

Научная статья

УДК 006.82:543.08:543.51:542.08

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В МАТРИЦАХ

**Анатолий Иванович Крылов¹, Алёна Юрьевна Михеева²,
Александра Германовна Будко³✉**

^{1, 2, 3} ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
имени Д.И. Менделеева» (ВНИИМ), Санкт-Петербург, Россия

¹ a.i.krylov@vniim.ru, SPIN-код: 7524-9680,

ORCID: 0000-0002-2273-1328, Scopus ID: 57225727257

² a.mikheeva@vniim.ru, SPIN-код: 8224-9916

³ a.g.budko@vniim.ru✉, SPIN-код: 5324-0086, ORCID: 0000-0002-4288-2916,
Scopus ID: 57475189800, WoS Researcher ID: QIT-6737-2026

Аннотация. Статья рассматривает значимость стандартных образцов (СО) матричного типа для обеспечения высокого качества аналитических измерений в науке и промышленности. Обозначены преимущества использования данных СО для повышения точности и надёжности результатов измерений, отмечена важность качественного и количественного состава матричных СО. Освещены общие проблемы и существующие подходы к изготовлению СО матричного типа. Особое внимание уделено проведённым во ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева» исследованиям с целью разработки СО массовой доли органических аналитов в матрицах различного типа: аргументирован выбор аналитов и соответствующих матриц, описаны процедуры изготовления материала СО, рассмотрены способы установления аттестованной характеристики СО.

Ключевые слова: органический анализ, методика измерений, контроль качества результатов измерений, матричный стандартный образец, государственный первичный эталон, фталат в поливинилхлориде, хлорорганический пестицид в чае, диоксин в жире

Для цитирования: Крылов А.И., Михеева А.Ю., Будко А.Г. Особенности разработки стандартных образцов содержания органических компонентов в матрицах // Альманах современной метрологии. 2026. № 2 (46). С. 28–46.

Original article

FEATURES OF DEVELOPING CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR ORGANIC COMPONENTS IN MATRIXES

**Anatoly I. Krylov¹, Alyona Yu. Mikheeva²,
Alexandra G. Budko³✉**

© Крылов А.И., Михеева А.Ю., Будко А.Г., 2026

Альманах современной метрологии № 2 (46) 2026

^{1, 2, 3} FSUE “D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology” (VNIIM),
St. Petersburg, Russia

¹ a.i.krylov@vniim.ru, SPIN-code: 7524-9680,
ORCID: 0000-0002-2273-1328, Scopus ID: 57225727257

² a.mikheeva@vniim.ru, SPIN-code: 8224-9916

³ a.g.budko@vniim.ru✉, SPIN-code: 5324-0086, ORCID: 0000-0002-4288-2916,
Scopus ID: 57475189800, WoS Researcher ID: QIT-6737-2026

Abstract. The article examines the importance of matrix-type reference materials (RMs) for ensuring high quality of analytical measurements in science and industry. The advantages of using these RMs to improve the accuracy and reliability of measurement results are outlined, and the importance of the qualitative and quantitative composition of matrix RMs is noted. Common problems and existing approaches to the production of matrix-type RMs are highlighted. Particular attention is paid to the research conducted at the D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology (VNIIM) aimed at developing RMs for the mass fraction of organic analytes in various types of matrices: the selection of analytes and their corresponding matrices is substantiated, the procedures for manufacturing the RMs material are described, and methods for establishing the certified characteristic of the RMs are considered.

Keywords: organic analysis, measurement procedure, quality control of measurement results, matrix reference material, state primary standard, phthalate in polyvinyl chloride, organochlorine pesticide in tea, dioxin in fat

For citation: Krylov A.I., Mikheeva A.Yu., Budko A.G. Features of developing certified reference materials for organic components in matrixes. *Almanac of Modern Metrology*. 2026; 46 (2): 28–46.

Стандартные образцы (СО) и другие виды референтных материалов (например, RM — reference material; CRM — certified reference material) являются ключевым элементом метрологического обеспечения в области физико-химических измерений.

Специфика органического анализа предполагает использование двух типов референтных материалов:

- 1) СО состава чистых веществ и/или состава растворов чистых веществ, используемые для градуировки/калибровки аналитического оборудования и обеспечивающие метрологическую прослеживаемость — калибранты;
- 2) СО состава матриц, основное назначение которых — контроль качества результатов изменений, получаемых по соответствующим методикам измерений.

По данным Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ), за последние годы существенно увеличилась номенклатура СО утверждённого типа (государственные стандартные образцы, ГСО) в области органического анализа: с 2015 по 2025 год в базе данных

ФИФ ОЕИ зарегистрировано более 2000 СО, из которых около 600 СО характеризуют состав органических веществ и растворов и только около десятка — СО матричного типа¹.

Такая ситуация вполне объяснима. Дело в том, что производство СО состава органических веществ в матрице является продолжительной и ресурсозатратной процедурой; при этом продукция вряд ли будет рентабельной, учитывая сложившуюся в испытательных лабораториях практику контроля качества результатов измерений методом добавок. Заметим, что это никак не уменьшает важность и практическую значимость матричных СО как для проведения высокоточных аналитических измерений (международные сличения и межлабораторные сравнительные испытания), так и для валидации/верификации методик измерений (МИ) и контроля качества по рутинным МИ.

Стандартные образцы матричного типа играют важную роль в аналитической химии и метрологии, поскольку представляют собой материалы, максимально приближенные по составу к исследуемым образцам, что позволяет учитывать влияние матрицы на измерительный процесс, существенно снижая систематические погрешности и повышая точность результатов измерений.

В медицине использование СО матричного типа в процессе градуировки и оптимизации параметров работы аналитических систем (спектрометров, хроматографов и пр.) позволяет добиться высокой сходимости и точности получаемых данных. Регулярное проведение внутреннего и внешнего контроля качества в аналитических лабораториях с использованием матричных СО помогает контролировать измерительный процесс и подтверждать правильность и стабильность результатов измерений. Более того, применение одинаковых или однотипных матричных СО позволяет комплексно сравнивать и оценивать аналитические процедуры измерений в условиях межлабораторной воспроизводимости (в разных лабораториях и странах), облегчает обмен аналитическими данными и даёт возможность говорить о сопоставимости результатов измерений в целом.

В мировой практике для создания СО матричного типа применяют два основных подхода:

- 1) «естественный» — находят материал, загрязнённый нативно, и аналитически определяют содержание органических компонентов в реальной матрице; при этом перечень компонентов формируется естественным путём, а их количество отражает природный профиль загрязнения объекта;
- 2) «искусственный» — используют «пустой» материал (не содержащий целевые компоненты), вносят желаемую номенклатуру и количество загрязнителей и измеряют их содержание с помощью аналитических методов; в этом случае аттестованными характеристиками СО легко манипулировать.

¹ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry> (дата обращения: 24.06.2025).

Кроме того, имеет место смешанный способ создания СО — например, когда найден нативный материал с высоким содержанием аналитов, его разбавляют заведомо чистым аналогичным материалом и таким образом получают образец с природным профилем загрязнения и средним ожидаемым уровнем содержания аналитов.

Сложности при аттестации «естественных» СО часто связаны с неомогенностью природных матриц, в результате чего приходится проводить несколько последовательных циклов усреднения для достижения приемлемых результатов по однородности материала. Отдельное внимание при разработке СО необходимо уделить технике экстракции, которая должна гарантировать полное количественное извлечение аналитов из матрицы, что требует дополнительных исследований в части выбора оптимальной процедуры.

Ещё один важный технический аспект — невозможность серийного производства «естественных» СО, поскольку материалом образца является отобранная в ограниченном количестве матрица, состав которой повторить практически невозможно. По этой причине за рубежом матричные референтные материалы, при производстве которых используется «естественный» подход, выпускают единичными партиями и реализуют до фактической продажи всех экземпляров; при этом аттестованные характеристики проверяют и корректируют (при необходимости) на протяжении всего времени существования RM или CRM¹.

Несмотря на перечисленные выше сложности, использование загрязнённых нативно СО для контроля качества результатов измерений по МИ гарантирует достоверность получаемых данных на каждом из этапов проведения анализа.

При искусственном внесении загрязнителей в материал процесс изготовления СО заметно упрощается и в части гомогенизации матрицы, и в части экстракции аналитов; легко решается вопрос с серийным производством СО.

¹ Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1944. New York/New Jersey Waterway Sediment / National Institute of Standards & Technology. 2017. URL: <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/1944.pdf> (дата обращения: 24.06.2025).

Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1643d. Trace Elements in Water / National Institute of Standards & Technology. 1999. URL: <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/archives/1643d.pdf> (дата обращения: 24.06.2025).

Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1649b. Urban Dust / National Institute of Standards & Technology. 2023. URL: <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/1649b.pdf> (дата обращения: 24.06.2025).

Certified reference material BCR-185R. Bovine Liver / JRC — Joint Research Centre. URL: https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-185r_report.pdf (дата обращения: 24.06.2025).

Reference material IAEA-SL-1. Trace and Minor Elements in Lake Sediment / International Atomic Energy Agency (IAEA). 1999. URL: https://nucleus.iaea.org/sites/AnalyticalReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/TraceElements/IAEA-SL-1/rs_iaea-sl-1.pdf (дата обращения: 24.06.2025).

С другой стороны, полученный искусственным способом референтный материал не может в полной мере моделировать поведение аналитов в нативной матрице, что напрямую сказывается на оценивании эффективности экстракции — результаты всегда будут завышены относительно реальных объектов¹ [1]–[6]. Вероятно, во время длительной экспозиции в естественных условиях инородные вещества формируют связи с нативными компонентами матрицы, которые невозможно имитировать в условиях лабораторного эксперимента.

Во ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева» на базе Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2024 в разное время были опробованы и реализованы все три описанных выше способа изготовления и аттестации референтных материалов матричного типа:

- «естественный» способ, на примере создания СО массовой доли фталатов в полимерной матрице;
- «искусственный» способ, на примере приготовления образцов для сличений по измерению массовой доли хлорорганических пестицидов в зелёном чае;
- смешанный способ, на примере приготовления образцов для сличений по измерению массовой доли полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов (ПХДД/ПХДФ) в жировой матрице.

Ниже рассмотрены особенности разработки каждого из перечисленных СО матричного типа.

Фталаты в полимерной матрице. С начала развития технологии переработки полимерных соединений для придания им мягкости и пластичности используются специальные вспомогательные вещества — пластификаторы. Одной из таких пластифицирующих добавок являются фталаты — сложные эфиры ортофталевой кислоты. Фталаты присутствуют в различных плёнках, обуви и одежде из искусственной кожи, моющихся обоях, линолеуме, игрушках, шприцах и в большинстве медицинских изделий из эластичного ПВХ, косметике и других товарах [7]. В связи с широким распространением полимерной продукции начиная с конца XX века многие страны решили отказаться от фталатов или ограничить их производство². Как следствие, современные

¹ Bioanalytical Method Validation. Guidance for Industry / U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM). May 2018. URL: <https://www.fda.gov/files/drugs/published/Bioanalytical-Method-Validation-Guidance-for-Industry.pdf> (дата обращения: 26.06.2025).

² Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles) // Official Journal of the European Union. 27.12.2005. L344. V. 48. P. 40–43.

документы нормируют содержание фталатов в объектах окружающей среды и продукции¹, а также регламентируют определение фталатов в материале полимера² и контактных средах³.

В рамках проведённых нами теоретических исследований в качестве материала СО был выбран коммерческий продукт на основе поливинилхлорида (ПВХ — один из самых распространённых и востребованных синтетических термопластичных полимеров в мире), нативно содержащий фталаты. Такой матричный СО полезен для измерений содержания фталатов непосредственно в пластике, а также для исследования миграции фталатов в модельные среды.

Commission Recommendation (EU) 2019/794 of 15 May 2019 on a coordinated control plan with a view to establishing the prevalence of certain substances migrating from materials and articles intended to come into contact with food // Official Journal of the European Union. 17 May 2019. L129. V. 62. P. 37–40.

An act to establish consumer product safety standards and other safety requirements for children's products and to reauthorize and modernize the Consumer Product Safety Commission // U.S. Government Publishing Office. URL: <https://www.govinfo.gov/link/statute/122/3016?link-type=pdf> (дата обращения: 26.06.2025).

Industry Guide to Health Canada's Safety Requirements for Children's Toys and Related Products // Government of Canada. URL: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/industry-guide-safety-requirements-children-toys-related-products-summary/guidance-document.html> (дата обращения: 26.06.2025).

¹ Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 г. № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПин 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания»» (в ред. Постановлений Главного государственного санитарного врача РФ от 30.12.2022 г. № 24, от 16.12.2024 г. № 12, от 17.03.2025 г. № 2, от 22.09.2025 г. № 17, от 24.12.2025 г. № 19) / Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».

² ГОСТ Р ИСО 16181-2015. Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и её деталях. Метод определения содержания фталатов в обувных материалах. М.: Стандартинформ, 2015. 8 с.

ГОСТ Р ИСО 14389-2016. Материалы текстильные. Определение содержания фталатов. Метод с применением тетрагидрофурана. М.: Стандартинформ, 2016. 19 с.

ГОСТ Р ИСО 8124-6-2021. Безопасность игрушек. Часть 6. Определение содержания некоторых фталатов в игрушках и изделиях для детей. М.: Стандартинформ, 2021. 32 с.

³ МР 01.025-07. Газохроматографическое определение диметилфталата, диметилтерефталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бутилбензилфталата, бис(2-этилгексил)фталата и диоктилфталата в водных вытяжках из материалов различного состава. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. 12 с.

МУ 4077-86. Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами. М.: Министерство здравоохранения СССР, 1988. 126 с.

Для разработки СО в хозяйственном супермаркете были приобретены образцы изоляционных материалов электропроводов, панелей, воздуховодов, обоев, напольных плитинусов и покрытий, изготовленных из ПВХ, которые потенциально могли содержать фталаты в качестве пластифицирующих добавок.

На первом этапе вся приобретённая продукция была проанализирована на предмет наличия фталатов. Некоторые образцы не содержали фталатов, другие имели сложную составную структуру (например, линолеум с подложкой) и были исключены из рассмотрения из-за ожидаемых трудностей с гомогенизацией таких объектов. В итоге в качестве исходного сырья для материала СО был выбран коммерческий продукт — плитинус напольный, в котором были обнаружены два аналита — ди(н-бутил)фталат и ди(2-этилгексил)фталат.

Следующий этап предполагал механическую фрагментацию и гомогенизацию пластмассовых конструкций, что оказалось совсем не простой технической задачей. При комнатной температуре материал СО был гибким и пластичным, что затрудняло попытки его измельчения. Ряд экспериментов показал, что охлаждение материала до минусовых температур (от -10 до -60 °C) позволяет сделать ПВХ достаточно хрупким для дробления, в результате было принято решение о заморозке материала до -60 °C в течение 24 ч.

Для получения однородного материала стандартного образца использовали многоступенчатую процедуру: заморозка исходного поливинилхлорида, нарезанного на фрагменты размером приблизительно 4 см^2 , до -60 °C; измельчение ПВХ при помощи лабораторной мельницы; просеивание материала через сита с различным размером ячеек. Не прошедшие через сита гранулы возвращали в морозильную камеру ещё на 24 ч [8], [9]. В итоге было выполнено 10 последовательных циклов до практически полного измельчения ПВХ. Весь просеянный материал СО объединили, а затем перемешивали в течение 8 ч на лабораторном гомогенизаторе. После гомогенизации материал расфасовали в стеклянные флаконы с герметичными крышками.

На третьем этапе работ было необходимо выбрать или разработать высокоточную аналитическую процедуру измерений содержания аналитов в матрице. Характеризацию материала стандартного образца (установление аттестованного значения массовой доли фталатов в поливинилхлориде) проводили согласно референтной методике измерений — ФР.Р1.31.2019.00004¹ [10], которая была разработана ранее и валидирована по результатам международных ключевых сличений CCQM-K133 “Low-polarity analytes in plastics: phthalate esters in polyvinyl chloride (PVC)” («Аналиты низкой полярности в пластмассах: сложные эфиры фталатов в поливинилхлориде (ПВХ)») [11].

¹ ФР.Р1.31.2019.00004. Референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Дата свидетельства об аттестации: 13.09.2019. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/8> (дата обращения: 16.03.2026).

План исследований однородности материала СО был составлен с учётом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015¹, РМГ 93-2015², Р 50.2.058-2007³ и подробно описан в [8], [9].

Оценивание стабильности материала было выполнено изохронным методом, и по результатам исследований срок годности СО составил 3 года.

Известно, что фталаты устойчивы в условиях окружающей среды, следовательно, ожидаемый срок годности может быть существенно больше, чем установленный при разработке. В этой связи было решено продолжить исследования стабильности СО в режиме реального времени для увеличения срока годности продукции. В настоящий момент исследования продолжаются.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 208-2024, обеспечена проведением измерений по методике [10], предусматривающей применение СО с установленной метрологической прослеживаемостью — ГСО 11366-2019⁴.

В настоящий момент СО массовой доли фталатов в поливинилхлориде зарегистрирован в базе ФИФ ОЕИ — ГСО 12592-2024⁵.

Пестициды в зелёном чае. Отдельное место среди всех известных экотоксикантов занимает группа стойких органических загрязнителей (СОЗ), к которой относятся вещества, представляющие особую опасность для человека и биоты в целом. Все СОЗ характеризуются высокой токсичностью в малых концентрациях, устойчивостью в условиях окружающей среды (персистентностью), способностью к биоконцентрированию, склонностью к трансграничному переносу. СОЗ попадают в биосферу в результате функционирования несовершенных технологий, вследствие чрезвычайных ситуаций, а также уже содержатся в депонированном виде в различных экологических объектах.

В мае 2001 года в Стокгольме под эгидой Организации Объединённых Наций прошла конференция, на которой впервые была поднята и обсуждена проблема СОЗ. Заключительный акт, известный как Стокгольмская конвенция⁶, подписали 110 стран; Россия присоединилась к Конвенции 18 мая 2002 года.

¹ ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2017. 65 с.

² РМГ 93-2015. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.

³ Р 50.2.058-2007. Оценивание неопределённостей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 31 с.

⁴ ГСО 11366-2019. СО состава раствора эфиров ортофталевой кислоты (фталатов) в метаноле (6Фтлт-ВНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/719094> (дата обращения: 24.06.2025).

⁵ ГСО 12592-2024. СО массовой доли фталатов в поливинилхлориде (Фт-М1-ВНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1417638> (дата обращения: 24.06.2025).

⁶ Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. 2001. 44 с. URL: https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 24.06.2025).

В соответствии со Стокгольмской конвенцией в группу СОЗ были включены хлорорганические пестициды (ХОП), которые массово использовались в сельском хозяйстве в середине XX века. ХОП чрезвычайно устойчивы к разложению и десятилетиями сохраняются в почвах и грунтах. Например, чайные кусты, являясь многолетними растениями с глубокой корневой системой, активно вытягивают эти пестициды из старых загрязнённых почв. Хотя применение ХОП повсеместно запрещено [12], в ряде чаепроизводящих регионов, особенно со слабым нормативным контролем, фиксируется нелегальное использование этих пестицидов. Причиной служит их экономическая эффективность и широкий спектр действия. Ситуация усугубляется технологией производства: листья чая не промываются перед переработкой, из-за чего все накопившиеся загрязнители сохраняются в конечном продукте.

Материал СО был приготовлен в рамках проведения пилотных сличений СООМЕТ 596/RU/13 «Определение α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ в пищевых продуктах».

Для изготовления образцов для сличений была использована «пустая» матрица (зелёный чай), предварительно измельчённая, просеянная через сито с размером ячеек 500 мкм и проанализированная на отсутствие в ней изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ). Раствор аналитов для импрегнирования в матрицу готовили из чистых органических веществ хлорорганических пестицидов, растворённых в толуоле, и легкого растворителя — дихлорметана. Растворитель из материала удаляли испарением в условиях окружающей среды при постоянном перемешивании матрицы. После полного высыхания материал перемешивали в течение 8 ч, затем повторно просеяли и расфасовали в стеклянные герметично закрывающиеся флаконы. Измерения влажности образцов проводили в соответствии с действующим нормативным документом — ГОСТ 1936-85¹ — с целью стандартизации процедуры определения аналитов.

Референтные значения пилотных сличений были установлены по результатам изучения гомогенности материала (неопределённость от неоднородности составила не более 2 %) с применением метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) с изотопным разбавлением. В качестве внутренних стандартов использовали изотопные аналоги аналитов: α -ГХЦГ ($^{13}\text{C}_6$), β -ГХЦГ ($^{13}\text{C}_6$) и γ -ГХЦГ ($^{13}\text{C}_6$). Измерения массовой доли изомеров ГХЦГ проводили по эталонной методике измерений (МИ), разработанной в рамках участия ГЭТ 208-2024 в ключевых сличениях CCQM-K95 “Mid-Polarity Analytes in Food Matrix: Mid-Polarity Pesticides in Tea” («Аналиты средней полярности в пищевой матрице: пестициды средней полярности в чае») [13].

¹ ГОСТ 1936-85. Чай. Правила приёмки и методы анализа. М.: Стандартинформ, 2006. 11 с.

Результаты измерений массовой доли аналитов в образцах для сличений, полученные с применением аналитического метода, полностью согласуются с расчётными гравиметрическими значениями по процедуре приготовления материала. Референтные значения пилотных сличений — массовая доля аналитов и расширенная неопределённость значений — приведены в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля аналитов и расширенная неопределённость

Наименование	α -ГХЦГ	β -ГХЦГ	γ -ГХЦГ
Среднее значение по результатам 20 измерений, мкг/кг	76,7	95,7	127
Среднее значение с учётом влажности, мкг/кг	81,7	102	135
Расширенная неопределённость, мкг/кг (при $k = 2$)	6,7	8,4	9,5

Примечание: k — коэффициент охвата ($k = 2$ соответствует доверительной вероятности ~95 % ($P = 0,95$)).

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты участников сличений COOMET 596/RU/13 в части массовой доли β -ГХЦГ в зелёном чае.

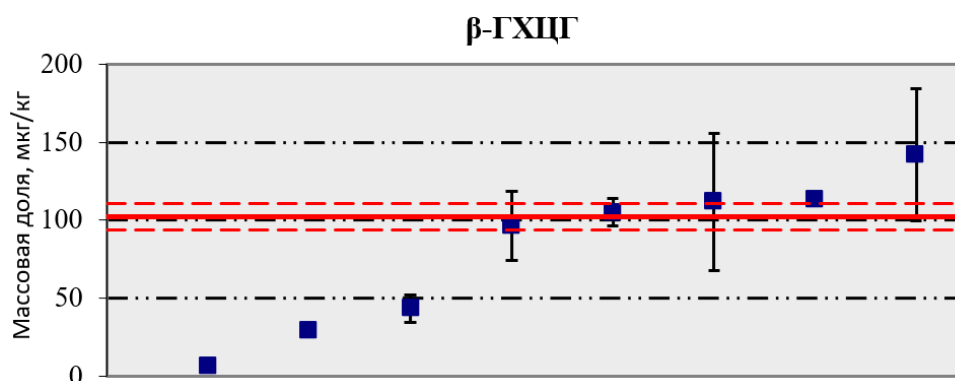


Рис. 1. Результаты измерений массовой доли β -ГХЦГ участниками сличений COOMET 596/RU/13. Результаты представлены в порядке возрастания значений. Сплошная красная линия — референтное значение, установленное пилотной лабораторией; пунктирные красные линии — диапазон значений расширенной неопределённости

Fig. 1. Measurement results of the β -HCH mass fraction obtained by the participants of the COOMET 596/RU/13 comparison. The results are presented in ascending order.

The solid red line indicates the reference value established by the pilot laboratory; the dashed red lines indicate the range of the expanded uncertainty

Традиционная расширенная неопределённость измерений большинства хроматографических методик составляет 25–40 %, поэтому результаты участников сличений, находящиеся внутри диапазона ± 40 %, могут считаться в целом удовлетворительными. При этом на рис. 1 хорошо видно, что часть результатов занижена относительно референтного значения и находится вне удовлетворительного диапазона.

Наиболее вероятной причиной такого распределения данных является неполное извлечение аналитов из растительного материала. Известно, что при работе с комплексными матрицами эффективность извлечения не может быть адекватно оценена и учтена с помощью метода изотопного разбавления и/или метода добавок. И в этом случае высокая эффективность извлечения суррогатных внутренних стандартов или внесённых аналитов (метод добавок) не гарантирует количественную экстракцию нативных веществ, что приводит к занижению результатов измерений в целом. Зафиксировать такое несоответствие возможно, только имея в своём распоряжении подходящий СО матричного типа или располагая априорной информацией о содержании аналитов в образце.

Обязательный этап подготовки образцов для сличений — исследование кратковременной стабильности материала на период проведения измерений участниками. Результаты исследований показали хорошую стабильность образцов в течение года. Однако, как было отмечено выше, хлорорганические пестициды относятся к СОЗ и практически не подвержены деградации. По этой причине, а также с целью изучения формирования естественных связей аналитов внутри растительной матрицы исследования по изучению долгосрочной стабильности были продолжены. В настоящий момент экспериментальные исследования завершены, проводится обработка и анализ данных. В перспективе полученные результаты исследований будут использованы для разработки СО массовой доли ХОП в зелёном чае.

Прослеживаемость аттестованных значений планируемого СО к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 208-2024, будет обеспечена посредством измерений массовой доли аналитов в материале СО с применением в качестве калибрантов чистых органических веществ (α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ), охарактеризованных на ГЭТ 208-2024.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (ПХДД/ПХДФ, диоксины) в жировой матрице. Диоксиновая проблема была осознана впервые в середине XX века. С этого момента измерению содержания диоксинов в различных объектах уделяется особое внимание во всём мире [7], [14]–[16]. Диоксины никогда не были целевыми продуктами органического синтеза, они образуются как примесные компоненты в различных технологических процессах (производство пестицидов, утилизация отходов — как химических, так и бытовых, отбеливание целлюлозы при производстве бумаги и т. д.). Токсичными признаны 17 из 210 конгенов группы диоксинов, которые имеют атомы хлора в положениях 2, 3, 7, 8 в базовой молекуле и характеризуются уникальной биологической активностью. Как типичные представители СОЗ диоксины способны аккумулироваться в жировых тканях, нанося непоправимый вред живым организмам [17].

Образцы для сличений были приготовлены в рамках проведения пилотных сличений СОМЕТ 691/RU/16 «Определение полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов и дибензофуранов в жировых матрицах (свиной жир)».

В качестве «естественного» источника диоксинов была использована мясокостная мука. Этот продукт широко применялся и применяется как добавка в корма домашней птицы и сельскохозяйственных животных. Образец костной муки был доставлен в нашу лабораторию для рутинного анализа на содержание диоксинов в интересах торговой компании-импортера продукции ещё в начале 2000-х годов. Результаты анализа оказались крайне негативными для заказчика и исключительно интересными с аналитической точки зрения — факт в том, что мясокостная мука содержала диоксины в недопустимом количестве (более 40 000 нг/кг (в эквиваленте токсичности, toxic equivalent, TEQ)), при этом конгенерный профиль анализов оказался уникальным для пищевых продуктов (таблица 2). Эта партия муки была бережно сохранена и в 2016 году использована для изготовления образцов для сличений.

Таблица 2

Метрологические характеристики материала СО

Наименование компонента	Аттестованное значение, нг/кг	Относительная расширенная неопределённость U (при $k = 2$), %
1,2,3,7,8-ПентаХДД	0,54	8,0
1,2,3,4,7,8-ГексаХДД	1,31	8,0
1,2,3,6,7,8-ГексаХДД	0,44	8,0
1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДД	1,56	8,0
ОктаХДД	1,96	8,0
2,3,7,8-ТетраХДФ	1,31	8,0
1,2,3,7,8-ПентаХДФ	0,43	8,0
2,3,4,7,8-ПентаХДФ	820	5,0
1,2,3,4,7,8-ГексаХДФ	221	5,0
1,2,3,6,7,8-ГексаХДФ	112	8,0
2,3,4,6,7,8-ГексаХДФ	118	8,0
1,2,3,4,6,7,8-ГептаХДФ	49,2	8,0
1,2,3,4,7,8,9-ГептаХДФ	7,27	8,0

Примечание: ПентаХДД (ПеХДД) — пентахлордibenзо-п-диоксин; ГексаХДД (ГкХДД) — гексахлордibenзо-п-диоксин; ГептаХДД (ГпХДД) — гептахлордibenзо-п-диоксин; ОктаХДД (ОХДД) — октахлордibenзо-п-диоксин; ТетраХДФ (ТХДФ) — тетрахлордibenзофуран; ПентаХДФ (ПеХДФ) — пентахлордibenзофуран; ГексаХДФ (ГкХДФ) — гексахлордibenзофуран; ГептаХДФ (ГпХДФ) — гептахлордibenзофуран.

Небольшие навески (около 30 г) мясокостной муки экстрагировали в аппарате Сокслета (экстрагент — толуол) в течение 24 ч, затем из полученного экстракта удаляли избыток толуола (на ротационном испарителе), объединяли все экстракты и повторно упаривали растворитель. В результате получили животный жир с высоким содержанием диоксинов.

Затем использовали «пустой» (предварительно проверенный на отсутствие анализов) жир в качестве разбавителя: растопили свиной жир (около 2 кг) на водяной бане и внесли в него полученный экстракт, содержащий диоксины. Гомогенизацию обеспечили постоянным перемешиванием в течение 8 ч.

Жировая матрица была выбрана исходя из липофильности аналитов, что гарантировало хорошую сохранность образцов для сличений. Пропорцию для смешивания определяли таким образом, чтобы значения массовой доли аналитов оказались внутри диапазонов измерений действующих методических документов на определение ПХДД/ПХДФ в пищевых продуктах¹.

Для установления референтных значений пилотных сличений была разработана эталонная МИ, которая предполагала растворение материала в гексане, внесение суррогатных внутренних стандартов — изотопных аналогов аналитов ($^{13}\text{C}_{12}$), очистку экстракта методом колоночной хроматографии на минеральных сорбентах и детектирование аналитов методом ГХ-МС/МС.

Согласно протоколу сличений COOMET 691/RU/16, участники должны были измерить шесть токсичных конгенов диоксинов. В целом результаты пилотных сличений показали, что среднее арифметическое значение и медиана результатов измерений участников хорошо согласуются с данными пилотной лаборатории. На рис. 2 приведены результаты измерений массовой доли выбранных конгенов ПХДД/ПХДФ участниками сличений.

Фактически изготовленные для сличений образцы содержали 14 токсичных конгенов группы диоксинов, поэтому в рамках продолжения исследований и разработки СО массовой доли диоксинов в жире было принято решение аттестовать содержание всех целевых компонентов. Подробная информация о характеристике, исследовании однородности и стабильности СО приведена в [18], [19]. В таблице 2 приведены аттестованные значения индивидуальных конгенов диоксинов в материале СО и относительная расширенная неопределённость значений. Отметим, что диоксины, как и хлорорганические пестициды, являются СОЗ (см. «Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях»), поэтому в настоящее время продолжаются мероприятия по изучению стабильности СО в режиме реального времени.

Аттестованные характеристики СО прослеживаются к метрологическому центру Европейского Союза — Институту эталонных материалов и измерений (Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM), сертифицированные референтные материалы которого были использованы в качестве калибраторов при измерениях массовой доли диоксинов в материале СО.

Важно сказать, что чистые вещества ПХДД/ПХДФ синтезируются несколькими зарубежными лабораториями в ограниченном количестве и исключительно для аналитических целей. Коммерчески доступные референтные

¹ ГОСТ 34449-2018. Продукты пищевые, продовольственное сырьё, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли диоксинов методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. М.: Стандартинформ, 2018. 24 с.

МУК-99. Методические указания по идентификации и изомерспецифическому определению полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в мясе, птице, рыбе, продуктах и субпродуктах из них, а также в других жиросодержащих продуктах и кормах методом хромато-масс-спектрометрии. М.: УНИИМ, 1999. 16 с.

материалы представляют собой растворы с массовой концентрацией диоксинов в органическом растворителе на уровне пикограммов в микролитре (пг/мкл). В такой ситуации практически невозможно получить достаточное количество материала для выполнения характеристики чистых веществ на ГЭТ 208-2024, чтобы обеспечить метрологическую прослеживаемость СО к Государственному первичному эталону Российской Федерации.

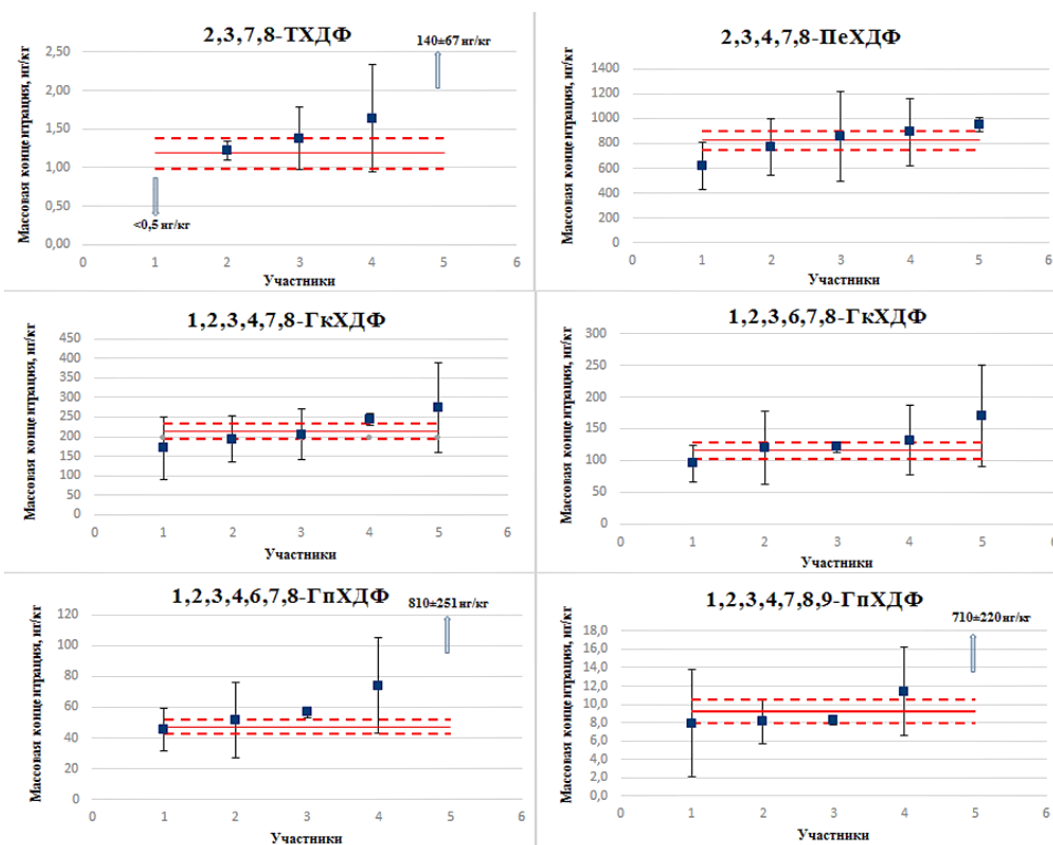


Рис. 2. Результаты измерений массовой доли конгенов ПХДД/ПХДФ участниками пилотных сличений СОOMET 691/RU/16. Результаты представлены в порядке возрастания значений. Сплошная красная линия — референтное значение, установленное пилотной лабораторией; пунктирные красные линии — диапазон значений расширенной неопределённости; стрелка и числовое значение — результат участника вне цифрового поля рисунка

Fig. 2. Measurement results of the mass fraction of PCDD/PCDF congeners obtained by the participants of the COOMET 691/RU/16 pilot comparison. The results are presented in ascending order. The solid red line indicates the reference value established by the pilot laboratory; the dashed red lines indicate the range of the expanded uncertainty.

The arrow and the numerical value indicate the result of a participant located outside the numerical range of the figure

Завершение всего комплекса исследований стабильности двух матричных СО, испытания СО в целях утверждения типа и формирование пакета документов для внесения СО в ФИФ ОЕИ запланированы на 2026–2027 годы.

Таким образом, процедура изготовления материала для матричных СО, а также разработка и испытания СО матричного типа, содержащих органические аналиты, — сложный и многоэтапный процесс, который предполагает решение технических, аналитических и метрологических задач на стыке аналитической химии, материаловедения, статистики и метрологии.

Основные сложности при разработке матричных СО связаны с поиском нативно загрязнённых матриц, гомогенизацией материала, а также с необходимостью разработки соответствующей измерительной процедуры. Это объясняет ресурсозатратность и длительность процесса создания СО матричного типа и, как следствие, их высокую стоимость.

Главная задача матричных СО — максимально точно имитировать состав и свойства реального образца (почвы, биоткани, технического материала и т. д.), что позволяет учесть «эффект матрицы» и составляет практическую полезность для испытательных лабораторий в части обеспечения точности измерений содержания органических компонентов в рутинных пробах. Использование СО на основе релевантной матрицы — это демонстрация компетентности лаборатории и основа доверия к результату измерений, в том числе на международном уровне.

В настоящее время сотрудники ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева» имеют практический опыт создания СО матричного типа (с применением различных способов приготовления материала СО), которые пригодны для решения разнообразных измерительных задач в области органического анализа.

Финансирование. Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Вклад авторов. А.И. Крылов: общее руководство, инициирование исследований, определение замысла и методологии работы. А.Ю. Михеева: анализ литературных данных, дизайн экспериментальных исследований, критический анализ экспериментальных данных, редакция текста статьи. А.Г. Будко: сбор литературных данных, получение и анализ экспериментальных данных, изготовление СО, подготовка комплектов документов по разработке и испытаниям СО, подготовка первоначального варианта статьи.

Благодарности. Авторы выражают благодарность всем сотрудникам лаборатории органического анализа НИО 243 ФГУП «ВНИИМ имени Д.И. Менделеева».

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Funding. This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Contribution of the authors. A.I. Krylov: overall supervision, research initiation, conceptualization, and methodology design. A.Yu. Mikhееva: literature analysis, experimental design, critical analysis of experimental data, manuscript editing. A.G. Budko: literature collection, experimental data acquisition and analysis, reference material production, preparation of documentation for reference material development and testing, preparation of the original draft of the manuscript.

Acknowledgements. The authors are grateful to all the staff of the Organic Analysis Laboratory of Research Department 243 of the D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interest.

Список источников

1. Jun Xu, Ling-Ying Zhu, Hong Shen, Hong-Mei Zhang, Xiao-Bin Jia, Ru Yan, Song-Lin Li, Hong-Xi Xu. A critical view on spike recovery for accuracy evaluation of analytical method for medicinal herbs // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2012. V. 62. P. 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.12.034>.
2. Diksha Thakur, Neeti Prakash Dubey, Rajvinder Singh. A review on spike and recovery method in analytical method development and validation // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024. V. 54. № 7. P. 2053–2071. <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2152275>.
3. Rhijn J.A. van, Tuinstra L.G.M.Th., Traag W.A. Use of spiked samples for the determination of veterinary drug residues in animal tissues by liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 1993. V. 624. № 1–2. P. 389–397.
4. Wise S.A., Schantz M.M., Benner Jr. B.A., Parris R.M., Rebbert R.E., Sander L.C., Koster B.J., Chesler S.N., May W.E. Standard reference materials for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples — current activities // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1993. V. 345. P. 325–329. <https://doi.org/10.1007/BF00322623>.
5. Bogialli S., Di Corcia A. Recent applications of liquid chromatography — mass spectrometry to residue analysis of antimicrobials in food of animal origin // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009. V. 395. № 4. P. 947–966. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2930-6>.
6. Михеева А.Ю., Крылов А.И. Особенности подготовки проб при измерении органических токсикантов методами хроматографии/масс-спектрометрии с изотопным разбавлением // *Измерения в современном мире — 2015. Сборник научных трудов 5-й Всероссийской научно-практической конференции. 2–4 июня 2015 года*. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2015. С. 155–161.
7. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 — Химия. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012. 323 с.
8. Будко А.Г. Стандартный образец состава фталатов в полимерной матрице на основе поливинилхлорида // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2023. Т. 19. № 5. С. 83–94. EDN: CWVJTT. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-83-94>.
9. Будко А.Г. Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах: дис. ... канд.

- техн. наук / ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева». СПб.: 2024. 165 с.
10. Крылов А.И., Будко А.Г., Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю., Нежиховский Г.Р. Референтная методика измерений содержания фталатов в полимерных матрицах: аналитические и метрологические подходы // Измерительная техника. 2022. № 10. С. 64–72. EDN: ZPXIQS. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-10-64-72>.
 11. Shao Mingwu, Weihua Wang, Masahiko Numata et al. Final report for CCQM-K133: Low-polarity analytes in plastics-phthalate esters in polyvinyl chloride (PVC) // *Metrologia*. 2025. V. 62. № 1A. 08018. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1A/08018>.
 12. Стойкие органические загрязнители (СОЗ) в АЗРФ // Российская Федерация — поддержка национального плана действий по защите арктической морской среды (Проект НПД-Арктика) / Глобальный экологический фонд, Программа ООН по окружающей среде; сост. С.Б. Тамбиев. М.: Научный мир, 2011. С. 568–618. URL: https://archive.iwlearn.org/npa-arctic.iwlearn.org/Documents/da_full/section_4.3.4.pdf (дата обращения: 24.06.2025).
 13. Della W.M. Sin, Hongmei Li, Wong S.K., Lo M.F., Wong Y.L., Wong Y.C., Mok C.S. Final report on mid-polarity analytes in food matrix: mid-polarity pesticides in tea // *Metrologia*. 2015. V. 52. № 1A. 08007. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/08007>.
 14. The Effects of Herbicides in South Vietnam. Part A. Summary and Conclusions. Washington, D.C.: National Academy of Sciences, 1974. 409 p. URL: <https://www.nal.usda.gov/exhibits/speccoll/files/original/a60451fccdcde2554597d92fb5961b5.pdf> (дата обращения: 24.06.2025).
 15. Ambient Water Quality Criteria 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin: EPA-400/5-84-007 / United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: Office of Water Regulations and Standards, 1984. 296 p. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-02/documents/ambient-wqc-2378tetrachlorodibenzo-1984.pdf> (дата обращения: 24.06.2025).
 16. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
 17. Поздняков С.П., Румак В.С., Софронов Г.А., Умнова Н.В. Диоксины и здоровье человека. Научные основы выявления диоксиновой патологии. СПб.: Наука, 2006. 274 с.
 18. Будко А.Г., Михеева А.Ю., Крылов А.И. Метрологическое обеспечение измерений содержания диоксинов. Стандартный образец массовой доли диоксинов в животном жире // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2018. Т. 14. № 3–4. С. 17–32. EDN: ZBUOУН. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-17-32>.
 19. Крылов А.И., Михеева А.Ю., Будко А.Г. Аттестация стандартного образца «Диоксинов» в животном жире методом tandemной хромато-масс-спектрометрии // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2020. Т. 16. № 2. С. 31–40. EDN: UPGXVU. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-31-40>.

References

1. Jun Xu, Ling-Ying Zhu, Hong Shen, Hong-Mei Zhang, Xiao-Bin Jia, Ru Yan, Song-Lin Li, Hong-Xi Xu. A critical view on spike recovery for accuracy evaluation of analytical method for medicinal herbs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2012; 62: 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.12.034>.

2. Diksha Thakur, Neeti Prakash Dubey, Rajvinder Singh. A review on spike and recovery method in analytical method development and validation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024; 54 (7): 2053–2071. <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2152275>.
3. Rhijn J.A. van, Tuinstra L.G.M.Th., Traag W.A. Use of spiked samples for the determination of veterinary drug residues in animal tissues by liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1993; 624 (1–2): 389–397.
4. Wise S.A., Schantz M.M., Benner Jr. B.A., Parris R.M., Rebbert R.E., Sander L.C., Koster B.J., Chesler S.N., May W.E. Standard reference materials for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples — current activities. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1993; 345: 325–329. <https://doi.org/10.1007/BF00322623>.
5. Bogialli S., Di Corcia A. Recent applications of liquid chromatography — mass spectrometry to residue analysis of antimicrobials in food of animal origin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009; 395 (4): 947–966. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2930-6>.
6. Mikheeva A.Yu., Krylov A.I. Peculiarities of sample preparation for determination of organic toxicants by chromatography / mass spectrometry and isotope dilution method // Measurements in the Modern World — 2015. Collection of Scientific Papers of the 5th All-Russian Scientific and Practical Conference. June 2–4, 2015. St. Petersburg: Polytechnic University Publishing House; 2015. P. 155–161. (In Russ.)
7. Maistrenko V.N., Klyuev N.A. Ecological and Analytical Monitoring of Persistent Organic Pollutants: a textbook for university students studying in the specialty 011000 — Chemistry. 2nd ed. Moscow: BINOM, Laboratoriya znaniy; 2012. 323 p. (In Russ.)
8. Budko A.G. Certified reference material for the composition of phthalates in a polymer matrix based on polyvinyl chloride. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023; 19 (5): 83–94. EDN: CWVJTT. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-83-94>. (In Russ.)
9. Budko A.G. Metrological support for measurements of the content of priority xenobiotics (phthalates) in natural and industrial facilities: dissertation ... of the Candidate of Technical Sciences / FSUE “D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology”. St. Petersburg; 2024. 165 p. (In Russ.)
10. Krylov A.I., Budko A.G., Mikheeva A.Y., Tkachenko I.Y., Nezhikhovskiy G.R. Reference method for measuring the content of phthalates in polymer matrices: analytical and metrological approaches. *Measurement Techniques*. 2022; 10: 64–72. EDN: ZPXIQS. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-10-64-72>. (In Russ.)
11. Shao Mingwu, Weihua Wang, Masahiko Numata et al. Final report for CCQM-K133: Low-polarity analytes in plastics-phthalate esters in polyvinyl chloride (PVC). *Metrologia*. 2025; 62 (1A): 08018. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/62/1A/08018>.
12. Persistent Organic Pollutants (POPS) in the Russian Arctic // Russian Federation — Support for the National Action Plan for the Protection of the Arctic Marine Environment (NAP-Arctic Project) / Global Environment Facility, United Nations Environment Programme; comp. S.B. Tambiev. Moscow: Nauchnyi mir; 2011. P. 568–618. URL: https://archive.iwlearn.org/npa-arctic.iwlearn.org/Documents/da_full/section_4.3.4.pdf. (In Russ.)

13. Della W.M. Sin, Hongmei Li, Wong S.K., Lo M.F., Wong Y.L., Wong Y.C., Mok C.S. Final report on mid-polarity analytes in food matrix: mid-polarity pesticides in tea. *Metrologia*. 2025; 52 (1A): 08007. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/08007>.
14. The Effects of Herbicides in South Vietnam. Part A. Summary and Conclusions. Washington, D.C.: National Academy of Sciences; 1974. 409 p. URL: <https://www.nal.usda.gov/exhibits/speccoll/files/original/a60451fccdcde2554597d92fb5961b5.pdf>.
15. Ambient Water Quality Criteria 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin: EPA-400/5-84-007 / United States Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: Office of Water Regulations and Standards; 1984. 296 p. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-02/documents/ambient-wqc-2378tetrachlorodibenzo-1984.pdf>.
16. Fedorov L.A. Dioxins as a ecological danger: retrospective and perspective. Moscow: Nauka; 1993. 266 p. (In Russ.)
17. Pozdnyakov S.P., Rumak V.S., Sofronov G.A., Umnova N.V. Dioxins and Human Health: The Scientific Basis for Detecting Dioxin Pathology. St. Petersburg: Nauka; 2006. 274 p. (In Russ.)
18. 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. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2018; 14 (3–4): 17–32. EDN: ZBUOUH. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-17-32>. (In Russ.)
19. Krylov A.I., Mikheeva A.Y., Budko A.G. Application of gas chromatography with tandem mass spectrometry for certification of the reference material of “dioxins” in animal fat. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020; 16 (2): 31–40. EDN: UPGXVU. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-31-40>. (In Russ.)

Статья поступила в редакцию 16.03.2026; одобрена после рецензирования 17.03.2026; принята к публикации 08.04.2026.

The article was submitted 16.03.2026; approved after reviewing 17.03.2026; accepted for publication 08.04.2026.