ГОСТ 30710—2001

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПЛОДЫ, ОВОЩИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов

Издание официальное

БЗ 8—2001

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 335 и Всероссийским научно-исследовательским институтом консервной и овощесушильной промышленности (ВНИИКОП), Научно-исследовательским институтом химических средств защиты растений (НИИХСЗР)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 19 от 24 мая 2001 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 27 июля 2001 г. № 295-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 30710—2001 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2002 г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор и подготовка проб 2
4 Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) 2
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 2
4.2 Условия измерений 3
4.3 Подготовка к выполнению измерений 3
4.4 Выполнение измерений 5
4.5 Качественное определение ФОП с помощью тонкослойной хроматографии 5
4.6 Обработка результатов измерения 6
5 Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) 6
5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 6
5.2 Условия измерений 7
5.3 Подготовка к выполнению измерений 7
5.4 Выполнение измерений 7
5.5 Обработка результатов измерения 8
6 Требования безопасности 9
Приложение А Краткая характеристика пестицидов . . . . . 10—11
Приложение Б Метрологические характеристики метода тонкослойной хроматографии 12
Приложение В Метрологические характеристики метода газожидкостной хроматографии 13
Приложение Г Рекомендации по применению ГЖХ метода для определения других ФОП, не указанных в разделе 1 14
Приложение Д Библиография 15

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПЛОДЫ, ОВОЩИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов

Fruits, vegetables and derived products.
Methods for determination of phosphororganic pesticides

Дата введения 2002—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на овощи, фрукты и продукты их переработки и устанавливает методы определения остаточных количеств фосфорорганических пестицидов [диазинона, диметоата (фосфамида), малатиона (карбофоса), паратион-метила (метафоса), фозалона и др.] с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Краткая характеристика пестицидов представлена в приложении А.

Стандарт не распространяется на продукты переработки овощей с добавлением жира.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 5955—75 Бензол. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8136—85 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20015—88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 22300—76 Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Издание официальное

3 Отбор и подготовка проб

Отбор и подготовка проб к испытанию в соответствии с нормативным документом на конкретную продукцию и с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» в установленном порядке [1].

4 Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Метод основан на экстракции фосфорорганических пестицидов (ФОП) из овощей и фруктов смесью ацетона с водой (1:1 по объему), очистке экстракта перераспределением ФОП в хлороформ и дополнительно на колонке с оксидом алюминия и активированным углем с последующим измерением содержания пестицидов с помощью ТСХ при визуальной оценке количества вещества в пятне. Диапазон измеряемых остаточных количеств пестицидов диметоата, паратион-метила и фозалона от 0,01 до 0,06 мг/кг, малатиона от 0,1 до 0,5 мг/кг, диазинона от 0,08 до 0,2 мг/кг.

Минимальный уровень обнаружения пестицидов 0,2 мкг.

Метод предназначен для измерения остаточных количеств ФОП: диазинона, диметоата, малатиона, паратион-метила, фозалона в плодах, овощах и продуктах их переработки.

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Весы лабораторные общего назначения и образцовые с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 20 г не ниже 2-го класса точности.

Весы лабораторные общего назначения и образцовые с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 500 г 3-го класса точности

Шкаф сушильный [2].

Испаритель ротационный ИР-1-М [3] или аналогичный.

Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С [4] или аналогичный.

Электроплитка по ГОСТ 14919.

Микрошприц МШ-10 вместимостью 0,01 $см^3$ [5].

Камера для тонкослойной хроматографии с притертой крышкой.

Насос водоструйный лабораторный по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 исполнения 2 вместимостью 100 и 200 $см^3$.

Цилиндр по ГОСТ 1770 с взаимозаменяемым конусом вместимостью 100 $см^3$.

Пипетки по ГОСТ 29227, 4-2-2, 8-2-0,1.

Пробирки градуированные по ГОСТ 1770 вместимостью 5 $см^3$ с пробками на шлифах.

Воронка делительная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом вместимостью 250 $см^3$.

Воронка лабораторная по ГОСТ 25336 типа В диаметром 56 мм и высотой 80 мм.

Колба плоскодонная по ГОСТ 25336 исполнения 2 вместимостью 250 $см^3$.

Колба круглодонная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 250 $см^3$.

Колба грушевидная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 100 $см^3$.

Колба остродонная по ГОСТ 25336 с взаимозаменяемым конусом 14/23 вместимостью 25 $см^3$.

Пульверизатор стеклянный по ГОСТ 25336 с грушей.

Колонка стеклянная хроматографическая [узкая часть длиной (50±2 см), диаметром (1,7±0,3) см, широкая часть длиной (15±2) см, диаметром (2,5±0,2) см].

Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» [6].

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Оксид алюминия для хроматографии II степени активности по ГОСТ 8136.

Пластинки для тонкослойной хроматографии «Силуфол» размером 15 × 15 см, фирма «Кавалиер», Чехия.

Пластинки «Сорбфил» [7].

Диазинон ГСО-113-04-28-91 [8].

Диметоат ОСО-113-04-132-93 [9].

Малатион ОСО-5081-89 [10].

Паратион-метил ГСО-1854-91 П [11].

Фозалон ОСО-113-04-012-91 [12].
Ацетон по ГОСТ 2603, ч. д. а.
Бензол по ГОСТ 5955, ч. д. а.
Гексан [13], ч.
Хлороформ технический по ГОСТ 20015.
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300, ч. д. а.
Кислота лимонная 1-водная по ГОСТ 3652, ч. д. а., 1 %-ный водный раствор.
Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., 1 М, 0,01 М растворы.
Палладий двухлористый [14].
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч.
Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.
2,6-дибром-N-хлорхинонимин [15].
Бромфеноловый синий [16].
Уголь активированный ОУ-А [17].
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Допускается использование других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, не уступающих перечисленным выше по метрологическим и техническим характеристикам.

4.2 Условия измерений

Температура и относительная влажность в лабораторном помещении при выполнении измерений не должны превышать значений, приведенных в технических инструкциях на средства измерений, указанные в 4.1.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 *Подготовка растворителей*

Все растворители перед использованием перегоняют, строго отбирая фракцию, соответствующую по температуре кипения основному веществу.

4.3.2 *Приготовление основных рабочих растворов пестицидов*

Основные рабочие растворы массовой концентрации 100,0 мкг/см^3 (раствор 1) готовят весовым способом отдельно для каждого пестицида путем растворения навески (0,02 г) в мерной колбе вместимостью 200 см^3 в ацетоне. Из основных растворов готовят промежуточные рабочие растворы массовой концентрацией 10 мкг/см^3 (раствор 2) и 1 мкг/см^3 (раствор 3), перенося пипеткой в мерные колбы вместимостью 100 см^3 соответственно 10 и 1 см^3 основного раствора пестицида. Для приготовления рабочего раствора массовой концентрации 0,1 мкг/см^3 (раствор 4) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 10,0 см^3 промежуточного раствора 3 массовой концентрации 1 мкг/см^3. Все приготовленные растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

4.3.3 *Приготовление градуировочных растворов для тонкослойной хроматографии*

Градуировочные растворы в зависимости от применяемого проявляющего реагента готовят в градуировочных пробирках вместимостью 5 см^3 с пробками на шлифах согласно таблицам 1 и 2 с использованием градуированных пипеток вместимостью 5 см^3.

4.3.4 *Очистка ваты*

В склянку помещают вату, заливают поочередно ацетоном, затем гексаном, выдерживают от 5 до 10 мин, затем сливают растворитель. Операцию повторяют 2—3 раза. Очищенную вату помещают в стеклянную воронку и сушат на воздухе под тягой. Хранят в закрытой склянке.

4.3.5 *Очистка активированного угля*

150 г активированного угля нагревают в 500 см^3 1 М раствора соляной кислоты и кипятят в течение 4 ч, затем промывают уголь дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора 0,1 м раствором $AgNO_3$. Сушат при (95±5) °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Хранят в закрытой склянке.

4.3.6 *Подготовка хроматографической колонки для очистки от восков и красящих веществ*

В нижнюю часть колонки помещают небольшой ватный тампон. Затем наполняют колонку сернокислым безводным натрием на высоту около 2 см, оксидом алюминия на высоту около 3 см, активированным углем на высоту около 2 см, снова безводным сернокислым натрием на высоту около 2 см.

Таблица 2 — Шкала градуировочных растворов при обработке хроматограмм проявляющими реагентами 1 и 2

Наименование показателя	Значение показателя для приготовления градуировочного раствора					
	1	2	3	4	5	6
Объем добавленного рабочего раствора 2 с содержанием ФОП 10 мкг/см^3, см^3	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Объем добавленного ацетона, см^3	4	3,5	3	2,5	2	1,5
Массовая концентрация ФОП в полученном растворе, мкг/см^3	2	3	4	5	6	7
Содержание ФОП в 0,1 см^3 хроматографируемой пробы, мкг	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7

Таблица 2 — Шкала градуировочных растворов при обработке хроматограмм проявляющим реагентом 3

Наименование показателя	Значение показателя для приготовления градуировочного раствора					
	1	2	3	4	5	6
Объем добавленного рабочего раствора 1 с содержанием ФОП 100 мкг/см^3, см^3	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Объем добавленного ацетона, см^3	4,5	4	3,5	3	2,5	2
Массовая концентрация ФОП в полученном растворе, мкг/см^3	10	20	30	40	50	60
Содержание ФОП в 0,1 см^3 хроматографируемой пробы, мкг	1	2	3	4	5	6
Примечание — Градуировочные растворы готовят еженедельно и хранят в холодильнике.						

Колонку промывают 30 см^3 смеси гексана и хлороформа в соотношении 1:1. Эффективность колонки проверяют, внося 5 см^3 смеси фосфорорганических пестицидов заданной концентрации. Дают возможность раствору впитаться в колонку, а затем элюируют пестициды 50 см^3 смеси гексана и хлороформа в соотношении 1:1 со скоростью от 0,1 до 0,2 см^3/с. Элюат с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют. К сухому остатку пипеткой добавляют 1,0 см^3 гексана, колбу закрывают пробкой, стенки колбы обмывают растворителем, аликвотную часть раствора (2 мкл) вводят в хроматограф и проводят хроматографический анализ. При обнаружении не менее 90 % заданного количества пестицидов сорбент можно считать пригодным для работы. Колонки, приготовленные из данной партии сорбентов можно использовать для анализа.

4.3.7 *Подготовка хроматографической камеры*

Хроматографическую камеру за 1 ч до начала хроматографического анализа заполняют смесью подвижных растворителей на высоту не более 1 см для насыщения ее парами.

4.3.8 *Приготовление реагентов для проявления пятен на пластинках*

Проявляющий реагент 1 (0,5 %-ный раствор 2,6-дибром-N-хлорхинонимина): 0,5 г 2,6-дибром-N-хлорхинонимина растворяют в 95,5 г (144,7 см^3) гексана.

Проявляющий реагент 2 (бромфеноловый синий): 0,050 г бромфенолового синего растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в 10 см^3 ацетона и доводят объем в колбе до метки 0,5 %-ным раствором азотнокислого серебра в смеси воды с ацетоном (1:3).

Проявляющий реагент 3 (раствор хлорида палладия): 0,2 г хлорида палладия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 40 см^3 0,01 М раствора соляной кислоты, растворяют при нагревании до (65±5) °С и перемешивании на водяной бане. После полного растворения кристаллов раствор в колбе доводят до метки 0,01 М раствором соляной кислоты.

4.4 Выполнение измерений

4.4.1 *Экстракция ФОП из овощей, фруктов и продуктов их переработки, кроме соков и сиропов*

Навеску измельченных овощей, фруктов или продуктов их переработки массой 25 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 смеси ацетона и воды (1:1) и экстрагируют ФОП в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. Экстракт фильтруют через фильтр «красная лента». Экстракцию остатков ФОП проводят еще 2 раза в тех же условиях. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку. ФОП трижды экстрагируют хлороформом порциями по 50 см^3, встряхивая по 2 мин.

4.4.2 *Экстракция ФОП из соков и сиропов*

50 см^3 сока или 25 г сиропа, разбавленного 50 см^3 воды, помещают в делительную воронку, добавляют 20 г безводного сульфата натрия и трижды экстрагируют остатки ФОП хлороформом, охлажденным до (5±2) °С, порциями по 50 см^3, встряхивая по 2 мин.

4.4.3 *Очистка экстрактов на колонке*

Хлороформный экстракт, полученный по 4.4.1 и 4.4.2, сушат над безводным сульфатом натрия (3—4 г), затем порциями фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3. Безводный сульфат натрия трижды промывают хлороформом порциями по 10 см^3, смыв фильтруют в ту же колбу. Содержимое колбы концентрируют с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре 40 °С до объема около 1 см^3, после чего переносят на хроматографическую колонку, подготовленную по 4.3.6. Отгонную колбу ополаскивают хлороформом 3 раза порциями по 1 см^3, каждый раз перенося смыв на хроматографическую колонку. Экстракту дают возможность впитаться в сорбент, после чего, не допуская осушения верхнего слоя колонки, ФОП элюируют с колонки 30 см^3 смеси гексана и хлороформа (1:1) со скоростью от 0,1 до 0,2 см^3/с. Элюат упаривают в остродонной колбе на ротационном испарителе досуха. К сухому остатку в колбе пипеткой добавляют 1,0 см^3 гексана. Полученный раствор используют для хроматографического анализа.

4.5 Качественное определение ФОП с помощью тонкослойной хроматографии

На пластинку «Силуфол» или «Сорбфил» снизу наносят карандашом тонкую линию на расстоянии 1,5 см от края (стартовая линия) и на расстоянии 10 см от стартовой линии финишную линию. На стартовой линии отмечают точки 1, 2, 3 и так далее на расстоянии 2 см друг от друга. В точку 1 наносят с помощью микрошприца 0,1 см^3 (100 мкл) исследуемого раствора, полученного по 4.4.3. В точки 2, 3 и так далее наносят серию градуировочных растворов согласно таблице 1 или 2 в зависимости от выбранного способа проявления хроматограмм. Диаметр каждого пятна не должен превышать 1 см. Пластинку стартовой линией вниз помещают в хроматографическую камеру, подготовленную по 4.3.7. Развитие хроматограмм проводят до достижения фронтом растворителя верхней карандашной линии.

Хроматограмму развивают в одной из следующих систем: бензол-этилацетат (30:1), бензол-гексан-ацетон (40:20:1) или бензол. После развития хроматограммы пластинку высушивают на воздухе, а затем ФОП на хроматограммах проявляют одним из трех способов в зависимости от использованного проявляющего реагента (1, 2 или 3).

Проявляющий реагент 1: хроматограмму обрабатывают 0,5 %-ным раствором 2,6-дибром-N-хлорхинонимина в гексане с последующим нагреванием пластин от 3 до 5 мин при температуре (120±20) °С. Пестициды проявляются на хроматограмме в виде оранжевых пятен на белом фоне с линейным диапазоном определения от 0,2 до 0,7 мкг. Пятна стабильны несколько дней.

Проявляющий реагент 2: хроматограмму обрабатывают бромфеноловым синим и после высушивания опрыскивают 1 %-ным раствором лимонной кислоты. Пестициды на хроматограмме проявляются в виде синих пятен на лимонно-желтом фоне с линейным диапазоном определения от 0,2 до 0,7 мкг. Пятна стабильны в течение нескольких часов.

Проявляющий реагент 3: хроматограмму обрабатывают 0,5 %-ным раствором хлорида палладия в 10 %-ном растворе соляной кислоты, а затем выдерживают от 5 до 10 мин при температуре (110±10) °С. Пестициды проявляются в виде желто-коричневых пятен на белом фоне с линейным диапазоном определения от 1 до 6 мкг. Пятна стабильны в течение длительного времени.

В таблице 3 представлены значения R_f пестицидов в различных системах подвижных растворителей.

Таблица 3 — Значения R_f исследуемых ФОП

Наименование пестицида	Значения R_f в системе подвижного растворителя			
	Бензол-этилацетат (30:1)		Бензол-гексан-ацетон (40:20:1)	Бензол
	«Силуфол»	«Сорбфил»	«Сорбфил»	«Силуфол»
Диметоат	0,03	0	0	0
Диазинон	0,30	0,35	0,40	0,25
Малатион	0,40	0,40	0,30	0,30
Фозалон	0,70	0,70	0,50	0,65
Паратион-метил	0,80	0,85	0,60	0,80

Количественное определение пестицидов проводят путем сравнения размера пятна испытуемой пробы с размером пятна рабочего стандартного раствора. Площади пятен измеряют с помощью линейки или шаблона из миллиметровой бумаги. При расчете содержания пестицида в пробе предполагают, что между количеством препарата в пробе и площадью его пятна на пластинке существует прямая зависимость. Она соблюдается при содержании пестицидов до 10 мкг в пробе.

4.6 Обработка результатов измерения

4.6.1 Содержание пестицидов X, мг/кг, в овощах, фруктах и продуктах их переработки вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_1}{m_2 V_2}, \quad (1)$$

где m_1 — масса пестицида в пятне, обнаруженная в хроматографируемой пробе, мкг;

V_1 — объем, до которого сконцентрирован экстракт перед хроматографическим разделением, см^3;

m_2 — масса навески пробы, г;

V_2 — объем экстракта, нанесенный на пластинку, см^3.

За окончательный результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, округленное до второй значащей цифры.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений (в процентах от среднего значения) не должно превышать значений показателя сходимости (d) для доверительной вероятности $P = 0,95$, указанных в таблице Б.1.

Расхождение между результатами измерений в двух лабораториях (в процентах от среднего значения) не должно превышать значений показателя воспроизводимости (D) для доверительной вероятности $P = 0,95$, указанных в таблице Б.1.

Модули границ интервала относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны в таблице Б.1.

В промежуточных точках диапазона измерений метрологические характеристики могут быть найдены методом интерполяции.

5 Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ)

Метод основан на экстракции ФОП из анализируемой пробы смесью ацетона с водой (1:1 по объему), очистке экстракта перераспределением в хлороформ, а затем на колонке с оксидом алюминия и активированным углем с последующим измерением содержания ФОП методом газожидкостной хроматографии. Диапазон измеряемых остаточных количеств пестицидов малатиона, паратион-метила от 0,004 до 0,04 мг/кг, диазинона и фозалона от 0,002 до 0,04 мг/кг, диметоата от 0,01 до 0,2 мг/кг.

Минимальный уровень обнаружения малатиона, паратион-метила, диазинона, фозалона 2 нг ($2 \cdot 10^{-3}$ мкг), диметоата 5 нг ($5 \cdot 10^{-3}$ мкг). Метод ГЖХ может быть применен также при решении спорных вопросов.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При проведении испытаний используют средства измерений, реактивы и материалы по 4.1 со следующими дополнениями:

Хроматограф «Цвет 500 М» или аналогичный прибор с термоионным детектором. Предел чувствительности по паратиону — $3 \cdot 10^{-13}$ г/с.

Колонки хроматографические стеклянные длиной 1,5 м, внутренним диаметром 3 мм.

Генератор водорода СГС или водород из баллона с редуктором по ГОСТ 3022.

Компрессор или баллон со сжатым воздухом.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 особой чистоты или «нулевой» с содержанием кислорода не более 0,004 %.

Насадки для колонки: 5 % SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм); XE-60 на хроматоне N-AW-HMDS (0,16—0,20 мм).

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

5.2 Условия измерений

Температура и относительная влажность в лабораторном помещении при выполнении измерений не должны превышать значений, приведенных в технических инструкциях на средства измерений, указанные в 4.1 и 5.1.

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 *Подготовка растворителей*

Подготовка растворителей — по 4.3.1.

5.3.2 *Приготовление рабочих растворов пестицидов*

Рабочие растворы пестицидов готовят по 4.3.2.

5.3.3 *Подготовка хроматографической колонки для очистки экстрактов от восков и красящих веществ*

Хроматографическую колонку готовят по 4.3.6.

5.3.4 *Подготовка хроматографической колонки для газового хроматографа*

Сухую стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром заполняют насадкой с помощью водоструйного или электрического вакуумного насоса. Для этого выходной конец колонки закрывают тампоном из термостойкого инертного материала (например стекловаты) и подсоединяют этим концом к вакуумному насосу. Насадку засасывают в колонку и периодически уплотняют ее постукиванием отрезком вакуумного шланга. В заполненной колонке закрывают входной конец тампоном из термостойкого материала и устанавливают колонку в термостате хроматографа, не подсоединяя ее к детектору. Вновь приготовленную хроматографическую колонку продувают азотом особой чистоты со скоростью (40±10) $см^3$/мин, кондиционируют перед работой, повышая температуру термостата в режиме программирования от 50 до 250 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. Далее колонку кондиционируют при 240 °С в течение 48 ч. Для насыщения вновь приготовленной колонки целесообразно в испаритель вводить в трех повторностях поочередно по 1 мкл градуировочных растворов ФОП и по 1 мкл контрольной пробы. Эффективность колонки проверяют по ГСО метил-паратиона в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

5.3.5 *Подготовка хроматографа к работе*

Колонку подсоединяют к детектору. Выводят хроматограф на рабочий режим согласно инструкции и анализируют градуировочные растворы ФОП в условиях, указанных в таблице 4.

5.4 Выполнение измерений

5.4.1 *Экстракция пестицидов*

Экстракцию пестицидов проводят по 4.4.1 и 4.4.2.

5.4.2 *Очистка экстракта*

Очистку экстракта проводят по 4.3.6.

5.4.3 *Хроматографический анализ*

В испаритель хроматографа вводят 2 мкл экстракта, полученного по 5.4.2, и проводят газохроматографический анализ ФОП согласно таблице 4 на колонке с SE-30. Анализ проводят дважды при двух температурных режимах: сначала при температуре термостата 185 °С, повторно при 220 °С. При наличии пика с временем удерживания, соответствующим одному из анализируемых пестицидов, проводят хроматографический анализ соответствующего рабочего раствора 3, полученного по 5.3.2, вводя в испаритель хроматографа 2 мкл этого раствора.

Количественное измерение ФОП проводят методом соотношения со стандартом по высоте пика пестицида.

Таблица 4 — Условия газохроматографического разделения пестицидов

Условия газохроматографического анализа (параметры)	Значения параметров при насадке колонки			
	5 % SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS 0,16—0,20 мм		5 % XE-60 на хроматоне N-AW-HMDS 0,16—0,20 мм	
Размер колонки	1,5 м × 3 мм		1 м × 3 мм	
Температура термостата колонки, °С	185	220	195	220
Температура детектора, °С	320	320	320	320
Температура испарителя, °С	220	220	210	230
Скорость потока газа-носителя, $см^3$/мин	25	25	35	35
Скорость потока водорода, $см^3$/мин	14—15	14—15	14—15	14—15
Скорость потока воздуха, $см^3$/мин	180—200	180—200	180—200	180—200
Рабочая шкала электрометра, А	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$
Скорость протяжки ленты самописца, мм/ч	240	240	240	240
Объем вводимой пробы, мкл	2	2	2	2
Линейный диапазон детектирования, нг:				
диметоата	1—8	—	2,0—25	—
диазинона	0,2—2,0	—	0,1—1,0	—
паратион-метила	0,2—2,0	—	0,2—1,5	0,2—1,5
малатиона	0,2—2,0	0,2—2,0	0,2—3,0	—
фозалона	—	2—20	—	5—100
Относительное время удерживания (относительно паратион-метила):				
диметоата	0,57	—	1,02	—
диазинона	0,72	—	0,19	—
паратион-метила*	1	1	1	1
малатиона	1,32	1,21	0,86	—
фозалона	—	6,64	—	7,6
цианофоса (цианокса)**	0,64	—	0,72	0,78
фенитротиона (сумитиона)**	1,2	1,16	1,08	1,07
пиримифос-метила (актеллика)**	1,27	1,17	0,43	—
бромофоса**	1,63	1,56	0,67	—
протиофоса (токутиона)**	2,76	2,37	0,88	0,88
пиразофоса (афутана)**	—	8,82	—	6,67
* Абсолютное время удерживания паратион-метила	4 мин 45 с	1 мин 39 с	5 мин 40 с	2 мин 21 с
** Приложение Г.				

5.5 Обработка результатов измерения

Содержание ФОП X_1, мг/кг, для плодов и овощей и продуктов их переработки вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{c\,V_1\,V_2\,h_1}{V_3\,h_2\,m} \cdot 10^{-3}, \qquad (2)$$

где c — массовая концентрация пестицида в рабочем стандартном растворе, нг/мкл;
V_1 — объем рабочего раствора пестицида, введенный в испаритель, мкл;
V_2 — объем, до которого сконцентрирован экстракт перед хроматографическим разделением, $см^3$;
h_1 — высота пика пестицида из экстракта, мм;
V_3 — объем экстракта исследуемой пробы, введенный в испаритель, мкл;
h_2 — высота пика пестицида из стандартного раствора, мм;
m — масса навески пробы, г.

За окончательный результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений, округленное до второй значащей цифры.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений (в процентах от среднего значения) не должно превышать значений показателя сходимости (d) для доверительной вероятности $P = 0,95$, указанных в таблице В.1.

Расхождение между результатами измерений в двух лабораториях (в процентах от среднего значения) не должно превышать значений показателя воспроизводимости (D) для доверительной вероятности $P = 0,95$, указанных в таблице В.1.

Модули границ интервала относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны в таблице В.1.

В промежуточных точках диапазона измерений метрологические характеристики могут быть найдены методом интерполяции.

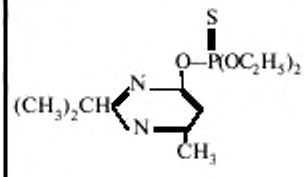
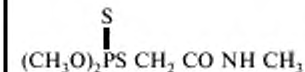
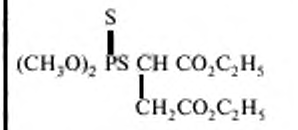
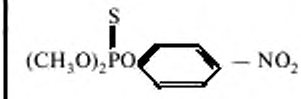
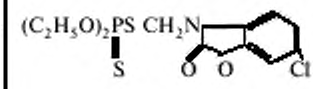
6 Требования безопасности

Требования безопасности при анализе пестицидов следует соблюдать в установленном порядке [18].

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Краткая характеристика

Таблица А.1 — Характеристика фосфорорганических пестицидов

Наименование препарата по номенклатуре ИСД (торговое название, синонимы)	Химическое название	Структурная формула	Эмпирическая формула	Молекулярная масса	Давление паров, мм рт. ст. при 20 °С
Диазинон (базудин, неоцидол, саролекс, кайязинон, диазитол)	О-(2-изопропил-6-метилпирамидин-4-ил)-О,О-диэтилтиофосфат		$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304,4	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$
Диметоат (фосфамид, рогор, БИ-58, фостион ММ, цигон, хематоат)	О,О-диметил-S-(N-метилкарбамоилметил) дитиофосфат		$C5H_{12}NO_3PS_2$	229,2	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$
Малатион (карбофос, сумитокс, фостион, цитион)	О,О-диметил-S-(1,2-*бис*-этоксикарбонилэтил)дитиофосфат		$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330,4	0,7
Паратион-метил (метафос, вофатокс, фомидол, метацид)	О,О-диметил-О-(4-нитрофенил)тиофосфат		$C_8H_{10}NO_5PS$	263,2	$0{,}97 \cdot 10^{-5}$
Фозалон (бензофосфат, золон, рубитокс, кварк)	S-2,3-дигидро-(6-хлор-2-оксобензоксазол-3-илметил)-О,О-диэтилдитиофосфат		$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	367,8	Не летуч при 20 и 40

пестицидов

Агрегатное состояние, $T_{пл}$; $T_{кип}$, °С	Растворимость в воде и основных органических растворителях	Токсикологическая характеристика, $ЛД_{50}$, мг/кг	Максимально допустимый уровень, МДУ, мг/кг	Область применения	Классификация по способу действия
$T_{кип}$ 89 при 0,1 мм рт. ст. Бесцветная маслообразная жидкость	В воде 40 мг/дм^3, очень хорошо в ацетоне, бензоле, этиловом спирте, хлороформе, гексане	Для крыс орально 76—130, высокотоксичен	Капуста — 0,1, огурцы, томаты — 0,5, морковь — не допускается при нижнем пределе определения 0,05 мг/кг (ГЖХ) и 0,2 мг/кг (ТСХ)	На капусте, томатах, яблоне, груше, сливе, пшенице, свекле, ячмене, кукурузе, луке	Инсектицид широкого спектра действия
$T_{пл}$ 49,9—50,9. Белые кристаллы	В воде 39 г/дм^3, очень хорошо в ацетоне, хлороформе, хуже в гексане	Для мышей 139, крыс — 220,5, среднетоксичен	Яблоки, груши, слива, виноград, огурцы, томаты — 0,4, капуста — не допускается, ягоды — не допускаются при чувствительности метода 0,2 мг/кг (ТСХ)	На яблоне, груше, сливе, виноградной лозе, зерновых	Инсектоакарицид
$T_{кип}$ 156—157. Бесцветная жидкость	В воде 150 мг/дм^3, очень хорошо в ацетоне, спиртах, хлороформе и др.	Для мышей 400, крыс — 1400, среднетоксичен	Капуста, огурцы, томаты, яблоки, слива, виноград — 0,5	На яблоне, груше, смородине, вишне, черешне, крыжовнике, малине, землянике, виноградной лозе, цитрусовых, зерновых, горохе, томатах, огурцах	Инсектоакарицид
$T_{пл}$ 35—36. Белые кристаллы с неприятным запахом	В воде 50 мг/дм^3, очень хорошо в ацетоне, хлороформе, бензоле	Для крыс 35, мышей — 15. Обладает кожно-резорбтивным действием, высокотоксичен	В России во всех пищевых продуктах не допускается при чувствительности метода 0,02 (ГЖХ) и 0,004 мг/кг (ГСХ). В США и Европе в сливе, огурцах, томатах — 0,01	В России только на зерновых и виноградной лозе (маточник). В США и Европе на вишне, черешне, крыжовнике, сливе, малине, огурцах, дыне, томатах	Инсектоакарицид
$T_{пл}$ 47,5—48. Белые кристаллы с запахом чеснока	В воде 10 мг/дм^3, очень хорошо в ацетоне, хлороформе, спирте и др.	Для мышей — 84—108. Оказывает местное раздражающее действие, высокотоксичен	Капуста, огурцы, томаты, яблоки, слива, виноград — 0,2, цитрусовые — 0,2, картофель — 0,1	На яблоне, груше, вишне, черешне, сливе, виноградной лозе, абрикосах, персиках, томатах, баклажанах, капусте, ячмене, горохе	Инсектоакарицид умеренный акарицид

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Метрологические характеристики метода тонкослойной хроматографии

Таблица Б.1 — Диапазоны измерения содержания пестицидов в пищевых продуктах и значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности измерений

Наименование продукта	Наименование пестицида	Диапазон измерения содержания пестицида, мг/кг	Значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности измерений для нижней (н) и верхней (в) границ диапазона измерения содержания при доверительной вероятности $P = 0,95$					
			Сходимость результатов измерений		Воспроизводимость результатов измерений		Модули границ интервалов относительной погрешности измерений	
			$d_н$, %	$d_в$, %	$D_н$, %	$D_в$, %	$\delta_н$, %	$\delta_в$, %
Морковь	Диазинон	0,08—0,60	35	25	45	30	30	20
Морковный сок	Диазинон	0.04—0.20	30	20	40	30	25	20
Капуста	Диазинон	0,08—0,60	35	20	45	30	30	20
Компот из чернослива	Диметоат	0,08—0,60	30	25	35	30	25	20
	Фозалон	0,08—0,60	25	15	30	20	20	15
Компот из черной смородины	Диметоат	0,08—0,60	30	15	45	20	30	15
Мандариновый сок	Диметоат	0,01—0,06	35	25	45	30	30	20
	Фозалон	0.01—0.06	35	35	45	45	30	30
	Паратион-метил	0,01—0,06	30	25	40	30	25	20
Малиновый сок	Паратион-метил	0,01—0,06	30	25	40	30	25	20
Томатный сок	Паратион-метил	0.01—0.06	35	25	45	30	30	20
	Фозалон	0,01—0,06	35	35	45	45	30	30
Яблочные консервы «Неженка»	Фозалон	0,08—0,60	25	25	30	30	20	20
Яблоки	Малатион (карбофос)	0,1—0,5	35	25	45	30	30	20
Яблочный сок	Малатион	0,1—0,5	25	25	30	30	20	20
Томатный сок	Малатион	0,1—0,5	30	25	35	30	25	20

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Метрологические характеристики метода газожидкостной хроматографии

Таблица В.1 — Диапазоны измерения содержания пестицидов в пищевых продуктах и значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности измерений

Наименование продукта	Наименование пестицида	Диапазон измерения содержания пестицида, мг/кг	Значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности измерений для нижней (н) и верхней (в) границ диапазона измерения содержания при доверительной вероятности $P = 0,95$					
			Сходимость результатов измерений		Воспроизводимость результатов измерений		Модули границ интервалов относительной погрешности измерений	
			$d_н$, %	$d_в$, %	$D_н$, %	$D_в$, %	$\delta_н$, %	$\delta_в$, %
Яблоки	Малатион	0,004—0,040	45	25	60	30	40	20
	Паратион-метил	0,004—0,40	35	25	40	30	25	20
	Фозалон	0,004—0,040	50	20	60	20	40	15
	Диметоат	0.02—0.20	35	20	45	30	30	20
Яблочное пюре	Паратион-метил	0,004—0,040	35	20	45	25	30	15
	Фозалон	0,004—0,040	50	25	65	30	45	20
	Диметоат	0,020—0.20	35	25	45	30	30	20
Яблочный сок	Фозалон	0,002—0,020	35	25	45	30	30	20
Виноград	Малатион	0,004—0,040	30	25	40	30	25	20
Слива	Малатион	0,004—0,040	30	15	40	25	25	15
Компот из слив	Паратион-метил	0,004—0,40	30	20	40	30	25	20
Томаты	Паратион-метил	0,002—0,02	40	20	50	30	35	20
Протертые томаты	Диметоат	0,02—0,20	35	25	45	35	30	25
Томатная паста	Диазинон	0,004—0,040	30	20	40	30	25	20
Морковный сироп	Фозалон	0,04—0,40	35	20	50	30	35	20
	Диметоат	0,01—0,10	35	25	45	30	30	20
Огурцы	Диазинон	0,004—0,040	50	25	70	35	45	25
Капуста	Диазинон	0,004—0,040	30	20	45	35	30	25
Морковный сок	Диазинон	0,002—0,010	25	15	35	20	25	15

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(рекомендуемое)

Рекомендации по применению ГЖХ метода для определения других ФОП, не указанных в разделе 1

При необходимости стандарт может быть применен для определения ряда других фосфорорганических пестицидов, а именно цианофоса, фенитротиона, пиримифос-метила, протиофоса, пиразофоса. Для них применимы условия описанного в стандарте метода ГЖХ.

Для определения этих ФОП необходимо подготовить основные и рабочие растворы пестицидов согласно 4.3.2 и установить линейный диапазон определения их методом ГЖХ. Затем в навеску контрольного образца овощей или фруктов внести заданное количество выбранного ФОП в трех концентрациях (на уровне МДУ, в два раза ниже и в два раза выше уровня МДУ) и провести определение ФОП согласно изложенной в стандарте методики. При условии, если будет обнаружено 70 % и более от внесенного количества, то методика пригодна для анализа данного ФОП.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(справочное)

Библиография

[1] № 2051—79 от 21.06.1979 г. утв. МЗ СССР Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов
[2] ТУ 64—1—1411—76 Шкаф сушильный
[3] ТУ 25—1173—84 Испаритель ротационный ИР-1-М
[4] ТУ 64—1—2451—78 Аппарат универсальный для встряхивания жидкостей в колбах и пробирках АВУ-6 С
[5] ТУ 25—03—2152—76 Микрошприц МШ-10
[6] ТУ 6—09—2678—86 Фильтры обеззоленные «красная лента»
[7] ТУ 26—1117—89 Пластинки для тонкослойной хроматографии «Сорбфил»
[8] ГСО—113—04—28—91 Диазинон
[9] ОСО—113—04—132—93 Диметоат
[10] ОСО—5081—89 Малатион
[11] ГСО—1854—91 П Паратион-метил
[12] ОСО 113—04—012—91 Фозалон
[13] ТУ 6—09—3375—78 Реактивы. Гексан, х. ч.
[14] ТУ 6—09—2025—84 Палладий двухлористый
[15] ТУ 6—09—3272—77 2,6-дибром-N-хлорхинонимин
[16] ТУ 6—09—5421—90 Бромфеноловый синий
[17] МРТУ 6—09—1049—64 Уголь активированный ОУ-А
[18] № 4225—81 от 20.01.1981 г. утв. МЗ СССР Правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лабораториях, санитарно-эпидемиологических учреждениях системы Минздрава

УДК 664.841/.851.001.4:006.354 МКС 67.080.10 67.080.20 Н59 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: фосфорорганические пестициды, методы определения остаточных количеств, метод тонкослойной хроматографии, метод газожидкостной хроматографии

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *Н.Л. Рыбалко*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 07.08.2001. Подписано в печать 19.09.2001. Усл.печ.л. 2,32. Уч.-изд.л. 1,70. Тираж 575 экз. С 2039. Зак. 860.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru