МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34592— 2019

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания инсектоакарицидов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2019 г. № 122-П)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 октября 2019 г. № 1033-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34592—2019 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2020 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2019

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 Условия выполнения измерений и требования безопасности 2
4 Подготовка лабораторной посуды и реактивов 2
5 Отбор проб 3
6 Определение содержания инсектоакарицидов методом СВЭЖХ-ВПМС/МС 3
6.1 Сущность метода 3
6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы 3
6.3 Подготовка к проведению анализа 5
6.4 Подготовка и обработка проб 8
6.5 СВЭЖХ-ВПМС/МС-измерение 9
6.6 Обработка результатов измерений 9
6.7 Метрологические характеристики 10
7 Определение содержания инсектоакарицидов методом ГХ-МС 10
7.1 Сущность метода 10
7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы 11
7.3 Подготовка к проведению анализа 11
7.4 Подготовка и обработка проб 14
7.5 ГХ-МС-измерение 14
7.6 Обработка результатов измерений 15
7.7 Метрологические характеристики 15
8 Оформление результатов измерений 16
9 Контроль качества результатов измерений 16
10 Контроль стабильности результатов измерений 16

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 3 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы

(ИУС № 4 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 8 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2024 г.)

МКС 67.050, 67.100, 67.120.10, 67.120.20, 67.180.10

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 6.2.1, первое перечисление	- весы неавтоматического действия высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,01 г;	- весы высокого (II) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с поверочным интервалом (*e*) не более 0,1 г и действительной ценой деления (*d*) не более 0,01 г;
Пункт 6.2.1, второе перечисление	- весы специального класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,1 мг;	- весы специального (I) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с поверочным интервалом (*e*) не более 1 мг и действительной ценой деления (*d*) не более 0,1 мг;

(ИУС № 9 2024 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ, ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания инсектоакарицидов

Food, food raw materials. Determination of insectoacaricides

Дата введения — 2020—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевые продукты и продовольственное сырье: мясо и субпродукты всех видов животных, мясо и субпродукты птицы, молоко, мед и устанавливает методы сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения (далее — СВЭЖХ-ВПМС/МС) и газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (далее — ГХ-МС) для определения содержания инсектоакарицидов.

Диапазон измерений содержания инсектоакарицидов методом СВЭЖХ-ВПМС/МС составляет: для фентиона, темефоса, ацетамиприда от 5 до 100 мкг/кг, диазинона, имидаклоприда от 10 до 200 мкг/кг, индоксакарба от 25 до 500 мкг/кг, циромазина, тетраметрина, хлорпирифоса от 50 до 1000 мкг/кг.

Диапазон измерений содержания инсектоакарицидов методом ГХ-МС составляет: для фипронила, бета-цифлутрина, пропоксура, эсфенвалерата, малатиона, хлорпирифос-метила от 5 до 100 мкг/кг, для фенвалерата, бифентрина, дельтаметрина циперметрина — от 10 до 1000 мкг/кг, для лямбда-цигалотрина, карбарила, перметрина — от 10 до 5000 мкг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.085 Арматура трубопроводная. Клапаны предохранительные. Выбор и расчет пропускной способности

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 5848 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия

ГОСТ 6995 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 7269 Мясо. Методы отбора образцов и органолептические методы определения свежести

ГОСТ 9097 Сульфат аммония. Технические условия

ГОСТ 19792—2017 Мед натуральный. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 22300 Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия

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

ГОСТ 26809.1 Молоко и молочная продукция. Правила приемки, методы отбора и подготовка проб к анализу. Часть 1. Молоко, молочные, молочные составные и молокосодержащие продукты

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31467 Мясо птицы, субпродукты и полуфабрикаты из мяса птицы. Методы отбора проб и подготовка их к испытаниям

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ ИСО 5725-6—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Условия выполнения измерений и требования безопасности

3.1 При определении содержания инсектоакарицидов должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха.....от 18 °С до 25 °С;
- относительная влажность воздуха..... от 20 % до 80 %.

3.2 Применяемые в работе реактивы относятся к веществам 1-го и 2-го классов опасности по ГОСТ 12.1.007, при работе с ними необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

3.3 Помещения, в которых проводят анализ и подготовку проб, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

3.4 Приготовление матричных градуировочных растворов проводят под тягой в вытяжном шкафу.

3.5 При проведении испытаний соблюдают правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением по ГОСТ 12.2.085.

3.6 При выполнении измерений на хромато-масс-спектрометре следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019, пожаровзрывобезопасности — по ГОСТ 12.1.018 и инструкции по эксплуатации прибора.

3.7 К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих высшее специальное образование, прошедших соответствующий инструктаж, владеющих техникой хромато-масс-спектрометрии и изучивших инструкции по эксплуатации используемых приборов.

4 Подготовка лабораторной посуды и реактивов

4.1 Мойку и сушку посуды проводят в отдельном помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией. Для сушки лабораторной посуды и подготовки реактивов необходимо использовать отдельные сушильные шкафы.

4.2 Стеклянную посуду подвергают стандартной процедуре очистки лабораторной посуды с последующей последовательной промывкой органическими растворителями: этилацетатом (однократно), ацетоном (дважды).

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

4.3 Процедуру промывки органическими растворителями следует проводить в вытяжном шкафу. Рекомендуется на стадиях промывки использовать ультразвуковую баню. Окончательную сушку посуды проводят в сушильном шкафу, установленном в вытяжном шкафу, при температуре от 105 °С до 110 °С.

4.4 Каждую новую партию реактивов проверяют на отсутствие контаминации анализируемыми соединениями путем проведения холостого опыта в соответствии с процедурой анализа.

5 Отбор проб

5.1 Отбор проб мяса, субпродуктов — по ГОСТ 7269.

5.2 Отбор проб мяса птицы, пищевых субпродуктов и полуфабрикатов из мяса птицы — по ГОСТ 31467.

5.3 Отбор проб молока — по ГОСТ 26809.1.

5.4 Отбор проб меда — по ГОСТ 19792.

5.5 Пробы, отобранные по 5.1, 5.2, при отсутствии возможности анализа в день отбора замораживают и хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С до проведения анализа, но не более 2 мес.

6 Определение содержания инсектоакарицидов методом СВЭЖХ-ВПМС/МС

6.1 Сущность метода

Метод основан на предварительной экстракции инсектоакарицидов из анализируемой пробы органическими растворителями с последующей очисткой экстракта методом колоночной хроматографии и их количественным определением методом СВЭЖХ-ВПМС/МС по площадям пиков идентифицированных соединений с помощью градуировочной характеристики, полученной при анализе матричных градуировочных растворов известных соединений в аналогичных условиях.

Детектирование анализируемых проб проводят в режиме получения ионов фрагментов определяемых инсектоакарицидов.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы

6.2.1 Для определения содержания инсектоакарицидов применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и посуду:

- весы неавтоматического действия высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,01 г;
- весы специального класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,1 мг;
- масс-спектрометр с времяпролетным детектором высокого разрешения и диапазоном измерений от 50 до 2000 атомных единиц массы (а. е. м.), массовым разрешением не менее 5000, точностью измерения массы не менее 0,02 а. е. м., режимом получения ионов фрагментов*;
- систему сверхвысокоэффективную жидкостную хроматографическую, оснащенную бинарным насосом со смесителем, термостатом хроматографической колонки, обеспечивающим температуру нагрева до (50 ± 1) °С;
- колонку хроматографическую** длиной 100 мм и диаметром 1 мм, заполненную обращенно-фазным сорбентом, с диаметром частиц не более 1,7 мкм;
- компьютер с установленным программным обеспечением для управления масс-спектрометром и обработки результатов измерений;

---

* Допускается использовать иное масс-спектрометрическое оборудование типа «тройной квадруполь» или «ионная ловушка», позволяющее воспроизводить технические и метрологические характеристики, указанные в настоящем стандарте.

** Например, колонка хроматографическая BEH C18 «Waters». Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не исключает возможность использования других колонок с аналогичными характеристиками.

- модуль термостатируемый нагревательный с системой отдувки растворителей инертным газом и максимальной температурой термостатирования 50 °С;
- испаритель ротационный со скоростью вращения от 20 до 280 об/мин и с температурным диапазоном нагревательной бани от 30 °С до 100 °С;
- устройство вакуумное для твердофазной экстракции;
- колонку стеклянную для колоночной хроматографии (узкая часть длиной от 4,5 до 5,0 см, диаметром 0,5 см, широкая часть длиной от 6,5 до 7,0 см, диаметром 1,0 см);
- измельчитель-гомогенизатор лабораторный;
- вортекс со вставкой для одной пробирки и с диапазоном скорости от 0 до 2500 об/мин;
- шейкер переворачивающий с адаптером для пробирок, со скоростью вращения от 20 до 100 об/мин;
- центрифугу лабораторную рефрижераторную со скоростью вращения ротора не менее 4750 об/мин и с диапазоном температур охлаждения от 4 °С до 25 °С, с адаптером для пробирок вместимостью 15 $см^3$;
- баню ультразвуковую с рабочей частотой не менее 20 Гц и объемом не менее 1 $дм^3$;
- систему получения деионизированной воды высокой чистоты с удельным сопротивлением 18 МОм·см;
- генератор азота, объемная доля азота не менее 95 %, производительностью 200 $дм^3$/мин;
- компрессор воздушный;
- шкаф сушильный с максимальной температурой нагрева не менее 250 °С и погрешностью поддержания заданной температуры ± 5 °С;
- термостат лабораторный;
- холодильник бытовой с рабочим диапазоном температур от 2 °С до 8 °С;
- камеру лабораторную морозильную с рабочим диапазоном температур от минус 15 °С до минус 25 °С;
- пробы, не содержащие инсектоакарициды, подготовленные и проанализированные ранее в соответствии с требованиями 6.4—6.5 и 7.4—7.5, в зависимости от типа анализируемой матрицы («чистые» пробы*);
- стекловату силанизированную;
- обращенно-фазный сорбент $С_{18}$;
- флорисил сорбент, 0,150—0,250 мм;
- силикагель марки 60 для колоночной хроматографии с размером частиц от 0,063 до 0,100 мм;
- пробирки полипропиленовые вместимостью 15 $см^3$ с навинчиваемыми пластмассовыми крышками;
- виалы (флаконы) стеклянные для автоматического устройства ввода проб вместимостью 2 $см^3$ с навинчиваемыми крышками и тефлоновыми прокладками 9 мм;
- пипетки одноканальные переменной вместимости 20—100, 200—1000 $мм^3$, 1—5 $см^3$ с допустимой относительной погрешностью дозирования не более ± 2 %;
- шприцы одноразовые вместимостью 2 $см^3$;
- фильтры мембранные с размером диаметра пор не более 0,2 мкм;
- колбы К-1—100—14/23 ТС по ГОСТ 25336;
- колбы Кн-1—50—14/23 ТС по ГОСТ 25336;
- пипетки 2—2—1—10(25) по ГОСТ 29227;
- колбы 1—10(100, 1000)—2 по ГОСТ 1770;
- цилиндры 1—50(100, 1000)—1 по ГОСТ 1770.

6.2.2 При определении содержания инсектоакарицидов применяют следующие реактивы:
- ацетонитрил для ВЭЖХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %;
- ацетон по ГОСТ 2603;
- аммония сульфат по ГОСТ 9097, х. ч.;
- кислоту муравьиную по ГОСТ 5848, ч. д. а.;
- воду деионизированную для ВЭЖХ, полученную с использованием системы производства ультрачистой воды;
- н-гексан, х. ч.;
- толуол, ос. ч.;

* Срок хранения «чистых» проб при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С — не более 3 мес.

- метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч;
- формиат аммония с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %;
- эфир этиловый уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300, ч. д. а.

6.2.3 При определении содержания инсектоакарицидов применяют стандартные образцы с массовой долей основного вещества не менее 98,0 %:

- фентион;
- темефос;
- ацетамиприд;
- диазинон;
- имидаклоприд;
- индоксакарб;
- циромазин;
- тетраметрин;
- хлорперифос.

6.2.4 Допускается применение других средств измерений и посуды, не уступающих вышеуказанным по метрологическим и техническим характеристикам и обеспечивающим необходимую точность измерения, а также вспомогательного оборудования, реактивов и материалов по качеству не ниже вышеуказанных.

6.3 Подготовка к проведению анализа

6.3.1 Приготовление растворов

6.3.1.1 Приготовление подвижной фазы А

Для приготовления подвижной фазы А в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 315,0 мг формиата аммония, 1000 $см^3$ деионизированной воды и 0,1 $см^3$ муравьиной кислоты. Перемешивают и помещают в ультразвуковую баню на 3 мин.

Срок хранения при комнатной температуре — не более 2 мес.

6.3.1.2 Приготовление смеси ацетонитрил — толуол в объемном соотношении 3:1

В коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 37,5 $см^3$ ацетонитрила и 12,5 $см^3$ толуола, перемешивают.

Срок хранения при комнатной температуре — не более одной недели.

6.3.1.3 Приготовление 10 %-ного раствора ацетонитрила в деионизированной воде

В коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ ацетонитрила и 45 $см^3$ деионизированной воды, перемешивают.

Срок хранения при комнатной температуре — не более одной недели.

6.3.2 Приготовление матричных градуировочных растворов

6.3.2.1 Приготовление исходных растворов C_0 стандартов фентиона, темефоса, ацетамиприда, диазинона, имидаклоприда, индоксакарба, циромазина, тетраметрина, хлорпирифоса с массовыми концентрациями 100 мкг/$см^3$

Для приготовления исходных стандартных растворов инсектоакарицидов C_0 рассчитывают необходимую массу *i*-го вещества, m_i, эквивалентную 10,0 мг, с учетом содержания основного вещества для каждого определяемого аналита по формуле

$$m_i = \frac{10}{P_i} \cdot 100, \quad (1)$$

где 10 — исходная масса определяемого аналита, мг;

P_i — массовая доля основного вещества в *i*-м стандартном образце, %.

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ по отдельности вносят рассчитанные массы стандартов инсектоакарицидов (взвешивание проводят с точностью до первого десятичного знака) и приливают по 80 $см^3$ ацетона. Перемешивают и помещают в ультразвуковую баню на 5 мин в режиме перемешивания, после чего доводят полученный раствор до метки ацетоном.

Срок хранения растворов при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С — не более одного года.

Перед применением растворы выдерживают при температуре от 20 °С до 25 °С не менее 30 мин.

6.3.2.2 Приготовление рабочего стандартного раствора C_1 с массовыми концентрациями фентиона, темефоса, ацетамиприда 1,0 мкг/см^3, диазинона, имидаклоприда 2 мкг/см^3, индоксакарба 5 мкг/см^3, циромазина, тетраметрина, хлорпирифоса 10 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора C_1 в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают исходные растворы C_0: по 1,0 см^3 циромазина, тетраметрина, хлорпирифоса; 0,5 см^3 индоксакарба; по 0,2 см^3 диазинона, имидаклоприда; по 0,1 см^3 фентиона, темефоса, ацетамиприда. Доводят объем раствора ацетоном до 10 см^3 по метке.

6.3.2.3 Приготовление рабочего стандартного раствора C_2 с массовыми концентрациями фентиона, темефоса, ацетамиприда 0,1 мкг/см^3, диазинона, имидаклоприда 0,2 мкг/см^3, индоксакарба 0,5 мкг/см^3, циромазина, тетраметрина, хлорпирифоса 1 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора C_2 в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора C_1. Доводят объем раствора ацетоном до 10 см^3 по метке, перемешивают и помещают в ультразвуковую баню на 3 мин.

Растворы C_1 — C_2 хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С не более 6 мес.

Перед применением растворы выдерживают при температуре от 20 °С до 25 °С не менее 30 мин.

6.3.2.4 Приготовление матричных градуировочных растворов G_1 — G_5

Матричные градуировочные растворы G_1 — G_5 готовят в полипропиленовых пробирках вместимостью 15 см^3 из «чистых» проб массой 1,0 г, в которые вносят рабочие растворы определяемых аналитов C_1 — C_2 в соответствии с таблицей 6.1.

Таблица 6.1 — Приготовление матричных градуировочных растворов G_1 — G_5

Обозначение матричного градуировочного раствора	Вносимый объем рабочего раствора, см^3	
	C_1 (6.3.2.2)	C_2 (6.3.2.3)
G_1	0,10	—
G_2	0,05	—
G_3	0,02	—
G_4	—	0,10
G_5	—	0,05

Пробирки выдерживают при комнатной температуре в течение 10 мин и проводят дальнейшую обработку растворов согласно 6.4.

Массовые концентрации матричных градуировочных растворов G_1 — G_5 приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Аналит	Обозначение и массовая концентрация матричного градуировочного раствора (мкг/см^3)				
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5
Фентион Темефос Ацетамиприд	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Диазинон Имидаклоприд	0,2	0,10	0,04	0,02	0,010
Индоксакарб	0,5	0,25	0,10	0,05	0,025
Циромазин Тетраметрин Хлорпирифос	1,0	0,50	0,20	0,10	0,050

Срок хранения растворов G_1 — G_5 при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 7 сут.

6.3.3 Условия хроматографического разделения

6.3.3.1 Хромато-масс-спектрометр включают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают параметры рабочих режимов масс-спектрометрического детектирования и хроматографического разделения.

6.3.3.2 Например, для колонки длиной 100 мм, диаметром 1 мм, с обращенно-фазным сорбентом с диаметром частиц не более 1,7 мкм соблюдают следующие условия хроматографического анализа:

- температура колонки — 30 °С;
- скорость потока подвижной фазы — 0,1 $см^3$/мин;
- объем вводимой пробы — 10 $мм^3$.

6.3.3.3 Разделение проводят в режиме градиентного элюирования (приготовление подвижной фазы А по 6.3.1.1, в качестве подвижной фазы Б используют ацетонитрил).

6.3.3.4 Условия хроматографического разделения в положительном режиме ионизации приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3

Время, мин	Подвижная фаза А, %	Подвижная фаза Б,%
0,0	100	—
0,5	100	—
5,0	20	80
6,0	—	100
8,0	—	100
8,1	100	—
18,0	100	—

6.3.3.5 Параметры настройки масс-спектрометрического детектора в положительном режиме ионизации:

- напряжение в источнике — 400 В;
- напряжение на капилляре — 1000 В;
- давление азота в распылителе — 400 кПа;
- скорость газа осушения — 4 $дм^3$/мин;
- температура газа осушения — 200 °С;
- температура распылителя — 350 °С;
- высокочастотное напряжение на воронке — 400 В;
- амплитуда напряжения ВЧ — 400 В;
- амплитуда напряжения ВЧ ячейки соударений — 600 В.

6.3.3.6 Параметры источника электрораспыления в положительном режиме ионизации приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4

Временной интервал, мин	Амплитуда напряжения ВЧ охладителя ионов, В	Время транспортировки, мкс	Время накопления ионов, мкс	Скорость сканирования/ режим сканирования, Гц
0,5—8,0	35—70 1/1	35—50 1/1	10	2

6.3.3.7 Параметры воздействия на ионы для получения ионов фрагментов определяемых инсектоакарицидов приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукт, m/z	Время удерживания, мин	Энергия соударений, эВ
Тетраметрин	332,185	164,071/135,117	7,00 ± 0,15	20—40 1/1
Циромазин	167,104	125,083	3,60 ± 0,15	
Хлорпирифос	349,933	197,927/199,924	7,10 ± 0,15	
Индоксакарб	528,078	293,031/218,042	6,60 ± 0,15	
Имидаклоприд	256,058	175,098/209,058	4,10 ± 0,15	
Диазинон	305,108	169,079/153,103	6,40 ± 0,15	
Фентион	279,027	169,0144/274,000	(5,42—6,32) ± 0,15	
Темефос	466,997	404,977/248,979	(6,31—6,98) ± 0,15	
Ацетамиприд	223,074	126,011	4,20 ± 0,15	
Примечание — Приведенные выше параметры хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования могут отличаться в зависимости от используемого оборудования.				

6.3.3.8 Контроль чувствительности масс-спектрометра осуществляют введением 10 мм^3 градуировочного раствора G_1 (6.3.2.4) в инжектор хроматографа. Полученное соотношение сигнал/шум для каждого аналита должно быть не менее 50.

6.3.4 Установление градуировочной характеристики

6.3.4.1 Установление и расчет градуировочной характеристики проводят в каждой серии анализов с помощью программного обеспечения масс-спектрометра в автоматическом режиме по наиболее интенсивному ион-продукту.

6.3.4.2 Проводят измерения не менее трех матричных градуировочных растворов каждой концентрации, приготовленных по 6.3.2.4, в порядке возрастания их концентраций. Время удерживания определяемых соединений приведено в таблице 6.5.

6.3.4.3 В целях контроля стабильности градуировочной характеристики вместе с градуировочными растворами проводят дополнительное измерение «чистой» пробы с добавкой анализируемых соединений на градуировочном уровне G_2.

6.3.4.4 Градуировочную характеристику устанавливают в координатах «отношение площади пика определяемого инсектоакарицида» — «массовая концентрация определяемого инсектоакарицида». При установлении градуировочной характеристики используют линейную функцию вида $y = a + bx$, при этом коэффициент корреляции должен быть не менее 0,98.

6.4 Подготовка и обработка проб

6.4.1 Подготовка и экстракция проб мяса и субпродуктов, мяса и субпродуктов птицы, молока

Мышечную ткань предварительно очищают от грубой соединительной ткани. 100 г мяса, субпродуктов измельчают на гомогенизаторе. Подготовку проб молока проводят по ГОСТ 26809.1.

Взвешивают 1,0 г гомогенизированной ткани или молока в полипропиленовой пробирке вместимостью 15 см^3 с 2 г сульфата аммония. Добавляют 5 см^3 ацетонитрила (в пробу молока ацетонитрил добавляют по каплям на вортексе) и помещают в шейкер на 15 мин. Затем центрифугируют при 4000 об/мин в течение 15 мин при температуре 4 °С.

Сливают ацетонитрильный экстракт в новую полипропиленовую пробирку вместимостью 15 см^3, а к осадку приливают 5 см^3 н-гексана, помещают в шейкер на 15 мин. Затем центрифугируют при 4000 об/мин в течение 15 мин при температуре 4 °С.

Полученный гексановый экстракт переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, помещают ее в ротационный испаритель и упаривают при температуре 40 °С досуха. Растворяют в 1 см^3 ацетонитрила и объединяют с ацетонитрильным экстрактом.

Полученный экстракт очищают методом твердофазной экстракции (ТФЭ).

6.4.2 Очистка подготовленных проб мяса и субпродуктов, мяса и субпродуктов птицы, молока методом ТФЭ

Для очистки подготовленной пробы используют стеклянную хроматографическую колонку, установленную в блок вакуумного устройства и заполненную в следующем порядке: слой стекловаты, 1,0 г сорбента флорисила, 0,15 г силикагеля, слой стекловаты.

Сорбент колонки кондиционируют 5,0 $см^3$ смеси ацетонитрил — толуол (6.3.1.2). Промывную фракцию отбрасывают и пропускают через колонку в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ экстракт, полученный по 6.4.1. Промывают колонку, последовательно пропуская 10 $см^3$ ацетонитрила и 10 $см^3$ толуола. Содержимое колбы перемешивают.

Колбу с полученным элюатом помещают на ротационный испаритель и упаривают при температуре 50 °С досуха. Растворяют в 1 $см^3$ 10 %-ного раствора ацетонитрила (6.3.1.3) и используют для СВЭЖХ-ВПМС/МС-анализа. При необходимости раствор фильтруют шприцем через мембранный фильтр в виалу для СВЭЖХ-ВПМС/МС-анализа.

6.4.3 Подготовка и экстракция проб меда

Подготовку проб меда проводят по ГОСТ 19792—2017 (пункт 7.2).

Взвешивают 1,0 г подготовленной пробы меда в колбе вместимостью 50 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ деионизированной воды и перемешивают до полного растворения меда. Полученный раствор очищают методом ТФЭ.

6.4.4 Очистка подготовленной пробы меда методом ТФЭ

Для очистки подготовленной пробы используют стеклянную хроматографическую колонку, установленную в блок вакуумного устройства и заполненную в следующем порядке: слой стекловаты, 0,5 г обращенно-фазного сорбента $С_{18}$, слой стекловаты.

Сорбент колонки кондиционируют последовательно 10 $см^3$ метанола и 10 $см^3$ деионизированной воды. Промывную фракцию отбрасывают и пропускают через колонку экстракт, полученный по 6.4.3. При необходимости применяют вакуум (скорость потока устанавливают не более чем одна капля в секунду). После прохождения экстракта сорбент в колонке высушивают под вакуумом, затем подставляют круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ и смывают анализируемые соединения с сорбента с помощью 10 $см^3$ ацетонитрила и 10 $см^3$ толуола последовательно. Содержимое колбы перемешивают.

Колбу с полученным элюатом помещают на ротационный испаритель и упаривают при температуре 50 °С досуха. Растворяют в 1 $см^3$ 10 %-ного раствора ацетонитрила (6.3.1.3) и используют для СВЭЖХ-ВПМС/МС-анализа.

6.5 СВЭЖХ-ВПМС/МС-измерение

6.5.1 Для измерения содержания инсектоакарицидов проводят СВЭЖХ-ВПМС/МС-анализ в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации применяемого оборудования в условиях хроматографических измерений с параметрами, указанными в 6.3.3.

6.5.2 СВЭЖХ-ВПМС/МС-анализ выполняют в виде серии измерений, включающей следующие образцы:

- «чистую пробу» (6.2.1);
- матричные градуировочные растворы (6.3.2.4);
- экстракты анализируемых проб, приготовленных по 6.4.

Результаты измерений округляют до первого десятичного знака и выражают в мкг/кг.

6.5.3 Время удерживания инсектоакарицидов определяют при анализе матричных градуировочных растворов.

6.5.4 Если массовая доля инсектоакарицидов в анализируемой пробе превышает значение максимального градуировочного уровня G_1, то анализируемую пробу разводят в 10 раз (но не более) 10 %-ным раствором ацетонитрила и проводят повторные измерения.

Если массовая доля индоксокарба, циромазина или хлорпирифоса в анализируемой пробе ниже минимального градуировочного уровня G_5, то анализируемую пробу концентрируют в 10 раз (упаривают в токе воздуха или азота досуха, растворяют в 0,1 $см^3$ 10 %-ного раствора ацетонитрила) и проводят повторные измерения.

6.6 Обработка результатов измерений

6.6.1 В соответствии с данными, полученными при анализе матричных градуировочных растворов, проводят обработку хроматограмм с использованием программного обеспечения, получая значения концентрации инсектоакарицидов в анализируемой пробе.

6.6.2 За окончательный результат измерений содержания инсектоакарицидов принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, выполненных в условиях повторяемости, округленное до первого десятичного знака и выраженное в мкг/кг.

6.7 Метрологические характеристики

Установленный в настоящем стандарте метод обеспечивает выполнение измерений содержания инсектоакарицидов с относительной расширенной неопределенностью результатов аналитических измерений при коэффициенте охвата k = 2, указанной в таблице 6.6.

Таблица 6.6 — Показатели точности методики при проведении измерений содержания инсектоакарицидов

Аналит	Диапазон измерений содержания аналита, мкг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности ± U_i при коэффициенте охвата k = 2, %	Показатель правильности (относительная стандартная неопределенность оценки смещения) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Фентион	От 5 до 20 включ.	37	5	49	30
	Св.20 до 100 включ.	24	4	32	30
Темефос	От 5 до 20 включ.	31	5	42	35
	Св.20 до 100 включ.	24	4	32	28
Ацетамиприд	От 5 до 20 включ.	30	4	40	35
	Св. 20 до 100 включ.	23	3	30	35
Диазинон	От 10 до 40 включ.	36	5	48	36
	Св.40 до 200 включ.	22	3	28	22
Имидаклоприд	От 10 до 40 включ.	45	6	60	47
	Св. 40 до 200 включ.	25	4	33	22
Индоксакарб	От 25 до 100 включ.	36	5	48	49
	Св. 100 до 500 включ.	31	4	40	41
Циромазин	От 50 до 200 включ.	30	4	40	46
	Св. 200 до 1000 включ.	25	4	33	27
Тетраметрин	От 50 до 200 включ.	37	5	49	35
	Св. 200 до 1000 включ.	28	4	36	30
Хлорпирифос	От 50 до 200 включ.	41	6	55	42
	Св. 200 до 1000 включ.	30	4	39	32

Примечание — Значения относительной расширенной неопределенности, указанные в таблице 6.6, соответствуют границам относительной погрешности результатов измерений при P = 0,95.

7 Определение содержания инсектоакарицидов методом ГХ-МС

7.1 Сущность метода

Метод основан на предварительной экстракции инсектоакарицидов из анализируемой пробы органическими растворителями с последующей очисткой экстракта методом колоночной хроматографии и их количественным определением методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с помощью градуировочной характеристики, полученной при анализе матричных градуировочных растворов известных соединений в аналогичных условиях. Детектирование экстрактов анализируемых проб проводят в режиме регистрации выделенного иона (SIM).

7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуда и реактивы

7.2.1 При определении содержания инсектоакарицидов методом ГХ-МС применяют средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, посуду по 6.2.1, за исключением системы СВЭЖХ-ВПМС/МС, вместо которой применяют:

- хроматограф газовый, оснащенный масс-спектрометрическим детектором, позволяющим проводить измерения в диапазоне масс от 15 до 500 а.е.м. в режиме ионизации электронным ударом при энергии электронов 70 эВ, масс-спектральном разрешении не менее 1 а.е.м. по всей шкале масс, и программным обеспечением для сбора и обработки данных;
- колонку капиллярную с неполярной неподвижной фазой и верхней температурной границей рабочего диапазона не менее 320 °С (например, *HP*-5 или эквивалентную), длиной 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки фазы 0,25 мкм.

7.2.2 При определении содержания инсектоакарицидов применяют реактивы по 6.2.2.

7.2.3 При определении содержания инсектоакарицидов применяют стандартные образцы с массовой долей основного вещества не менее 98,0 %:

- фипронил;
- бета-цифлутрин;
- пропоксур;
- эсфенвалерат;
- малатион;
- хлорпирифос-метил;
- фенвалерат;
- бифентрин;
- дельтаметрин;
- циперметрин;
- лямбда-цигалотрин;
- карбарил;
- перметрин.

7.3 Подготовка к проведению анализа

7.3.1 Приготовление растворов

7.3.1.1 Смесь ацетонитрил — толуол в объемном соотношении 3:1 готовят по 6.3.1.2.

7.3.2 Приготовление рабочих стандартных растворов

7.3.2.1 Приготовление исходных растворов $C'_{0а}$ стандартов фипронила, бета-цифлутрина, пропоксура, эсфенвалерата, малатиона, хлорпирифос-метила массовыми концентрациями 100 мкг/см^3

Для приготовления исходных стандартных растворов инсектоакарицидов $C'_{0а}$ рассчитывают необходимую массу *i*-го вещества m_i, эквивалентную 10,0 мг определяемого аналита, по формуле (1).

Рассчитанные массы стандартов инсектоакарицидов (взвешивание проводят с точностью до первого десятичного знака) по отдельности вносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3 и готовят раствор $C'_{0а}$ по 6.3.2.1.

Срок хранения растворов при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С — не более одного года.

Перед применением растворы выдерживают при температуре от 20 ºС до 25 ºС не менее 30 мин.

7.3.2.2 Приготовление рабочего стандартного раствора $C'_{1а}$ фипронила, бета-цифлутрина, пропоксура, эсфенвалерата, малатиона, хлорпирифос-метила массовыми концентрациями 0,2 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора $C'_{1а}$ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают по 0,02 см^3 соответствующих исходных растворов $C'_{0а}$ и доводят объем раствора до 10 см^3 по метке ацетоном.

7.3.2.3 Приготовление исходных растворов $C'_{0б}$ стандартов фенвалерата, бифентрина, дельтаметрина, циперметрина массовыми концентрациями 100 мкг/см^3

Приготовление исходных растворов $C'_{0б}$ проводят аналогично 7.3.2.1.

7.3.2.4 Приготовление рабочего стандартного раствора $C'_{1б}$ фенвалерата, бифентрина, дельтаметрина, циперметрина массовыми концентрациями 2 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора $C'_{1б}$ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают по 0,2 см^3 соответствующих исходных растворов $C'_{0б}$ и доводят объем раствора до 10 см^3 по метке ацетоном.

7.3.2.5 Приготовление рабочего стандартного раствора $C'_{2б}$ фенвалерата, бифентрина, дельтаметрина, циперметрина массовыми концентрациями 0,2 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора $C'_{2б}$ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 раствора $C'_{1б}$ и доводят объем раствора до 10 см^3 по метке ацетоном.

7.3.2.6 Приготовление исходных растворов $C'_{0в}$ стандартов лямбда-цигалотрина, карбарила, перметрина массовыми концентрациями 100 мкг/см^3

Приготовление исходных астворов $C'_{0в}$ проводят аналогично 7.3.2.1.

7.3.2.7 Приготовление рабочего стандартного раствора $C'_{1в}$ лямбда-цигалотрина, карбарила, перметрина массовыми концентрациями 10 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора $C'_{1в}$ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают по 1 см^3 соответствующих исходных растворов $C'_{0в}$ и доводят объем раствора до 10 см^3 по метке ацетоном.

7.3.2.8 Приготовление рабочего стандартного раствора $C'_{2в}$ лямбда-цигалотрина, карбарила, перметрина массовыми концентрациями 0,2 мкг/см^3

Для приготовления рабочего стандартного раствора $C'_{2в}$ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 отбирают по 0,2 см^3 соответствующих исходных растворов $C'_{0в}$ и доводят объем раствора до 10 см^3 по метке ацетоном.

7.3.2.9 Растворы $C_{1а}$, $C_{1б}$ — $C_{2б}$, $C_{1в}$ — $C_{2в}$ хранят при температуре от минус 15 °С до минус 25 °С не более 6 мес.

Перед применением растворы выдерживают при температуре от 20 ºС до 25 ºС не менее 30 мин.

7.3.3 Приготовление матричных градуировочных растворов G_1 — G_5

Матричные градуировочные растворы G_1 — G_5 готовят в полипропиленовых пробирках вместимостью 15 см^3 из «чистых» проб массой 1,0 г, в которые вносят рабочие растворы определяемых аналитов $C'_{1а}$, $C'_{1б}$ — $C'_{2б}$, $C'_{1в}$ — $C'_{2в}$ в соответствии с таблицей 7.1.

Таблица 7.1 — Приготовление матричных градуировочных растворов G_1—G_5

Обозначение матричного градуировочного раствора	Вносимый объем рабочего раствора, см^3				
	$C'_{1а}$ (7.3.2.2)	$C'_{1б}$ (7.3.2.4)	$C'_{2б}$ (7.3.2.5)	$C'_{1в}$ (7.3.2.7)	$C'_{2в}$ (7.3.2.8)
G_1	0,500	0,5	—	0,50	—
G_2	0,250	0,1	—	0,10	—
G_3	0,100	—	0,250	0,02	—
G_4	0,050	—	0,050	—	0,25
G_5	0,025	—	0,025	—	0,05

Пробирки выдерживают при комнатной температуре в течение 10 мин и проводят дальнейшую обработку растворов согласно 7.4.

Массовые концентрации матричных градуировочных растворов G_1 — G_5 приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2

Аналит	Обозначение и массовая концентрация матричного градуировочного раствора (мкг/см^3)				
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5
Фипронил Бета-цифлутрин Пропоксур Эсфенвалерат Милатион Хлорпирифос-метил	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005

Окончание таблицы 7.2

Аналит	Обозначение и массовая концентрация матричного градуировочного раствора (мкг/см^3)				
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5
Фенвалерат Бифентрин Дельтаметрин Циперметрин	1,0	0,20	0,05	0,01	0,005
Лямбда-цигалотрин Карбарил Перметрин	5,0	1,00	0,20	0,05	0,010

Срок хранения растворов G_1 — G_5 при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 7 сут.

7.3.4 Параметры хроматографических измерений

7.3.4.1 Газовый хромато-масс-спектрометр включают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации и устанавливают параметры, рекомендуемые изготовителем капиллярных колонок.

7.3.4.2 Для кварцевой капиллярной колонки длиной 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки фазы 0,25 мкм устанавливают следующие хроматографические параметры:

а) газ-носитель — гелий со скоростью потока 1,0 см^3/мин;

б) объем вводимой пробы 1 мм^3;

в) параметры работы инжектора — без деления потока;

г) температура инжектора — 260 °С;

д) температурная программа колонки:

1) начальная температура 60 °С — 2 мин;

2) программируемый нагрев от 60 °С до 180 °С со скоростью 20 °С/мин;

3) изотерма при 180 °С — 2 мин;

4) программируемый нагрев от 180 °С до 245 °С со скоростью 2 °С/мин;

5) изотерма при 245 °С — 2 мин;

6) программируемый нагрев от 245 °С до 265 °С со скоростью 4 °С/мин;

7) изотерма при 265 °С до 70 мин;

8) время анализа — 70 мин.

7.3.4.3 Для масс-спектрометрического детектора устанавливают следующие параметры:

а) температура ионного источника — 250 °С;

б) режим ионизации — ионизация электронным ударом;

в) режим регистрации ионов — регистрация выделенных ионов (SIM);

7.3.4.4 Настройка режима регистрации выделенного иона (SIM) указана в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Аналит	Масса, m/z		Абсолютное время удерживания
	Основной ион	Подтверждающий ион	
Фипронил	367	213	25,70
Бета-цифлутрин	163	206	52,50
Пропоксур	110	152	13,66
Эсфенвалерат	125	167	59,30
Малатион	125	173	22,70
Хлорпирифос-метил	286	125	20,50
Фенвалерат	125	167	57,90
Бифентрин	181	165	40,80
Дельтаметрин	181	253	63,40

Окончание таблицы 7.3

Аналит	Масса, m/z		Абсолютное время удерживания
	Основной ион	Подтверждающий ион	
Циперметрин	163	181	54,00
Лямбда-цигалотрин	181	197	45,60
Карбарил	144	115	21,32
Перметрин	183	163	49,70
Примечание — Приведенные выше времена удерживания могут отличаться в зависимости от используемого оборудования.			

7.3.5 Установление градуировочной характеристики

7.3.5.1 Установление и расчет градуировочной характеристики проводят по основному иону в каждой серии анализов с помощью программного обеспечения масс-спектрометра в автоматическом режиме.

7.3.5.2 Проводят измерения матричных градуировочных растворов G_1 — G_5, приготовленных по 7.3.3, в порядке возрастания их концентраций. Относительное время удерживания определяемых соединений приведено в таблице 7.3.

7.3.5.3 Градуировочную характеристику устанавливают в координатах «отношение площади пика основного иона определяемого инсектоакарицида» — «массовая концентрация определяемого инсектоакарицида в матричном градуировочном растворе». При построении градуировочной характеристики используют линейную функцию вида $y = a + bx$, при этом коэффициент корреляции должен быть не менее 0,98.

7.3.5.4 При анализе градуировочных растворов рассчитывают соотношение интенсивностей сигналов основного и подтверждающего ионов, которое используют при идентификации аналитов при анализе проб.

7.4 Подготовка и обработка проб

7.4.1 Подготовка и экстракция проб мяса и субпродуктов, мяса и субпродуктов птицы, молока

Подготовку и экстракцию проб мяса и субпродуктов, мяса и субпродуктов птицы, молока проводят по 6.4.1.

7.4.2 Очистка подготовленных проб мяса и субпродуктов, мяса и субпродуктов птицы, молока методом ТФЭ

Очистку подготовленной пробы проводят по 6.4.2 со следующим изменением.

Упаренный в ротационном испарителе досуха элюат растворяют в 1 $см^3$ смеси ацетонитрил — толуол (6.3.1.2) и используют для ГХ-МС-анализа. При необходимости раствор фильтруют шприцем через мембранный фильтр в виалу.

7.4.3 Подготовка и экстракция пробы меда

Подготовку и экстракцию пробы меда проводят по 6.4.3.

7.4.4 Очистка подготовленной пробы меда методом ТФЭ

Очистку подготовленной пробы проводят по 6.4.4 со следующим изменением.

Упаренный в ротационном испарителе досуха элюат растворяют в 1 $см^3$ смеси ацетонитрил — толуол (6.3.1.2) и используют для ГХ-МС-анализа. При необходимости раствор фильтруют шприцем через мембранный фильтр в виалу.

7.5 ГХ-МС-измерение

7.5.1 В инжектор хроматографа вводят 1,0 $мм^3$ элюата и проводят измерения в условиях, указанных в 7.3.4.

7.5.2 Проводят не менее двух измерений каждой анализируемой пробы.

7.5.3 Время удерживания инсектоакарицидов определяют при анализе матричных градуировочных растворов.

7.5.4 Если массовая доля инсектоакарицида в анализируемой пробе превышает значение максимального градуировочного уровня, то анализируемую пробу разводят в 10 раз (но не более) смесью ацетонитрил — толуол (6.3.1.2) и проводят повторные измерения.

7.6 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений проводят по 6.6.

7.7 Метрологические характеристики

Установленный в настоящем стандарте метод обеспечивает выполнение измерений содержания инсектоакарицидов с относительной расширенной неопределенностью результатов аналитических измерений при коэффициенте охвата $k = 2$, указанной в таблице 7.4.

Таблица 7.4 — Показатели точности методики при проведении измерений содержания инсектоакарицидов

Аналит	Диапазон измерений содержания аналита, мкг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности ± U_i при коэффициенте охвата $k = 2$, %	Показатель правильности (относительная стандартная неопределенность оценки смещения) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Фипронил	От 5 до 20 включ.	24	4	32	43
	Св.20 до 100 включ.	22	3	29	31
Бета-цифлутрин	От 5 до 20 включ.	22	3	29	47
	Св.20 до 100 включ.	17	3	22	21
Пропоксур	От 5 до 20 включ.	26	4	35	40
	Св.20 до 100 включ.	22	3	29	26
Эсфенвалерат	От 5 до 20 включ.	25	4	33	48
	Св.20 до 100 включ.	21	3	28	38
Малатион	От 5 до 20 включ.	22	3	29	55
	Св.20 до 100 включ.	14	2	19	28
Хлорпирифос-метил	От 5 до 20 включ.	28	4	37	48
	Св.20 до 100 включ.	25	4	32	32
Фенвалерат	От 10 до 200 включ.	21	3	28	47
	Св.200 до 1000 включ.	8	2	10	14
Бифентрин	От 10 до 200 включ.	22	3	30	60
	Св.200 до 1000 включ.	17	3	22	14
Дельтаметрин	От 10 до 200 включ.	19	3	24	52
	Св.200 до 1000 включ.	6	2	7	17
Циперметрин	От 10 до 200 включ.	21	3	27	39
	Св.200 до 1000 включ.	7	2	8	18
Лямбда-цигалотрин	От 10 до 200 включ.	18	3	24	35
	Св. 200 до 5000 включ.	8	2	10	18
Карбарил	От 10 до 200 включ.	28	4	37	33
	Св. 200 до 5000 включ.	8	2	9	12

Окончание таблицы 7.4

Аналит	Диапазон измерений содержания аналита, мкг/кг	Значение относительной расширенной неопределенности ± U_i при коэффициенте охвата k = 2, %	Показатель правильности (относительная стандартная неопределенность оценки смещения) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %
Перметрин	От 10 до 200 включ.	23	3	30	49
	Св. 200 до 5000 включ.	9	2	11	9
Примечание — Значения относительной расширенной неопределенности, указанные в таблице 7.4, соответствуют границам относительной погрешности результатов измерений при P = 0,95.					

8 Оформление результатов измерений

Содержание *i*-го аналита, мкг/кг, представляют в виде

$$\overline{X}_i \pm 0{,}01 \cdot U_i \cdot \overline{X}_i \text{ при } P = 0{,}95, \quad (2)$$

где $\overline{X}_i$ — среднеарифметическое значение двух параллельных измерений содержания *i*-го аналита в анализируемой пробе, мкг/кг (в соответствии с 6.6 и 7.6);

U_i — значение относительной расширенной неопределенности содержания *i*-го аналита для соответствующего диапазона измерений, % (в соответствии с таблицами 6.6 и 7.4);

0,01 — коэффициент перевода значения относительной расширенной неопределенности в значение расширенной неопределенности в абсолютных единицах.

Результат измерений округляют до первого десятичного знака и выражают в мкг/кг.

9 Контроль качества результатов измерений

9.1 Значение предела повторяемости, рассчитанного по формуле (3), не должно превышать значения, указанные в таблицах 6.6 и 7.4.

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \quad (3)$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных определений содержания инсектоакарицидов, мкг/кг;

r — значение предела повторяемости, %, указанное в таблицах 6.6 и 7.4.

9.2 Значение квадрата коэффициента корреляции (коэффициента детерминации), рассчитанное программным обеспечением для градуировочной характеристики каждого инсектоакарицида, должно быть не менее 0,98.

10 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в пределах лаборатории осуществляют по ГОСТ ИСО 5725-6—2003 (пункт 6.2.3) с использованием контрольных карт Шухарта.

УДК 637:614.3:006.354

МКС 67.050
67.100
67.120.10
67.120.20
67.180.10

Ключевые слова: пищевые продукты, продовольственное сырье, инсектоакарициды, метод определения содержания с помощью сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с времяпролетным масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения, метод определения содержания с помощью газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

БЗ 10—2019/24

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 24.10.2019. Подписано в печать 05.11.2019. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,23.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,

117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы

(ИУС № 4 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 3 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 8 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 1 2024 г.)

МКС 67.050, 67.100, 67.120.10, 67.120.20, 67.180.10

Поправка к ГОСТ 34592—2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Методы определения содержания инсектоакарицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 6.2.1, первое перечисление	- весы неавтоматического действия высокого класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,01 г;	- весы высокого (II) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с поверочным интервалом (*e*) не более 0,1 г и действительной ценой деления (*d*) не более 0,01 г;
Пункт 6.2.1, второе перечисление	- весы специального класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,1 мг;	- весы специального (I) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с поверочным интервалом (*e*) не более 1 мг и действительной ценой деления (*d*) не более 0,1 мг;

(ИУС № 9 2024 г.)

gost.e-ecolog.ru