоксинов. Стандартный образец массовой доли диоксинов в животном жире. // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 3–4 С. 17–32. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-17-32.

For citation:

Budko A. G., Mikheeva A. Y., Krylov A. I. Metrological assurance of dioxin measurements. A certified reference material for measuring the dioxin mass fraction in animal fat. Reference materials. 2018; 14(3–4). 17–32. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-17-32 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

METROLOGICAL ASSURANCE OF DIOXIN MEASUREMENTS. A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR MEASURING THE DIOXIN MASS FRACTION IN ANIMAL FAT

© Alexandra G. Budko, Alena Y. Mikheeva, Anatoliy I. Krylov

D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
 ORCID 0000-0002-4288-2916
 E-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Received – 15 April 2018. Revised – 20 July 2018.

Accepted for publication – 10 September 2018.

The paper presents information on the development of a new certified reference material (CRM) for mass fraction of dioxins in animal fat, with established metrological traceability. A procedure for preparing and certifying CRM material is given. The GC–LRMS method with isotopic dilution was used as an analytical method for establishing certified characteristics. The uncertainties due to inhomogeneity and instability of the CRM material were estimated in order to account for their contribution to the uncertainty of certified values. In addition, the results of interlaboratory comparisons (ILC) for an experimental batch of the developed CRM are presented. Measurement results provided by ILC participants are shown to be in good agreement with the certified characteristics of the CRM. The certified values of dioxin mass fractions (PCDF group) in the CRM material are established to vary from 1 to 1000 ng / kg, with the relative expanded uncertainty ranging from 10 to 20%.

Keywords: certified reference material (CRM), dioxin, certified value, uncertainty, traceability, mass balance method, homogeneity, stability.

Используемые в статье сокращения:

ТХДД – группа тетрахлорированных дибензо-*p*-диоксинов
 ПeХДД – группа пентахлорированных дибензо-*p*-диоксинов
 ГкХДД – группа гексахлорированных дибензо-*p*-диоксинов
 ГпХДД – группа гептахлорированных дибензо-*p*-диоксинов
 ОХДД – октахлорированный дибензо-*p*-диоксин
 ТХДФ – группа тетрахлорированных дибензофуранов
 ПeХДФ – группа пентахлорированных дибензофуранов
 ГкХДФ – группа гексахлорированных дибензофуранов
 ГпХДФ – группа гептахлорированных дибензофуранов
 ОХДФ – октахлорированный дибензофуран

Abbreviations used in the article:

TCDD – group of tetrachlorinated dibenzo-*p*-dioxins
 PeCDD – group of pentachlorinated dibenzo-*p*-dioxins
 HxCDD – group of hexachlorinated dibenzo-*p*-dioxins
 HpCDD – group of heptachlorinated dibenzo-*p*-dioxins
 OCDD – octachlorinated dibenzo-*p*-dioxin
 TCDF – group of tetrachlorinated dibenzofurans
 PeCDF – group of pentachlorinated dibenzofurans
 HxCDF – group of hexachlorinated dibenzofurans
 HpCDF – group of heptachlorinated dibenzofurans
 OCDF – octachlorinated dibenzofuran

Введение

Определение содержания полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) в различных объектах окружающей среды и продуктах питания представляет несомненный научный и практический интерес. Начиная с середины XX в., когда диоксиновая проблема была осознана впервые, и до наших дней измерению содержания диоксинов в различных объектах уделяется значительное внимание [1–7].

ПХДД и ПХДФ никогда не были целевыми продуктами органического синтеза и образуются исключительно как примесные компоненты в различных технологических процессах (производство пестицидов, утилизация отходов – как химических, так и бытовых, отбеливание целлюлозы при производстве бумаги и т. д.). Вторичными источниками (хранилищами) ПХДД и ПХДФ являются объекты окружающей среды, в которых данные вещества уже присутствуют на протяжении десятков лет, например, древесина, пропитанная пен-

тахлорфенолом, трансформаторные масла, содержащие полихлорированные бифенилы (ПХБ), активные илы или компосты, захоронения отходов и мусорные свалки, а также загрязненные донные отложения. Такие хранилища потенциально могут повторно выносить ПХДД и ПХДФ в окружающую среду [8].

ПХДД и ПХДФ относятся к группе стойких органических загрязнителей (СОЗ) и попадают под действие Стокгольмской конвенции [9], устанавливающей приоритет применения к СОЗ глобальных экологических мер, поскольку данные экотоксиканты представляют угрозу для здоровья человека и биоты в целом.

Токсичными признаны 17 из 210 конгенов групп ПХДД и ПХДФ, имеющих атомы хлора в положениях 2, 3, 7, 8 в базовой молекуле (далее – диоксины), характеризующиеся уникальной биологической активностью и являющиеся причиной долговременного заражения биосферы. Попадая в живые организмы, диоксины способны аккумулироваться и модифицировать биохимические процессы, они обладают мощным мутагенным, иммунодепрессивным, канцерогенным и эмбриотоксическим эффектами, вызывают нарушение деятельности нервной, сердечно-сосудистой систем, желудочно-кишечного тракта и печени, что дало основание отнести их к 1 классу опасности [10]. Такие специфические свойства обуславливают оправданно низкие нормативы на содержание диоксинов в пищевых продуктах (см. табл. 1) как в России, так и в странах Европейского Союза (ЕС).

Из-за высокой опасности диоксинов и, соответственно, низких установленных нормативов (см. табл. 1) пределы их определения должны быть существенно ниже пределов, характерных для большинства других приоритетных экотоксикантов. Таким образом, вне

зависимости от объекта исследования измерение содержания диоксинов является сложной аналитической задачей, решение которой требует разработки и внедрения в аналитическую практику методов разделения и детектирования, обеспечивающих изомерспецифическое определение сверхмалых (пикограммовых) количеств диоксинов на фоне веществ, присутствующих в матрице в значительно более высоких концентрациях.

Общепринятые методики измерений содержания диоксинов включают извлечение аналитов из матрицы с использованием подходящей техники экстракции, многоступенчатую очистку экстракта на минеральных сорбентах, концентрирование экстракта и инструментальный анализ методом изотопного разбавления с применением газовой хроматографии-масс-спектрометрии низкого (ГХ–МСНР) или высокого разрешения (ГХ–МСВР) или tandemной масс-спектрометрии (ГХ–МС–МС). Эти алгоритмы положены в основу официальных методик измерений содержания диоксинов как в России, так и за рубежом: в США, Японии, Европейском союзе и т. д. Некоторые методики приведены в [13–19].

Использование данных инструментальных методов предполагает применение соответствующих СО с аттестованным (сертифицированным) содержанием аналитов для построения градуировочных характеристик, валидации, верификации методик измерений и контроля точности получаемых результатов. Важно отметить, что использование в работе средств измерений и валидации, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к соответствующим единицам величин, гарантирует необходимую точность и достоверность получаемых результатов измерений, а также обеспечивает сопоставимость результатов измерений,

Таблица 1. Гигиенические требования к пищевой продукции [11, 12]

Table 1. Hygienic requirements for food foodstuffs [11, 12]

Пищевой продукт	Предельно допустимые концентрации, пг/г (в пересчете на жир)	
	Россия	ЕС
Консервы мясные (говядина, баранина и продукты из них)	3	2,5
Консервы мясные (свинина и продукты из нее)	1	1
Яйца куриные и продукты из них	3	2,5
Молоко и молочная продукция	3	2,5
Рыбный жир	2	1,75
Масло растительное (все виды) и их фракции	0,75	0,75

полученных в различных аналитических лабораториях, и признание результатов измерений на международном уровне (Соглашение CIPM MRA от 14.10.1999 [20]).

Основой обеспечения прослеживаемости в органическом анализе являются чистые органические вещества с аттестованной массовой долей основного компонента и соответствующей неопределенностью. Традиционный и международно-признанный косвенный метод определения чистоты органических соединений – метод массового баланса, предполагает измерение в чистом органическом веществе четырех вероятных групп примесей (родственные соединения, вода, летучие органические соединения и нелетучие вещества) и последующий расчет массовой доли основного компонента по формуле «100 % минус сумма примесей» [21, 22]. Таким образом, первым необходимым условием для формирования цепочки прослеживаемости является наличие чистого органического вещества в достаточном количестве для его полноценного исследования.

Как уже упоминалось ранее, диоксины не являются коммерческими продуктами. Чистые органические вещества диоксины синтезируются в ограниченном количестве несколькими зарубежными лабораториями исключительно для аналитических целей. На данный момент в качестве средств измерений содержания диоксинов для калибровки / градуировки средств измерений доступны сертифицированные (аттестованные) СО (Certified Reference Material – CRM) растворов, производимые европейским Институтом референтных материалов и измерений (Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements – JRC–IRMM, Бельгия), а также отечественные СО состава растворов диоксинов, разработчиком и изготовителем которых является Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства» (ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России). В табл. 2 представлены данные о средствах измерений содержания диоксинов.

Таблица 2. Средства измерений содержания диоксинов – растворы для калибровки / градуировки аналитического оборудования [23, 24]

Table 2. Means of measuring dioxin content – solutions for calibration of analytical equipment [23, 24]

Номер СО / CRM	Описание СО / SRM	Производитель
BCR-614	Polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans (Nine solutions) Полихлорированные дибензо-п-диоксины и полихлорированные дибензофураны (Девять растворов)	JRC–IRMM
ГСО 10481–2014	СО состава раствора ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-10)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 10480–2014	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД в нонане (ДФ-9)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 10479–2014	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-8)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 10477–2014	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-6)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 9634–2010	СО состава раствора ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-5)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 9633–2010	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД в нонане (ДФ-4)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 9632–2010	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-3)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России
ГСО 9630–2010	СО состава раствора изотопно-меченных ПХДД / ПХДФ в нонане (ДФ-1)	ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России

Из всех приведенных в табл. 2 СО / SRM только растворы BCR-614, произведенные JRC-IRMM, имеют метрологическую прослеживаемость (чистота индивидуальных чистых веществ определена методом массового баланса, структуры подтверждены методом $^1\text{H-NMR}$).

Наряду с CRM и СО, перечисленными в табл. 2, коммерчески доступны непрослеживаемые стандартные растворы (Standard Solutions) диоксинов, производимые компаниями Wellington Laboratories Inc. (Канада) [25] и Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (США) [26], которые использует большинство аналитических лабораторий во всем мире для рутинных измерений. Тем не менее важно понимать, что массовые концентрации диоксинов в данных растворах не являются аттестованными (сертифицированными) характеристиками и могут быть использованы только в качестве справочных значений.

Средства валидации и верификации методик измерений и контроля точности результатов измерений – матричные СО с аттестованным содержанием диоксинов – представлены на мировом рынке более широко и являются коммерческими продуктами JRC-IRMM и американского Национального Института Стандартов и Технологий (National Institute of Standards and Technology – NIST, США). В таблице 3 приведены сведения о матричных СО.

Из данных табл. 2 видно, что среди CRM и СО растворов для измерения содержания диоксинов только CRM BCR-614, производимый JRC-IRMM, обеспечен метрологической прослеживаемостью к соответствующим единицам величин. Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что в России до настоящего времени не существует СО в виде матриц с аттестованным содержанием диоксинов.

С учетом того, что диоксины в форме чистых веществ труднодоступны и крайне дороги, в рамках настоящей работы мы не ставили задачу аттестации диоксинов в качестве чистых веществ. Целью работы являлась разработка нового типа СО состава массовой доли диоксинов в животном жире, обеспеченного метрологической прослеживаемостью. В качестве эталона, обеспечивающего прослеживаемость к соответствующим единицам величин с учетом рода величины (массовая доля / концентрация ПХДД / ПХДФ) использовался сертифицированный (аттестованный) СО (CRM) BCR-614 [23], производимый JRC-IRMM. В качестве матрицы для разрабатываемого СО был выбран свиной жир, который может быть полноценной моделью жиросодержащих пищевых продуктов животного происхождения

Экспериментальная часть

Материал для СО был приготовлен в научно-исследовательском отделе государственных эталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Для этого была использована мясокостная мука, загрязненная диоксинами естественным способом. Выделенная из мясокостной муки жировая фракция, содержащая диоксины, была добавлена в расплавленный свиной жир, полученная таким образом жидкая матрица была тщательно гомогенизирована и расфасована в герметичные стеклянные емкости (флаконы) по 5 г в каждую. Подготовку проб к инструментальному анализу осуществляли общепринятым способом, описанным в официальных методиках измерений [13, 28]. Для градуировки аналитического оборудования и в качестве изотопно-меченных аналогов использовали CRM BCR-614, произведенный JRC-IRMM.

Измерение массовой доли диоксинов проводили методом изотопного разбавления с использованием двух аналитических систем – ГХ–МСНР и ГХ–МС–МС. Отметим, что масс-спектрометрия с изотопным разбавлением признана первичным методом [29–32], что позволяет гарантировать наилучшие характеристики с точки зрения точности измерений.

Измерения методом ГХ–МСНР были проведены в режиме регистрации выбранных ионов (SIM), методом ГХ–МС–МС – в режиме мониторинга заданных реакций (MRM). Масс-спектрометрические условия выполнения измерений приведены в табл. 4. Параметры хроматографического разделения диоксинов приведены в табл. 5.

Результаты исследования и их обсуждение

Как отмечено выше, для приготовления материала СО была использована мясокостная мука, загрязненная диоксинами естественным способом, в результате чего конгенерный профиль диоксинов в материале СО является весьма специфичным – содержание конгенов группы ПХДФ находится в диапазоне от 1 до почти 1000 нг/кг, а содержание конгенов ПХДД варьируется внутри одного порядка и не превышает 4 нг/кг.

Исходя из специфики конгенерного профиля для установления аттестованных значений и исследования стабильности и однородности материала СО были выбраны конгенеры ПХДФ, присутствующие в материале СО в мажорных количествах: 2,3,7,8-ТетраХДФ, 2,3,4,7,8-ПентаХДФ, 1,2,3,4,7,8-ГексаХДФ, 1,2,3,6,7,8-ГексаХДФ, 2,3,4,6,7,8-ГексаХДФ, 1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДФ, 1,2,3,4,7,8,9-ГептаХДФ. Для выполнения измерений применяли метод ГХ–МСНР.

Таблица 3. Матричные СО с аттестованным содержанием диоксинов [23, 27]

Table 3. Matrix CRMs with certified dioxin mass fraction [23, 27]

Номер CRM	Описание CRM	Производитель	Данные о прослеживаемости
BCR-490	Fly ash Зольная пыль	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
BCR-529	Industrial (sandy) soil Индустриальная почва (песчаная)	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
BCR-530	Industrial (clay) soil Индустриальная почва (глинистая)	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
BCR-607	Milk Powder Сухое молоко	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
BCR-615	Fly ash (low level) Зольная пыль (низкие концентрации)	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
BCR-677	Sewage sludge Осадки сточных вод	JRC-IRMM	BCR-614 (IRMM)
SRM 1944	New York/New Jersey Waterway Sediment Донные отложения водных артерий Нью-Йорка/Нью-Джерси	NIST	Нет данных*
SRM 1953	Organic Contaminants in Non-Fortified Human Milk Органические загрязнители в человеческом молоке (естественные)	NIST	Нет данных*
SRM 1954	Organic Contaminants in Fortified Human Milk Органические загрязнители в человеческом молоке (искусственно добавленные)	NIST	Нет данных*
SRM 1957	Organic Contaminants in Non-Fortified Human Serum (Freeze-Dried) Органические загрязнители в лиофилизированной человеческой сыворотке крови (естественные)	NIST	Нет данных*
SRM 1958	Organic Contaminants in Fortified Human Serum (Freeze-Dried) Органические загрязнители в лиофилизированной человеческой сыворотке крови (искусственно добавленные)	NIST	Нет данных*
SRM 2786	Fine Atmospheric Particulate Matter (Mean Particle Diameter < 4 μm) Мелкие атмосферные частицы (средний диаметр частиц < 4 мкм)	NIST	Нет данных*
SRM 2787	Fine Atmospheric Particulate Matter (Mean Particle Diameter < 10 μm) Мелкие атмосферные частицы (средний диаметр частиц < 10 мкм)	NIST	Нет данных*

*Диоксины в данных материалах имеют «опорное» (референтное), а не аттестованное (сертифицированное) значение. Эти значения частично соответствуют критериям NIST для аттестации, поскольку при обработке данных могут учитываться не все источники неопределенности [27].

Таблица 4. Масс-спектрометрические условия измерений
Table 4. Operating conditions for mass-spectrometric measurement

Конгенеры	SIM		MRM		
	M1/M2, m/z	Природное соотношение (параметр идентификации)	Ион-прекурсор/Ион продукт, m/z	Ион-прекурсор/Ион продукт, m/z	Энергия в ячейке соударений, V
Группы аналитов					
ТХДД	320/322	0,77	320/257	322/259	24
ТХДФ	304/306	0,77	304/241	306/243	33
ПеХДД	356/358	1,32	356/293	354/291	25
ПеХДФ	340/342	1,32	340/277	338/275	35
ГкХДД	390/392	1,24	390/327	392/329	25
ГкХДФ	374/376	1,24	374/311	376/313	35
ГпХДД	424/426	1,05	424/361	426/363	25
ГпХДФ	408/410	1,05	410/347	408/345	36
ОХДД	458/460	0,89	458/395	460/397	26
ОХДФ	442/444	0,89	442/379	444/381	35
Группы изотопно-меченых аналогов					
¹³ C ₁₂ -ТХДД	332/334	0,77	332/268	334/270	24
¹³ C ₁₂ -ТХДФ	316/318	0,77	316/252	318/254	33
¹³ C ₁₂ -ПеХДД	368/370	1,32	366/302	368/304	25
¹³ C ₁₂ -ПеХДФ	352/354	1,32	352/288	350/286	35
¹³ C ₁₂ -ГкХДД	402/404	1,24	404/340	402/338	25
¹³ C ₁₂ -ГкХДФ	384/386	1,24	386/322	388/324	35
¹³ C ₁₂ -ГпХДД	436/438	1,05	438/374	436/371	25
¹³ C ₁₂ -ГпХДФ	418/420	1,05	420/356	422/358	36
¹³ C ₁₂ -ОХДД	470/472	0,89	470/406	472/408	26
¹³ C ₁₂ -ОХДФ	454/456	0,89	454/390	456/392	35

Расчет массовой доли каждого конгенера диоксинов проводили по уравнению:

$$w_{an_i} = \frac{A_{an_i} \times m_{IS_i}}{A_{IS_i} \times RF_i \times m_s}, \quad (1)$$

где w_{an_i} – массовая доля i -го аналита (конгенера) в аналитической навеске, нг / г;

A_{an_i} – площадь пика i -го конгенера, усл. ед.;

A_{IS_i} – площадь пика внутреннего стандарта i -го конгенера, усл. ед.;

m_{IS_i} – масса внутреннего стандарта i -го конгенера, добавленного перед подготовкой пробы к анализу, нг;

m_s – аналитическая навеска образца, г;

RF_i – фактор оклика i -го конгенера относительно внутреннего стандарта i -го конгенера.

Таблица 5. Условия хроматографического разделения диоксинов
Table 5. Operating conditions for chromatographic separation of dioxins

Параметр	Характеристика
колонка	Rtx-Dioxin2, 60м×250мкм×0.25мкм
газ-носитель	гелий
скорость газа-носителя, мл / мин.	1
объем вводимой пробы, мкл	1
испаритель, режим работы	без деления потока (split less)
температура испарителя, °С	280
начальная температура термостата, °С	120
выдержка при начальной температуре, мин	0
скорость нагрева, °С/мин	20
промежуточная температура термостата, °С	200
выдержка при промежуточной температуре, мин	1
скорость нагрева, °С/мин	2
конечная температура термостата, °С	290
выдержка при конечной температуре, мин	40
метод ионизации	электронная ионизация (EI)

$$RF_i = \frac{A_{an_i} \times m_{IS_i}}{A_{IS_i} \times m_{an_i}}, \quad (2)$$

где A_{an_i} – площадь пика i -го конгенера в градуировочном растворе, усл. ед.;

A_{IS_i} – площадь пика внутреннего стандарта i -го конгенера в градуировочном растворе, усл. ед.;

m_{an_i} – масса i -го конгенера в градуировочном растворе, нг;

m_{IS_i} – масса внутреннего стандарта i -го конгенера в градуировочном растворе, нг.

Вычисление относительной суммарной стандартной неопределенности для каждого конгенера выполняли по формуле:

$$\frac{u_w}{w} = \sqrt{\left(\frac{u_{m_{IS}}}{m_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_s}}{m_s}\right)^2 + \left(\frac{u_{RF}}{RF}\right)^2 + \left(\frac{u_{w_{av}}}{w_{av}}\right)^2}, \quad (3)$$

где $\frac{u_{m_{IS}}}{m_{IS}}$ – относительная стандартная неопределенность массы внутреннего стандарта;

$\frac{u_{m_s}}{m_s}$ – относительная стандартная неопределенность навески образца;

$\frac{u_{RF}}{RF}$ – относительная стандартная неопределенность определения фактора отклика;

$\frac{u_{w_{av}}}{w_{av}}$ – относительная стандартная неопределенность среднего значения (СКО результатов измерений).

Наибольший вклад в суммарную стандартную неопределенность вносит неопределенность среднего значения

массовой доли $\left(\frac{u_{w_{av}}}{w_{av}}\right)$ для нижнего диапазона значений и неопределенность определения фактора

отклика $\left(\frac{u_{RF}}{RF}\right)$ для остального диапазона значений.

Относительная суммарная стандартная неопределенность, рассчитанная для каждого конгенера индивиду-

ально, составляет от 10 % до 20 % для всего диапазона измерений.

Для определения вклада неопределенности от неоднородности материала СО (u_h) в суммарную неопределенность из всей партии кандидата в СО были случайным образом выбраны 10 из 300 флаконов. Из каждого флакона отбирали две навески по 2 г каждая и выполняли по три параллельных инструментальных измерения. Полученные данные были обработаны с помощью однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с учетом положений [33, 34]. Пример набора данных для исследования однородности материала СО представлен в табл. 6, результаты анализа данных представлены в табл. 7.

За относительную стандартную неопределенность от неоднородности (u_h материала СО приняли наилучшее из полученных значений, которое составило 0,36 %. Таким образом, вклад от неоднородности материала является незначимым, материал СО признан однородным.

Определение срока годности СО и оценивание неопределенности от долговременной нестабильности (u_{stab}) материала СО диоксинов в жировой матрице проводили для каждого выбранного конгенера классическим методом исследования стабильности по алгоритму [33], остаточный срок годности устанавливали изохронным методом. Пример результата измерений массовой доли 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГХДФ в рамках исследова-

ования долговременной стабильности представлен в виде диаграммы на рис. 1.

На основе полученных экспериментальных данных было установлено, что наибольший вклад от нестабильности (u_{stab}) составляет 1,8 % и является незначимым. Таким образом, СО были признаны стабильными в условиях хранения – в защищенном от света месте при температуре окружающей среды (20 ± 5) °С и отсутствии воздействия агрессивных сред. Срок годности СО – 10 лет.

В качестве аттестованных характеристик СО были установлены значения массовых долей семи конгенов группы ПХДФ. В качестве справочных (референтных) характеристик приведены значения массовых долей конгенов группы ПХДД и значение суммарной токсичности пробы в пересчете на международные токсические эквиваленты (ТЭ). Характеристики СО состава массовой доли диоксинов в животном жире приведены в табл. 8.

Опытная партия СО состава диоксинов в животном жире была использована в качестве объекта исследования при проведении межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), в которых приняли участие ведущие российские и зарубежные лаборатории (ФГБУ НПО «Тайфун», ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России, ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН», ФГБОУ ВО «Кубанский

Таблица 6. Результаты определения массовой доли 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГпХДФ в рамках исследования однородности СО

Table 6. Results of determining the mass fraction of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF as part of the CRM homogeneity study

№	Массовая доля, %					
	1	2	3	4	5	6
1	47,0	46,8	50,5	50,1	47,7	50,4
2	49,0	47,7	46,5	50,1	49,4	47,9
3	50,3	49,8	46,5	47,9	48,6	48,9
4	46,4	47,6	46,0	46,7	46,6	49,8
5	48,1	47,4	48,9	49,3	50,0	47,4
6	48,9	47,5	47,8	47,5	47,7	50,8
7	48,3	47,8	48,2	48,9	47,9	47,1
8	49,3	50,1	46,0	48,7	47,6	46,5
9	48,3	49,8	48,0	49,3	51,0	50,9
10	46,6	46,0	48,3	47,3	46,0	47,6

Таблица 7. Анализ данных, полученных в рамках исследования однородности СО (для 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГпХДФ)

Table 7. Analysis of the data obtained in the study of the CRM homogeneity (for 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)

ANOVA										
№	Счет	Сумма	Среднее	Разброс	Медиана	Ассим		S2	SD	RSD
1	6	292,5100	48,7517	3,7500	48,8950	-0,085		1,4E-04	1,2E-02	8,4
2	6	290,6800	48,4467	3,6100	48,4500	-0,224		3,4E-04	1,8E-02	12,9
3	6	292,0800	48,6800	3,7700	48,7400	-0,539		5,7E-04	2,4E-02	16,7
4	6	283,0200	47,1700	3,7300	46,6400	1,786		4,0E-04	2,0E-02	14,8
5	6	291,1000	48,5167	2,6200	48,5100	0,233		5,7E-04	2,4E-02	14,7
6	6	290,1100	48,3517	3,3500	47,7350	1,693		9,7E-04	3,1E-02	18,2
7	6	288,2600	48,0433	1,8000	48,0750	-0,273		1,1E-03	3,4E-02	21,2
8	6	288,0500	48,0083	4,1300	48,1400	-0,088		4,5E-04	2,1E-02	12,1
9	6	297,2800	49,5467	3,0100	49,5750	-0,074		7,3E-05	8,5E-03	5,8
10	6	281,7100	46,9517	2,3300	46,9350	0,297		2,1E-04	1,5E-02	10,0
Дисперсионный анализ										
Источник вариации		SS	df	MS	F	P-знач.	F _{кр.}			
Между группами (SS _n)		31,15	9	3,46	2,05	0,053	2,07			
Внутри групп (SS _e)		84,51	50	1,69						
<i>F < F_{кр.} стандартное отклонение неоднородности не значимо</i>										
Итого		115,66	59							

ГАУ имени И. Т. Трубилина» и Federal office of Consumer Protection and Food Safety (BVL) – Германия). Результаты, полученные участниками МСИ, приведены на рис. 2.

Обобщенные результаты МСИ были представлены на III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» [35].

Как видно из представленных на рис. 2 данных, основная часть результатов находится внутри погрешности измерений большинства хроматографических методик – до 40%. Таким образом, результаты измерений участников МСИ могут быть признаны удовлетворительными.



Рис. 1. Диаграмма данных, полученных в рамках исследовании долговременной стабильности СО (для 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГпХДФ). Измерения проводились ежеквартально, начиная со II квартала 2013 г. (Испытание № 1 – II квартал 2013 г.)

Fig. 1. Diagram of data obtained as part of CRM long-term stability study (for 2,3,4,6,7,8-HpCDF). The measurements were performed on a quarterly basis, starting from the second quarter of 2013 (Test No. 1 – the second quarter of 2013)

Таблица 8. Характеристики СО состава массовой доли диоксинов в животном жире
Table 8. Characteristics of the CRM for the mass fraction of dioxins in animal fat

Конгенер	Массовая доля, нг/кг	Расширенная неопределенность (при k=2), нг/кг
Аттестованные значения		
2, 3, 7, 8-ТетраХДФ	1,18	0,24
2, 3, 4, 7, 8-ПентаХДФ	823	76
1, 2, 3, 4, 7, 8-ГексаХДФ	215	20
1, 2, 3, 6, 7, 8-ГексаХДФ	116	13
2, 3, 4, 6, 7, 8-ГексаХДФ	115	14
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГептаХДФ	47,0	4,6
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-ГептаХДФ	9,27	1,06
Справочные (референтные) значения		
2, 3, 7, 8-ТетраХДД	0,22	
1, 2, 3, 7, 8-ПентаХДД	0,91	
1, 2, 3, 4, 7, 8-ГексаХДД	1,4	
1, 2, 3, 6, 7, 8-ГексаХДД	0,67	
1, 2, 3, 7, 8, 9-ГексаХДД	0,47	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-ГептаХДД	2,1	
ОХДД	3,7	
ОХДФ	2,7	
Суммарная токсичность (TEQ-WHO98)	458	

В целом результаты МСИ показывают, что среднее арифметическое значение и медиана результатов измерений участников МСИ хорошо согласуются с аттестованными значениями диоксинов в СО.

В рамках дополнительных исследований было проведено определение массовой доли ПХДД, содержание которых в материале СО не превышало 4 нг/г. Измерения были выполнены методом ГХ–МС–МС, характеризующимся более высокой (по сравнению с ГХ–МСНР) масс-спектрометрической селективностью и лучшими предельными характеристиками (предел детектирования и предел определения аналитов). Полученные результаты измерений будут приведены в качестве дополнительных сведений о СО.

Примеры масс-фрагментограмм пробы материала СО, полученных с помощью ГХ–МСНР и ГХ–МС–МС, представлены на рис. 3.

Заключение

Выполнено приготовление и проведен полный комплекс исследований материала СО массовой доли диоксинов (ПХДФ) в животном жире с целью утверждения типа. Отработана методология и алгоритм аттестации СО матриц.

Разработанный СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений и контроля качества результатов измерений диоксинов в жировых матрицах.

Испытания и утверждение СО состава массовой доли диоксинов в животном жире в качестве СО утвержденного типа и внесение информации о нем в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФОЕИ) запланировано на 2019 г. После этого данный СО будет коммерчески доступен для российских и зарубежных пользователей.

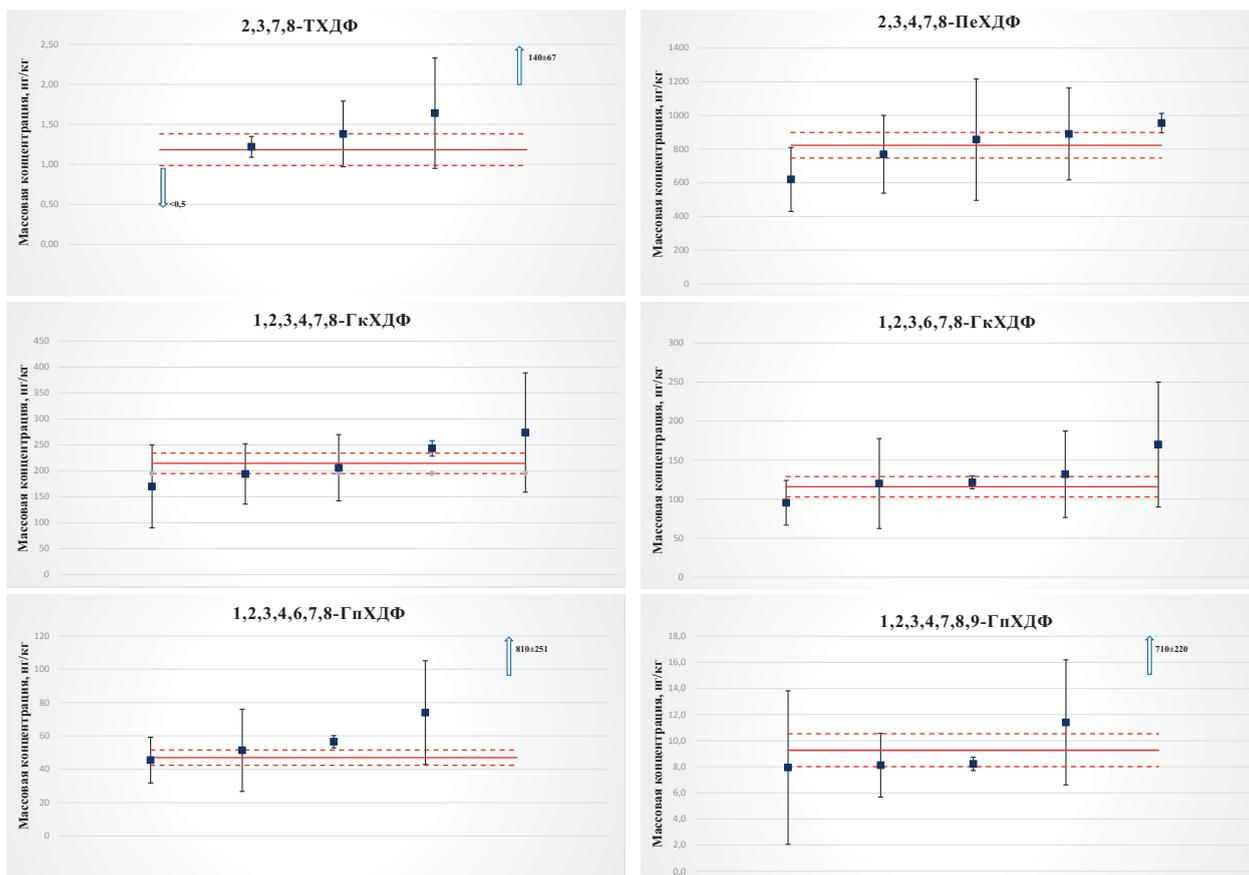


Рис. 2. Результаты измерений массовой доли конгенов диоксинов участниками МСИ. Результаты приведены в порядке возрастания значений массовых долей. (Сплошная красная линия – аттестованное значение, пунктирные красные линии – диапазон значений \pm расширенная неопределенность. Стрелка и числовое значение – участник предоставил результат, который сильно отличается от аттестованного значения конгенера)

Fig. 2. Results of measuring the mass fraction of the dioxin congeners by participants of the interlaboratory comparisons. The results are shown in the ascending order of mass fraction values. (The solid red line depicts the certified value; dotted red line is the range of values \pm expanded uncertainty. The arrow and the numerical value denote the result that is significantly different from the certified value of the congener)

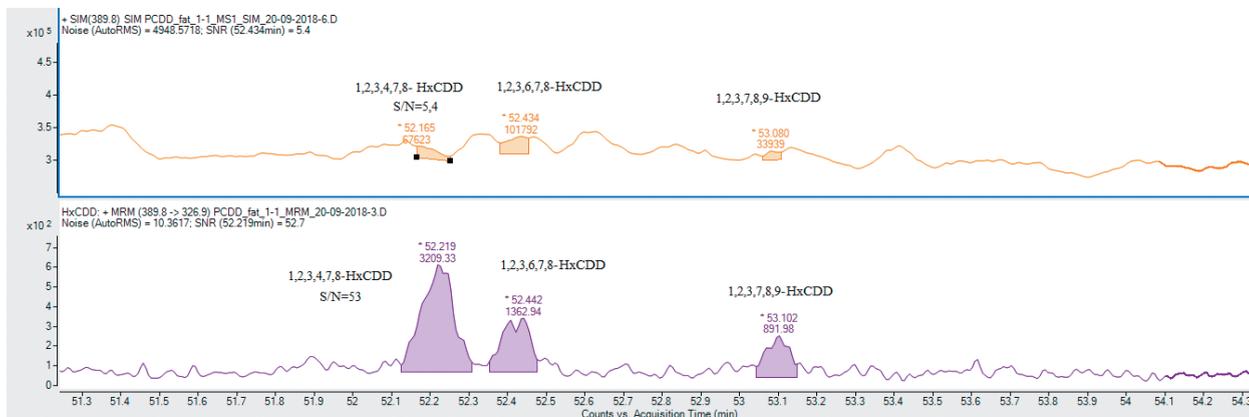


Рис. 3. Масс-фрагментограммы пробы СО, реконструированные по ионам, характеристичным для ГексаХДД, в режиме SIM m/z 390 (вверху) и в режиме MRM m/z 390/327 (внизу): 52,219 мин.– 1, 2, 3, 4, 7, 8-ГексаХДД; 52,442 мин.– 1, 2, 3, 6, 7, 8-ГексаХДД; 53,102 мин.– 1, 2, 3, 7, 8, 9-ГексаХДД.

Fig. 3. Mass fragmentograms of a CRM sample, reconstructed by ions characteristic of HxCDD, in SIM m/z 390 mode (top) and in MRM m/z 390/327 mode (bottom): 52.219 min – 1,2,3,4,7,8 – HxCDD; 52.442 min – 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 53.102min – 1,2,3,7,8,9-HxCDD

Благодарность

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ФГБУ НПО «Тайфун», ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России, ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН», ФГБОУ ВО «Кубанский ГАУ имени И. Т. Трубилина» и сотрудникам Federal office of Consumer Protection and Food Safety (BVL) – Германия, принявшим участие в межлабораторных сравнительных испытаниях.

Вклад соавторов

Будко А. Г.: подготовка СО, получение и анализ экспериментальных данных, сбор литературных данных,

подготовка первоначального варианта статьи, перевод на английский язык.

Михеева А. Ю.: сбор литературных данных, редакция текста статьи.

Крылов А. И.: критический анализ и доработка текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. The effects of herbicides in South Vietnam. Part A. Summary and conclusion. Washington: National Academy of Sciences, 1974.
2. Ambient water quality criteria 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: Report EPA-400/5–84/007. Washington: Office of water regulations and standards, 1984.
3. Высочин В. И. Диоксин и родственные соединения: Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1989. 153 с.
4. Gough M. Dioxin, Agent Orange: the facts. N.Y.: Plenum press, 1986. 289 p.
5. Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: ВО «Наука», 1993. 266 с.
6. Майстренко В. Н., Ключев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.
7. Другов Ю. С., Родин А. А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: Практическое руководство. 4-е изд., перераб. и дополн. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 528 с.
8. Реестры диоксинов и фуранов. Национальные и региональные выбросы ПХДД/ПХДФ. Программа ООН по окружающей среде. Женева, 1999. 143 с.
9. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Стокгольм. – 2001. 44 с. Организация объединенных наций [сайт] URL: www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf
10. Поздняков С. П., Румак В. С., Софронов Г. А., Уманова Н. В. Диоксины и здоровье человека. СПб.: Наука, 2006. 273 с.

REFERENCES

1. The effects of herbicides in South Vietnam. Part A. Summary and conclusion. Washington, National Academy of Sciences, 1974.
2. Ambient water quality criteria 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: Report EPA-400/5–84/007. Washington, Office of water regulations and standards, 1984.
3. Vysochin V. I. Dioxin and related compounds: Analytical review. Novosibirsk, GPNTB SO AN SSSR, 1989, 153 p. (In Russ.)
4. Gough M. Dioxin, agent orange: the facts. N.Y., Plenum press, 1986. 289 p.
5. Fedorov L. A. Dioxins as an environmental hazard: a retrospective and prospects. Moscow, Nauka, 1993, 266 p. (In Russ.)
6. Maistrenko V. N., Klyuev N. A. Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants. Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii, 2004, 323 p. (In Russ.)
7. Drugov Yu. S., Rodin A. A. Gas chromatographic analysis of polluted air: A practical guide. (4th eds). Moscow, BINOM. Laboratoriya znanii, 2006, 528 p. (In Russ.)
8. Registries of dioxins and furans. National and regional PCDD/PCDF emissions. United Nations Environment Program, Geneva, 1999. 143 p.
9. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Stockholm, 2001.
10. Pozdnyakov S. P., Rumak V. S., Sofronov G. A., Umanova N. V. Dioxins and human health. Saint Petersburg, Nauka, 2006. 273 p. (In Russ.)

11. ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880: Евразийский экономический союз [сайт]. URL: https://docs.eaeunion.org/pd/ru-ru/0102880/pd_16052018
12. Commission Regulation (EC) № 1881/2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union, 2006, Vol. 49, № 364.
13. ГОСТ 31792–2012 Рыба, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Определение содержания диоксинов и диоксинподобных полихлорированных бифенилов хромато-масс-спектральным методом М. Стандартинформ, 2014. 36 с.
14. ПНД Ф 13.2:3.64–08 Методика измерений массовой концентрации полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в атмосферном воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии, Москва, 2014. 33 с.
15. Method 1613 Rev. B, Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, U. S. Environmental Protection Agency office of water engineering and analysis division, Washington, Oct. 1994. 89 p.
16. ISO 18073:2004 Water quality – Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS, International Organization for Standardization, ISO, 2013.
17. EN 1948–2 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs, 2006. 36 p.
18. EN 1948–3 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs, 2006, 48 p.
19. JIS K 0311–1999 Method for determination of tetra-through octa-chlorodibenzo-p-dioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in stationary source emissions, Japanese Standards Association, 1999.
20. Соглашение CIPM MRA от 14.10.1999 г. Взаимное признание национальных измерительных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, издаваемых национальными метрологическими институтами // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/7>
21. РМГ 552003 ГСИ. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения. М.: Издательство стандартов, 2004, 12 с.
11. TR CU 021/2011 Technical Regulations of the Customs Union «On food safety» (2018). Available via Eurasian Economic Union. https://docs.eaeunion.org/pd/ru-ru/0102880/pd_16052018. Accessed 20 Sept 2018.
12. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union 2006;49(L 364).
13. GOST 31792–2012 Fish, marine invertebrates and products of their processing. Determination of dioxins and dioxin-like biphenyls content by GC–MS method. Standartinform, Moscow, 2014. (In Russ.)
14. PND F 13.2: 3.64 – 08 Methods of measuring the mass concentration of polychlorinated dibenzo-n-dioxins and dibenzofurans in the atmospheric air of the working area using chromatography and mass spectrometry. Moscow, 2014. (In Russ.)
15. Method 1613 Rev. B, Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, U. S. Environmental protection agency office of water engineering and analysis division, Washington, Oct. 1994. 89 p.
16. ISO 18073:2004 Water quality – Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS. ISO, 2013.
17. EN 1948–2 Stationary source emissions Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs, 2006.
18. EN 1948–3 Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs, 2006.
19. JIS K 0311–1999 Method for determination of tetra-through octa-chlorodibenzo-p-dioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofurans and coplanar polychlorobiphenyls in stationary source emissions, Japanese Standards Association, 1999.
20. Mutual recognition of national measurement standards and calibration and measurement certificates issued by national metrological institutes. CIPM MRA Agreement of 14.10.1999. Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/7>. Accessed 20 Sept 2018. (In Russ.)
21. RMG 55–2003 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials for composition of pure organic substances. Methods of certification. Principles basic. Publishing House of Standards, Moscow, 2004, 12 p. (In Russ.)

22. Duewer D. L., Parris R. M., White E., May W. E. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. Special Publication (NIST SP), 2004.
23. Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements (JRC–IRMM) [сайт]. URL: <https://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials/catalogue>
24. Утвержденные типы стандартных образцов // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>
25. Каталог продукции фирмы Wellington Laboratories Inc. 2016–2018 [сайт]. URL: <https://well-labs.com/products/catalogue>
26. Каталог продукции фирмы Cambridge Isotope Laboratories, Inc. 2018 [сайт]. URL: <http://shop.isotope.com/category.aspx?id=10032753>
27. The National Institute of Standards and Technology (NIST) [сайт]. URL: <https://www.nist.gov/srm>
28. МУК-99 Методические указания по идентификации и изомерспецифическому определению полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов в мясе, птице, рыбе, продуктах и субпродуктах из них, а также в других жиросодержащих продуктах и кормах методом хромато-масс-спектрометрии, Москва, 1999, 16с.
29. P. De Bièvre Isotope dilution mass spectrometry as a primary method of analysis, Analytical Proceedings, 1993, Issue 12
30. Milton M. J. T., Quinn T. J., Metrologia, 2001, Vol. 38. P. 289. doi.org/10.1088/0026–1394/38/4/1
31. ILAC-G12:2000, Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Material Producers.
32. Kaarls R. The consultative committee for metrology in chemistry and biology – CCQM. J. Chem. Metrol. 2018. Vol.12. № 4. 1–16. doi:10.25135/jcm.11.17.12.060
33. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2016, 61 с.
34. РМГ 93–2015 ГСИ. Оценка метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартиформ, 2016, 32 с.
22. Duewer D. L., Parris R. M., White E., May W. E., Elbaum H. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. Special Publication NIST SP, 2004
23. Certified Reference Materials catalogue (2018). Available via Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements (JRC–IRMM). <https://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials/catalogue>.
24. Approved types of reference materials RF (2018). Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>. Accessed 20 Sept 2018.
25. Wellington laboratories current catalogue inc 2016–2018 (2018). Available via Wellington laboratories, Canada. <https://well-labs.com/products/catalogue>. Accessed 20 Sept 2018.
26. Dioxin and furan method standards, standard mixtures, and reference materials (2018)/ Available via Cambridge Isotope Laboratories, US. <http://shop.isotope.com/category.aspx?id=10032753>. Accessed 20 Sept 2018
27. Standard reference materials (2018)/ Available via National Institute of Standards and Technology, US. <https://www.nist.gov/srm>
28. MUK-99 Guidelines for the identification and isomer-specific determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in meat, poultry, fish, products and by-products from them, as well as in other fat-containing products and feed by chromatography mass spectrometry. Moscow, 1999. (In Russ.)
29. De Bièvre P. Isotope dilution mass spectrometry as a primary method of analysis. Analytical Proceedings. 1993. doi:10.1039/ap9933000328.
30. Milton M. J. T., Quinn T. J. Metrologia 2001;(38):289–296. doi.org/10.1088/0026–1394/38/4/1
31. ILAC-G12:2000 Guidelines for the Requirements for the Competence of Reference Material Producers.
32. Kaarls R. The consultative committee for metrology in chemistry and biology – CCQM, J. Chem. Metrol. 2018;12(4):1–16. doi:10.25135/jcm.11.17.12.060
33. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials – General and statistical principles of certification. Standartinform, Moscow, 2016. (In Russ.)
34. RMG 93–2015 GSI Evaluation of the metrological characteristics of certified reference materials. Standartinform, Moscow, 2016. (In Russ.)

35. Будко А. Г., Михеева А. Ю., Крылов А. И. О точности и достоверности результатов измерений полихлорированных дibenzo-(p)-диоксинов и дibenзофуранов. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний. Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 2017. С. 183.

35. Budko A. G., Mikheeva A. Yu., Krylov A. I. On the accuracy and reliability of the results of measurement of polychlorinated dibenzo-(p)-dioxins and dibenzofurans. The results of interlaboratory comparisons. In: Materials of the III All-Russian Conference «Analytical Chromatography and Capillary Electrophoresis», Kuban State University, Krasnodar, 21–27 May 2017.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Будко Александра Германовна – научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
ORCID 0000-0002-4288-2916
ResearcherID O-8550–2018

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. н., ведущий научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

Крылов Анатолий Иванович – д. хим. н., руководитель отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexandra G. Budko – researcher, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
ORCID 0000-0002-4288-2916
ResearcherID O-8550–2018

Alena Y. Mikheeva – Ph. D. (Chem.), leading researcher, Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg 190005 Russia
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis.
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru