ГОСТ 30349—96

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПЛОДЫ, ОВОЩИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2006

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом 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 № 10 от 4 октября 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикский государственный центр по стандартизации, метрологии и сертификации
Туркменистан	Туркменглавгосинспекция
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 26 марта 1997 г. № 111 межгосударственный стандарт ГОСТ 30349—96 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1998 г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Январь 2008 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1997
© Стандартинформ, 2008

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор и подготовка проб. 2
4 Метод тонкослойной хроматографии. 2
5 Метод газожидкостной хроматографии 5
6 Требования безопасности 9
Приложение А Библиография 10

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

ПЛОДЫ, ОВОЩИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

Fruits, vegetables and derived products.
Methods for determination of organochlorine pesticide residues

Дата введения 1998—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на плоды, овощи и продукты их переработки и устанавливает методы контроля в них остаточных количеств хлорорганических пестицидов: ДДТ — 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболитов: ДДД — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтана и ДДЭ — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтилена; ГХЦГ и его изомеров: линдана — гамма-изомера гексахлорциклогексана, альфа-изомера гексахлорциклогексана, бета-изомера гексахлорциклогексана, гептахлора, кельтана и альдрина с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

Стандарт предназначен для научно-исследовательских учреждений, испытательных центров и лабораторий, производственных лабораторий агрохимической и санитарно-эпидемиологической служб.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 949—73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \leq 19{,}6$ МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

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 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3956—76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4201—79 Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 5955—75 Бензол. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний

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

Издание официальное

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

3 Отбор и подготовка проб

3.1 Отбор проб и подготовка их к анализу — в соответствии с нормативной документацией на конкретную продукцию и с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными Минздравом СССР № 2051—79, 21.08.79.

4 Метод тонкослойной хроматографии

4.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции пестицидов органическим растворителем из продукта, очистке экстракта, упаривании его досуха и хроматографировании в тонком слое. Метод предназначен для анализа содержания остаточных количеств пестицидов ДДТ и его метаболитов, гамма-ГХЦГ, кельтана, альдрина, гептахлора.

4.2 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 200 г не ниже 3-го класса точности.

Весы полумикроаналитические с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания до 20 г не ниже 2-го класса точности.

Испаритель ротационный ИР-1М по нормативному документу (НД) [1] (приложение А).

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с по НД [2].

Лампа ртутно-кварцевая типа ПРК-4.

Колбы перегонные К-1-250-29/32 по ГОСТ 25336.

Колбы Гр-25-14/23 по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2; 2-500-2 по ГОСТ 1770.

Воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колба коническая Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336.

Цилиндры мерные 1-50, 1-100 по ГОСТ 1770.

Пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Стеклянные банки с притертыми крышками, вместимостью 500, 1000 $см^3$.

Воронки делительные ВД-100-29/32, ВД-250-29/32 по ГОСТ 25336.

Стакан В-1-50 по ГОСТ 25336.

Пипетки 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227.

Палочка из химико-лабораторного стекла по ГОСТ 21400.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026 или фильтры бумажные по НД [3].

Пластинки хроматографические «Силуфол» производства Чехии или «Сорбфил» по НД [4].

Камера для хроматографирования: сосуд с плоским дном, закрывающийся пришлифованной крышкой, или эксикатор по ГОСТ 25336.

Пульверизатор стеклянный.

Колонка стеклянная хроматографическая для очистки экстрактов из продуктов, содержащих жир: узкая часть — длина (50 ± 2) см, диаметр (1,7 ± 0,3) см, широкая часть — длина (1,5 ± 2) см, диаметр (2,5 ± 0,2) см.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч., плотностью 1,84 $г/см^3$.

Гексан, ч., очищенный концентрированной серной кислотой, отмытый дистиллированной водой, высушенный кристаллическим едким кали и перегнанный с дефлегматором по НД [5].

Ацетон по ГОСТ 2603, х. ч., перегнанный.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч. д. а.

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.
Хлороформ, х. ч., перегнанный по НД [6].
Этилацетат по ГОСТ 22300, перегнанный.
Ацетонитрил, х. ч. по НД [7].
Бензол по ГОСТ 5955, х. ч.
2-Феноксиэтанол по НД [8].
Водорода пероксид по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор.
Натрий сульфат безводный по ГОСТ 4166, ч.
Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201, ч. д. а.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х. ч.
Силикагель марки АСК, измельченный и просеянный через сито 0,30 мм по ГОСТ 3956.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Уголь активированный любой марки.
Бумага индикаторная универсальная для определения pH по НД [9].

Эталоны хлорорганических пестицидов: кельтана, ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ, альдрина, гептахлора гарантированной степени чистоты с содержанием основного вещества не менее 95 %.

Допускается применение других средств измерений, аппаратуры и реактивов, характеристики которых не уступают характеристикам указанных выше средств измерений, аппаратуры и реактивов.

4.3 Подготовка к анализу

4.3.1 Очистка силикагеля АСК

В стакан насыпают силикагель, заливают гексаном, перемешивают, гексан сливают. Промывку повторяют три раза. Промытый силикагель прокаливают при температуре 180 °С в течение 2 ч. Хранят в плотно закрытой стеклянной банке.

4.3.2 Очистка ваты

В коническую колбу помещают вату, заливают гексаном, выдерживают 15 мин. Операцию повторяют два раза. Очищенную вату сушат на воздухе под тягой. Хранят в закрытой стеклянной банке.

4.3.3 Подготовка хроматографической колонки для очистки от жиров

В нижнюю часть колонки помещают кусочек очищенной ваты, насыпают силикагель АСК на высоту (26,0 ± 0,5) см, уплотняют постукиванием по колонке деревянной палочкой. Затем помещают силикагель, пропитанный серной кислотой в отношении 4:1 (по массе), на 3 см, далее насыпают безводный сульфат натрия слоем (1,0 ± 0,5) см. Через колонку пропускают 30 $см^3$ гексана и отжимают резиновой грушей. Эффективность колонки проверяют, внося 5 $см^3$ смеси хлорорганических пестицидов с заданной концентрацией (в пределах 0,1—0,2 мкг). Дают возможность раствору впитаться в колонку, а затем элюируют пестициды 50 $см^3$ гексана со скоростью одна капля в секунду.

Элюат с помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют при температуре 40 °С. К сухому остатку пипеткой добавляют 10 $см^3$ гексана, колбу закрывают пробкой на шлифе. Стенки колбы ополаскивают растворителем и аликвотную часть раствора (5 $мкдм^3$) вводят в хроматограф и проводят измерения. При определении не менее 90 % от заданного количества пестицидов сорбент можно считать пригодным для работы, а колонку использовать для анализа. При поступлении новой партии силикагеля проверяют его эффективность, как описано выше в 4.3.3.

4.3.4 Приготовление растворов для проявления пятен на пластинках.

Раствор 1. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 $см^3$ дистиллированной воды, прибавляют 10 $см^3$ аммиака и доводят объем до 100 $см^3$ ацетоном. Раствор хранят в течение 3 дней в холодильнике.

Раствор 2. 0,25 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 2,5 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ 2-феноксиэтанола, доводят до метки ацетоном и добавляют 3 капли 30 %-ного раствора пероксида водорода.

4.3.5 Подготовка хроматографической камеры

В хроматографическую камеру за 1 ч до начала хроматографирования заливают смесь подвижных растворителей для насыщения ее парами. Объем подвижного растворителя в камере должен находиться на высоте не более чем 0,5 см от уровня дна.

4.3.6 Приготовление основных растворов пестицидов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3

Для приготовления основного раствора любого пестицида 10 мг эталонного препарата растворяют гексаном в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят гексаном до метки. Хранят основные растворы в колбах с притертой пробкой в холодильнике в течение 6 мес.

4.3.7 Подготовка пластин «Силуфол» для хроматографирования

Пластины «Силуфол» перед употреблением промывают. Для этого в хроматографическую камеру наливают систему растворителей ацетон-аммиак (1:1) на высоту 5—7 мм и помещают туда пластинки в вертикальном положении. После того, как линия фронта подвижного растворителя поднимется, не доходя 10 мм до верха пластинки, ее вынимают, высушивают на воздухе, затем активируют в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 30—60 мин. Перед употреблением с вертикальных сторон пластинки удаляют слой в 3 мм, что способствует выравниванию фронта растворителя.

4.4 Проведение анализа

4.4.1 Из объединенной пробы продукта отбирают навеску массой 50,0 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см^3 и заливают 100 см^3 этилацетата. Содержимое колбы перемешивают в течение 20 мин на аппарате для встряхивания.

Экстракт декантируют в круглодонную колбу, пропуская через слой безводного сернокислого натрия. Эту операцию повторяют еще 2 раза. Экстракт объединяют и концентрируют с помощью ротационного испарителя досуха при температуре водяной бани 40—45 °С.

4.4.2 Очистка экстракта

Сухой остаток количественно переносят с помощью 5 см^3 гексана в делительную воронку вместимостью 100 см^3, добавляют 5 см^3 концентрированной серной кислоты и содержимое воронки осторожно встряхивают 5—10 раз. После разделения слоев нижний слой сливают и отбрасывают. Очистку экстракта повторяют еще несколько раз. Очищенный экстракт промывают дважды раствором бикарбоната натрия с массовой долей 1 % порциями по 5 см^3, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Гексановый раствор количественно переносят в колбу грушевидной формы вместимостью 25 см^3 и отгоняют на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40—45 °С.

4.4.3 Если анализируют объекты, содержащие жир, то полученный по 4.4.2 экстракт подвергают дополнительной очистке на колонке. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 гексана, переносят на колонку, подготовленную по 4.3.3, и элюируют пестициды с помощью 110 см^3 смеси бензола с гексаном в соотношении 4:7 со скоростью одна капля в секунду. Элюат обезвоживают, пропуская через слой безводного сернокислого натрия и отгоняют растворитель досуха.

4.4.4 Для очистки экстракта от восков сухой остаток, полученный по 4.4.1, растворяют охлажденной смесью ацетона и воды в соотношении 2:1 и выдерживают 30 мин в холодильнике. Воски отфильтровывают через бумажный фильтр, который промывают охлажденной смесью ацетона и воды 2:1. Пестициды экстрагируют из водно-ацетонового раствора гексаном. Растворитель упаривают.

4.4.5 Сухой очищенный остаток растворяют в колбе, внося пипеткой 1 см^3 гексана. 0,1 см^3 полученного раствора наносят микропипеткой или шприцем на хроматографическую пластинку на линию старта, находящуюся от края на расстоянии 1,0 см. Для увеличения чувствительности метода сухой остаток растворяют в нескольких каплях гексана и полностью наносят на пластинку. Справа и слева от пробы наносят стандартные растворы пестицидов, содержащие 1, 2, 4, 5, 10 мкг препарата.

После нанесения пробы на пластинку «Силуфол» ее помещают в хроматографическую камеру с подвижным растворителем (№ 1) — гексан-ацетон (6:1) или (№ 2) — гексан (таблица 1). После того, как фронт растворителя поднимется по пластинке, ее вынимают из камеры, обрабатывают проявляющим реактивом и подвергают УФ-облучению в течение 5—10 мин лампой типа ПРК-4. Пластины располагают на расстоянии 20 см от источника света.

При отсутствии пластин «Силуфол» можно использовать пластины «Сорбфил» отечественного производства, с системой подвижных растворителей ацетонитрил-вода (2:1) (таблица 1).

При наличии хлорорганических пестицидов при описанных выше условиях на пластинах проявляются пятна серо-черного цвета на светлом фоне. По значениям соответствующих R_f определяют, какие пестициды присутствуют в продукте (таблица 1).

Таблица 1 — Ориентировочные значения R_f пестицидов в различных системах растворителей

Наименование пестицидов	Система растворителей		
	№ 1 гексан-ацетон (6:1)	№ 2 гексан	ацетонитрил-вода (2:1)
	значение R_f на пластинках «Силуфол»		значение R_f на пластинках «Сорбфил»
Кельтан	0,15	0,05	0,21
Гамма-ГХЦГ	0,23	0,15	0,30
4,4′-ДДД	0,32	0,37	0,42
Гептахлор	0,57	0,45	0,73
4,4′-ДДЭ	0,61	0,45	0,70
Альдрин	0,70	0,82	0,80
4,4′-ДДТ	0,78	0,67	0,85

4.5 Обработка результатов

4.5.1 Измерение содержания пестицидов проводят путем сопоставления площади пятна испытуемого экстракта и площади пятна рабочего стандартного раствора, наиболее близкого по интенсивности окраски к пятну экстракта. Площади пятен измеряют с помощью линейки или шаблона из миллиметровой бумаги. Содержание пестицидов X, мг/кг, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot S_1 \cdot V_1}{m_1 \cdot S_2 \cdot V_2}, \quad (1)$$

где m — масса пестицида в 1 см^3 стандартного раствора, мкг;

m_1 — масса навески исследуемого продукта, г;

S_1 — площадь пятна, полученного при нанесении испытуемого экстракта, мм^2;

S_2 — площадь пятна, полученного при нанесении стандартного раствора, мм^2;

V_1 — объем экстракта, в котором перерастворен сухой остаток, см^3;

V_2 — объем исследуемого экстракта, нанесенного на пластинку, см^3.

При нанесении всей пробы $V_1 = V_2$.

4.5.2 Вычисления проводят до первого десятичного знака. Окончательный результат округляют до целого числа.

4.5.3 За окончательный результат испытаний принимают среднеарифметическое значение результатов ($\bar{x}$) двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 30 % по отношению к среднеарифметическому значению при $P = 0,95$.

4.5.4 Пределы возможных значений систематической составляющей погрешности измерений содержания пестицидов любой пробы при допускаемых методом изменениях влияющих факторов $\pm 0,15\bar{x}$.

4.5.5 Минимально обнаруживаемое содержание пестицидов в хроматографируемой пробе 1 мкг.

4.5.6 Значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений содержания пестицидов одной и той же пробы при допускаемых методом изменениях виляющих факторов составляет $0,2\bar{x}$.

4.5.7 При измерении содержания пестицидов в овощах и фруктах, соках, компотах, пюре полнота обнаружения варьирует в пределах: для гамма-ГХЦГ — 75—80 %, кельтана — 75—85 %, альдрина — 72—80 %, 4,4′-ДДТ — 76—90 %, 4,4′-ДДД — 75—85 %, 4,4′-ДДЭ — 70 %.

5 Метод газожидкостной хроматографии

5.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции пестицидов этилацетатом, очистке экстракта концентрированной серной кислотой или силикагелем АСК с последующим анализом хлорорганических пестицидов на газовом хроматографе с детектором захвата электронов.

Метод предназначен для анализа остаточных количеств пестицидов альфа-, бета-, гамма ГХЦГ, кельтана, альдрина, гептахлора, ДДТ и его метаболитов.

Газохроматографический метод используют при возникновении разногласий в оценке результатов.

5.2 Аппаратура, материалы и реактивы

При проведении испытания применяют аппаратуру, материалы и реактивы по 2.2 со следующим дополнением:

Газовый хроматограф Газохром 1109 или аналогичный с детектором захвата электронов.

Микрошприц МШ 10.

Колонки хроматографические стеклянные для газового хроматографа длиной 1,0 м, диаметром 3 мм и длиной 1,5 м, диаметром 3 мм.

Баллон стальной по ГОСТ 949.

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

Насадки для колонки: 5 % OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм), 3 % OV-210 на хроматоне N-супер (0,125—0,16 мм) или 5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм).

5.3 Подготовка к анализу

5.3.1 Очистка силикагеля АСК — по ГОСТ 4.3.1.

5.3.2 Очистка ваты — по 4.3.2.

5.3.3 Подготовка хроматографической колонки для очистки от жиров — по 4.3.3.

5.3.4 Приготовление градуировочных растворов пестицидов

Основные градуировочные растворы с массовой концентрацией (100 ± 0,5) мкг/см^3 готовят весовым способом отдельно для каждого пестицида путем растворения навески 10 мг в мерной колбе вместимостью 100 см^3 в гексане. Из основных растворов готовят промежуточные градуировочные растворы массовых концентраций: 1 мкг/см^3 (раствор 1), 0,1 мкг/см^3 (раствор 2) и 0,01 мкг/см^3 (раствор 3), перенося пипеткой в мерные колбы вместимостью 100 см^3 соответственно 1 и 0,1 см^3 основного раствора пестицида. Для приготовления промежуточного раствора 3 с содержанием 0,01 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 1 см^3 промежуточного раствора 1 и доводят до метки гексаном.

Все промежуточные растворы стабильны при хранении в колбах с притертой пробкой в холодильнике в течение 6 мес.

5.3.5 Подготовка газового хроматографа

5.3.5.1 Подготовка хроматографической колонки

Сухую стеклянную колонку, предварительно промытую хромовой смесью, этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром, заполняют носителем с помощью вакуумного или водоструйного насоса. При этом набивку колонки периодически уплотняют, постукивая по колонке деревянной палочкой. Установленную в термостате хроматографическую колонку перед работой кондиционируют в следующем режиме: 2 ч при 100 °С; 2 ч при 150 °С; 4 ч при 200 °С; 4 ч при 220 °С. При кондиционировании колонка должна быть отключена от детектора. Кондиционирование следует проводить при смене колонки, а также после длительных перерывов в работе.

5.3.5.2 Приготовление шкалы градуировочных растворов

В пробирках вместимостью 5 см^3 с пробками на шлифах для каждого пестицида готовят шкалу градуировочных растворов (см. таблицы 2, 3, 4). Для этого пипетками вносят определенный объем промежуточных растворов пестицидов и недостающий до 5 см^3 объем гексана.

Таблица 2 — Шкала градуировочных растворов для альфа-ГХЦГ и 4,4′-ДДЭ

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем промежуточного раствора 3 (0,01 мкг/см^3), см^3	1	2	5	—	—	—	—	—
Объем промежуточного раствора 2 (0,1 мкг/см^3), см^3	—	—	—	1	2	3	4*	5*
Объем гексана, см^3	4	3	0	4	3	2	1	0
Массовая концентрация пестицида в полученном градуировочном растворе, мкг/см^3	0,002	0,004	0,01	0,02	0,004	0,06	0,08*	0,1

Окончание таблицы 2

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса пестицида в 5 мкл хроматографируемой пробы, нг (10^{-3} мкг)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4*	0
* Только для 4,4′-ДДЭ.								

Таблица 3 — Шкала градуировочных растворов для гамма- и бета-ГХЦГ, альдрина и гептахлора

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем промежуточного раствора 3 (0,01 мкг/см^3), см^3	3	5	—	—	—	—	—
Объем промежуточного раствора 2 (0,1 мкг/см^3), см^3	—	—	1	2	3	4	5
Объем гексана, см^3	2	0	4	3	2	1	0
Массовая концентрация пестицида в полученном градуировочном растворе, мкг/см^3	0,006	0,01	0,02	0,02	0,06	0,08	0,1
Масса пестицида в 5 мкл хроматографируемой пробы, нг (10^{-3} мкг)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Таблица 4 — Шкала градуировочных растворов для 4,4′-ДДТ, 4,4′-ДДД и кельтана

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем промежуточного раствора 2 (0,1 мкг/см^3), см^3	0,5*	1	2	3	4	5	—	—
Объем промежуточного раствора 1 (1 мкг/см^3), см^3	—	—	—	—	—	—	1	2**
Объем раствора гексана, см^3	4,5	4	3	2	1	0	4	3
Массовая концентрация пестицида в полученном растворе, мкг/см^3	0,01*	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4**
Масса пестицида в 5 мкл хроматографируемой пробы, нг (10^{-3} мкг)	0,05*	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2**
* Только для 4,4′-ДДД. ** Только для 4,4′-ДДТ.								

Градуировочные растворы хранят не более двух недель. При проверке градуировочных графиков готовят свежие градуировочные растворы.

5.4 Проведение анализа

5.4.1 Взятие навески пробы продукта и подготовку экстракта пестицидов проводят по 4.4.1—4.4.3.

5.4.2 Сухой остаток, полученный по 5.4.1, растворяют в 10 см^3 гексана.

5.4.3 Условия хроматографирования

5 мкдм^3 гексанового раствора вводят в испаритель газового хроматографа и анализируют в условиях, указанных в таблице 5.

Таблица 5 — Условия газохроматографического разделения хлорорганических пестицидов на различных колонках

Параметр	Колонка 1		Колонка 2		Колонка 3	
Насадка колонки	5 % OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)		3 % OV-210 на хроматоне N-супер (0,125—0,16 мм)		5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)	
Длина колонки (см) и внутренний диаметр (мм)	100 × 3	100 × 3	100 × 3	100 × 3	150 × 3	150 × 3
Температура колонки, °С	170	210	160	190	190	190
Температура испарителя, °С	220	220	220	220	210	210
Температура детектора, °С	230	230	230	230	230	230
Скорость потока газа-носителя, $см^3$/мин	40	40	35	35	60	60
Рабочая шкала электрометра, А	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$	$6{,}4 \cdot 10^{-11}$
Скорость протяжки ленты самописца, мм	200	200	200	200	200	200
Объем вводимой пробы, мкл	5	5	5	5	5	5
Время удерживания пестицидов:						
альфа-ГХЦГ	3 мин 10 с		3 мин 15 с		1 мин 20 с	
бета-ГХЦГ	4 мин 23 с		5 мин 24 с		2 мин 10 с	
гамма-ГХЦГ	5 мин 32 с		4 мин 22 с		2 мин 10 с	
кельтан		12 мин 14 с				4 мин 50 с
гептахлор		6 мин 02 с				2 мин 40 с
альдрин		6 мин 30 с				3 мин 28 с
4,4′-ДДЭ		4 мин 03 с		4 мин 37 с		
4,4′-ДДД		6 мин 03 с		6 мин 56 с		
4,4′-ДДТ		7 мин 26 с		11 мин 42 с		
Линейный диапазон определения, мг:						
альфа-ГХЦГ	0,01—0,20		0,03—0,30		0,03—0,20	
бета-ГХЦГ	0,03—0,30		0,03—0,4		0,03—0,4	
гамма-ГХЦГ	0,03—0,50		0,03—0,5		0,03—0,4	
альдрин	0,02—0,2		0,01—0,3		0,02—0,2	
кельтан	0,01—0,2		0,01—0,2		0,01—0,2	
гептахлор	0,03—0,3		0,03—0,5		0,03—0,2	
4,4′-ДДЭ	0,05—0,5		0,01—0,1		0,05—0,5	
4,4′-ДДД	0,05—0,5		0,1—1,0		0,1—1,0	
4,4′-ДДТ	0,10—0,5		0,1—2,0		0,1—2,0	

5.5 Обработка результатов

5.5.1 Содержание пестицидов X_2, мг/кг, в анализируемом сырье или консервах вычисляют в соответствии с градуировочными графиками по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot V_1}{m_2 \cdot V_2}, \qquad (2)$$

где m_1 — масса пестицида, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — общий объем раствора, из которого взята аликвота для хроматографирования, $см^3$;

m_2 — масса анализируемой пробы, г;

V_2 — объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкдм^3.

5.5.2 Вычисления проводят до третьего десятичного знака. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

5.6 За окончательный результат испытаний принимают среднеарифметическое значение результатов ($\bar{x}$) двух параллельных измерений, расхождение между которыми по абсолютной величине не должно превышать 20 % по отношению к среднеарифметическому при $P = 0,95$.

5.7 Пределы возможных значений систематической составляющей погрешности измерений содержания пестицидов в любой пробе при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов $\pm 0,15\bar{x}$.

5.8 При измерении содержания пестицидов в овощах и фруктах, соках, компотах, пюре полнота обнаружения варьирует для альфа-ГХЦГ в пределах 75—89 %, бета-ГХЦГ 73—85 %, гамма-ГХЦГ (линдан) 77—88 %, 4,4′-ДДТ 75—85/%, 4,4′-ДДЭ 65—72/%, 4,4′-ДДД 75—86 %, гептахлора 70—89 %, кельтана 73—85 %, альдрина 80—95 %.

5.9 Минимально обнаруживаемые количества анализируемых соединений с помощью газожидкостной хроматографии составляют: для альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ — 0,001 нг, для гептахлора, альдрина и кельтана — 0,01 нг, для 4,4′-ДДТ, 4,4′-ДДЭ и 4,4′-ДДД — 0,6 нг.

5.10 Нижний предел измерения: 0,001 мг/кг для гамма-ГХЦГ, 0,005 мг/кг для кельтана и гептахлора, 0,007 мг/кг для ДДТ и его метаболитов.

5.11 Значение среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности измерений содержания пестицидов одной и той же пробы в разных лабораториях при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов составляет $0,20\bar{x}$.

5.12 Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 40 % по отношению к среднеарифметическому значению при $P = 0,95$.

6 Требования безопасности

Требования безопасности при анализе пестицидов следует соблюдать согласно «Правилам устройства, техники, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях санитарно-эпидемиологических учреждений системы Минздрава», утвержденным 20.01.81 № 4225—81.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
справочное

БИБЛИОГРАФИЯ

[1] ТУ 25—1173—102—84 Испаритель ротационный
[2] ТУ 64—1—2451—78 Аппарат универсальный для встряхивания жидкостей в колбах и пробирках АВУ-6с
[3] ТУ 6—09—1705—82 Фильтры обезжиренные, желтая лента
[4] ТУ 25—11—17—89 Пластины для тонкослойной хроматографии «Сорбфил»
[5] ТУ 6—09—3375—78 Реактивы. Гексан
[6] ТУ 6—09—4236—76 Реактивы. Хлороформ
[7] ТУ 6—09—3534—76 Реактивы. Ацетонитрил
[8] ТУ 6—09—13—493—76 Реактивы. 2-Феноксиэтанол
[9] ТУ 6—09—1181—76 Бумага индикаторная универсальная для определения pH

УДК 635.1:543.06:006.354 МКС 67.080.01 Н59 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: хлорорганические пестициды, тонкослойная хроматография, газожидкостная хроматография, методы анализа

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Подписано в печать 27.02.2008. Формат 60 × 84$^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ.л. 1,86. Уч.-изд.л. 1,20. Тираж 96 экз. Зак. 211.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru