

**МЕТОДИКА
ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ И ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ
ПЕСТИЦИДОВ В РЫБЕ И РЫБНОЙ ПРОДУКЦИИ С ПОМОЩЬЮ
ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

МВИ. МН 2352-2005

Минск 2005

СОДЕРЖАНИЕ

1	Область применения	3
2	Нормы погрешности измерений	3
3	Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы	4
4	Метод измерения	6
5	Требования безопасности	6
6	Требования к квалификации оператора	7
7	Условия выполнения измерений-	7
8	Подготовка к выполнению измерений	7
9	Пробоподготовка рыбы и рыбной продукции	10
10	Выполнение измерений	11
11	Обработка результатов измерений	12
12	Оформление результатов измерений	15
13	Контроль погрешности методики выполнения измерений	16
	Приложение 1	20
	Приложение 2	21
	Приложение 3	23
	Приложение 4	26

1 Область применения

Настоящая методика предназначена для определения содержания остаточных количеств полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции.

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХОП) являются стойкими органическими загрязнителями окружающей среды. Они обладают персистентностью, химической устойчивостью, токсичностью, липофильностью и способностью к биоаккумуляции в жировых тканях человека и животных. В методике определяются остаточные количества семи доминирующих конгенов ПХБ (2,4,4' - трихлорбифенила, номер 28 по номенклатуре IUPAC; 2,2',5,5'- тетрахлорбифенила, номер 52; 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенила, номер 101; 2,3',4,4',5'- пентахлорбифенила, номер 118; 2,2',3,4,4',5'- гексахлорбифенила, номер 138; 2,2',4,4',5,5'- гексахлорбифенила, номер 153; 2,2',3,4,4',5,5'- гептахлорбифенила, номер 180) и восьми ХОП, нормируемых СанПиН 11 - 63 РБ 98 (Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов): α -, β -, γ - гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гептахлора, альдрина, ДДЕ, ДДД и ДДТ. В СанПиН 11 - 63 РБ 98 нормируется сумма конгенов ПХБ, сумма изомеров α -, β -, γ -гексахлорциклогексана, сумма ДДТ и его метаболитов ДДЕ и ДДД.

Метод определения основан на экстракции остаточных количеств (ОК) ПХБ и ХОП смесью гексана с ацетоном, последующей очистке экстракта концентрированной серной кислотой, отмывании экстракта водой, осушении его сульфатом натрия, концентрировании на роторном испарителе и определении контаминантов с помощью газожидкостной хроматографии.

Нижний предел измерения составляет 0,06 мкг/кг анализируемой пробы. Диапазон линейности для всех исследованных компонентов составляет 0,0003 – 0,15 мкг/см³ исследуемого раствора или в пересчете на исследуемый продукт 0,00006 - 0,0300 мг/кг.

Интервал определяемых концентраций 0,0001 - 0,0300 мг/кг продукта. Для определения более высоких концентраций ОК ПХБ и ХОП на уровнях, указанных СанПиН 11 - 63 РБ 98, необходимо уменьшить массу навески пробы до 0,5 г и увеличить количество гексана, в котором растворен экстракт для хроматографирования до 15 -20 мл.

Степени извлечения компонентов при внесении их в пробу указаны в Приложении 1.

2 Нормы погрешности измерений

При доверительной вероятности $p=0,95$ относительная суммарная погрешность измерения, границы не исключенных систематических погрешностей, доверительные границы случайной погрешности МВИ в диапазоне определяемых концентраций 0,0001 - 0,0300 мг/кг приведены в таблице 1.

Таблица 1- Нормы погрешности измерений

Компонент	Случайная погрешность МВИ, %	Неисключенная систематическая составляющая погрешности МВИ, %	Относительная суммарная погрешность МВИ, %
1	2	3	4
Диапазон концентраций 0,0001 - 0,0010 мг/кг			
α - ГХЦГ	7,24	6,08	15,38
γ - ГХЦГ	7,51	7,94	16,67
ПХБ - 28	8,25	6,80	17,18
Гептахлор	7,58	5,78	15,88
ПХБ 52	7,45	6,33	15,87
Альдрин	7,97	6,20	16,74
β -ГХЦГ	9,34	6,38	19,30
ПХБ 101	9,44	6,01	19,37
ДДЕ	7,05	5,95	14,99
ПХБ 118	7,56	6,55	16,13
ПХБ 153	7,89	5,60	16,37
ДДД	7,35	5,73	15,44
ПХБ 138	7,61	5,63	15,88
ДДТ	8,49	5,67	17,50
ПХБ 180	7,88	6,04	16,51
Диапазон концентраций св. 0,0010-0,0050 мг/кг			
α - ГХЦГ	6,14	5,49	13,19
γ - ГХЦГ	6,85	5,89	14,60
ПХБ - 28	7,07	6,77	15,36
Гептахлор	7,13	5,57	15,03
ПХБ 52	6,80	7,23	15,87
Альдрин	7,16	5,73	15,09
β -ГХЦГ	5,75	5,92	12,68
ПХБ 101	7,21	5,52	15,10
ДДЕ	6,31	5,86	13,63
ПХБ 118	6,55	5,64	13,97
ПХБ 153	6,79	5,55	14,35
ДДД	6,78	5,49	14,32
ПХБ 138	6,72	5,75	14,32

1	2	3	4
ДДТ	7,13	5,57	14,97
ПХБ 180	6,82	5,69	14,46
Диапазон концентраций св. 0,0050-0,0300 мг/кг			
α - ГХЦГ	4,89	5,58	11,06
γ - ГХЦГ	5,08	5,46	11,31
ПХБ - 28	5,05	5,74	11,41
Гептахлор	5,72	5,53	12,46
ПХБ 52	5,84	5,80	12,78
Альдрин	5,48	5,51	12,03
β -ГХЦГ	4,52	5,86	10,60
ПХБ 101	5,22	5,45	11,54
ДДЕ	4,86	5,53	10,97
ПХБ 118	4,55	5,44	10,42
ПХБ 153	5,04	5,47	11,25
ДДД	4,60	5,46	10,51
ПХБ 138	4,89	5,45	10,99
ДДТ	5,33	5,45	11,75
ПХБ 180	5,22	5,46	11,56

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1 Средства измерений

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов		Фирма "Perkin Elmer 8700"
Микрошприц для ввода пробы, мкл	10	Фирма "Agilent Technologies"
Весы лабораторные общего назначения ВЛР 200, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200г		ГОСТ 24104
Колбы мерные	2-10-2 2-25-2 2-100-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные	1-1-1-1 1-1-1-2 1-1-1-5	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные	1-100-2	ГОСТ 1770
Микрошприцы, мкл	25 100 500	Фирма "Agilent Technologies" Фирма "Agilent Technologies" Фирма "Agilent Technologies"

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

Колонка хроматографическая кварцевая капиллярная слабополярная ДВ-1701 длиной 30м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25мкм или равноценная указанной, позволяющая получить такое же разделение анализируемых веществ.

Генератор водорода ГВЧ-12

Перемешивающее устройство ПЭ-6410

Фильтр «синяя лента»

Ротационный испаритель

Ступка фарфоровая

Воронка делительная

Колбы

Воронка стеклянная

Бумага индикаторная универсальная

АО «Экрос»
г. С.-Петербург
ГОСТ 12026

Фирма " Buchi"

№ 4
ГОСТ 9147

ВД-1-100 ХС
ГОСТ 25336

Гр-100-14123 ТС
О-50-14123 ТС
ГОСТ 25336

В-56-80 ХС
В-75-110 ХС
ГОСТ 25336

ТУ 6-09-118-89

3.3 Реактивы, материалы и растворы

α - гексахлорциклогексан

Фирма J.T Baker; 99% основного вещества

β - гексахлорциклогексан

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

γ - гексахлорциклогексан

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

гептахлор

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

альдрин

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

4, 4' - ДДЕ

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

4, 4' - ДДД

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

4, 4' - ДДТ

Фирма J.T Baker; 99 % основного вещества

2,4,4' - трихлорбифенил, № 28,

раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см³ \pm 3,4%,
Restek Corporation; 98 % основного вещества, кат.
№32283

2,2',5,5'- тетрахлорбифенил, №52,

раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см³ \pm 3,4%,
Restek Corporation; 99 % основного вещества, кат.
№32284

2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил, №101,

раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см³ \pm 3,4%,
Restek Corporation; 94 % основного вещества, кат.
№32285

2,3',4,4',5'- пентахлорбифенил, № 118,

раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см³ \pm 2,4%,
Restek Corporation; 99 % основного вещества, кат.
№32293

2,2',3,4,4',5'- гексахлорбифенил, № 138,

Раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см³ \pm 2,4%,
Restek Corporation; 98 % основного вещества, кат.
№32286

2,2',4,4',5,5'- гексахлорбифенил, № 153,	Раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см ³ ± 4,1%, Restek Corporation; 94 % основного вещества, кат. №32287
2,2',3,4,4',5,5'- гептахлорбифенил, № 180,	Раствор в изооктане концентрацией 10мкг/см ³ ± 3,4%, Restek Corporation; 98 % основного вещества, кат. №32288
Гексан	Фирма ALDRICH, 95 % основного вещества
Ацетон, х.ч.	ГОСТ 2603-79
Натрий серноокислый безводный, х.ч.	ГОСТ 4166-76
Натрий углекислый кислый, х.ч.	ГОСТ 4201-79
Кислота серная, х.ч.	ГОСТ 4204-77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым, а также реактивы не ниже указанной чистоты.

4. Метод измерения

Для определения остаточных количеств полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в рыбе и рыбной продукции используется метод газожидкостной хроматографии, основанный на детектировании указанных веществ детектором по захвату электронов с капиллярной слабо полярной кварцевой колонкой ДВ-1701. Для подтверждения выявленных ПХБ и ХОП рекомендуется использовать альтернативную неполярную колонку RTX-1.

5 Требования безопасности

Анализ по данной методике должен выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасности работы в химических лабораториях». – М.: Химия, 1979 г. и инструкции «Общие правила пожарной безопасности Республики Беларусь для общественных зданий и сооружений» ППБ 1.04-2002.

6 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, изучившие настоящую методику, прошедшие подготовку для работы на газовом хроматографе.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80% при температуре 25°C ;
- напряжение питающей сети $220 \pm 22\text{В}$;
- частота переменного тока $50 \pm 1\text{Гц}$.

8 Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, приготовление растворов, построение градуировочных графиков, отбор и подготовка проб к анализу.

8.1 Подготовка измерительной аппаратуры

Включают хроматограф согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для термостата колонок, испарителя и детектора. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 30-40 мин. Условием стабильности является дрейф нулевого сигнала, не превышающий 1-2% от шкалы регистрации сигнала при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление основных стандартных растворов полихлорированных бифенилов концентрацией $0,4 \text{ мкг/см}^3$ (а) и хлорорганических пестицидов концентрацией 1 мкг/см^3 (б)

а) Готовят основной стандартный раствор смеси ПХБ концентрацией $0,4 \text{ мкг/см}^3$. По 1 см^3 раствора каждого ПХБ концентрацией 10 мкг/см^3 в изооктане вносят в колбу вместимостью 25 см^3 , доводят раствор до метки гексаном. Раствор может храниться в холодильнике в колбе с притертой пробкой в течение 6 месяцев.

б) Готовят основной стандартный раствор смеси ХОП концентрацией 1 мкг/см^3 . Взвешивают на часовом стекле с точностью до $\pm 0,0001\text{г}$ 10 мг каждого ХОП. Навеску каждого ХОП количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , добавляют немного гексана. Колбы встряхивают до полного растворения вещества, затем доводят до метки гексаном. Концентрация каждого раствора ХОП составляет 100 мкг/см^3 . По 1 см^3 растворов каждого ХОП концентрацией 100 мкг/см^3 вносят в колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки гексаном. Концентрация каждого ХОП в смеси составляет 1 мкг/см^3 . Раствор хранится в колбе с притертой пробкой в холодильнике в течение 6 месяцев.

8.2.2 Приготовление рабочего стандартного раствора смеси ПХБ и ХОП

Готовят рабочий стандартный раствор смеси ПХБ и ХОП концентрацией 0,2 мкг/см³.

Берут 5 см³ и 2 см³ раствора смеси ПХБ концентрацией 0,4 мкг/см³ и ХОП концентрацией 1 мкг/см³ соответственно пипетками на 5 и 2 см³ и вносят в мерную колбу вместимостью 10 см³. Доводят до метки гексаном. Раствор хранится в колбе с притертой пробкой в холодильнике в течение двух месяцев.

8.2.3 Приготовление градуировочных растворов смеси ПХБ и ХОП

Для приготовления градуировочных растворов смеси ПХБ и ХОП в гексане с концентрацией 0,0003; 0,0015; 0,0050; 0,0150; 0,0250; 0,0750; 0,1500 мкг/см³ в мерные колбы вместимостью 10 см³ микрошприцами на 25 мкл; 100 мкл; 500 мкл и градуировочными пипетками на 1 см³, 2 см³, 5 см³ и 10 см³ вносят 15 мкл; 75 мкл; 250 мкл, 0,75 см³; 1,25 см³; 3,75 см³ и 7,5 см³ рабочего стандартного раствора смеси ПХБ и ХОП соответственно и доводят до метки гексаном. Растворы могут храниться в холодильнике в течение двух недель.

8.3 Построение градуировочных графиков

Весь диапазон измеряемых концентраций разбиваем на три поддиапазона 0,0003 - 0,0050 мкг/см³; 0,0050 - 0,0250 мкг/см³ и 0,0250 - 0,1500 мкг/см³.

При построении градуировочного графика первого поддиапазона используют градуировочные растворы смеси ПХБ и ХОП в гексане с концентрацией 0,0003; 0,0015; 0,0050 мкг/см³. 5 мкл каждого раствора вводят в хроматограф, начиная с раствора с наименьшей концентрацией, не менее пяти раз. При этом времена удерживания определяемых компонентов не должны отличаться друг от друга более, чем на 1 %.

При построении градуировочного графика второго поддиапазона используют градуировочные растворы смеси ПХБ и ХОП в гексане с концентрацией 0,0050; 0,0150; 0,0250 мкг/см³; третьего поддиапазона - 0,0250; 0,0750 и 0,1500 мкг/см³.

Условия хроматографирования:

Объем вводимой пробы	5 мкл
Давление газа-носителя водорода на входе в колонку	100 кПа
Температура колонки	100°С $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{мин}}$ 200°С $\xrightarrow{3^{\circ}\text{C}/\text{мин}}$ 260°С $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{мин}}$ 280°С (3 мин)
Температура испарителя	250°С
Температура детектора	380°С

Время удерживания представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Время удерживания и относительное время удерживания исследуемых ХОП и ПХБ

Компонент	Время удерживания, мин	Относительное время удерживания	Компонент	Время удерживания, мин.	Относительное время удерживания
α-ГХЦГ	6,67	0,530	ДДЕ	12,58	1,00
γ- ГХЦГ	7,56	0,601	ПХБ 118	13,91	1,106
ПХБ 28	7,75	0,616	ПХБ 153	14,55	1,157
гептахлор	8,04	0,639	ДДД	15,93	1,266
ПХБ 52	8,61	0,684	ПХБ 138	16,07	1,277
альдрин	8,74	0,695	ДДТ	16,67	1,325
β- ГХЦГ	9,54	0,758	ПХБ 180	19,18	1,525
ПХБ 101	11,26	0,895			

В приложении 2 (рисунок 1, 2) к методике приведены реальные хроматограммы градуировочных растворов и контролируемых проб.

Значения времён удерживания, указанные в таблице 2, должны быть уточнены при использовании других типов оборудования, реагентов и хроматографических колонок.

Для построения градуировочных графиков измеряют площади пиков, соответствующие концентрациям ПХБ и ХОП в градуировочных растворах. По полученным данным рассчитывают коэффициенты регрессии a и b прямой $Y = aX + b$ методом наименьших квадратов.

Градуировочный график строится с учётом вычисленных значений уравнения $Y = aX + b$, где Y – площадь пика определяемых концентраций;

X – концентрации контаминантов в градуировочном растворе;

a и b – коэффициенты регрессии.

8.4 Контроль градуировочных графиков

Контроль градуировочного графика осуществляется по градуировочным растворам ПХБ и ХОП с концентрациями определяемых компонентов, входящими в диапазон измерений, но не повторяющимися по значениям концентрации, по которым рассчитывают параметры градуировочной кривой.

Полученные при хроматографировании значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более, чем на величину доверительной границы случайной составляющей погрешности градуировочного графика, которая составляет для ПХБ 10,9; 9,4; 5,3 % и для ХОП 9,3; 6,6; 6,1% соответственно для первого, второго и третьего поддиапазонов. В противном случае

график подлежит повторной перепроверке. График подлежит обязательной проверке при замене партии реактивов и посуды, после ремонта оборудования, но не реже одного раза в месяц.

9 Пробоподготовка рыбы и рыбной продукции

Удаляют чешую и внутренние органы рыбы, отбрасывают голову, кости и плавники. Рыбопродукты берут для анализа вместе с присутствующими добавками: соусом, заливками, маслом, специями и т. д.

Пробу массой 250-300 г пропускают через мясорубку, тщательно перемешивают и отбирают навеску массой 5 г с точностью $\pm 0,01$ г. Затем навеску измельченного образца тщательно растирают в фарфоровой ступке с 15-20 г безводного сульфата натрия, количественно переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, смывая 50 см³ смеси гексан - ацетон в соотношении 1:1. Устанавливают колбу на перемешивающее устройство для экстракции. Время экстракции 90 минут. Экстракт фильтруют в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Экстракцию проводят дважды с тем же количеством растворителей. Экстракты объединяют и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до 0,5 см³. Затем к остатку добавляют 30 см³ гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Для очистки экстракта используют серную кислоту. Очистку серной кислотой проводят до тех пор, пока она не обесцветится. Очищенный экстракт промывают сначала дистиллированной водой, затем 1% раствором NaHCO₃ и снова дистиллированной водой до pH 7. Далее очищенный экстракт количественно переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³, сушат 15г безводного сульфата натрия, фильтруют в круглодонную колбу вместимостью 50 см³, отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема 0,5-1,0 см³. Последние капли растворителя удаляют с помощью резиновой груши. К остатку пипеткой вместимостью 1 см³ добавляют 1 см³ гексана. Колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Полученный экстракт в количестве 5 мкл вводят в хроматограф не менее 2 раз.

10 Выполнение измерений

Анализ полученных экстрактов проводится на газовом хроматографе. Условия хроматографирования такие же, как и при построении градуировочного графика п.8.3.

Качественная идентификация ПХБ и ХОП осуществляется по времени удерживания или по относительному времени удерживания анализируемых компонентов, а также путём ввода в пробу раствора смеси чистых стандартных веществ. В последнем случае увеличение высоты сигнала соответствующего пика без изменения его ширины свидетельствует о наличии компонента. Проводят расчет площади пиков и по градуировочным графикам, построенным при анализе

градуировочных растворов, находят содержание ПХБ и ХОП в гексановом экстракте. Для подтверждения результатов анализа в сомнительных случаях рекомендуется использовать альтернативную неполярную капиллярную колонку RTX-1.

11 Обработка результатов измерений

Содержание каждого компонента ПХБ и ХОП в пробе (X'') в мг/кг продукта рассчитывают по формуле:

$$X'' = \frac{X' \times V \times V_1}{m \times V_2}, \text{ где}$$

X' - концентрация ПХБ и ХОП, найденная по градуировочному графику, мкг/см³;

m - масса навески, г;

V - объем экстракта, см³ ($V=1$ см³);

V_1 - объем, взятый для хроматографирования при построении градуировочного графика, мкл ($V_1=5$ мкл);

V_2 - объем, взятый для хроматографирования при исследовании пробы, мкл ($V_2=5$ мкл);

За результат анализа принимают среднее арифметическое определений концентраций каждого ПХБ и ХОП, найденных в двух параллельных пробах. Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$X = \bar{X} \pm \Delta, \text{ где } \bar{X} = \frac{X''_1 + X''_2}{2}$$

X''_1 - концентрация каждого ПХБ и ХОП в первой пробе, мг/кг;

X''_2 - концентрация каждого ПХБ и ХОП во второй пробе, мг/кг;

\bar{X} - средняя концентрация каждого ПХБ и ХОП, найденная при анализе двух параллельных проб;

Δ - суммарная погрешность методики.

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений в пробе представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Допустимые расхождения между результатами параллельных определений в пробе, %

Компонент	Диапазон концентраций, мг/кг		
	0,0001-0,0010	св.0,0010-0,0050	св. 0,0050-0,0300
α - ГХЦГ	12,10	8,95	1,77
γ - ГХЦГ	11,72	10,31	1,86
ПХБ - 28	12,70	11,51	2,18
Гептахлор	10,68	8,50	1,99
ПХБ 52	12,41	11,24	2,22
Альдрин	11,23	10,81	2,04
β -ГХЦГ	13,64	10,81	1,91
ПХБ 101	11,65	11,62	1,77
ДДЕ	10,96	8,86	1,64
ПХБ 118	11,59	9,63	1,83
ПХБ 153	11,96	10,16	1,99
ДДД	11,20	10,19	2,42
ПХБ 138	11,61	10,81	1,82
ДДТ	12,02	9,70	1,76
ПХБ 180	11,57	8,45	1,72

Воспроизводимость двух результатов анализа представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Воспроизводимость двух результатов анализа, %

Компонент	Диапазон концентраций, мг/кг		
	0,0001-0,0010	св. 0,0010-0,0050	св.0,0050-0,0300
α - ГХЦГ	20,06	17,03	13,55
γ - ГХЦГ	20,81	18,98	14,06
ПХБ - 28	22,84	19,58	14,00
Гептахлор	21,01	19,75	15,85
ПХБ 52	20,63	18,83	16,17
Альдрин	22,09	19,82	15,19
β -ГХЦГ	25,88	15,92	12,52
ПХБ 101	26,15	19,96	14,45
ДДЕ	19,54	17,48	13,45

Компонент	0,0001-0,0010	св. 0,0010-0,0050	св.0,0050-0,0300
ПХБ 118	20,93	18,15	12,61
ПХБ 153	21,85	18,80	13,95
ДДД	20,36	18,79	12,74
ПХБ 138	21,08	18,63	13,54
ДДТ	23,52	19,74	14,77
ПХБ 180	21,83	18,88	14,46

Результаты анализа для гептахлора и альдрина приводятся индивидуально. Поскольку в СанПиН 11 - 63 РБ 98 нормируется сумма конгенов ПХБ, сумма изомеров α -, β -, γ -гексахлорциклогексана и сумма ДДТ и его метаболитов, результаты анализа для ПХБ даются суммой индивидуальных компонентов; для изомеров гексахлорциклогексана – суммой α -, β -, γ -изомеров; для ДДТ и метаболитов – суммой ДДЕ, ДДД, ДДТ.

В случае определения суммы конгенов ПХБ, суммы изомеров ГХЦГ, суммы метаболитов ДДТ рассчитывают среднюю концентрацию (\bar{X}) каждого отдельного компонента в двух параллельных пробах, как описано ранее. Далее определяют сумму концентраций ПХБ

$$\bar{C}_{\Sigma \text{ ПХБ}} = \bar{X}_{\text{ПХБ}28} + \bar{X}_{\text{ПХБ}52} + \bar{X}_{\text{ПХБ}101} + \bar{X}_{\text{ПХБ}118} + \bar{X}_{\text{ПХБ}153} + \bar{X}_{\text{ПХБ}138} + \bar{X}_{\text{ПХБ}180},$$

сумму изомеров ГХЦГ

$$\bar{C}_{\Sigma \text{ изомеров ГХЦГ}} = \bar{X}_{\alpha\text{-ГХЦГ}} + \bar{X}_{\beta\text{-ГХЦГ}} + \bar{X}_{\gamma\text{-ГХЦГ}},$$

сумму метаболитов ДДТ

$$\bar{C}_{\Sigma \text{ метаболитов ДДТ}} = \bar{X}_{\text{ДДЕ}} + \bar{X}_{\text{ДДД}} + \bar{X}_{\text{ДДТ}}$$

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C_{\Sigma \text{ ПХБ}} = \bar{C}_{\Sigma \text{ ПХБ}} + \Delta_{\Sigma \text{ ПХБ}},$$

$$C_{\Sigma \text{ изомеров ГХЦГ}} = \bar{C}_{\Sigma \text{ изомеров ГХЦГ}} + \Delta_{\Sigma \text{ изомеров ГХЦГ}},$$

$$C_{\Sigma \text{ метаб. ДДТ}} = \bar{C}_{\Sigma \text{ метабол. ДДТ}} + \Delta_{\Sigma \text{ метабол. ДДТ}}$$

Систематические ошибки суммы конгенов ПХБ, суммы изомеров ГХЦГ и суммы метаболитов ДДТ ($\Delta_{\Sigma \text{ ПХБ}}$, $\Delta_{\Sigma \text{ изомеров ГХЦГ}}$, $\Delta_{\Sigma \text{ метабол. ДДТ}}$) рассчитываем по формуле:

$$\Delta_{C_{\Sigma \text{ ПХБ}}} = \sqrt{Q_{\text{ПХБ}28}^2 + Q_{\text{ПХБ}52}^2 + Q_{\text{ПХБ}101}^2 + Q_{\text{ПХБ}118}^2 + Q_{\text{ПХБ}153}^2 + Q_{\text{ПХБ}138}^2 + Q_{\text{ПХБ}180}^2},$$

$$\Delta_{C_{\Sigma \text{ ГХЦГ}}} = \sqrt{Q_{\alpha\text{-ГХЦГ}}^2 + Q_{\beta\text{-ГХЦГ}}^2 + Q_{\gamma\text{-ГХЦГ}}^2},$$

$$\Delta_{\Sigma_{\text{ДДТ}}} = \sqrt{Q_{\text{ДДЕ}}^2 + Q_{\text{ДДЦ}}^2 + Q_{\text{ДДТ}}^2}$$

где Q - систематическая ошибка каждого отдельно взятого компонента

Случайные ошибки суммы конгенов ПХБ, изомеров ГХЦГ и метаболитов ДДТ рассчитываем по формуле:

$$d(\Delta^{\circ})_{\Sigma_{\text{ПХБ}}} = \sqrt{d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 28}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 52}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 101}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 118}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 153}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 138}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ПХБ 180}}}$$

$$d(\Delta^{\circ})_{\Sigma_{\text{ГХЦГ}}} = \sqrt{d^2(\Delta^{\circ})_{\text{a-ГХЦГ}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{b-ГХЦГ}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{g-ГХЦГ}}},$$

$$d(\Delta^{\circ})_{\Sigma_{\text{ДДТ}}} = \sqrt{d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ДДЕ}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{ДДЦ}} + d^2(\Delta^{\circ})_{\text{гДДТ}}},$$

где $d(\Delta^{\circ})$ - воспроизводимость каждого отдельно взятого компонента,

Результирующие ошибки Δ_{Σ} суммы конгенов ПХБ, изомеров ГХЦГ и метаболитов ДДТ рассчитываем по формуле:

$$\Delta_{\Sigma} = \frac{1,96d(\Delta^{\circ}) + \Delta_c}{d(\Delta^{\circ}) + \frac{\Delta_c}{1,9}} \sqrt{\frac{\Delta_c^2}{3,6} + d^2(\Delta^{\circ})}$$

12 Оформление результатов испытаний

Результаты измерений оформляются по форме, установленной действующей в лаборатории системой регистрации данных.

Результаты должны включать следующую информацию:

- Наименование (шифр) пробы;
- Дату проведения измерений;
- Результаты измерений, включая все необходимые данные и промежуточные расчеты;
- Результаты параллельных определений;
- Окончательный результат измерений;
- Значение приписанной или рассчитанной погрешности измерения или ее составляющих;
- Фамилию оператора.

13 Контроль погрешности методики выполнения измерений

Контроль погрешности МВИ осуществляется с целью оперативной информации о качестве измерений рабочих проб и для принятия оперативных мер, предупреждающих ухудшение точности результатов.

В процессе внутреннего оперативного контроля определяются показатели сходимости, воспроизводимости и точности.

13.1 Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются:

- рабочие пробы – для определения показателей сходимости и воспроизводимости;
- рабочие пробы с добавкой – при определении показателей точности.

Результаты контроля воспроизводимости и точности фиксируются в соответствии с установленной системой регистрации контроля правильности выполнения измерений, результаты контроля сходимости выполняются для каждого анализа и фиксируются в рабочих журналах исполнителей.

13.2 Порядок проведения контроля сходимости

Контроль сходимости результатов измерений проводится при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений.

Контроль сходимости результатов параллельных определений ПХБ и ХОП проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных определений, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом сходимости d .

d_K рассчитывается по формуле: $d_K = \frac{(C_{\max} - C_{\min}) \times 100}{C_{cp}} \leq d$ где:

- d - норматив сходимости параллельных определений, %;
- d_K - найденное расхождение между двумя результатами, %;
- C_{\max} – максимальный результат определения;
- C_{\min} – минимальный результат определения;
- C_{cp} – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Если $d_K \leq d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат измерений при рабочем или контрольном измерении. При превышении норматива сходимости определений эксперимент

повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3 Порядок проведения контроля воспроизводимости

Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2-3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры D_K , равного расхождению двух результатов измерений – первичного и повторного – содержания ХОП и ПХБ в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости D , приведенным в приложении 3.

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или одним оператором в два последующих дня и т.д.

D_K рассчитывается по формуле: $D_K = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{cp}} \leq D$, где:

- D - норматив воспроизводимости результатов измерения, %;
- D_K – найденное расхождение между двумя результатами измерения концентраций ПХБ и ХОП, %;
- C_1 – результат первичного измерения концентрации ПХБ и ХОП;
- C_2 – результат повторного измерения концентрации ПХБ и ХОП;
- C_{cp} – среднее значение результатов двух измерений концентраций ПХБ и ХОП.

Величины C_1 и C_2 должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если $D_K \leq D$, то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих условиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $D_K > D$, контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

13.4 Порядок проведения контроля точности

Контроль точности результатов измерений осуществляется с использованием метода добавок. Образцами для контроля точности являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой ПХБ и ХОП.

К пробе с добавкой предъявляются следующие требования:

- добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений (стадия взятия пробы) в целях проведения пробы с добавкой через все последующие стадии пробоподготовки и анализа.

Примечание: в целях уменьшения погрешности за счет неоднородности распределения вводимой добавки целесообразно рассчитанное количество добавки вносить непосредственно в подготовленную навеску пробы;

- проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций ПХБ и ХОП согласно МВИ.

В качестве добавки используются растворы ПХБ и ХОП необходимой концентрации.

Например, в пробе печени трески (приложение 2) в числе других контаминантов обнаружен ПХБ 180 в количестве 0,0027 мг/кг. Будем делать внесение в пробу в количестве 50% от установленного содержания, т.е. надо внести 0,0014 мг/кг ПХБ 180. Масса пробы составляет 5г, поэтому необходимо взять 0,007 мкг ПХБ 180. Для получения указанного количества ПХБ 180 удобно использовать градуировочный раствор 0,005 мкг/см³ его берут 1,4 мл, разводят 2 мл гексана и добавляют к пробе, залитой смесью ацетон: гексан для проведения экстракции. Пробирку, в которой содержался раствор ПХБ 180, ополаскивают 2-3 мл гексана и растворитель добавляют к пробе. Дальнейшая подготовка пробы описана в разделе 9.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки ПХБ и ХОП ($X_{пр,доб.}$) концентрацией $C_{доб}$ в исходную пробу. Разница (K_K) между найденной ($X_{доб}=X_{пр,доб}-X_{пр}$) и введенной $C_{доб}$ концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности K .

Значения K_K и K рассчитываются по формулам:

$$K_K = |X_{пр,доб} - X_{пр} - C_{доб}|, \text{ где:}$$

K_K – рассчитанный параметр точности;

$X_{пр,доб}$ – содержание ПХБ и ХОП в пробе с добавкой, мкг;

$X_{пр}$ – содержание ПХБ и ХОП в исходной пробе, мкг;

$C_{доб}$ – величина введенной добавки, мкг .

$K=1,41\Delta$ - для доверительной вероятности $P=0,95$;

$K=1,19\Delta$ - для доверительной вероятности $P=0,90$, где

Δ - погрешность МВИ.

Если для расчета используются относительные значения погрешностей $\Delta_{\text{отн}}$, $\Delta X_{\text{пр.отн}}$,

$\Delta X_{\text{пр.доб.отн}}$, то относительное значение $K_{\text{К отн}}$ рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{Котн}} = \frac{K_{\text{К}}}{C_{\text{доб}}}, \text{ где}$$

$K_{\text{К}}$ – абсолютное значение ;

$C_{\text{доб}}$ – значение добавки введенной в исходную пробу.

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если $|K_{\text{К}}| \leq K$.

Если $|K_{\text{К}}| > K$, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности, выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительному контролю.

Методика разработана лабораторией химии пищевых продуктов отдела физико-химических исследований ГУ «РНПЦ гигиены» МЗ РБ.

Разработчики:

Зав. лабораторией ХПП, к.х.н.

О.В. Шуляковская

ст.н.с., к.х.н

Е.Н. Баркатина

мл.н.с.

Т.А. Федорова

мл.н.с.

Н.В. Буневич

Степени извлечения компонентов при внесении их в пробу

Компонент	Степени извлечения
α -ГХЦГ	86-91
γ -ГХЦГ	86-90
ПХБ 28	80-82
Гептахлор	84-89
ПХБ 52	80-83
Альдрин	82-85
β -ГХЦГ	80-84
ПХБ 101	80-84
ДДЕ	86-90
ПХБ 118	80-85
ПХБ 153	84-87
ДДД	81-87
ПХБ 138	82-85
ДДТ	78-84
ПХБ 180	86-90

Пики: 1 - α -ГХЦГ, 2 - γ ГХЦГ, 3- ПХБ 28,
4 - гептахлор, 5 - ПХБ 52, 6 - альдрин
7 - β - ГХЦГ, 8 - ПХБ 101, 9 - ДДЕ,
10 - ПХБ 118, 11 - ПХБ 153, 12 - ДДД,
13 - ПХБ 138, 14 - ДДТ, 15 - ПХБ 180

Капиллярная колонка ДВ - 1701 длиной 30 м

Рисунок 1 - Хроматограмма смеси стандартов ПХБ и ХОП

Пики: 1 - α -ГХЦГ, 2 - ПХБ 28, 3- ПХБ 52,
4 - ПХБ 101, 5 - ДДЕ, 6 - ПХБ 118
7 - ПХБ 153, 8 - ДДД, 9 - ПХБ 138,
10 - ПХБ 180

Капиллярная колонка ДВ - 1701 длиной 30 м

Рисунок 2 - Хроматограмма, полученная при исследовании остаточных количеств ПХБ и ХОП в печени трески

Перечень используемой документации

В настоящей методике использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
- ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.
- ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия
- ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
- ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.
- ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
- ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний.
- ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ЛИТЕРАТУРА

1. МИ 2335-95. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург, 1995.
2. МИ 2336-95 Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. Екатеринбург, 1995.
3. ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
4. ГОСТ 8.01-99 Государственная система обеспечения единства измерений. Методика выполнения измерений. Основные положения.
5. СанПиН 11-63 РБ 98 Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов.

Таблица 106 - Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции (диапазон концентраций 0,0050-0,0300 мг/кг)

Компонент	СКО результатов паралельных определений, $S_{cx},\%$	Показатель сходимости парал. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m\%$	Норматив сходимости, $d,\%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m},\%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta),\%$	Норматив воспроизводимости, $D,\%$	Границы суммы неисключен системат. погрешности, $Q_i,\%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D,\%$
α - ГХЦГ	0,63	0,64	1,77	4,80	4,89	13,55	5,58	11,06
γ - ГХЦГ	0,66	0,67	1,86	4,99	5,08	14,06	5,46	11,31
ПХБ - 28	0,77	0,90	2,18	4,96	5,05	14,00	5,74	11,41
Гептахлор	0,70	0,72	1,99	5,62	5,72	15,85	5,53	12,46
ПХБ 52	0,79	0,80	2,22	5,74	5,84	16,17	5,49	12,64
Альдрин	0,72	0,74	3,04	5,37	5,47	15,15	5,51	12,03
β -ГХЦГ	0,68	0,69	1,91	4,44	4,52	12,52	5,86	10,60
ПХБ 101	0,63	0,64	1,77	5,12	5,22	14,45	5,45	11,54
ДДЕ	0,58	0,59	1,64	4,77	4,86	13,45	5,53	10,97
ПХБ 118	0,65	0,66	1,83	4,47	4,55	12,61	5,44	10,42
ПХБ 153	0,70	0,72	1,99	4,95	5,04	13,95	5,47	11,25
ДДД	0,86	0,87	2,42	4,52	4,60	12,74	5,46	10,51
ПХБ 138	0,65	0,66	1,82	4,80	4,89	13,54	5,45	10,99
ДДТ	0,63	0,64	1,76	5,24	5,33	14,77	5,45	11,75
ПХБ 180	0,61	0,62	1,72	5,13	5,22	14,46	5,46	11,56

Таблица 107 -Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции (диапазон концентраций 0,0050-0,0010 мг/кг)

Компонент	СКО результатов паралельных определений, $S_{cx},\%$	Показатель сходимости парал. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m\%$	Норматив сходимости, $d,\%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m},\%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta),\%$	Норматив воспроизводимости, $D,\%$	Границы суммы неисключен системат. погрешности, $Q_i,\%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D,\%$
α - ГХЦГ	3,17	3,23	8,95	6,04	6,15	17,03	5,49	13,19
γ - ГХЦГ	3,66	3,72	10,31	6,73	6,85	18,98	5,79	14,56
ПХБ - 28	4,08	4,16	11,51	6,94	7,07	19,58	6,39	15,20
Гептахлор	3,02	3,07	8,50	7,00	7,13	19,75	5,57	15,03
ПХБ 52	3,99	4,06	11,24	6,68	6,80	18,83	6,11	14,60
Альдрин	3,83	3,90	10,81	7,03	7,16	19,82	5,73	15,09
β -ГХЦГ	3,,83	3,90	10,81	5,65	5,74	15,92	5,92	12,68
ПХБ 101	4,12	4,20	11,62	7,08	7,20	19,96	5,52	15,10
ДДЕ	3,14	3,20	8,86	6,20	6,31	17,48	5,86	13,63
ПХБ 118	3,42	3,48	9,63	6,44	6,55	18,15	5,64	13,97
ПХБ 153	3,60	3,67	10,16	6,67	6,79	18,80	5,55	14,35
ДДД	3,62	3,68	10,19	6,67	6,78	18,79	5,49	14,32
ПХБ 138	3,83	3,90	10,81	6,61	6,72	18,63	5,75	14,32
ДДТ	3,44	3,50	9,70	7,00	7,13	19,74	5,57	14,97
ПХБ 180	3,00	3,05	8,45	6,70	6,82	18,88	5,69	14,46

Таблица 108 - Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции (диапазон концентраций 0,00006-0,0010 мг/кг (0,0003-0,005 мкг/см³))

Компонент	СКО результатов параллельных определений, $S_{cx}, \%$	Показатель сходимости паралл. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m \%$	Норматив сходимости, $d, \%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta), \%$	Норматив воспроизводимости, $D, \%$	Границы суммы неисключен системат. погрешности, $Q_i, \%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D, \%$
α - ГХЦГ	4,29	4,37	12,10	7,12	7,24	20,06	6,08	15,38
γ - ГХЦГ	4,15	4,23	11,72	7,38	7,51	20,81	6,10	15,87
ПХБ - 28	4,51	4,59	12,70	8,10	8,25	22,84	6,68	17,41
Гептахлор	3,79	3,85	10,68	7,45	7,58	21,01	5,78	15,88
ПХБ 52	4,40	4,48	12,41	7,31	7,45	20,63	5,89	15,67
Альдрин	3,98	4,05	11,23	7,83	7,97	22,09	6,20	16,74
β - ГХЦГ	4,84	4,92	13,64	9,18	9,34	25,88	6,38	19,30
ПХБ 101	4,13	4,21	11,65	9,27	9,44	26,15	6,01	19,37
ДДЕ	3,89	3,96	10,96	6,93	7,05	19,54	5,95	14,99
ПХБ 118	4,11	4,18	11,59	7,42	7,56	20,93	6,55	16,13
ПХБ 153	4,24	4,32	11,96	7,75	7,89	21,85	5,60	16,37
ДДД	3,97	4,04	11,20	7,22	7,35	20,36	5,73	15,44
ПХБ 138	4,12	4,19	11,61	7,48	7,61	21,08	5,63	15,88
ДДТ	4,26	4,34	12,02	8,34	8,49	23,52	5,67	17,50
ПХБ 180	4,10	4,18	11,57	7,74	7,88	21,83	6,04	16,51

Таблица 109 - Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции

Компонент	СКО результатов параллельных определений, $S_{cx}, \%$	Показатель сходимости паралл. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m \%$	Норматив сходимости, $d, \%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta)^0, \%$	Норматив воспроизводимости, $D, \%$	Границы суммы неисклучен системат. погрешности, $Q_i, \%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диапазон концентраций 0,0050-0,0300 мг/кг								
Альдрин	0,72	0,74	3,04	5,37	5,47	15,15	2,61	10,99
Гептахлор	0,70	0,72	1,99	5,62	5,72	15,85	2,90	11,54
Сумма изомеров α, β, γ -ГХЦГ	0,68	0,69	1,91	4,99	5,08	14,06	5,95	10,65
Сумма метаболитов ДДТ	0,86	0,87	2,42	5,24	5,33	14,77	4,70	10,78
Сумма конгенеров ПХБ	0,79	0,90	2,22	5,74	5,84	16,17	4,87	12,32
Диапазон концентраций 0,0010-0,0050 мг/кг								
Альдрин	3,83	3,90	10,81	7,03	7,16	19,82	2,61	14,21
Гептахлор	3,02	3,07	8,50	7,00	7,13	19,75	2,90	14,22

Сумма изомеров α , β , γ -ГХЦГ	3,83	3,90	10,81	6,73	6,85	18,98	5,95	13,58
--	------	------	-------	------	------	-------	------	-------

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сумма метаболитов ДДТ	3,62	3,68	10,19	7,00	7,13	19,74	4,87	14,20
Сумма конгенеров ПХБ	4,12	4,20	11,62	7,08	7,20	19,96	4,70	14,41
Диапазон концентраций 0,0001-0,0010 мг/кг								
Альдрин	3,98	4,05	11,23	7,83	7,97	22,09	2,61	15,79
Гептахлор	3,79	3,85	10,68	7,45	7,58	21,01	2,90	15,09
Сумма изомеров α , β , γ -ГХЦГ	4,84	4,92	13,64	9,18	9,34	25,88	5,95	19,17
Сумма метаболитов ДДТ	4,26	4,34	12,02	8,34	8,49	23,52	4,87	16,82
Сумма конгенеров ПХБ	4,51	4,59	12,70	8,10	9,44	26,15	4,70	18,71

Значения точностных параметров методики (диапазон концентраций св. 0,0050-0,0300 мг/кг)

Компонент	Число парал. определений, n	Границы суммы неискл. системат. погреш., Q_i , %	Погрешность град. графика, $D_{гр.}$, %	Доверительные границы случ. составляющей погреш. град. графика, E_y	Норматив сходимости, d , %	Норматив воспроизводимости, D , %	Норматив точности, K , %	Допустимые расхожд. между результатами в разных лабораториях, %	Относит. суммарная погреш. результата измерения, D , %
ГХБ	2	5,52	0,87	2,10	1,73	13,82	15,74	22,31	11,15
α - ГХЦГ	2	5,58	1,3	2,30	1,77	13,55	15,59	22,12	11,06
γ - ГХЦГ	2	5,46	0,62	1,72	1,86	14,06	15,95	22,62	11,31
ПХБ - 28	2	5,74	1,89	5,25	2,18	14,00	16,09	22,82	11,41
Гептахлор	2	5,53	1,07	2,97	1,99	15,85	17,57	24,92	12,46
ПХБ 52	2	5,49	0,89	2,47	2,22	16,17	17,82	25,28	12,64
Альдрин	2	5,51	0,96	2,66	3,04	15,15	16,96	24,06	12,03
β - ГХЦГ	2	5,86	2,21	6,13	1,91	12,52	14,95	21,20	10,60
ПХБ 101	2	5,45	0,50	1,39	1,77	14,45	16,27	23,08	11,54
ДДЕ	2	5,53	1,10	3,05	1,64	13,45	15,47	21,94	10,97
ПХБ 118	2	5,44	0,46	1,28	1,83	12,61	14,69	20,84	10,42
ПХБ 153	2	5,47	0,71	1,97	1,99	13,95	15,86	22,50	11,25
ДДД	2	5,46	0,65	1,80	2,42	12,74	14,82	21,02	10,51
ПХБ 138	2	5,45	0,56	1,55	1,82	13,54	15,50	21,98	10,99
ДДТ	2	5,45	0,54	1,50	1,76	14,77	16,57	23,50	11,75
ПХБ 180	2	5,46	0,61	1,69	1,72	14,46	16,30	23,12	11,56

Значения точностных параметров методики (диапазон концентраций св. 0,0010-0,0050 мг/кг)

Компонент	Число парал. определений, n	Границы суммы неиск. системат. погреш., Q_i , %	Погрешность град. графика, $D_{гр.}$, %	Доверительные границы случ. составляющей погреш. град. графика, E_y	Норматив сходимости, d , %	Норматив воспроизводимости, D , %	Норматив точности, K , %	Допустимые расхожд. между результатами в разных лабораториях, %	Относит. суммарная погреш. результата измерения, D , %
ГХБ	2	5,52	1,14	3,92	9,12	17,54	19,21	27,47	13,63
α - ГХЦГ	2	5,49	0,83	3,61	8,95	17,03	18,60	26,38	13,19
γ - ГХЦГ	2	5,79	2,02	5,61	10,31	18,98	20,53	29,12	14,56
ПХБ - 28	2	6,39	3,38	9,38	11,51	19,58	21,43	30,4	15,20
Гептахлор	2	5,57	1,26	3,50	8,50	19,75	21,19	30,06	15,03
ПХБ 52	2	6,11	2,30	7,80	11,24	18,83	20,59	29,20	14,60
Альдрин	2	5,73	1,86	5,17	10,81	19,82	21,28	30,18	15,09
β - ГХЦГ	2	5,92	2,38	6,61	10,81	15,92	17,88	25,36	12,68
ПХБ 101	2	5,52	1,03	2,86	11,62	19,96	21,29	30,20	15,10
ДДЕ	2	5,86	2,22	6,16	8,86	17,48	19,22	27,26	13,63
ПХБ 118	2	5,64	1,57	4,36	9,63	18,15	19,70	27,94	13,97
ПХБ 153	2	5,55	1,02	2,83	10,16	18,80	20,23	28,70	14,35
ДДД	2	5,49	0,84	2,33	10,19	18,79	20,19	28,64	14,32
ПХБ 138	2	5,75	1,91	5,30	10,81	18,63	20,19	28,64	14,32
ДДТ	2	5,57	1,26	3,50	9,70	19,74	21,11	29,94	14,97
ПХБ 180	2	5,69	1,73	4,80	8,45	18,88	20,39	28,92	14,46

Значения точностных параметров методики (диапазон концентраций 0,0001-0,0010 мг/кг)

Компонент	Число парал. определений, n	Границы суммы неискл. системат. погреш., Q_i , %	Погрешность град. графика, $D_{гр.}$, %	Доверительные границы случ. составляющей погреш. град. графика, E_y	Норматив сходимости, d , %	Норматив воспроизводимости, D , %	Норматив точности, K , %	Допустимые расхожд. между результатами в разных лабораториях, %	Относит. суммарная погреш. результата измерения, D , %
ГХБ	2	6,05	2,75	7,70	11,92	20,16	22,04	31,22	15,61
α - ГХЦГ	2	6,08	2,74	7,61	12,10	20,06	21,69	30,76	15,38
γ - ГХЦГ	2	6,10	2,80	7,77	11,72	20,81	22,38	31,74	15,87
ПХБ - 28	2	6,68	3,91	10,85	12,70	22,84	24,55	34,82	17,41
Гептахлор	2	5,78	1,99	5,52	10,68	21,01	22,39	31,76	15,88
ПХБ 52	2	5,89	2,30	6,38	12,41	20,63	22,09	31,34	15,67
Альдрин	2	6,20	3,00	8,33	11,23	22,09	23,60	33,48	16,74
β - ГХЦГ	2	6,38	3,36	9,32	13,64	25,88	27,21	38,60	19,30
ПХБ 101	2	6,01	2,60	7,22	11,65	26,15	27,31	38,74	19,37
ДДЕ	2	5,95	2,44	6,77	10,96	19,54	21,14	29,98	14,99
ПХБ 118	2	6,55	3,68	10,22	11,59	20,93	22,74	32,26	16,13
ПХБ 153	2	5,60	1,41	3,91	11,96	21,85	23,08	32,74	16,37
ДДД	2	5,73	1,86	5,16	11,20	20,36	21,77	30,88	15,44
ПХБ 138	2	5,63	1,52	4,22	11,61	21,08	22,39	31,76	15,88
ДДТ	2	5,67	1,65	4,58	12,02	23,52	24,68	35,00	17,50
ПХБ 180	2	6,04	2,67	7,41	11,57	21,83	23,28	33,02	16,51

Таблица 107 -Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции (диапазон концентраций 0,0050-0,0010 мг/кг (0,0050 -0,025 мкг/см³))

Компонент	СКО результатов паралельных определений, $S_{cx},\%$	Показатель сходимости парал. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m\%$	Норматив сходимости, $d,\%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m},\%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta),\%$	Норматив воспроизводимости, $D,\%$	Границы суммы неисключен системат. погрешности, $Q_i,\%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D,\%$
α - ГХЦГ	3,17	3,23	8,95	6,04	6,15	17,03	5,49	13,19
γ - ГХЦГ	3,66	3,72	10,31	6,73	6,85	18,98	5,89	14,60
ПХБ - 28	4,08	4,16	11,51	6,94	7,07	19,58	6,77	15,36
Гептахлор	3,02	3,07	8,50	7,00	7,13	19,75	5,57	15,03
ПХБ 52	3,99	4,06	11,24	6,68	6,80	18,83	7,23	15,87
Альдрин	3,83	3,90	10,81	7,03	7,16	19,82	5,73	15,09
β -ГХЦГ	3,83	3,90	10,81	5,65	5,74	15,92	5,92	12,68
ПХБ 101	4,12	4,20	11,62	7,08	7,20	19,96	5,52	15,10
ДДЕ	3,14	3,20	8,86	6,20	6,31	17,48	5,86	13,63
ПХБ 118	3,42	3,48	9,63	6,44	6,55	18,15	5,64	13,97
ПХБ 153	3,60	3,67	10,16	6,67	6,79	18,80	5,55	14,35
ДДД	3,62	3,68	10,19	6,67	6,78	18,79	5,49	14,32
ПХБ 138	3,83	3,90	10,81	6,61	6,72	18,63	5,75	14,32
ДДТ	3,44	3,50	9,70	7,00	7,13	19,74	5,57	14,97
ПХБ 180	3,00	3,05	8,45	6,70	6,82	18,88	5,69	14,46

Таблица 108 - Количественные характеристики показателей качества результатов измерения ПХБ и ХОП в рыбе и рыбной продукции (диапазон концентраций 0,00006-0,0010 мг/кг (0,0003-0,005 мкг/см³))

Компонент	СКО результатов параллельных определений, $S_{cx}, \%$	Показатель сходимости паралл. определений, $d_{cx}^0(\Delta)_m \%$	Норматив сходимости, $d, \%$	Относительное СКО результата КХА, $S_{0m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $d(\Delta), \%$	Норматив воспроизводимости, $D, \%$	Границы суммы неисключен системат. погрешности, $Q_i, \%$	Относительная суммарная погрешность результата измерения, $D, \%$
α - ГХЦГ	4,29	4,37	12,10	7,12	7,24	20,06	6,08	15,38
γ - ГХЦГ	4,15	4,23	11,72	7,38	7,51	20,81	7,94	16,67
ПХБ - 28	4,51	4,59	12,70	8,10	8,25	22,84	6,80	17,18
Гептахлор	3,79	3,85	10,68	7,45	7,58	21,01	5,78	15,88
ПХБ 52	4,40	4,48	12,41	7,31	7,45	20,63	6,33	15,87
Альдрин	3,98	4,05	11,23	7,83	7,97	22,09	6,20	16,74
β - ГХЦГ	4,84	4,92	13,64	9,18	9,34	25,88	6,38	19,30
ПХБ 101	4,13	4,21	11,65	9,27	9,44	26,15	6,01	19,37
ДДЕ	3,89	3,96	10,96	6,93	7,05	19,54	5,95	14,99
ПХБ 118	4,11	4,18	11,59	7,42	7,56	20,93	6,55	16,13
ПХБ 153	4,24	4,32	11,96	7,75	7,89	21,85	5,60	16,37
ДДД	3,97	4,04	11,20	7,22	7,35	20,36	5,73	15,44
ПХБ 138	4,12	4,19	11,61	7,48	7,61	21,08	5,63	15,88
ДДТ	4,26	4,34	12,02	8,34	8,49	23,52	5,67	17,50
ПХБ 180	4,10	4,18	11,57	7,74	7,88	21,83	6,04	16,51