МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 3890-2— 2013

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов)

Часть 2

Методы очистки экстракта и подтверждение

(ISO 3890-2:2009/IDF 75-2:2009, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 августа 2016 г. № 936-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 3890-2—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 3890-2:2009/IDF 75-2:2009 «Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 2. Методы очистки экстракта и подтверждение» («Milk and milk products — Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides) — Part 2: Test methods for crude extract purification and confirmation», IDT).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 5 «Молоко и молочные продукты» Технического комитета ISO/TC 34 «Продукты пищевые сельскохозяйственные» Международной организации по стандартизации (ISO) и Международной молочной федерацией (IDF).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочного международного стандарта соответствующий ему межгосударственный стандарт, сведения о котором приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Метод A. Жидкость-жидкостное разделение ацетонитрилом и очистка на колонке с Florisil . . . 1
4 Метод B. Жидкость-жидкостное разделение диметилформамидом (ДМФА) и очистка на колонке, заполненной оксидом алюминия . . . 4
5 Метод C. Жидкость-жидкостное разделение диметилформамидом (ДМФА) и очистка на колонке, заполненной Florisil . . . 6
6 Метод D. Колоночная хроматография на оксиде алюминия точно определенной активности . . . 7
7 Метод E. Колоночная хроматография на колонке, заполненной оксидом алюминия . . . 9
8 Метод F. Колоночная хроматография на частично дезактивированном Florisil . . . 11
9 Метод G. Колоночная хроматография на частично дезактивированном силикагеле . . . 12
10 Метод H. Гель-проникающая хроматография . . . 14
11 Подтверждающие тесты . . . 15
12 Дополнительные процедуры очистки . . . 22
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочного международного стандарта межгосударственному стандарту . . . 24
Библиография . . . 24

Введение

Международный стандарт ISO 3890/IDF 75 состоит из следующих частей под общим заголовком «Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов)»:

- часть 1. Общие положения и методы экстракции;
- часть 2. Методы очистки экстракта и подтверждение.

.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов)

Часть 2

Методы очистки экстракта и подтверждение

Milk and milk products.
Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides). Part 2:
Test methods for crude extract purification and confirmation

Дата введения — 2017—07—01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Настоящий стандарт не определяет все проблемы безопасности, связанные с его применением. Пользователь должен установить санитарно-гигиенические требования и определить применение регулирующих ограничений до начала их использования.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы очистки экстрактов, полученных методами, описанными в ISO 3890-1/IDF 75-1. В настоящем стандарте также приведены рекомендуемые методы определения остаточного содержания хлорорганических соединений в молоке и молочных продуктах, а также подтверждающие тесты и процедуры очистки.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на межгосударственные стандарты, которые являются обязательными. Для датированных ссылок применяют только указанное издание. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения:

ISO 3890-1/IDF 75-1:2009 Milk and milk products. Determination of residues of organochlorine compounds (pesticides). Part 1: General considerations and extraction methods (Молоко и молочные продукты. Определение остатков хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 1. Общие положения и методы экстракции)

3 Метод А. Жидкость-жидкостное разделение ацетонитрилом и очистка на колонке с Florisil[1)]

3.1 Сущность метода

(См. ссылку [3]).

Хлорорганические соединения вместе с жиром экстрагируют из пробы, применяя один из методов, описанных в ISO 3890-1/IDF 75-1. Экстракт выпаривают почти досуха, затем повторно растворяют

[1)] Florisil (например, от Floridil Co) — это пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

в петролейном эфире и хлорорганические соединения выделяют с помощью ацетонитрила. После смешивания ацетонитрила с большим количеством воды хлорорганические соединения выделяют с помощью петролейного эфира. Данную органическую фазу очищают хроматографированием на колонке с Florisil, используя петролейный эфир/диэтиловый эфир в качестве элюирующего растворителя. Элюаты концентрируют и затем анализируют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Для сыра используют специальный метод.

3.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

3.2.1 Петролейный эфир с температурой кипения в диапазоне от 40 до 60 °С. Перегоняют над гидроксидом калия или гидроксидом натрия в гранулах.

3.2.2 Ацетонитрил (CH_3CN), насыщенный петролейным эфиром.

Для очистки смешивают 4 $дм^3$ ацетонитрила с 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты и 30 г пентоксида фосфора в стеклянной колбе с круглым дном. Добавляют стеклянные шарики и перегоняют при температуре от 81 до 82 °С (температура не должна превышать 82 °С).

Очищенный ацетонитрил смешивают с петролейным эфиром перед самым началом фазы разделения.

3.2.3 Диэтиловый эфир ($C_2H_5OC_2H_5$), не содержащий пероксидов.

Перегоняют и стабилизируют, используя 2-процентный по объему чистый этанол (C_2H_5OH).

3.2.4 Элюирующий растворитель А: смесь диэтилового эфира (3.2.3) и петролейного эфира (3.2.1) (6 : 94 по объему). Обезвоживают 10—25 г безводного сульфата натрия (3.2.6).

3.2.5 Элюирующий растворитель В: смесь диэтилового эфира (3.2.3) и петролейного эфира (3.2.1) (15 : 85 по объему). Обезвоживают 10—25 г безводного сульфата натрия (3.2.6).

3.2.6 Сульфат натрия (Na_2SO_4) гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре (500 ± 25) °С в течение 4 ч. Охлаждают и хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой.

3.2.7 Адсорбент: Florisil, 60—100 меш.

Активируют нагреванием при температуре (650 ± 25) °С в течение 4 ч и немедленно высыпают адсорбент в стеклянную посуду с хорошо притертыми пробками, хранят в темном месте. Перед использованием нагревают до температуры 130 °С в течение не менее 5 ч.

Адсорбент должен храниться либо при температуре (130 ± 2) °С, либо при комнатной температуре в эксикаторе. В последнем случае его следует нагревать до температуры (130 ± 2) °С каждые два дня.

Каждую партию адсорбента проверяют время от времени следующим образом.

Пропускают 1 $см^3$ стандартного раствора гексана, содержащего 0,1 мг/$дм^3$ линдана, гептахлорэпоксида, альдрина и дильдрина, а также 0,3 мг/$дм^3$ эндрина, через адсорбционную колонку (см. ISO 3890-1/IDF 75-1:2009, пункт 9.3). Элюируют и выпаривают, как описано в 3.4.3. Проводят определение, используя газовую хроматографию.

Адсорбент считают удовлетворительным, если линдан, гептахлор, альдрин и гептахлорэпоксид обнаруживают в элюирующем растворителе А (3.2.4), а дильдрин и эндрин в элюирующем растворителе В (3.2.5).

3.2.8 Раствор хлорида натрия (NaCl), 2-процентный раствор.

Перед изготовлением раствора сухой хлорид натрия нагревают при температуре (500 ± 25) °С в течение 4 ч.

3.2.9 Этанол (C_2H_5OH), чистый.

3.2.10 Оксалат натрия ($Na_2C_2O_4$) или оксалат калия ($K_2C_2O_4$).

3.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

3.3.1 Хроматографические колонки внутренним диаметром 20 мм и длиной 300 мм с запорными кранами из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и дисками из пористого стекла или тампоны из стекловаты.

3.3.2 Роторный испаритель (Kuderna-Danish[1)] или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

[1)] Испаритель Kuderna-Danish — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

3.3.3 Высокоскоростной смеситель.

3.3.4 Делительные воронки вместимостью 125 и 1000 см^3.

3.4 Методика

3.4.1 Экстракция жира и хлорорганических соединений

3.4.1.1 Общие методы

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

3.4.1.2 Специальный метод для сыра

Достаточное количество измельченной пробы (для выделения 3 г жира), около 2 г оксалата натрия или калия (3.2.10) и 100 см^3 этанола (3.2.9) помещают в высокоскоростной смеситель (3.3.3) и смешивают в течение 2—3 мин. (если опыт обращения с продуктом показывает, что эмульсии не разрушатся при центрифугировании, то перед смешиванием добавляют 1 см^3 воды на 2 г пробы). Гомогенизированную суспензию переливают в емкость центрифуги вместимостью 500 см^3, добавляют 50 см^3 диэтилового эфира (3.2.3) и энергично встряхивают в течение 1 мин. Добавляют 50 см^3 петролейного эфира (3.2.1) и энергично встряхивают в течение 1—2 мин. (или разливают в две емкости вместимостью 250 см^3 и экстрагируют каждую путем сильного встряхивания в течение 1—2 мин. с 25 см^3 петролейного эфира. Продолжают, как описано в ISO 3890-1/IDF 75-1 (А.6.3.3).

3.4.2 Жидкостное разделение

Взвешивают 1—3 г экстрагированного жира с точностью до 0,01 г, переносят в делительную воронку вместимостью 125 см^3 (3.3.4) и растворяют в 15 см^3 петролейного эфира (3.2.1). Добавляют 30 см^3 ацетонитрила, насыщенного петролейным эфиром (3.2.2), и энергично встряхивают в течение 1—2 мин. После разделения фаз переносят нижний слой ацетонитрила в делительную воронку вместимостью 1000 см^3 (3.3.4), содержащую 700 см^3 раствора хлорида натрия (3.2.8) и 100 см^3 петролейного эфира (3.2.1). Слой петролейного эфира, оставшийся в делительной воронке вместимостью 125 см^3, энергично встряхивают три раза с порциями ацетонитрила (3.2.2) объемом 30 см^3.

Соединяют экстракты ацетонитрила в делительной воронке вместимостью 1000 см^3 и осторожно встряхивают. Сливают нижнюю водную фазу во вторую делительную воронку вместимостью 1000 см^3 и встряхивают ее в течение 12 с со 100 см^3 петролейного эфира. Соединяют фазы петролейного эфира из обеих делительных воронок вместимостью 1000 см^3. Воронки дважды промывают порциями воды или раствора хлорида натрия (3.2.8) объемом 100 см^3. Обезвоживают петролейный эфир над сульфатом натрия (3.2.6) и фильтруют в колбу роторного испарителя (3.3.2) вместимостью 500 см^3 с прикрепленной градуированной пробиркой. Промывают сульфат натрия тремя порциями петролейного эфира (3.2.1) по 10 см^3. Затем выпаривают раствор петролейного эфира до объема 10 см^3, используя роторный испаритель (3.3.2).

3.4.3 Очистка на Florisil

В хроматографическую колонку (3.3.1) добавляют слой адсорбента 100 мм (3.2.7). Покрывают слоем 10 мм сульфата натрия (3.2.6) и промывают 40—50 см^3 петролейного эфира (3.2.1). В колонку (3.3.1) пипеткой добавляют 10 см^3 концентрата петролейного эфира (3.4.2), дважды ополаскивают емкость порциями петролейного эфира объемом примерно по 5 см^3. Элюируют в колбу испарителя (3.3.2) с прикрепленной градуированной пробиркой, используя 200 см^3 элюирующего растворителя А (3.2.4). Скорость элюирования не должна превышать 5 см^3/мин. Сменив емкость, таким же образом элюируют, используя 200 см^3 элюирующего растворителя В (3.2.5).

Выпаривают оба элюата по отдельности до заданного небольшого объема, используя роторный испаритель (3.3.2). Каждый элюат проверяют с помощью газожидкостной хроматографии. Если требуется дополнительная очистка, то она может быть проведена во второй, заново приготовленной адсорбирующей колонке или как описано в ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

Первый элюат содержит любые ГХБ, изомеры ГХЦГ, гептахлор, гептахлорэпоксид, альдрин, ДДЕ, ДДД и ДДТ. Второй элюат содержит дильдрин и эндрин.

3.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

4 Метод В. Жидкость-жидкостное разделение диметилформамидом (ДМФА) и очистка на колонке, заполненной оксидом алюминия

4.1 Сущность метода

(См. ссылки [4], [5]).

Хлорорганические соединения вместе с жиром экстрагируют из пробы по методике, описанной в ISO 3890-1/IDF 75-1 (А.6), затем остатки разделяют, используя диметилформамид. После добавления раствора сульфата натрия хлорорганические соединения далее разделяют *н*-гексаном. Органическую фазу очищают, применяя хроматографию на нейтральном оксиде алюминия с использованием *н*-гексана в качестве элюирующего растворителя. Элюат выпаривают и анализируют, используя газожидкостную хроматографию (ГЖХ).

Для молока и масла описаны специальные методы.

4.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

4.2.1 н-гексан [$CH_3(CH_2)_4CH_3$] с температурой кипения 68—70 °С.

Проверяют методом газовой хроматографии на чистоту при рабочих условиях. Перегоняют над гидроксидом калия, если необходимо.

4.2.2 Ацетон [CH_3COCH_3] общего назначения, лабораторного качества.

4.2.3 Диметилформамид (ДМФА).

Проверяют н-гексановый экстракт ДМФА водного раствора ДМФА на наличие интерферирующих пиков, используя газожидкостную хроматографию. Если необходимо, повторно перегоняют растворитель и собирают фракцию с температурой кипения 152—154 °С.

4.2.4 н-гексан, насыщенный диметилформамидом.

4.2.5 Диметилформамид, насыщенный н-гексаном.

4.2.6 Песок, промытый кислотой.

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч, затем охлаждают и хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой.

4.2.7 Сульфат натрия (Na_2SO_4) гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч, затем охлаждают и хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой.

4.2.8 Оксид алюминия (Al_2O_3) нейтральный, активированный.

Нагревают оксид алюминия до температуры 500 °С в течение 4 ч, затем охлаждают. Осторожно добавляют 7 частей воды к 93 частям оксида алюминия (массовая доля) и тщательно перемешивают твердую фазу в закрытом сосуде в течение не менее 90 мин. Сосуд хранят хорошо закупоренным и используют оксид алюминия в течение 10 дней.

4.2.9 Раствор сульфата натрия, 2-процентный раствор.

4.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

4.3.1 Прибор Сокслета для экстрагирования.

4.3.2 Роторный испаритель (Kudema-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

4.3.3 Высокоскоростной смеситель.

4.3.4 Хроматографические колонки внутренним диаметром 12 мм и длиной 300 мм с запорными кранами из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

4.3.5 Микроколонка Snyder[1)].

[1)] Микроколонка Snyder — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

4.4 Методика

4.4.1 Экстракция жира и хлорорганических соединений

4.4.1.1 Общие методы

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

4.4.1.2 Специальные методы

4.4.1.2.1 Молоко

В вихревую мешалку вместимостью 250 см^3 наливают в следующем порядке: 40 см^3 хорошо перемешанного молока, 80 см^3 ацетона (4.2.2) и 80 см^3 *н*-гексана (4.2.1). Гомогенизируют смесь в течение 3 мин. Затем немедленно переливают ее в центрифужную пробирку вместимостью 250 см^3, промывают лопасти мешалки 10 см^3 *н*-гексана, затем 5 см^3 воды и добавляют их в пробирку.

Пробирку вращают в центрифуге с частотой вращения 2500 об/мин в течение 5 мин. Отделяют *н*-гексановый слой и пропускают его через короткую колонку, заполненную безводным сульфатом натрия (4.2.7). Промывают содержимое пробирки последовательно двумя порциями *н*-гексана по 25 см^3 и пропускают промывные воды через колонку. Объединенные экстракты концентрируют в роторном испарителе (4.3.2) примерно до 15 см^3. Раствор переливают в делительную воронку вместимостью 100 см^3, делают метку 25 см^3 и доводят объем до 25 см^3 (см. также метод 7.4.1.2.2 для молока).

4.4.1.2.2 Масло

Растворяют 5 г очищенного молочного жира (расплавленного и декантированного через фильтр) в 10 см^3 *н*-гексана. Переносят раствор в делительную воронку вместимостью 100 см^3, используя последовательно 3 порции *н*-гексана объемом 5 см^3.

4.4.2 Разделение жира и хлорорганических соединений с применением ДМФА

Экстрагируют жир из 25 см^3 раствора гексана (4.4.1), используя 10 см^3 диметилформамида (ДМФА), насыщенного *н*-гексаном (4.2.5) путем встряхивания в делительной воронке. Через 2—3 мин. переносят нижний слой ДМФА во вторую делительную воронку вместимостью 100 см^3 (оставляя межфазную эмульсию в первой делительной воронке). Процесс экстракции раствора *н*-гексана повторяют еще с двумя порциями ДМФА (4.2.5) объемом по 10 см^3. Соединяют экстракты ДМФА и промывают их 10 см^3 *н*-гексана, насыщенного ДМФА (4.2.4).

Отделяют 10 см^3 *н*-гексана и опять промывают 10 см^3 ДМФА (4.2.5). Отбрасывают *н*-гексан и добавляют промытый ДМФА в первоначальные 30 см^3 экстракта ДМФА в делительную воронку вместимостью 500 см^3 (или желательно 350 см^3). Добавляют 6 см^3 *н*-гексана (4.2.1) и 200 см^3 раствора сульфата натрия (4.2.9) и энергично встряхивают в течение 2 мин.

Дают отстояться в течение 20 мин. для расслоения. Собирают фазу *н*-гексана посредством легкого вращения. Сливают водный слой, вытирают досуха делительную воронку фильтровальной бумагой и выливают *н*-гексан в градуированную пробирку со шлифом, в которой должно находиться 15 см^3 растворителя. Делительную воронку ополаскивают небольшим количеством *н*-гексана и добавляют промывную жидкость в пробирку.

Соединяют пробирку с микроколонкой Snyder (4.3.5) и выпаривают экстракт *н*-гексана до объема приблизительно 2 см^3.

4.4.3 Очистка на колонке, заполненной оксидом алюминия с *н*-гексаном

Суспензию из 5 г приготовленного оксида алюминия (4.2.8) в *н*-гексане (4.2.1) выливают в хроматографическую колонку (4.3.4), содержащую тампон из ваты, промытой растворителем (ISO 3890-1/IDF 75-1, А.5.15). Дают оксиду алюминия осесть и покрывают его слоем 30 см^3 безводного сульфата натрия (4.2.7). Сливают *н*-гексан до тех пор, пока мениск не достигнет верха слоя сульфата натрия. Наносят экстракт *н*-гексана (4.4.2) на колонку и промывают колонку порциями *н*-гексана объемом 2 см^3.

Элюируют 50 см^3 *н*-гексана (4.2.1) при скорости потока не более 5 см^3/мин, собирая элюат в градуированную пробирку роторного испарителя (4.3.2). Элюат выпаривают до объема приблизительно 5 см^3. Отсоединяют градуированную пробирку, подсоединяют микроколонку Snyder (4.3.5) и выпаривают элюат до объема 1 см^3.

4.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

5 Метод С. Жидкость-жидкостное разделение диметилформамидом (ДМФА) и очистка на колонке, заполненной Florisil

5.1 Сущность метода

(См. ссылку [6]).

Хлорорганические соединения вместе с жиром экстрагируют из пробы по методике, описанной в 5.4.1. Экстракт выпаривают почти досуха, затем растворяют в петролейном эфире. Хлорорганические соединения затем выделяют, используя диметилформамид. После добавления раствора сульфата натрия хлорорганические соединения далее разделяют петролейным эфиром.

Органическую фазу очищают, используя хроматографию на колонке, заполненной Florisil, применяя петролейный эфир/диэтиловый эфир в качестве элюирующего растворителя. Элюат выпаривают и анализируют, используя газожидкостную хроматографию.

5.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

5.2.1 Петролейный эфир с температурой кипения 30—40 °С, подвергнутый повторной перегонке.

5.2.2 Диэтиловый эфир ($C_2H_5OC_2H_5$), не содержит пероксидов.

5.2.3 Петролейный эфир с температурой кипения 60—0 °С, подвергнутый повторной перегонке.

5.2.4 Элюирующий растворитель: смесь диэтилового эфира (5.2.2) и петролейного эфира (5.2.1) (6 : 94 по объему).

5.2.5 Адсорбент: Florisil, от 60 до 100 меш.

Адсорбент нагревают в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 2 ч. Охлаждают до температуры 130 °С и выдерживают при этой температуре в течение 5 ч в сушильном шкафу. Дают остыть до комнатной температуры в эксикаторе, затем переносят в плотно закупоренный сосуд с широким горлом. Добавляют 5 частей дистиллированной воды к 95 частям адсорбента (по объему) и встряхивают, пока не исчезнут комочки. Дают отстояться в течение 24 ч и перед использованием встряхивают.

5.2.6 Сульфат натрия (Na_2SO_4) гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре (500 ± 25) °С в течение 4 ч. Охлаждают и хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой.

5.2.7 Диметилформамид (ДМФА), насыщенный петролейным эфиром. Перегоняют ДМФА и отбирают фракцию с температурой кипения 15—154 °С. Насыщают его петролейным эфиром (5.2.1).

5.2.8 Петролейный эфир, насыщенный диметилформамидом.

5.2.9 Раствор сульфата натрия, 2-процентный раствор.

5.2.10 н-гексан [$CH_3(CH_2)_4CH_3$].

5.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

5.3.1 Высокоскоростной смеситель.

5.3.2 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

5.3.3 Хроматографические колонки внутренним диаметром 20 мм и длиной 300 мм с запорными кранами из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и пластинами из пористого стекла.

5.4 Методика

5.4.1 Экстракция жира и хлорорганических соединений

Для общих методов см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

5.4.2 Экстракция жира и пестицидов с применением ДМФА

Пробу экстракта, содержащего от 2 до 5 г жира, растворяют в 25 $см^3$ петролейного эфира, насыщенного ДМФА (5.2.8). Переливают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. Экстрагируют небольшими порциями измеренного объема (например, 75 $см^3$) ДМФА, насыщенного петролейным эфиром (5.2.7), который добавлен в делительную воронку. Каждый раз энергично встряхивают в течение 1—2 мин. и сливают ДМФА-фазу в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$. Перемешивают соединенные фазы с 200 $см^3$ раствора сульфата натрия (5.2.9) и каждый раз встряхивают в течение 1—2 мин. с одной порцией в 40 $см^3$ и тремя порциями по 25 $см^3$ петролейного эфира (5.2.3). Фазы петролейного эфира

собирают и промывают приблизительно 10 см^3 воды. Обезвоживают над сульфатом натрия (5.2.6) и пропускают через фильтр из ваты. Добавляют через ватный тампон около 5 см^3 *н*-гексана (5.2.10) и уменьшают объем примерно до 5 см^3 в роторном испарителе (5.3.2).

5.4.3 Очистка на Florisil с петролейным эфиром

Хроматографическую колонку (5.3.3) до половины наполняют петролейным эфиром (5.2.3). Добавляют 20 г дезактивированного адсорбента (5.2.5) маленькими дозами через воронку, держа при этом запорный кран из политетрафторэтилена (ПТФЭ) частично открытым, и осторожно постукивают колонку. Используют только колонки без видимых вкраплений воздуха. Покрывают слоем 20 мм безводного сульфата натрия (5.2.6) и дают петролейному эфиру впитаться.

Экстракт пробы наносят на колонку с несколькими кубическими сантиметрами элюирующего растворителя (5.2.4). Дают ему просочиться в колонку через открытый кран до тех пор, пока мениск не достигнет слоя сульфата натрия (5.2.6).

Ополаскивают первоначальную емкость несколькими кубическими сантиметрами элюирующего растворителя (5.2.4) и продолжают, как описано выше. Элюируют колонку 200 см^3 элюирующего растворителя в колбу с круглым дном вместимостью 500 см^3 при скорости потока, не превышающей 5 см^3/мин. Выпаривают элюат в роторном испарителе (5.3.2) до 5 см^3. Перемещают выпаренный экстракт в градуированную пробирку с диэтиловым эфиром (5.2.2) и разбавляют до определенного объема 10—20 см^3 диэтиловым эфиром.

5.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Для предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

6 Метод D. Колоночная хроматография на оксиде алюминия точно определенной активности

6.1 Сущность метода

(См. ссылку [7]).

Хлорорганические соединения экстрагируют из пробы, используя ацетон/*н*-гексан. Ацетон отделяют с водным сульфатом натрия; *н*-гексан осушают и концентрируют. Определенное количество экстракта жира очищают, используя хроматографию на оксиде алюминия точно определенной активности, применяя *н*-гексан в качестве элюирующего растворителя.

Элюат осушают, затем анализируют с помощью ГЖХ.

6.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

6.2.1 Ацетон (CH_3COCH_3).

6.2.2 н-гексан [$CH_3(CH_2)_4CH_3$].

6.2.3 Сульфат натрия (Na_2SO_4) гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч, затем охлаждают и хранят в закрытом сосуде.

6.2.4 Раствор сульфата натрия, 2-процентный раствор.

6.2.5 Оксид алюминия (Al_2O_3), нейтральный (W 200[1)]), степень активности — Super 1 или эквивалентная.

Материал при получении предварительно прогревают при температуре (500 ± 25) °С в течение 3—4 ч для удаления влаги и любых лишних органических веществ и охлаждают над пентоксидом фосфора. Дезактивируют порцию, добавляя примерно 10 см^3 воды на 90 г оксида алюминия, порциями по 2 или 3 см^3, вращая при этом колбу или другую стеклянную посуду. Плотно закупоривают и встряхивают или помещают на вращающийся валик для тщательного перемешивания. Перед применением дают отстояться в течение 24 ч в закрытом сосуде и температуре окружающей среды. Материал проверяют следующим образом. Взвешивают 22,0 г оксида алюминия. Готовят суспензию в небольшом объеме *н*-гексана (6.2.2) и переносят ее в хроматографическую колонку (6.3.2). Добавляют слой 10 мм

[1)] W 200 — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

безводного сульфата натрия (6.2.3) и промывают колонку 15—20 см^3 *н*-гексана. Устанавливают слой *н*-гексана немного ниже слоя сульфата натрия.

Помещают под колонку подходящий приемник (объемом не менее 250 см^3). В верхнюю часть колонки пипеткой вводят небольшой объем раствора *н*-гексана, содержащий 1 г масла или животного жира. Пипетка должна быть сухой, и масло не должно пройти в нижнюю часть колонки. Дают уровню масла в растворе *н*-гексана впитаться ниже верхней поверхности слоя сульфата натрия. Добавляют 2 см^3 *н*-гексана и опять дают ему впитаться.

Элюируют колонку 150 см^3 *н*-гексана. Выпаривают элюат до небольшого объема в испарителе (6.3.3) и переносят его в сосуд для взвешивания, предварительно прогретый до 110 °С, охлажденный и взвешенный. Удаляют оставшийся растворитель нагревом под слабым потоком азота. Высушивают в печи при температуре 110 °С в течение 5 мин. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,01 г. Необходимо удостовериться, что масса жира стала постоянной. Допустим, масса жира равна m_A.

Отмеряют пипеткой такой же объем первоначального раствора *н*-гексана в другую предварительно взвешенную колбу, выпаривают, высушивают и взвешивают как описано раньше. Допустим, масса жира равна m_B.

Способность поглощения жира в колонке равна ($m_B - m_A$) г, вычисленная с точностью до 0,01 г. Активность оксида алюминия регулируют при необходимости в несколько этапов так, чтобы способность поглощения жира в колонке была равна (0,62 ± 0,02) г животного или рафинированного растительного жира или (0,52 ± 0,02) г молочного жира.

Для проведения ряда анализов определенного объема жира дезактивируют достаточное количество оксида алюминия (например, остающееся количество в стеклянной посуде вместимостью 500 г).

6.3 Оборудование

Применяется обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

6.3.1 Высокоскоростной смеситель.

6.3.2 Хроматографическая колонка внутренним диаметром 20 мм и длиной 300 мм с запорным краном из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

6.3.3 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 см^3 и прикрепленной градуированной пробиркой.

6.3.4 Вата, промытая петролейным эфиром.

6.4 Методика

6.4.1 Общие методы

Для общих методов см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

6.4.2 Тестируемый образец

Взвешивают с точностью 0,01 г такое количество навески, чтобы получить приблизительно 0,7 г жира. Если продукты твердые, то их хорошо измельчают.

6.4.3 Экстракция жира и хлорорганических соединений

Измельчают тестируемый образец с 50 см^3 ацетона (6.2.1) в высокоскоростном смесителе (6.3.1) в течение 2 мин. Добавляют 200 см^3 *н*-гексана (6.2.2) и продолжают измельчать, пока не получат полностью измельченную пробу. Дают фазам разделиться. Декантируют максимальный объем экстракта в делительную воронку вместимостью 1 дм^3 через фильтр из безводного сульфата натрия (6.2.3) на стекловате (6.3.4). Дважды промывают экстракт 500 см^3 раствора сульфата натрия (6.2.4), сливая в отходы нижние водные слои и немного слоя *н*-гексана.

Переносят 10 см^3 экстракта *н*-гексана в предварительно взвешенную стеклянную посуду для взвешивания и определяют экстрагированный жир в соответствии с 6.4.4. На основе вычислений по 6.4.4 переносят объем экстракта *н*-гексана, содержащего 0,40 г молока, сыра или молочного жира в роторный испаритель (6.3.3). Выпаривают перенесенное количество до объема 5—8 см^3, разъединяют и продолжают выпаривать до 1—2 см^3 на водяной бане при температуре 60—70 °С под током азота.

6.4.4 Определение экстрагированного жира

Помещают 10 см^3 экстракта гексана в предварительно взвешенный сосуд для взвешивания. Выпаривают досуха при температуре 60 °С под током азота. Сушат остаток в шкафу при температуре 105 °С в течение 15 мин., охлаждают и взвешивают сосуд с его содержимым. Повторяют процесс сушки до тех пор, пока масса сосуда с содержимым не станет постоянной. Вычисляют количество жира в граммах на 10 см^3 экстракта гексана, учитывая разницу между конечной массой (в граммах) после сушки и

массой (в граммах) предварительно взвешенного сосуда для взвешивания. Данное определение жира не используют для вычисления содержания хлорорганических остатков.

6.4.5 Очистка

Готовят суспензию из 22 г дезактивированного оксида алюминия (6.2.5), имеющего приемлемую способность поглощения жира, в небольшом объеме *н*-гексана и переносят ее в хроматографическую колонку (6.3.2). Добавляют слой 10 мм безводного сульфата натрия (6.2.3) в верхнюю часть колонки и промывают колонку 15—20 $см^3$ *н*-гексана. Регулируют уровень *н*-гексана чуть ниже верхней части слоя сульфата натрия. В верхнюю часть колонки переносят аликвотную часть концентрированного раствора *н*-гексана, содержащего 0,50 г жира (0,40 г — для масла, молока или сыра), подготовленного, как описано в 6.4.3. Колонку элюируют 150 $см^3$ *н*-гексана, и элюат выпаривают примерно до 8 $см^3$ в роторном испарителе.

При необходимости переносят в градуированную пробирку и продолжают выпаривание на водяной бане при температуре 50 °С под током азота до объема 2–3 $см^3$. Пробирку с элюатом вынимают из водяной бани и продолжают выпаривание при температуре окружающей среды до конечного объема в 1,0 $см^3$, затем пробирку закупоривают.

6.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

7 Метод Е. Колоночная хроматография на колонке, заполненной оксидом алюминия

7.1 Сущность метода

(См. ссылку [8]).

Хлорорганические соединения экстрагируют из пробы, используя петролейный эфир. Определенное количество экстракта жира очищают, используя хроматографию на основе оксида алюминия точно определенной активности, с применением петролейного эфира в качестве элюирующего растворителя. Элюат выпаривают, затем исследуют ГЖХ.

7.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

7.2.1 Петролейный эфир с интервалом кипения от 40 до 60 °С, перегнанный.

7.2.2 Ацетон (CH_3COCH_3).

7.2.3 Сульфат натрия (Na_2SO_4), гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч, затем охлаждают и хранят в закупоренном сосуде.

7.2.4 Песок, промытый кислотой.

Нагревают при температуре (500 ± 25) °С в течение 4 ч, затем охлаждают и хранят в закупоренном сосуде.

7.2.5 Оксид алюминия (Al_2O_3), нейтральный (W 200), степень активности — Super 1 или эквивалентная.

Взвешивают стеклянную посуду, не открывая. Быстро добавляют к содержимому (обычно это 515 г) 27 г воды. Стеклянную посуду немедленно закрывают. Энергично встряхивают и оставляют на 24 ч. Содержимое переносят в хорошо закупоренную стеклянную посуду.

Взвешивают пустую стеклянную посуду и вычисляют содержание воды в дезактивированном оксиде алюминия. Соотношение полученных пропорций должно быть 9,5 : 0,5 (по объему). При необходимости следует отрегулировать. Проверяют активность оксида алюминия, проводя хроматографию стандартного раствора β-ГХЦГ с контрольным жиром в соответствии с описанной ниже процедурой. Степень извлечения β-ГХЦГ, так же как и удерживание жира, должно быть больше 95 %. Если степень извлечения β-ГХЦГ слишком низкая, то необходимо увеличить содержание воды в оксиде алюминия, постепенно смешивая 0,2 части дистиллированной воды с 99,8 частями оксида алюминия (по массе).

7.3 Оборудование

Применяется обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

7.3.1 Аппарат Сокслета.

7.3.2 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

7.3.3 Высокоскоростной смеситель.

7.3.4 Центрифуга, способная вращаться с частотой 2500 об/мин.

7.3.5 Кварцевая вата.

7.3.6 Хроматографическая колонка внутренним диаметром 6 мм и длиной 175 мм, имеющая выпускное отверстие внутренним диаметром 1 мм и длиной 40 мм и резервуар для растворителя внутренним диаметром 70 мм и длиной 125 мм.

7.3.7 Градуированная пробирка вместимостью 25 $см^3$.

7.4 Методика

7.4.1 Экстрагирование жира и хлорорганических соединений

7.4.1.1 Общие методы

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

7.4.1.2 Специальные методы

7.4.1.2.1 Безводный молочный жир

Жир нагревают до температуры около 50 °С и пропускают через сухой теплый фильтр. Жир растворяют в петролейном эфире (7.2.1) для получения раствора, содержащего 35—50 $мг/см^3$. Для анализа используют 2 $см^3$.

7.4.1.2.2 Молоко

В высокоскоростной смеситель (7.3.3) наливают в следующем порядке 40 $см^3$ молока, 80 $см^3$ ацетона (7.2.2) и 80 $см^3$ петролейного эфира (7.2.1). Перемешивают и центрифугируют смесь с частотой вращения 2500 об/мин в течение 5 мин. Отбирают аликвотную часть, например 10 $см^3$, верхнего слоя (петролейного эфира). Высушивают фильтрованием через сульфат натрия (7.2.3) и промывают сульфат натрия небольшим количеством петролейного эфира. Удаляют основную массу петролейного эфира в роторном испарителе (7.3.2). Регулируют объем так, чтобы была получена концентрация жира 35—50 $мг/см^3$. Для анализа используют 2 $см^3$ (см. также метод В, 4.4.1.2).

7.4.1.2.3 Сыр

Смешивают 20—25 г пробы с 50 $см^3$ петролейного эфира (7.3.3) в высокоскоростном смесителе (7.2.1). Высушивают фильтрованием через сульфат натрия (7.2.3) и промывают сульфат натрия небольшим количеством петролейного эфира. Удаляют основную массу петролейного эфира в роторном испарителе (7.3.2).

Регулируют объем так, чтобы была получена концентрация жира 35—50 $мг/см^3$. Для анализа используют 2 $см^3$.

7.4.2 Колоночная хроматография

Небольшой тампон кварцевой ваты (7.3.5) помещают в выходное отверстие хроматографической колонки (7.3.6). Взвешивают 4,0 г дезактивированного оксида алюминия (7.2.5) и помещают его в колонку. Хорошую укладку обеспечивают, постукивая по стенкам колонки. В колонку переносят 2 $см^3$ раствора, полученного в соответствии с 7.4.1. Внутренние стенки колонки ополаскивают тремя порциями по 1 $см^3$ петролейного эфира (7.2.1). Элюируют с 25 $см^3$ петролейного эфира, собирают весь элюат в градуированную пробирку (7.3.7) и выпаривают до определенного объема.

Для достижения хорошей степени извлечения, в особенности β-ГХЦГ, важно использовать не менее 70 мг жира на колонке, заполненной 4,0 г оксида алюминия. Данная колонка может также аккумулировать до 100 мг жира. При необходимости анализа большего количества жира (например, когда чувствительность детекторов недостаточна) вышеупомянутое количество оксида алюминия и петролейного эфира должно быть увеличено соответствующим образом. На этапе очистки объем жира может быть постепенно увеличен до 250 $см^3$.

7.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

8 Метод F. Колоночная хроматография на частично дезактивированном Florisil

8.1 Сущность метода

(См. ссылки [9], [10] и [11]).

Хлорорганические соединения вместе с жиром экстрагируют из исследуемой пробы по методике, описанной в ISO 3890-1/IDF 75-1 (А.6). Экстракт выпаривают почти досуха и растворяют в петролейном эфире. Определенное количество экстракта жира очищают, используя хроматографию на Florisil, применяя петролейный эфир/дихлорметан в качестве элюирующего растворителя. Элюат выпаривают почти досуха, затем повторно растворяют в петролейном эфире для анализа ГЖХ.

Специальные методы разработаны для молока, сгущенного молока без сахара и сгущенного молока с сахаром.

8.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

8.2.1 Петролейный эфир с интервалом кипения от 40 до 60 °С, перегнанный.

8.2.2 Дихлорметан, подвергнутый перегонке над гранулами гидроксида натрия (точка кипения 39 °С).

8.2.3 Элюирующий растворитель: смесь петролейного эфира (8.2.1) и дихлорметана (8.2.2) (4 : 1 по объему).

8.2.4 Адсорбент: Florisil 60—100 меш.

В течение ночи нагревают при температуре (550 ± 25) °С. Охлаждают и хранят в хорошо закупоренном контейнере.

Перед использованием нагревают при температуре (130 ± 2) °С в течение не менее 5 ч и добавляют 3 части дистиллированной воды к 97 частям адсорбента (по массе). Смесь встряхивают в течение 20 мин. и затем хранят в хорошо закупоренном контейнере в течение 10—12 ч, чтобы обеспечить однородное распределение воды. Используют в течение 3 дней.

8.3 Оборудование

Применяется обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

8.3.1 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

8.3.2 Хроматографические колонки внутренним диаметром 22 мм и длиной 600 мм с запорными кранами из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

8.4 Методика

8.4.1 Экстрагирование жира и хлорорганических соединений

8.4.1.1 Общие методы

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

8.4.1.2 Специальные методы

8.4.1.2.1 Молоко и сгущенное молоко без сахара

Взвешивают 10 г навески в лабораторном стакане вместимостью 250 $см^3$ и добавляют 25 г адсорбента (8.2.4), размешивают стеклянной палочкой. Важно, чтобы порошок был без комков и мог пройти через узкую воронку.

8.4.1.2.2 Сгущенное молоко с сахаром

Взвешивают 10 г навески в лабораторном стакане вместимостью 250 $см^3$. Тщательно перемешивают с 5 $см^3$ дистиллированной воды. Добавляют 25 г адсорбента (8.2.4) и перемешивают, как описано выше.

8.4.2 Очистка на Florisil

В хроматографическую колонку (8.3.2) помещают небольшое количество стекловаты. Вливают 100 $см^3$ петролейного эфира (8.2.1) и добавляют 25 г адсорбента (8.2.4). После заполнения колонки до определенного уровня дают растворителю стечь до высоты на 10 мм выше слоя адсорбента. Растворяют 0,5—1,0 г экстрагированного жира в 10 $см^3$ петролейного эфира и количественно переносят его на абсорбент в колонку.

При исследовании молока или сгущенного молока (8.4.1.2) добавляют адсорбент, пропитанный молоком или сгущенным молоком, через узкую воронку на адсорбент (8.2.4) в колонке, подготовленный как описано выше. Элюируют 300 $см^3$ элюирующего растворителя (8.2.3). Скорость элюирования не

должна превышать 5 см^3/мин. Выпаривают элюат до объема 2 см^3 в роторном испарителе (8.3.1) под пониженным давлением при температуре 40 °С. Удаляют оставшийся растворитель, используя поток воздуха, переносят остаток в градуированную пробирку с небольшими порциями петролейного эфира (8.2.1) и разбавляют до объема 5 см^3.

Примечание — Полное высушивание после применения воздуха или азота необязательно. Оставшееся небольшое количество петролейного эфира не повлияет на результат, так как в ходе процедуры дихлорметан практически полностью испарится.

В целях экономии вышеописанная методика может быть модифицирована в методику с меньшим числом этапов, когда используют только 10 % адсорбента и растворителей высокой чистоты следующим образом. Взвешивают 1,00 г экстрагированного жира в мерной колбе на 20 см^3 с точностью 0,01 г. Доводят до метки 20 см^3 петролейным эфиром и тщательно встряхивают для перемешивания.

Хроматографическую колонку 8 × 200 мм, снабженную краном на выходном отверстии и резервуаром вместимостью 30 см^3 у верхнего края, закрывают небольшим тампоном из стекловаты. В колонку вводят 15 см^3 петролейного эфира и медленно добавляют 3,0 г стандартного Florisil (8.2.4). Обеспечивают хорошее уплотнение адсорбента легким постукиванием по стенкам колонки стеклянной палочкой. Когда Florisil осаждается, дают растворителю стечь приблизительно до высоты 10 мм от верха колонки.

Пипеткой переносят в колонку с Florisil 2,00 см^3 (что соответствует 100 мг пробы) жирового раствора, полученного нормальным либо экономичным методом. Дают растворителю стечь и элюируют хлорорганические соединения элюирующим растворителем (8.2.3) объемом 30 см^3. Собирают элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Полное элюирование не должно занимать менее 15 мин.

Выпаривают элюат в роторном испарителе (8.3.1) до объема 2 см^3. Удаляют любой оставшийся растворитель аккуратной продувкой потоком чистого воздуха. Добавляют в колбу с остатком 2,00 см^3 изооктана, закрывают и вращают. Данный концентрат используют для анализа газовой хроматографией.

8.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

9 Метод G. Колоночная хроматография на частично дезактивированном силикагеле

9.1 Сущность метода

(См. ссылку [12]).

Хлорорганические соединения вместе с жиром экстрагируют из пробы. Экстракт очищают, используя хроматографию на колонке, заполненной силикагелем, проводя элюирование петролейным эфиром/дихлорметаном (80 : 20 по объему). Элюат выпаривают, затем проверяют ГЖХ.

9.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

9.2.1 Петролейный эфир с интервалом кипения от 40 до 60 °С, перегнанный. При необходимости перегоняют через трубку Рашига длиной не менее 500 мм.

9.2.2 Дихлорметан, подвергнутый перегонке над гранулами гидроксида натрия (точка кипения 39 °С).

9.2.3 Элюирующий растворитель: смесь петролейного эфира (9.2.1) и дихлорметана (9.2.2) (4 : 1 по объему).

9.2.4 Силикагель, 70—230 меш[1)].

Активируют нагревом при температуре (450 ± 25) °С в течение 3 ч. Охлаждают и хранят в хорошо закупоренном сосуде.

[1)] Пригодность продукта № 7734 от Merck (Дармштадт, Германия) была подтверждена. Количество и аналитическая процедура были проверены при использовании данного продукта. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

9.2.5 Дезактивированный силикагель.

Смешивают 90 частей активного силикагеля (9.2.4) и 10 частей воды (по объему). Смесь перемешивают в течение 20 мин., затем оставляют в хорошо закупоренном сосуде на 10—12 ч, чтобы удостовериться в однородности распределения воды.

9.2.6 н-гексан [$CH_3(CH_2)_4CH_3$] или н-гептан или изооктан.

При необходимости пропускают через трубку Рашига длиной не менее 500 мм.

9.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

9.3.1 Аналитические весы, позволяющие взвешивать с точностью до 0,01 г.

9.3.2 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

9.3.3 Хроматографические колонки внутренним диаметром 22 мм, с запорными кранами из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Приемлемы трубки длиной 250 мм с расширением на верхнем крае.

9.3.4 Колбы ротационного испарителя вместимостью 500 $см^3$.

9.3.5 Стаканы лабораторные различных объемов.

9.3.6 Пипетки.

9.3.7 Воронки.

9.3.8 Вата, промытая петролейным эфиром.

9.3.9 Стеклянные палочки диаметром 8 мм.

9.3.10 Водяной вакуумный насос.

9.4 Методика

9.4.1 Экстрагирование жира и хлорорганических соединений

Относительно общих методов см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

9.4.2 Очистка

9.4.3 Жир и хлорорганические соединения

Хроматографическую колонку (9.3.3) предварительно закрывают ватой (9.3.8), наполняют 15 г дезактивированного силикагеля (9.2.5), тщательно встряхивают. Растворяют 0,5 г экстрагированного жира (9.4.1) в 5 $см^3$ петролейного эфира (9.2.1) и количественно переносят подходящей пипеткой на верхнюю часть колонки, заполненной силикагелем.

Элюируют 130 $см^3$ элюирующего растворителя (9.2.3). Добавляют 1 $см^3$ раствора внутреннего стандартного раствора для элюирования. Выпаривают элюат медленно под пониженным давлением до объема 1 $см^3$, используя роторный испаритель при температуре 40 °С и водяной насос (9.3.10). Удаляют оставшийся растворитель потоком воздуха и переносят остаток в мерную пробирку небольшими порциями *н*-гексана (9.2.6). Доводят объем до 1 $см^3$.

9.4.2.1 Краткая методика для молока, сгущенного молока, сухого молока и сыра

(См. ссылку [13]).

Смешивают в стакане 10 г молока или 10 г сгущенного молока, разбавленного водой в соответствии с коэффициентом концентрации, или 2—4 г сухого молока, разведенного в 10 $см^3$ воды при температуре 40 °С, или 2—5 г сыра с 8—9 $см^3$ воды и 15 $см^3$ активированного силикагеля (9.2.4). Постоянно перемешивают стеклянной палочкой (9.3.9) до получения сыпучего порошка без комочков.

Учитывая способность «разделяющего» слоя силикагеля с 10 % (по массе) воды (внизу) поглощать жир, масса жира в пробе должна составлять 0,3—0,8 г.

Масса воды в пробе должна составлять около 10 г. Если это не так, то добавляют соответствующее количество воды. Только содержание воды 40 % (по массе) обеспечивает дезактивацию силикагеля таким образом, что хлорорганические соединения перемещаются вверх «разделяющего» слоя силикагеля с 10 % воды внизу с фронтом растворителя.

Хроматографическую колонку (9.3.3) наполняют 30 г дезактивированного силикагеля (9.2.5) и (сверху) вышеупомянутой смесью пробы с силикагелем. Споласкивают стакан двумя порциями по 50 $см^3$ элюирующего растворителя (9.2.3) и осторожно добавляют эти порции сверху в колонку. Затем в колонку добавляют еще 300 $см^3$ элюирующего растворителя (9.2.3) и элюируют со скоростью не выше 5 $см^3$/мин. Добавляют раствор внутреннего стандарта. Выпаривают элюат медленно под пониженным давлением до объема около 1 $см^3$, используя, например, роторный испаритель (9.3.2), при температуре

30 °С. Осторожно выпаривают оставшийся растворитель при атмосферном давлении и комнатной температуре почти досуха. Доводят объем остатка до 2 см^3, используя *н*-гексан или изооктан (9.2.6).

Примечание — Описанная методика может применяться с вдвое меньшими порциями пробы и реактивов.

9.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительных испытаний см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

10 Метод Н. Гель-проникающая хроматография

10.1 Сущность метода

Хлорорганические соединения экстрагируют из пробы, и экстрагирующий растворитель выпаривают до малого объема. Полученные экстракты растворяют этилацетатом/циклогексаном и очищают, используя хроматографию с гель-проникающей колонкой, заполненной этилацетатом/циклогексаном в качестве элюирующего растворителя. Элюат выпаривают, затем проверяют ГЖХ.

10.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

10.2.1 Циклогексан (C_6H_{12}), подвергнутый перегонке над металлическим Na, хранящимся под слоем керосина.

10.2.2 Этилацетат ($CH_3CO_2C_2H_5$), перегнанный.

10.2.3 Этанол (C_2H_5OH), перегнанный.

10.2.4 Диэтиловый эфир ($C_2H_5OC_2H_5$), без пероксидов, очищенный над хлоридом кальция.

10.2.5 Сульфат натрия (Na_2SO_4) гранулированный, безводный.

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч, хранят в закупоренной стеклянной посуде.

10.2.6 Раствор сульфата натрия, 2-процентный раствор в бидистиллированной воде.

10.2.7 Петролейный эфир с интервалом кипения от 40 до 60 °С.

10.2.8 Хроматографический гель (Bio-beads S-X[1)] 200—300 меш или эквивалентный).

10.2.9 Элюирующий растворитель: смесь этилацетата (10.2.2) и циклогексана (10.2.1) (1 : 1 по объему).

10.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

10.3.1 Высокоскоростной смеситель.

10.3.2 Роторный встряхиватель.

10.3.3 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 см^3 и прикрепленной градуированной пробиркой.

10.3.4 Сублимационная сушилка.

10.3.5 Экстракционный аппарат Сокслета.

10.3.6 Гель-проникающий хроматограф (приобретенный или сконструированный в лаборатории).

10.3.7 Делительная воронка вместимостью 500 см^3.

10.4 Методика

10.4.1 Экстракция жира и хлорорганических соединений

Для общих методов см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (приложение А).

10.4.2 Очистка гель-проникающей хроматографией

3 г жира, полученного в соответствии с ISO 3890-1/IDF 75-1:2009 (А.3), взвешивают с точностью до 0,01 г. Разводят жир в элюирующем растворителе (10.2.9) и разбавляют данным растворителем до объема 50 см^3. Помещают 5 см^3 данного раствора в петлю гель-проникающего хроматографа.

[1)] Хроматографический гель является примером изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Отделяют жир от остатков, используя хроматографическую колонку, заполненную гелем на высоту 320 мм (10.2.8), предварительно пропитанным элюирующем растворителем (10.2.9), и упаковывают в трубку диаметром 25 × 400 мм.

Настраивают скорость элюирования на 5 $см^3$/мин, уменьшая давление на колонку (давление не должно превышать 0,5 бар[1)], и собирают 100—160 $см^3$ элюата, который содержит жир, в круглодонную колбу. Выпаривают элюат до 5 $см^3$ в роторном испарителе (10.3.3) под уменьшенным давлением при температуре 40 °С.

После каждой пробы промывают колонку элюирующим растворителем (10.2.9) в течение 3 мин.

При использовании аппаратуры, построенной в лаборатории, количество пробы и реактивов должно быть точно соответствующим.

10.5 Газовая хроматография

См. ISO 3890-1/IDF 75-1 (пункт 6.2). Относительно предварительного анализа см. ISO 3890-1/IDF 75-1 (разделы 10—14).

11 Подтверждающие тесты

11.1 Подтверждающий тест А. Определение хлорорганических соединений с помощью капиллярной газовой хроматографии

11.1.1 Сущность теста

(См. [14], [15], [16]).

11.1.2 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

11.1.2.1 Газовый хроматограф с электронозахватным детектором, оснащенный капиллярной системой инжекции.

11.1.2.2 Капиллярная колонка со следующими характеристиками:

- длина не менее 25 м;
- неподвижная фаза CP-Sil 7[2)], SE 30[2)], OV1[2)] или эквивалентная;
- толщина пленки от 0,1 до 0,4 мкм;
- внутренний диаметр от 0,1 до 0,4 мм;
- подвижная фаза с контролируемым давлением (рабочий газ: гелий или водород);
- линейная скорость от 200 до 400 мм/с;
- газ для поддувки (водород или аргон/метан), расход около 20 $см^3$/мин;
- продувка детектора 30 $см^3$/мин (азот или аргон/метан);
- температура инжектора 210 °С;
- температура детектора 300—350 °С; программирование температуры зависит от способа инжекции (см. ниже).

11.1.3 Способ инжекции

11.1.3.1 Инжектор без деления потока

Закрывают делитель потока и обдув септы, если он есть.

Вводят 1—5 $мм^3$ (без деления потока) при температуре колонки 100 °С. При использовании растворителей более летучих, чем изооктан, рекомендуется понижать температуру колонки до 90 °С или даже до 80 °С.

После ввода на короткое время (от 0,25 до 3 мин.) открывают делитель и обдув септы, если он есть. Время должно быть установлено экспериментально.

Спустя 1 мин. после открытия делителя начинают программировать температуру, изменяя ее в диапазоне от 5 до 40 °С/мин. Программирование температуры прекращают при достижении 210—230 °С.

Конечное время выдержки зависит от скорости программирования температуры, но она будет в пределах 15—0 мин.

---

1) 1 бар = $1 \cdot 10^5$ Па, 1 МПа = $1 \cdot 10^6$ Па.

2) Примеры изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Охлаждают до начальной температуры. Закрывают делитель потока и обдув септы, если он есть. Вводят следующий образец.

11.1.3.2 Стеклянная система инжекции

С помощью данного устройства в капиллярную колонку может быть введена компактная порция от 1,0 до 2 мм^3. Поскольку растворитель уже практически полностью испарился, можно использовать изотермический анализ, делающий излишним охлаждение газовой хроматографической системы в конце анализа.

11.1.4 Проверка всей системы

11.1.4.1 Капиллярную колонку (приобретенную или изготовленную в лаборатории) периодически проверяют при нормальных условиях, используя интересующие соединения.

11.1.4.2 Смесь хлорорганических пестицидов, содержащую β-ГХЦГ, дильдрин, эндрин и п,п'-ДДТ, вводят при температуре 210 °С, при небольшом делении (1 : 20). Для дильдрина (сброс > 5) число теоретических тарелок должно быть не менее 80 000.

11.1.4.3 Равные количества эндрина и дильдрина, введенные без деления потока при условиях, описанных в 11.1.2, должны дать в результате соотношение высот пиков не менее 65 %. Если это не так, то адсорбция мешает нормальному элюированию эндрина.

11.1.4.4 Очень чувствительный к разложению п,п'-ДДТ подходит в качестве контрольного соединения. При условиях, указанных в 11.1.3.1, время удерживания в инжекционном канале достаточно продолжительное. В частности, если стеклянный лайнер не был дезактивирован в достаточной степени, то происходит разложение. Изотермическая (210 °С) инжекция п,п'-ДДТ с делением потока (стеклянная система инжекции short residence time), с разделением на холодные колонки (объемы и температуры в соответствии с 11.1.3.1) и ввод без деления при условиях, описанных в 11.1.3.1, дают информацию, где и в какой степени произошло разложение. Контроль линейности должен проводиться регулярно. По мере использования качество колонок ухудшается и адсорбция повышается, особенно при более низких концентрациях.

11.1.4.5 Проверки на линейность должны проводиться с постоянным интервалом. В ходе выполнения испытаний качество колонки ухудшается и адсорбция увеличивается, особенно при низких температурах.

11.1.5 Применение и исследование проб

Хлорорганические соединения экстрагируют из проб в соответствии с одним из методов, описанных в настоящем стандарте. В частности, в случае с экстрактами из жирных образцов более высококипящие вещества также впрыскивают вместе с хлорорганическими соединениями. Эти более высококипящие соединения загрязняют стеклянные лайнеры в инжекторе, что приводит к адсорбции исследуемых соединений. Необходима регулярная очистка. В случае со стеклянным лайнером можно работать с предколонкой вместо стеклянного лайнера. Особое внимание следует уделить разложению п,п'-ДДТ.

11.2 Подтверждающий тест B. Тонкослойная хроматография хлорорганических соединений

11.2.1 Сущность теста

(См. ссылку [9]).

Аликвотную часть очищенного экстракта пробы наносят на тонкий слой оксида алюминия вместе с серией стандартных образцов. Хроматограмму развивают восходящим потоком, используя в качестве подвижной фазы петролейный эфир, и разделенные соединения становятся видимыми при опрыскивании нитратом серебра с последующим облучением ультрафиолетовой лампой.

11.2.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

11.2.2.1 Петролейный эфир с интервалом кипения от 40 до 60 °С, выдержанный над гранулами гидроксида натрия и перегнанный.

11.2.2.2 Раствор нитрата серебра (реагент для распыления).

Растворяют 0,5 г нитрата серебра ($AgNO_3$) приблизительно в 1 см^3 воды. Добавляют 99 см^3 95-процентного этанола (C_2H_5OH) и смешивают.

11.2.2.3 Растворы стандартов хлорорганических соединений в изооктане, содержащем 0,05 мкг/мм^3.

11.2.2.4 Пластины для тонкослойной хроматографии ТСХ, покрытые оксидом алюминия, тип E (нейтральный), F254, листы из алюминиевой фольги Merck № 5550[1)].

[1)] Merck № 5550 — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

11.2.3 Оборудование

Применяют обычное лабораторное оборудование.

11.2.3.1 Ультрафиолетовая лампа для фотохимического определения хлорорганических соединений ТСХ (тонкослойной хроматографией).

Кварцевая лампа Zwecke от Philips, тип HPK 125 W/L[1)], рекомендована с преобразователем VGI HP 125 W.

11.2.4 Методика

Упаривают пробу и экстракты холостых определений до подходящего объема в градуированной пробирке или виале Контеса. С помощью микропипетки переносят объем экстракта пробы, содержащего достаточное количество хлорорганических соединений, чтобы нанести пятно массой 0,025—0,25 мкг на предварительно покрытую оксидом алюминия Е-пластинку. То же самое повторяют с таким же объемом холостой заготовки.

Используют растворы стандартов для нанесения проб, содержащих 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,25 мкг хлорорганических соединений соответственно. Для достижения лучшего результата размер (диаметр пятна) нанесенной алитквоты пробы и стандартов должен быть по возможности наименьшим.

Хроматограмму развивают на расстояние около 150 мм восходящим потоком в предварительно насыщенной камере, используя петролейный эфир (11.2.2.1) в качестве подвижной фазы. Когда подвижная фаза достигнет линии фронта, пластинку достают из камеры и дают адгезивному растворителю испариться.

Обильно опрыскивают спиртовым раствором нитрата серебра (11.2.2.2). Недостаточное опрыскивание приведет к низкой чувствительности. Спустя 10 мин. после распыления осторожно осматривают пластину. Если в это время появляются коричневые или черные пятна, то они не относятся к хлорорганическим соединениям. Иногда как холостая проба, так и проба проявляют желто-коричневую область на величине отклика f_r, равной 0,70.

Отмечают расположение пятна (пятен) карандашом и помещают хроматограмму под ультрафиолетовую лампу. Освещают в течение 10 мин. Убирают пластинку из-под лампы и слегка опрыскивают ее дистиллированной водой так, чтобы она стала влажной.

Опять помещают пластинку под ультрафиолетовую лампу. Хлорорганические соединения теперь должны через 1—2 мин. проявиться как черно-фиолетовые пятна.

Если видимость пятен неудовлетворительна, то необходимо облучать пластинку еще 10 мин. Ее опять опрыскивают дистиллированной водой и продолжают освещать еще 1—2 мин., пока даже самая низкая концентрация стандартного раствора не станет различима. Если все значения (f_r) достаточно низкие и разделение слабое, то повторяют хроматографию, используя петролейный эфир, содержащий 1 % ацетона.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Для успешного определения хлорорганических соединений в тонких слоях, в лабораторной атмосфере должны отсутствовать даже ничтожные количества соляной кислоты, хлористых или сернистых соединений. Даже пары галогенизированных растворителей, таких как хлороформ, могут стать причиной появления значительного фонового потемнения и существенно снизить чувствительность определения.

11.2.5 Оценка хроматограммы

Идентифицируют пятно (пятна) в аликвотной пробе путем сравнения с пятнами стандартных соединений. Выбирают только те пятна, которые не присутствуют в «холостой пробе». Значения R_f для хлорорганических пестицидов приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Значения величины отклика (f_r) хлорорганических соединений и продуктов их разложения в системе Al_2O_3E/петролейный эфир

Соединение	Величина отклика (f_r)
Метаксихлор	0,00
δ-ГХЦГ	0,00
Эндосульфан В	0,02

[1)] Philips, тип HPK 125 W/L, — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Окончание таблицы 1

Соединение	Величина отклика (f_r)
β-ГХЦГ	0,03
ε-ГХЦГ	0,11
Дильдрин	0,12
Эндрин	0,16
Гептахлорэпоксид	0,18
γ-ГХЦГ	0,20
Пентохлоранилин	0,21
п,п'-ДДД	0,23
Эндосульфан А	0,23
о,п'-ДДД	0,26
α-ГХЦГ	0,31
γ-Хлордан	0,39
α-Хлордан	0,45
п,п'-ДДТ	0,48
Оксихлордан	0,54
о,п'-ДДТ	0,57
Гептахлор	0,60
п,п'-ДДЕ	0,65
Пентахлорнитробензол	0,68
Альдрин	0,72
Пентахлоробензол	0,76
ГХБ	0,77
Мирэкс	0,80
Токсафен (полоса)	от 0,00 до 0,70
Примечание — Смеси полихлорированных бифенилов (таких как арохлоры) дают не вполне четко разделенные пятна на f_r со значениями 0,65—0,75. Это пример продуктов, производимых в промышленном масштабе. Данная информация приведена для удобства пользователей стандарта ISO 3890-1/IDF 75-1 и не представляет собой рекламу данных продуктов.	

Определяют примерное количество пестицида в аликвотной пробе путем сравнения с пятном растворов стандартных веществ различной концентрации. В идеале ТСХ и ГЖХ должны выдавать количественно и качественно идентичные результаты. Однако из-за приблизительных расчетов ТСХ можно ожидать значительных различий.

В таких случаях надо руководствоваться здравым смыслом. Если, например, ГЖХ показывает 500 мкг/кг, а ТСХ — 350 мкг/кг, то можно считать данные результаты приемлемыми. С другой стороны, если ГЖХ получает 500 мкг/кг, а ТСХ — 150 мкг/кг, то рекомендуется повторить исследование.

11.3 Испытания на соответствие техническим условиям С. Модификации химической структуры

11.3.1 Общие положения

(См. ссылки [17], [18], [19], [20], [21]).

Многие хлорорганические соединения посредством химических реакций могут превращаться в различные соединения. Реакции производных получения осуществляют как на экстракте образца, содержащего экспериментально определенные остатки, так и на подходящем количестве стандартных соединений.

Сопоставление химических и хроматографических особенностей продуктов реакции из экстракта образца и стандартных соединений дает полезные дополнительные доказательства для подтверждения наличия экспериментально определенных остатков в образце.

Среди различных химических систем, разработанных с этой целью, рекомендуется образование производной в твердой матрице, поскольку она специфична, чувствительна и проста в выполнении.

Ниже описаны четыре способа получения химической производной твердой матрицы для подтверждения идентичности различных хлорорганических соединений. Для ГХБ не существует такого способа, и поэтому для данного соединения приведена методика подтверждения посредством получения производной в растворах.

11.3.2 Получение производной в твердой матрице

11.3.2.1 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

11.3.2.1.1 Оксид алюминия 60 (Al_2O_3), активный основной тип Е, активность 1, Merck 1067[1)].

11.3.2.1.2 Оксид алюминия 90 (Al_2O_3), активированный, кислый, активность 1, Merck 1078[1)].

Чистоту обоих адсорбентов проверяют, смешивая 0,5 г с 2 $см^3$ чистого толуола. Дают осадку осесть и вводят аликвотную часть надосадочной жидкости в аппарат ГЖХ при тех же условиях, которые использовались при анализе пестицидов. Если наблюдаются пики, то производят очистку нагреванием при температуре (550 ± 25) °С в течение 3 ч.

11.3.2.1.3 Толуол, этилацетат или изооктан (2,2,4-триметилпентан), подходящий для анализа остатков.

11.3.2.1.4 Серная кислота, с(H_2SO_4) = 95—97 % (массовая доля).

11.3.2.1.5 Соляная кислота (HCl), дымящая (массовая доля не менее 37 %).

11.3.2.1.6 Хлорид цинка ($ZnCl_2$), безводный, например, Merck 8816[1)].

11.3.2.1.7 Твердая матрица, для микроочистки щелочью (активированная щелочью окись алюминия).

Растворяют 5 г гранул гидроксида калия (КОН) в 4 $см^3$ воды в стеклянном стакане вместимостью 400 $см^3$. Добавляют небольшими порциями 50 г основного оксида алюминия (11.3.2.1.1), тщательно размешивая стеклянной палочкой. Переносят в колбу вместимостью 500 $см^3$ и энергично встряхивают. До использования хранят в эксикаторе.

Раствор годен в течение более 6 мес. при условии хранения в сухом месте.

11.3.2.1.8 Твердая матрица для подтверждения идентичности эндрина (кислый оксид алюминия).

Осторожно добавляют 5 $см^3$ серной кислоты (11.1.3.2.1.4) в 2,5 $см^3$ воды. Охлаждают в ледяной бане в течение 20—30 мин. В предварительно охлажденной ступке быстро измельчают пестиком 50 г чистого ледяного оксида алюминия (11.3.2.1.2) с разведенной серной кислотой. Переносят смесь в стеклянную колбу с притертой пробкой и встряхивают в течение 2 ч в вибраторе. Хранят в плотно закупоренном контейнере в эксикаторе. Подготовленная таким образом твердая матрица активна в течение более 1 г.

11.3.2.1.9 Твердая матрица для подтверждения идентичности эндосульфана (сильно кислый оксид алюминия).

В течение 30 мин. раздельно охлаждают 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты (11.3.2.1.4) и 25 г очищенного кислого оксида алюминия (11.3.2.1.2) до температуры ниже нуля. Перемешивают в предварительно охлажденной ступе и быстро измельчают до получения однородного порошка.

До использования хранят в хорошо закупоренной колбе в эксикаторе.

11.3.2.1.10 Твердая матрица для подтверждения идентичности дильдрина (оксид алюминия, насыщенный хлоридом цинка и серной кислотой).

В стакан вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,4 г безводного хлорида цинка (11.3.2.1.6). Добавляют 0,8 $см^3$ соляной кислоты (11.3.2.1.5) и быстро размешивают стеклянной палочкой до полного раство-

[1)] Merck 1067, Merck 1078, Merck 8816 — пример изделий, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

рения твердых частей. Добавляют 10 г кислого оксида алюминия (11.3.2.1.2) и хорошо перемешивают до получения однородного порошка.

Хранят в хорошо закупоренной стеклянной посуде. Готовят заново каждые два дня.

11.3.2.2 Методика

11.3.2.2.1 Подтверждение ДДТ, ДДД, метоксихлора, α-хлордана, гептахлора и гептахлор-эпоксида

В двух стеклянных пробирках вместимостью 10 $см^3$ помещают по 1 г щелочной твердой матрицы (11.3.2.1.7). В одну контрольную пробирку добавляют подходящую аликвотную часть концентрированного очищенного экстракта пробы. В другую пробирку добавляют аликвотную часть стандартного раствора, содержащего такое количество хлорорганического соединения, которое сходно с количеством, содержащимся в экстракте пробы.

Удаляют любой растворитель продувкой струей чистого воздуха или незначительным нагревом пробирок. Смешивают сухую твердую матрицу, поместив пробирки в вибратор или в ультразвуковую ванну. Условия реакции и растворитель, необходимый для экстракции различных производных, приведены в таблице 2. Добавляют 1 или 2 $см^3$ соответствующего растворителя и получают производную путем энергичного встряхивания или поместив пробирки на 2 мин. в ультразвуковую ванну. Дают частицам адсорбента осесть и вводят аликвотную часть всплывающей жидкости в газовый хроматограф. Идентичность продуктов реакции, их минимальное выявляемое количество и относительное время удерживания также приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Подтверждение идентичности хлорорганического соединения образованием производного соединения в оксиде алюминия/твердой матрице КОН

Исходное соединение	Идентификация производного соединения	Время реакции при 80 °С	Используемый для экстракции растворитель	Примерное минимальное выявляемое количество в конечном экстракте, нг/2 $см^3$	Относительное время удерживания (альдрин = 1,00) на колонке 1,5 % OV-17/1,95 % QF-1	
					Исходное соединение	Производное
п,п'-ДДТ	п,п'-ДДЕ	1	Толуол	15	3,95	2,20
о,п'-ДДТ	п,п'-ДДЕ	1	Толуол	50	3,07	1,80
п,п'-ДДД	п,п'-ДДД [1-хлоро- 2,2-бис (4-хлорофинил) этилен]	1	Толуол	50	3,26	1,80
о,п'-ДДД	Олефин	1	Толуол	50	2,53	1,57
Метоксихлор	Олефин	1	Толуол	50	8,25	4,78
Гептахлор	1-Гидроксихлорден	2	Этилацетат	25	0,80	1,27
Гептахлор-эпоксид	1-Гидрокси-3-хлорхлорден	2	Этилацетат	25	1,51	2,50
α-Хлордан	3-Хлорхлорден	1,5	Ацетат	15	1,80	1,20

Другие хлорорганические соединения, такие как ГХБ, ПХБ, γ-хлордан, альдрин, дильдрин, эндрин, во время реакции останутся неизменными. Изомеры ГХЦГ полностью превращаются в трихлоробензоловые изомеры, которые во время ГЖХ элюируют с пиком растворителя.

Если присутствует значительное количество ГХЦГ, то три изомера трихлорбензола могут быть выявлены при снижении температуры колонки до 110 °С. Преобладают 1, 2, 4-изомеры.

11.3.2.2.2 Подтверждение остатков эндрина

Готовят производные соединения, как описано в 11.3.2.2.1, используя твердую матрицу, описанную в 11.3.2.1.8. После удаления растворителя и перемешивания твердых составляющих пробирки плотно закрывают и оставляют реакцию протекать не менее 2 ч или всю ночь при комнатной температуре.

Добавляют 1 или 2 $см^3$ толуола. Экстрагируют производное соединение и подвергают анализу ГЖХ, как описано в 11.3.2.2.1, используя колонку 1,5 % OV-17/1, 95 % QF-1.

Производное вещество, гектахлорпентациклический кетон, имеет относительное время удерживания (альдрин = 1,00) 7,9 на 1,5 % OV-17/1[1)], 95 % QF-1[1)] и 30,7 на 2 % DEGS + 0,5 % H_3PO_4.

11.3.2.2.3 Подтверждение остатков эндосульфана

Готовят производные соединения, как описано в 11.3.2.2.1, используя твердую матрицу, описанную в 11.3.2.1.9 (сильно кислый оксид алюминия). Нагревают насыщенную твердую матрицу при температуре 95 °С в течение 1 ч.

Охлаждают и добавляют 2 $см^3$ толуола в обе пробирки. Закупоривают и энергично встряхивают в течение 1 мин. для экстрагирования продукта реакции и анализируют надосадочную жидкость ГЖХ.

Идентичность эндосульфана подтверждается, если хроматограмма прореагировавшего экстракта пробы показывает отсутствие ранее наблюдавшихся пиков, соответствующих альфа- и бета-изомерам, и появление большого пика эфира эндосульфана, который также присутствует на хроматограмме очищенного таким же образом стандартного раствора. Относительное время удерживания (альдрин = 1,00) эфира эндосульфана составляет 0,77 на 1,5 % OV-17/1, 95 % QF-1 и 30,7 на 2 % DEGS + 0,5 % H_3PO_4.

11.3.2.2.4 Подтверждение остатков дильдрина

Подобно методике, описанной в 11.3.2.2.1, готовят производное вещество из дильдрина в соответствующей твердой матрице (11.3.2.1.10) при температуре от 120 °С в течение 30 мин. Экстрагируют производное вещество толуолом и анализируют ГЖХ.

Идентичность дильдрина подтверждается, если хроматограмма прореагировавшего экстракта пробы показывает отсутствие ранее наблюдавшегося дильдрина и появление большого пика эфира от производного вещества, который также присутствует на хроматограмме очищенного таким же образом стандартного раствора.

Относительное время удерживания (альдрин = 1,00) дильдрина составляет 5,35 на колонке 1,5 % OV-17/1, 95 % QF-1.

Другие пестициды не определяются. Изомеры ГХЦГ, ГХБ, ПХБ, гептахлорэпоксида, хлордана, п,п'-ДДЕ, п,п'-ДДД остаются неизменными. Эндрин превращается в хорошо известное кетоновое соединение, которое элюирует намного позднее, чем производное дильдрина. Гептахлор дает продукт реакции с таким же временем удерживания, как у гидроксихлордена, несмотря на то что п,п'-ДДТ превращается в п,п'-ДДЕ на колонке OV-17/QF-1. Скорость превращения редко превышает 50 %.

11.3.3 Подтверждение идентичности остатков гексахлорбензола (ГХБ)

11.3.3.1 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

11.3.3.1.1 Петролейный эфир, предназначенный для анализа остатков.

11.3.3.1.2 Реактивы для метоксилирования.

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 25 $см^3$ метанола, используя магнитную мешалку. Медленно добавляют 50 $см^3$ чистого пиридина (очищенного над гидроксидом калия). Свежий раствор готовят каждый день.

11.3.3.1.3 Сульфат натрия (Na_2SO_4), гранулированный, безводный.

11.3.3.2 Методика

Соответствующий объем очищенного экстракта пробы помещают в круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ и выпаривают приблизительно до объема 2 $см^3$. Добавляют 5 $см^3$ реактивов для метоксилирования (11.3.3.1.2). Плотно закупоривают колбу и нагревают ровно 20 мин. на водяной бане при температуре 50 °С.

Охлаждают под проточной водой и переносят продукт реакции в делительную воронку вместимостью 125 $см^3$, используя 30 $см^3$ петролейного эфира (11.3.3.1.1). Добавляют 20 $см^3$ воды, энергично встряхивают в течение 1 мин. и переносят нижнюю водную фазу во вторую делительную воронку. Дважды реэкстрагируют, используя 15 $см^3$ петролейного эфира. Объединяют экстракты петролейного эфира и четырежды промывают порциями воды по 15 $см^3$.

Высушивают экстракты безводным сульфатом натрия (11.3.3.1.3) и отбирают соответствующий объем для анализа ГЖХ.

[1)] Пример продуктов, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

Таким же образом обрабатывают соответствующую аликвотную часть стандартного раствора ГХБ.

Прореагировавшие экстракты исследуют ГЖХ. В обоих экстрактах наблюдают соединение со временем удерживания пентахлоранизола, если в экстракте пробы присутствует ГХБ.

11.4 Подтверждающий тест D. Фотохимические модификации

11.4.1 Общие положения

(См. ссылку [22]).

Ультрафиолетовое излучение с длиной волны 254 нм может быть использовано для подтверждения предполагаемых остатков, таких как альдрин, γ-хлордан, дильдрин, эндрин, гексахлорбензол и гептахлорэпоксид. Изменения в газовой хроматограмме, вызванные облучением, характерны для упомянутых соединений.

11.4.2 Оборудование

Применяется обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

11.4.2.1 Стеклянные пробирки номинальным диаметром 8 мм и длиной 53 мм.

11.4.2.2 Ртутная лампа с длиной волны 254 нм (например, Pen-Ray, Agpe 11 8c-1[1)], 5,5 Вт или эквивалентная).

11.4.2.3 Водяная баня, способная поддерживать температуру (20 ± 1) °С.

11.4.3 Методика

Переносят 1 $см^3$ очищенного в петролейном эфире экстракта в стеклянную пробирку (11.4.2.1), которую помещают в водяную баню (11.4.2.3). В раствор помещают ультрафиолетовую лампу (11.4.2.2) и облучают в течение 5—10 мин. При необходимости опять разбавляют до объема 1 $см^3$ и вводят 5 $мм^3$ раствора таким же образом, как до облучения. Сравнивают газовые хроматограммы, полученные до и после облучения.

12 Дополнительные процедуры очистки

Примечание — Данная дополнительная очистка оксидом алюминия, насыщенным серебром и азотом, рекомендуется для удаления помех, встречающихся в ходе анализа сыров с чесночным ароматом.

12.1 Сущность метода

Экстракт очищают, используя хроматографию на колонке, заполненной оксидом алюминия, насыщенным серебром и азотом.

12.2 Реактивы

Применяют реактивы только установленной аналитической квалификации, если не установлено иное, а также дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты.

12.2.1 Оксид алюминия (Al_2O_3), нейтральный (Merck № 1077 или эквивалентный).

Нагревают при температуре 500 °С в течение 4 ч. Дают остыть, добавляют 7 частей воды к 93 частям оксида алюминия (по объему) и энергично встряхивают до полной абсорбции воды и ее однородного распределения.

12.2.2 н-гексан [$CH_3(CH_2)_4CH_3$], аналитического качества, пригодный для анализа остатков.

12.2.3 Хроматографический адсорбент.

Растворяют 0,75 г нитрата серебра ($AgNO_3$) в 0,7 $см^3$ воды. Нагревают и медленно добавляют 4 $см^3$ ацетона (CH_3COCH_3). Раствор быстро смешивают с 10 г оксида алюминия (12.2.1). Удаляют ацетон потоком азота.

12.3 Оборудование

Применяется обычное лабораторное оборудование, а также указанное ниже.

12.3.1 Хроматографическая колонка с внутренним диаметром 8 мм и длиной 150 мм, с запорным краном из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

12.3.2 Роторный испаритель (Kuderna-Danish или эквивалентный) с колбой вместимостью 500 $см^3$ и прикрепленной градуированной пробиркой.

[1)] Пример продуктов, имеющихся в продаже. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта.

12.4 Методика

Тампон из ваты или стекловаты помещают на дно хроматографической колонки (12.3.1) и наливают в колонку (12.3.1) 5 см^3 *н*-гексана (12.2.2), кран закрывают. Смешивают 2 г адсорбента (12.2.3) и 10 см^3 *н*-гексана в колбе вместимостью 100 см^3. Суспензию наливают в колонку и промывают колбу, удостоверившись, что вся смесь была перелита. Дают *н*-гексану стечь до уровня на 10 мм выше адсорбента в колонке и элюат сливают. Добавляют в колонку 1,0 см^3 концентрированного экстракта, полученного с использованием методики очистки.

Элюируют с 20 см^3 *н*-гексана при расходе, не превышающем 3 см^3/мин в испарительной колбе (12.3.2) вместимостью 100 см^3. Выпаривают элюат до объема 2—3 см^3 с помощью роторного испарителя (12.3.2) и потоком азота испаряют раствор до объема приблизительно 1,0 см^3. Данный очищенный экстракт пригоден для анализа ГЖХ.

Во время этой процедуры гептахлор образует производное вещество, время удерживания которого похоже на время удерживания алдрина на некоторых колонках ГЖХ.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочного международного стандарта межгосударственному стандарту

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 3890-1/IDF 75-1:2009	IDT	ГОСТ ISO 3890-1—2013 «Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 1. Общие положения и методы экстракции»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандарта: - IDT — идентичный стандарт.		

Библиография

[1] GUNTHER F.A., BLINN R.C., KOLBEZEN M.J., BARKLEY J.H., HARRIS W.O., SIMON H.S. Microestimation of 2-(*p-tert*-butylphenoxy)isopropyl-2-chloroethyl sulfite residues. *Anal. Chem.* 1951, 23, pp. 1835—1842 (Микроаналитический метод остатка сульфита 2-(п-трет-бутил-фенокси)изоприл-2-хлор-этила)

[2] BURKE J.A., MILLS, P.A. BOSTWICK D.C. Experiments with the evaporation of solutions of chlorinated pesticides. *J. AOAC* 1966, 49, p. 999—1003 (Эксперименты с выпариванием раствора хлорсодержащих пестицидов)

[3] HORWITZ W. Official Methods of Analysis of the AOAC12th edition14), pp. 518—525. Association of Official Analytical Chemists, Washington OC, 1975 (Официальные методы анализа AOAC)

[4] DE FAUBER MAUNDER M.J., EGAN H., GODLY E.W., HAMMOND E.V., ROBURN J., THOMSON J. Clean-up of animal fats and dairy products for the analysis of chlorinated pesticide residues. *Analyst* 1964, 89, pp. 168—174 (Очистка животных жиров и молочных продуктов для анализа на остатки хлорсодержащих пестицидов)

[5] BRO-RASMUSSEN F., RODIN F., VOLDUM-CLAUSEN K. Uberprüfung einer gaschromatographischen Methode zur Bestimmung chlorierter Insektizide in Butter and pflanzlichen Erzeugnissen (Review of a gas chromatography method for the determination of chlorinated insecticides in butter and vegetable products). *Z. Lebensmittel Untersuch-Forsch.* 1968, 138, pp. 276—284 (Исследование методом газовой хроматографии для определения хлористых инсектицидов в масле и растительных продуктах)

[6] SPECHT W. Untersuchung von Lebensmitteln auf Pestizidrückstände (Gaschromatographische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Rückstanden der Organochlor-und Organophosphor-Pestizide) [Investigation of pesticide residues in food (gas chromatography method for the simultaneous regulation of residues of organochlorine and organophosphorus pesticides)]. Working paper, 1974 [Исследование продуктов питания на остаточное содержание пестицидов (Метод газовой хроматографии для одновременного определения остатка хлорорганических и фосфорорганических пестицидов)]

[7] ELLING G.M., SISSONS D.J. Determination of organochlorine insecticide residues in fatty foodstuffs using a clean-up technique based on a single column of activated alumina. *J. Chromatogr.* 1977, 137, p. 405—423 (Определение хлорорганических остатков инсектицида в продуктах питания с высоким содержанием жира путем использования техники очистки, основанной на колонке оксида алюминия)

[8] GREVE P.A., GREVENSTUK W.B.F. A convenient small-scale clean-up method for extracts of fatty samples with basic alumina before GLC-analysis on organochlorine pesticides residues. *Mededeling Fak. Landbouwwetenschapp.* (Ghent) 1975, 40, pp. 1115—1124 (Метод лабораторной очистки экстрактов проб с высоким содержанием жира щелочным оксидом алюминия до проведения ГЖХ-анализа остаточного содержания хлорорганических пестицидов)

[9] STIJVE T., CARDINALE E. Rapid determination of chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and a number of phosphated insecticides in fatty foods. *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* 1974, 65, pp. 131—150 (Быстрое определение хлорсодержащих пестицидов, полихлорсодержащих бифенилов и ряда фосфорсодержащих инсектицидов в пищевых продуктах с высоким содержанием жира)

[10] LANGLOIS B.E., STEMP A.R., LISKA B.J. Insecticide residues — Rapid cleanup of dairy products for analysis of chlorinated insecticide residue by electron capture gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 1964, 12, pp. 243—245 (Быстрая очистка молочных продуктов для анализа остаточного содержания хлорсодержащего инсектицида средствами электронно-захватной газовой хроматографии)

[11] STIJVE T., BRAND E. A rapid, low cost, small-scale clean-up method for the determination of organochlorine pesticide residues in fats and oils. *Deutsche Lebensm. Rundschau* 1977, 73, pp. 41—42 (Быстрая малозатратная лабораторная очистка. Метод определения остатков хлорорганических пестицидов в жирах и маслах)

[12] STEINWANDTER H. Beiträge zur Verwendung von Kieselgel in der Pestizidanalytik: II. Analytik und Kapillar-Gas-Chromatographie von β-HCH and anderen Chlorkohlenwasserstoff-Pestiziden (Contribution to the use of silicagel in pesticide analysis — II: Analysis and capillary gas chromatography of β-HCH and other chlorinated hydrocarbon pesticides). *Fresen. Z. Anal. Chem.* 1980, 304, pp. 137—140 (О применении силикагеля при анализе пестицидов. II. Анализ и капиллярная газовая хроматография ГХГ и других хлорпроизводных пестицидов)

[13] STEINWANDTER H. Contribution to silica gel application in pesticide residue analysis: III — An on-line method for extracting and isolating chlorinated hydrocarbon pesticides and polycholorinated biphenyls (PCBs) from milk and dairy products. *Fresen. Z. Anal. Chem.* 1982, 312, pp. 342—345 (Вклад в применение силикагеля при анализе остаточного содержания пестицида. III. Оперативный метод выделения и отделения хлорированных углеводородных пестицидов и ПХД из молока и молочных продуктов)

[14] GROB K., GROB G. Methodik der Kapillar-Gas-Chromatographie — Hinweise zur vollen Ausnützung hochwertiger Säulen — I. Teil: Die Direkteinspritzung (Techniques of capillary gas chromatography — Possibilities of the full utilization of high-performance columns — Part I: Direct sample injection]. Chromatographia 1972, 5, pp. 3—12) (Метод капиллярной газовой хроматографии. Возможности полного использования высокоэффективных колонок. Часть I. Прямой впрыск пробы)

[15] VAN DEN BERG P.M.J., COX T.P.H. An all-glass solid sampling device for open tubular columns in gas chromatography. *Chromatographia* 1972, 5, pp. 301—305 (Стеклянное устройство отбора твердых проб для открытых колонок кольцевого сечения в газовой хроматографии)

[16] TUINSTRA L.G.M.T., TRAAG W.A. Automated glass capillary gas chromatography analysis of PCB and organochlorine pesticide residues in agricultural products. *J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 1979, 2, pp. 723—728 (Автоматизированный анализ ПХБ и остатков хлорорганических пестицидов в сельскохозяйственных продуктах с применением капиллярной хроматографии)

[17] CHAU A.S.Y., LANOUETTE M. Confirmation of pesticide residue identity: II — Derivative formation in solid matrix for the confirmation of DDT, DDD, methoxychlor, perthane pesticide residues by gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1972, 55, pp. 1058—1066 (Подтверждение идентичности остатка пестицида. II. Производное формирование в твердой матрице для подтверждения содержания остатков пестицидов ДДТ, ДДД, метоксихлора, пертана средствами газовой хроматографии)

[18] CHAU A.S.Y. Confirmation of pesticide residue identity: III — Derivative formation in solid matrix for the confirmation of endrin by gas chromatograph. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1972, 8, pp. 169—176 (Подтверждение идентичности остатка пестицида. III. Производное формирование в твердой матрице для подтверждения содержания эндрина средствами газовой хроматографии)

[19] CHAU A.S.Y. Confirmation of pesticide residue identity: V — Alternative procedure for derivative formation in solid matrix for the confirmation of alpha- and beta-endosulfan by gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1972, 55, pp. 1232—1238 (Подтверждение идентичности остатка пестицида. V. Альтернативная процедура производного формирования в твердой матрице для подтверждения содержания альфа- и бета-эндосульфана средствами газовой хроматографии)

[20] WIENCKE W.W., BURKE J.A. *J. AOAC* 1969,52, pp. 1277—1280

[21] ZIMMERLI B., MAREK B. Entwicklung einer gaschromatographischen Bestimmungs- und Bestätigungsmethode für Hexachlorbenzolrückstände in Fetten and Ölen (Development of a gas chromatographic regulation and confirmation method for hexachlorobenzene residues in fats and oils). *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* 1972, 63, pp. 273—289 (Разработка газохроматографического определения и метод определения остатка гексахлорбензола в жирах и маслах)

[22] MANSOUR M., PARLAR H. Gas chromatographic determination of several cyclodiene insecticides in the presence of polychlorinated biphenyls by photoisomerization reactions. *J. Agric. Food Chem.* 1978, 26, pp. 483—485 (Газохроматографическое определение нескольких циклодиеновых инсектицидов в присутствии полихлорбифенилов путем реакций фотоизомеризации)

УДК 637.1:006.35 МКС 67.100.01 IDT

Ключевые слова: молоко, молочные продукты, хлорорганические соединения, пестициды, газожидкостная хроматография

Редактор *Н.Н. Мигунова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Половой*

Сдано в набор 26.08.2016. Подписано в печать 14.09.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,38. Тираж 61 экз. Зак. 2435.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru