ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ҚҰРАМА ЖЕМ, ҚҰРАМА ЖЕМ ШИКІЗАТЫ
Хлорорганикалық пестицидтердің қалдық мөлшерін анықтау әдісі

КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ
Метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

ҚР СТ ГОСТ Р 52698 – 2011

(ГОСТ Р 52698-2006, IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ҚҰРАМА ЖЕМ, ҚҰРАМА ЖЕМ ШИКІЗАТЫ

Хлорорганикалық пестицидтердің қалдық мөлшерін анықтау әдісі

ҚР СТ ГОСТ Р 52698 – 2011

(ГОСТ Р 52698-2006, IDT)

Ресми басылым

**Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)**

Астана

Алғысөз

1 «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны және ТК № 71 экологиялық қауіпсіздік саласындағы «Қоршаған орта объектілері. Өнеркәсіп қалдықтары» стандарттау жөніндегі техникалық комитеті **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2011 жылғы «12» тамыздағы № 411-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт Ресей Федерациясының ГОСТ Р 52698-2006 «Құрама жем, құрама жем шикізаты. Хлорорганикалық пестицидтердің қалдық мөлшерлерін анықтау әдісі» ұлттық стандартымен бірдей.

Ұлттық стандартты «Кубань мемлекеттік аграрлық университеті» жоғары кәсіби білім беру федералдық мемлекетік білім беру мекемесінің қолданбалы және тәжірибелік экология ғылыми-зерттеу институты (ФГОУ ВПО «Кубанский ГАУ») әзірледі.

Мемлекеттік стандарттардың сілтемелік халықаралық стандарттарға сәйкестігі туралы мәліметтер қосалқы Д.Б қосымшасында берілген.

Негізінде осы мемлекеттік стандарт дайындалған және сілтемелер берілген Ресей Федерациясы ұлттың стандартының ресми данасы Техникалық реттеу және метрология комитетінің «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» РМК-да бар.

Сәйкестік дәрежесі – бірдей (IDT).

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2016 жыл
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесіне, ал өзгерістер мәтіні – ай сайын басып шығарылатын «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (жойылған) немесе ауыстырылған жағдайда, тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ҚҰРАМА ЖЕМ, ҚҰРАМА ЖЕМ ШИКІЗАТЫ

Хлорорганикалық пестицидтердің қалдық мөлшерін анықтау әдісі

Енгізілген күні 2012-07-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт хлороганикалық пестицидтердің: гексахлорциклогексан альфа-изомерінің (α-ГХЦГ), гексахлорциклогексан гамма-изомерінің (γ-ГХЦГ), 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтанның (ДДТ) және оның метаболиттерінің 4,4'-дихлордифенилдихлорэтанның (ДДД) и 4,4'-Дихлордифенилдихлорэтиленнің (ДДЭ)қалдық мөлшерін газ-сұйықтық хроматографиясын қолданып анықтау әдісін белгілейді.

Өлшенетін концентрациялардың ауқымдары және анықталатын қосылыстардың ең аз детектирленетін мөлшерлері 1-кестеде берілген.

1-кесте - Хлорорганикалық пестицидтердің концентрацияларын өлшеу ауқымдары

Қосылыстың атауы	Өлшенетін концентрациялардың ауқымы, мг/кг	Ең аз детектирленетін мөлшерлер, мг
α-ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
γ-ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
ДДД	0,007-0,2	0,06
ДДЭ	0,007-0,1	0,06
ДДТ	0,007-0,4	0,06

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет. Күні көрсетілген сілтемелер үшін сілтемелік құжаттың тек көрсетілген басылымы, күні көрсетілмеген сілтемелер үшін сілтеме құжаттың соңғы басылымы (оның барлық өзгерістерін қоса алғанда) қолданылады:

ҚР СТ 1.9–2007 Қазақстан Республикасының Мемлекеттік техникалық реттеу жүйесі. Қазақстан Республикасында халықаралық, өңірлік және шет мемлекеттердің ұлттық стандарттарын, стандарттау жөніндегі басқа нормативтік құжаттарды қолдану тәртібі.

ГОСТ 12.1.004-91 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Өрт қауіпсіздігі. Жалпы талаптар

ГОСТ 12.1.005-86 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Жұмыс аймағы ауасына қойылатын жалпы санитарлық-гигиеналық талаптар

ГОСТ 12.1.007-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Зиянды заттар. Жіктеу және жалпы қауіпсіздік талаптары

ГОСТ 12.1.030-81 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Электр қауіпсіздігі. Қорғаныш жерге қосу, нөлдеу

ГОСТ 1770-74 Зертханалық өлшегіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, өлшектер, құтылар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар

ГОСТ 2603-79 Реактивтер. Ацетон. Техникалық шарттар

ГОСТ 4166-76 Реактивтер. Күкірт қышқыл натрийі. Техникалық шарттар

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар

ГОСТ 4220-75 Реактивтер. Екі хром қышқыл калийі. Техникалық шарттар

ГОСТ 6709-72 Дистилденген су. Техникалық шарттар

ГОСТ 9147-80 Зертханалық фарфор ыдыстар мен жабдықтар. Техникалық шарттар

ГОСТ 9293-74 Газ тәрізді және сұйық азот. Техникалық шарттар

ГОСТ 12026-76 Зертханалық сүзгіш қағаз. Техникалық шарттар

ГОСТ 13496.0-80 Құрама жем, шикізат. Сынамаларды іріктеу әдістері

ГОСТ 13979.0-86 Күнжаралар, шроттар және қыша ұнтағы. Қабылдау ережелері және сынамаларды іріктеу әдістері

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыстар. Екшемделген тамшуырлар. 1-бөлім. Жалпы талаптар

ГОСТ Р 50436-92* Астықтан жасалғандар. Астық сынамаларын іріктеу

ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91)* Статистикалық әдістер. Шухарт бақылау карталары

ГОСТ Р 51419-99 (ИСО 6498-98)* Жем, құрама жем, құрама жем шикізаты. Сыналатын сынамаларды дайындау

ГОСТ Р 51652-2000* Тамақ шикізаттан ректификацияланған этил спирті. Техникалық шарттар

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002* Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы және өте дәлдігі). 6-бөлім. Практикада дәлдік мәндерін пайдалану

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдалану кезінде сілтемелік стандарттардың қолданылуын ағымдағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттардың сілтемесі» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылы жарияланған тиісті ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылса, (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтеме құжат ауыстырылмай жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

3 Сынамаларды іріктеу

ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13979.0, ГОСТ Р 50436, ГОСТ Р 51419 бойынша және [1] бойынша сынамаларды іріктеу және оларды талдауға дайындау.

* ҚР СТ 1.9 сәйкес қолданылады

4 Хлорорганикалық пестицидтердің қалдық мөлшерлерін анықтау әдісі

4.1 Әдістің мәні

Әдіс пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға арналған аппаратта (АПЛ) су буымен дистилдеу тәсілі арқылы талданатын сынамадан хлорорганикалық пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға және тұрақты рекомбинация жылдамдықты детектормен (ДПР) немесе электрондарды қамту детекторымен (ДЭЗ) жабдықталған газ хроматографында сандық анықтауға негізделген.

4.2 Өлшем құралдары, қосалқы жабдықтар, реактивтер мен материалдар

4.2.1 ГОСТ 24104 бойынша жол берілетін абсолют қателігінің ең үлкен шегі ± 0,0001 г, арнайы дәлдік класты аналитикалық таразы

4.2.2 ГОСТ 24104 бойынша жол берілетін абсолют қателігінің ең үлкен шегі ± 0,01 г жоғары дәлдік класты зертханалық таразы

4.2.3 Электрондарды қамту детекторымен (ДЭЗ) және тұрақты рекомбинация жылдамдықты детектормен (ДПР) жабдықталған газ хроматографы

4.2.4 [2] бойынша пестицидтерді шайғындауға және шайғындарды тазалауға арналған аппарат (АПЛ) (А қосымшасын қараңыз)

4.2.5 [3] бойынша ИР-1М ротациялық вакуум булағыш

4.2.6 Сыйымдылығы 1 дм^3 дөңгелек түпті құтыдан, ұзындығы 30 см және диаметрі 2 см дефлегматордан, сыйымдылығы 250 см^3 қабылдау құтысынан, аллонждан және су моншасынан немесе температура реттегішпен жабдықталған 40 °С-тан 80 °С температураға дейін қыздыратын құты ысытқыштан тұратын органикалық еріткіштерді айдауға арналған қондырғы

4.2.7 [4] бойынша кептіргіш шкаф

4.2.8 2 °С-тан 10 °С дейінгі тоңазытқыш камераның температурасын қамтамасыз ететін тұрмыстық тоңазытқыш

4.2.9 [5] бойынша сыйымдылығы 0,01 см^3 МШ-10 микрошприц

4.2.10 [6] бойынша құты ысытқыш

4.2.11 Май немесе глицерин моншасы

4.2.12 Ұзындығы 1,0 м, диаметрі 3 мм және ұзындығы 1,5 м диаметрі3 мм газ хроматографына арналған шыны хроматографиялық бағандар

4.2.13 Бағандарға арналған ұштықтар: 0,16 мм-ден 0,20 мм дейінгі N-AW-DMCS хроматонындағы 5% OV-17 немесе 0,125 мм до 0,16 мм дейінгі N-супер хроматонындағы 3 % OV-210 немесе 0,16 мм-ден 0,20 мм дейінгі N-AW-DMCS хроматонындағы 5 % SE-30

4.2.14 ГОСТ 25336 бойынша К-1 - 250 - 29/32 айдауға арналған құтылары

4.2.15 ГОСТ 25336 бойынша Гр-25 - 14/23 құтылар

4.2.16 ГОСТ 1770 бойынша 2 - 50 - 2; 2 - 100 – 2 өлшегіш құтылар

4.2.17 ГОСТ 25336 бойынша В-56 - 80 ХС құйғылар

4.2.18 ГОСТ 25336 бойынша Кн-1 - 250 - 29/32 конус құты

4.2.19 ГОСТ 1770 бойынша 1 - 50,1 - 100 өлшегіш цилиндрлер

4.2.20 ГОСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 5 см^3 және 10 см^3 екшемделген нығыздалған тығынды сынауықтар

4.2.21 ГОСТ 25336 бойынша 8Д-100 - 29/32, ВД-500 - 29/32 бөлгіш құйғылар

4.2.22 ГОСТ 29227 бойынша 1 - 2 - 2 - 5,1 - 2 - 2 - 10 тамшуырлар

4.2.23 ГОСТ 25336 бойынша су ағынды сорғыш

4.2.24 ГОСТ 9147 бойынша сыйымдылығы 1200 см^3 фарфор стақандар

4.2.25 ГОСТ 12026 бойынша сүзгіш зертханалық қағаз

4.2.26 ГОСТ 4204 бойынша х.т., тығыздығы 1,84 г/см^3 күкірт қышқылы

4.2.27 н-гексан. т

4.2.28 ГОСТ 4166 бойынша сусыз күкірт қышқыл натрийі, т

4.2.29 ГОСТ 6709 бойынша дистилденген су

4.2.30 [7] бойынша диэтил эфирі (Этоксиэтан)

4.2.31 ГОСТ Р 51652 бойынша тамақ шикізатынан ректификацияланған этил стирті

4.2.32 Хлорорганикалық пестицидтердің құрамының стандарттық үлгілері (ГСО): ДДТ, ДДД, ДДЭ, α-ГХЦГ және γ-ГХЦГ немесе негізгі заттың мөлшері90 % кем емес кепілдендірілген жиілікті заттар

4.2.33 ГОСТ 9293 бойынша газ тәрізді және сұйық азот

4.2.34 ГОСТ 2603 бойынша ацетон

4.2.35 ГОСТ 4220 бойынша екі хормды қышқыл калий, х.т.

1-ЕСКЕРТПЕ Аппаратты, өлшегіш ыдысты, ұқсас немесе одан жоғары метрологиялық сипаттамалары бар реактивтерді пайдалануға жол беріледі.

2-ЕСКЕРТПЕ Қолданылатын өлшем құралдары типті бекіту немесе метрологиялық аттестаттау мақсатында сынауға, салыстырып тексеруге және мемлекеттік өлшем бірлігін қамтамасыз ету тізіліміне енгізуге жатады.

4.3 Талдауға дайындау

4.3.1 н-гександы тазалау

4.2.27 бойынша Н-гександы (айдалған құтының көлемінің 2/3) айдаманың бірінші және соңғы үлесін алып тастап отырып, 4.2.6 бойынша қондырғының көмегімен айдайды. Алынған н-гексанның тазалығын 4.2.3 бойынша газ хроматографы көмегімен анықтайды. Ол үшін ГОСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 50 $см^3$ конус құтыға 10 $см^3$ алынған н-гександы орналастырады және оны 4.2.33 бойынша ауа немесе азот тогында 65 °С температурада 4.2.10 бойынша құты қыздырғышқа 3 $см^3$ көлемге дейін булайды. Айдалған заттың қалғанын ГОСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 10 $см^3$ екшемделген сынауыққа ауыстырады және 1 $см^3$ көлемге дейін булайды. Айдаумен алынған н-гександы сынаманы хроматографиялау жағдайында талдайды (5-кестені қараңыз). Хлорорганикалық пестицидтерді анықтауға кедергі келтіретін пиктер хроматограммасында болмаған жағдайда талдау үшін тазартылған және жарамды деп есептейді.

4.3.2 Хром қоспасын дайындау

4.2.24 бойынша хром қоспаны дайындау үшін фарфор стақанға 4.2.35 бойынша 50 г екіхромқышқыл калийін салады және мұқият араластыра отырып, 4.2.26 бойынша 1 $дм^3$ концентратталған күкірт қышқылын бөлшек-бөлшектеп абайлап құяды. Хром қоспаны шыны ыдыста сақтайды. Хром қоспаны сақтау мерзімі шектелмеген.

4.3.3 Газ хроматографын дайындау

4.3.3.1 Хроматографиялық бағанды дайындау

4.2.12 бойынша құрғақ шыны бағанды алдын ала жуылған, 4.3.2 бойынша дайындалған хром қоспасын, ГОСТ Р 51652 бойынша этил спиртін құяды, содан кейін 4.2.30 бойынша диэтил эфирін, 4.2.23 бойынша вакуум сорғының немесе су ағын сорғының көмегімен 4.2.13 бойынша ұштықпен толтырады. Бұл ретте бағанның толтырмасын мерзім сайын ағаш таяқпен бағанды ұрғылай отырып нығыздайды. Тесмостатқа орталыған хроматографиялық бағанды жұмыс алдында мынадай режиммен: 100 °С кезінде 2 сағ; 150 °С кезінде 2 сағ; 200 °С кезінде 4 сағ; 220 °С кезінде 4 сағ кондиционирлейді. Кондиционирлеу кезінде баған детектордан ажыратылып тұруға тиіс. Кондиционирлеуді бағанды ауыстыру кезінде, сондай-ақ жұмыста ұзақ үзілістер болғаннан кейін жүргізу керек. Кондиционирлеу аяқталғаннан кейін бағанды салқындатады, детекторға қосады және хроматографты жұмыс режиміне шығарады.

4.3.3.2 Хроматографты жұмысқа дайындау пайдалану жөніндегі нұсқаулыққа сәйкес жүргізіледі.

4.3.4 Хлорорганикалық пестицидтердің жұмыс ерітінділерін дайындау

4.3.4.1 Хлорорганикалық пестицидтердің негізгі жұмыс және аралық ерітінділерін дайындау

Массалық концентрациясы (100 ± 0,5) мг/дм^3 анықталатын хлорорганикалық пестицидтердің негізгі жұмыс ерітінділері 4.3.1 бойынша дайындалған н-гександа ГОСТ 1770 бойынша сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыда 0,1 мг дейінгі дәлдікпен құрамында 10 мг негізгі зат бар ерітіндіні еріте отырып, әрбір хлорорганикалық пестицид үшін жеке өлшеп дайындайды. Сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыларға тиісінше 1 және 0,1 см^3 хлорорганикалық пестицидтің негізгі ерітіндісін тамшуырмен ауыстыра отырып, негізгі ерітінділерден массалық концентрациялары: 1 мг/дм^3 (1-ерітінді), 0,1 мг/дм^3 (2-ерітінді) және 0,01 мг/дм^3 (3-ерітінді) аралық жұмыс ерітінділерін дайындайды. Мөлшері 0,01 мг/дм^3 3-ші аралық ерітіндіні дайындау үшін сыйымдылығы 100 см^3 өлшегіш құтыға 1 см^3 1-ші аралық ерітіндіні ауыстырады және белгіге дейін н-гексанмен жеткізеді.

Барлық аралық ерітінділерді нығыздалған тығынды шыны шақшаларда немесе тефлон төсемді тығындармен жабдықталған қымтақ жабылатын шынышақшаларда 2 °С-тан 10 °С дейінгі температурада 6 ай бойы сақтайды.

Екшемдеу ерітінділерінің шкаласын дайындар алдында хлорорганикалық пестицидтердің барлық ерітінділерін бөлме температурасында 20 мин кем емес ұстайды.

4.3.4.2 Екшемдеу ерітінділерінің шкаласын дайындау

4.2.20 бойынша сыйымдылығы 5 см^3 нығыздалған тығынды сынауықтарда әрбір хлорорганикалық пестицид үшін екшемдеу ерітінділерінің шкаласын дайындайды (2,3,4-кестелерді қараңыз).

Екшемдеу ерітінділері нығыздалған тығынды шыны шақшаларда және 2 °С до 10 °С температурада тефлон төсемді тығындармен жабдықталған қымтап жабылатын шыны шақшаларда екі аптадан артық емес уақыт сақтайды.

Пайдаланар алдында хлорорганикалық пестицидтердің барлық ерітінділерін бөлме температурасында 20 мин кем емес уақыт ұстайды.

2-кесте - α-ГХЦГ және ДДЭ арналған екшемдеу ерітінділерінің шкаласы

Ерітіндінің сипаттамасы	Екшемдеу ерітіндісінің нөмірі							
	1	2	3	4	5	6	7	8
3-ші аралық ерітіндінің көлемі, см^3	1	2	5	-	-	-	-	-
2-ші аралық ерітіндінің көлемі, см^3	-	-	-	1	2	3	4*	5*
н-гексанның көлемі, см^3	4	3	0	4	3	2	1	0
Алынған екшемдеу ерітіндісіндегі хлоорганикалық пестицидтің массалық концентрациясы, мг/дм^3	0,002	0,004	0,01	0,01	0,04	0,06	0,08*	0,1*
$5 \cdot 10^{-3}$ см^3 хроматографиялық сынамадағы органикалық пестицидтің салмағы (10^{-6} мг)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4*	0,5*

* ДДЭ үшін

3-кесте - γ-ГХЦГ арналған екшемдеу ерітінділерінің шкаласы

Ерітіндінің сипаттамасы	Екшемдеу ерітіндісінің нөмірі						
	1	2	3	4	5	6	7
3-ші аралық ерітіндінің көлемі, $см^3$	3	5	-	-	-	-	-
2-ші аралық ерітіндінің көлемі, $см^3$	-	-	1	2	3	4	5
н-гексанның көлемі, $см^3$	2	0	4	3	2	1	0
Алынған екшмедеу ерітіндісіндегі хлорорганикалық пестицидтің массалық концентрациясы, $мг/дм^3$	0,006	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
$5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ хроматографиялық сынамадағы хлорорганикалық пестицидтің салмағы (10^{-6} мг)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

4-кесте - ДДТ және ДДД арналған екшемдеу ерітінділерінің шкаласы

Ерітіндінің сипаттамасы	Екшемдеу ерітіндісінің нөмірі							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2-ші аралық ерітіндінің көлемі, $см^3$	0,5*	1	2	3	4	5	-	-
1-ші аралық ерітіндінің көлемі, $см^3$	-	-	-	-	-	-	1	2**
н-гексанның көлемі, $см^3$	4,5	4	3	2	1	0	4	3
Алынған екшемдеу ерітіндісіндегі хлорорганикалық пестицидтің массалық концентрациясы, $мг/дм^3$	0,01*	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4**
$5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ хроматографиялық сынамадағы хлорорганикалық пестицидтің салмағы (10^{-6} мг)	0,05*	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2**

* ДДД үшін
** ДДТ үшін

4.3.5 Екшемдеу сипаттамасын белгілеу

Хроматограф булағышына 4.2.9 бойынша микрошприцпен әрбір екшемдеу ерітіндісін $5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$-тан құяды (2,3, 4-кестелерді қараңыз). Әрбір ерітіндіні хроматограммада анықталатын хлорорганикалық пестицид пигі ауданының орташа мәнін есептеп, екі рет хроматографиялайды. Содан кейін абсцисс осі (X) бойынша екшемдеу ерітіндісінде анықталатын хлорорганикалық пестицидтің салмағын (m), ал ординат осі (Y) бойынша анықталатын хлорорганикалық пестицид пигінің орташаланған аудандарын кейін қалдыра отырып, екшемдеу кестесін (ең аз шаршылар әдісін пайдаланып) құрады. (1) теңдеу арқылы сипатталған екшемдеу кестесін алады:

$$Y = A \times X, \quad (1)$$

мұнда А – нәтижелерді есептеу кезінде пайдаланылатын салыстырмалы екшемдеу коэффициенті.

Хроматографты екшемдеу 6 айда бір рет, сондай-ақ хроматографиялық бағанды немесе реактивтерді ауыстыру кезінде жүргізіледі.

Хроматограф жұмысы тұрақтылығын тексеру екшемдеу ерітінділерінің бірін

хроматографиялау нәтижелері бойынша сынамалар сериялярын талдау алдында жүргізіледі. Егер екшемдеу ерітіндісі концентрациясының алынған мәні екшемдеу ерітіндісі концентрациясының аттестатталған мәнінен 10 % артық емес ерекшеленсе, екшемдеу сипаттамасы тұрақты деп саналады. Бақылау жүргізілетін көрсеткіштердің тізбесі зертханада белгіленеді.

Егер екшемдеу сипаттамасының тұрақтылық шарты бір екшемдеу ерітіндісі үшін орындалмаса, өлшеудің қанағаттанарлықсыз нәтижесін болдырмау мақсатында осы екшемдеу ерітіндісін қайтадан өлшеуді орындау қажет.

Егер екшемдеу сипаттамасы тұрақсыз болса, тұрақсыздық себептерін айқындап, жояды және әдістемеде көзделген екшемдеуге арналған басқа екшемдеу ерітінділерін пайдаланып бақылауды қайталайды. Екшемдеу сипаттамасынан нәтижелердің ауытқығанын қайтадан анықтаған жағдайда жаңа екшемдеу кестесін құрады.

Құрауыштарды ұстау уақытының абсолют мәндері бойынша бірдейлендіреді.

4.3.6 Түзету коэффициентін белгілеу

Сынама дайындау кезінде шығынды ескеретін $К_т$ түзету коэффициенті әрбір анықталатын хлорорганикалық пестицидке арналған зертханада әдістемені енгізу кезінде міндетті түрде белгіленеді. Түзету коэффициентін белгілеу үшін стандартты қоспа әдісі пайдаланылады.

Қоспа мәні бастапқы сынамадағы анықталатын хлорорганикалық пестицидтің мөлшерінен 50 % до 150 % дейін құрауға тиіс. Егер бастапқы сынамадағы анықталатын хлорорганикалық пестицидтің мөлшері өлшеу ауқымының төменгі шекарасынан төмен болса, онда қоспаның мәні өлшеу ауқымының төменгі шекарасынан 2-3 есе асуға тиіс.

Сынама дайындау сатыларының барлығын қоса алғанда, анықталатын хлорорганикалық пестицидтердің қоспасы жоқ және стандартты қоспасы ($С_Д$) бар зертханаға келіп түскен бастапқы сынамаға талдау параллель жүргізіледі. Анықталатын хлорорганикалық қоспалардың әрқайсысы үшін екі концентрацияны: $С_Х$ (стандартты қоспасыз сынамада) және $С_{Х+Д}$ (стандартты қоспалы сынамада) алынады. Әрбір і-ші сынамада хлорорганикалық пестицидтердің әрқайсысы үшін түзету коэффициентінің мәні (2) формула бойынша есептеледі:

$$K_i = \frac{C_{X+Д} - C_X}{C_Д}, \qquad (2)$$

Әрбір і-ші сынама үшін сипатталған процедураны 5 реттен кем емес қайталайды. Түзету коэффициентін белгілеу үшін алынған сынамалардың жалпы саны 8 – 10 кем болмауға тиіс. Әрбір хлорорганикалық пестицид үшін $К_т$ түзету коэффициенті $К_i$ алынған коэффициенттердің орташа арифметикалық мәні ретінде есептеледі. Әрбір анықталатын хлорорганикалық пестицид үшін түзету коэффициентінің мәні 0,6 кем болмауға тиіс.

Түзету коэффициенті оператордың ауысымы кезінде, бақылау үшін үлгілерді талдау арқылы реактивтер топтамалары тексеріледі (6.1.2 қараңыз). Бақылаудан қанағаттанарлықсыз нәтижелер алынған жағдайда бұрын белгіленген $К_п$ пайдаланылады. Бақылаудан кері нәтижелер алынған жағдайда, $К_т$ жаңадан белгілейді.

4.3.7 Сынамаларды талдауға дайындау ГОСТ Р 51419 талаптарына сәйкес жүргізіледі.

4.4 Талдау өткізу

4.4.1 Хлорорганикалық пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға арналған аппаратты (АПЛ) дайындау және шайғындау жасау

Хлорорганикалық пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға

арналған аппаратты (АПЛ) дайындау А қосымшасына сәйкес.

Конустардығы қырналған беттерінің барлығы және АПЛ шүмектері жұмыс бастар алдында ГОСТ 6709 бойынша дистилденген сумен шайылады.

Уатылған және талдауға дайындалған құрама жемнің немесе құрама жем шикізатының 10 г салмақты өлшендісі ГОСТ 25336 бойынша сыйымдылығы 250 $см^3$ шлифті дөңгелек түпті құтыға салады, содан кейін 100 $см^3$ дистилденген су қосады және құты қабырғасымен абайлап 5 $см^3$ концентратталған күкірт қышқылын салады. Құтыдағы температура 35 °С жоғары көтерілмес үшін суық су құбыры суының ағынымен салқындата отырып, құтының ішіндегісін дөңгелек қозғалыстармен абайлап араластырады. Құтыны ішіндегісімен бірге 5 мин қалдырады, содан кейін оған 4.3.1 бойынша дайындалған 2 $см^3$ н-гексан құяды және АПЛ аппаратымен қосады, үш жүрісті шүмектің нүкте белгісіне үш жүрісті шүмектен болатын шығынның алдын алу үшін сыйымдылығы 10 $см^3$ шлифты қабылдау сынауығын қосады. Құбыршектер көмегімен тоңазытқыштың төменгі штуцеріне суық су құбыры суын қосады. Жоғарғы штуцерді сондай-ақ құбыршектің көмегімен төгетін раковинаға қосады.

Конденсатордың жоғарғы шлиф арқылы төгу түтігінің деңгейіне дейін дистилденген суды құяды. Соған 4.3.1 бойынша 2 $см^3$ н-гександы қосады. Конденсатордың жоғарғы шлифін тығынмен жабады және дөңгелек түпті құтылы аппаратты қосылған май (глицерин) моншаға немесе құтының ішінде қайнаған кезде шайқалмай және толқынданбай біркелкі болатындай етіп температурасы реттелуге тиісті құты ысытқышқа қояды.

Шайқалмай және толқынданбай біркелкі қайнауды қамтамасыз ету үшін алдын ала жуылған және қыздырылған шыны шариктерді дөңгелек түпті құтыға енгізу қажет.

Аппараттағы конденсаттың деңгейін қадағалау және оның дөңгелек түпті құтыға кері аударуға жол бермеу қажет. Ол үшін конденсаттың артығын үш жүрісті шүмектің көмегімен сыйымдылығы 100 $см^3$ бөлгіш құйғыға мерзім сайын құяды.

Айдауға арналған құтының ішіндегісі қайтып бастаған сәттен бастап аппараттың жұмыс істегеніне 1 сағ өткен соң ысыту көзінен алады. Ауада аппаратты 10 мин салқындатқаннан кейін конденсатордың ішіндегісін конденсаттың артығы құйылған бөлгіш құйғыға ол үшін үш жүрісті шүмекті пайдалана отырып төгеді. Бөлгіш құйғыдан су фазасын қабат арқылы күкірт қышқыл сусыз натрий қабаты арқылы өткізіп, сыйымдылығы 50 $см^3$ дөңгелек түпті (айдауға арналған) құтыға ауыстырады.

Су фазасын бөлгіш құйғыға тағы да салады және 5 $см^3$-тан 8 $см^3$ н-гексанға дейін шайғындайды, сондай-ақ гексан түйіршігін күкірт қышқыл сусыз натрий қабаты арқылы өткізіп, сол дөңгелек түпті құтыға ауыстырады.

Гексан шайғынын 0,3 $см^3$ от 0,5 $см^3$ дейінгі көлемге дейін ротациялық булағышты пайдаланып су моншасында (температура 35 °С жоғары емес), содан кейін ауада немесе азот тогында құрғағанша булайды.

Құрғақ қалдықты 1 $см^3$ н-гександы ерітеді және осы көлемнен аликвотаны газ хроматографында хроматографиялайды.

4.4.2 Хроматографиялау шарттары

$5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ гексан шайғынын газ хроматографы булағышына микрошприцпен енгізеді және 5-кестеде көрсетілген шарттарда талдайды.

5-кесте – Әр түрлі бағандарда хлорорганикалық пестицидтердің газ-хроматографиялық бөлу шарттары

Көрсеткіштің атауы	1-баған		2-баған		3-баған
Баған ұштығы	N-AW-DMCS хроматонында 5 % OV-17 (0,16-0,20 мм)		N-супер хроматонында 3 % OV-210 (0,125-0,160 мм)		N-AW-DMCS хроматонында 5 % SE-30 (0,16-0,20 мм)
Баған ұзындығы (см) және ішкі диаметр (мм)	100 × 3	100 × 3	100 × 3	100 × 3	150 × 3
Баған температурасы, °С	170	210	160	190	190
Булағыш температурасы, °С	220	220	220	220	210
Детектор температурасы, °С	230	230	230	230	230
Газ-тасымалдағыш ағынының жылдамдығы, $см^3$/мин	40	40	35	35	60
Енгізілетін сынаманың көлемі, $см^3$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Хлорорганикалық пестицидтерді ұстау уақыты					
α-ГХЦГ	3 мин 10 с	-	3 мин 15 с	-	1 мин 20 с
γ-ГХЦГ	5 мин 32 с	-	4 мин 22 с	-	2 мин 10 с
ДДЭ	-	4 мин 03 с	-	4 мин 37 с	7 мин 53 с
ДДД	-	6 мин 03 с	-	6 мин 56 с	10 мин 51 с
ДДТ	-	7 мин 26 с	-	11 мин 42 с	14 мин 00 с

4.4.3 Талдау өткізгеннен кейін химиялық ыдысты өңдеу

Дөңгелек түпті құтыға 5:1 қатынаста су-ацетон қоспасын салады, құтыны АПЛ аппаратына қосады және 15 – 20 мин бойы қайнатады. Содан кейін дөңгелек түпті құтыны қосады және АПЛ-ді дистилденген сумен мұқият жуады. Барлық қосалқы шыны ыдысты ГОСТ 2603 бойынша ацетонмен, содан кейін дистилденген сумен шаяды.

4.5 Талдау нәтижелерін өңдеу

4.5.1 Талданатын сынамадағы хлорорганикалық пестицидтердің қалдық сандарының концентрациясын X, мг/кг, екшемдеу графикаларына сәйкес, (3) формула бойынша сынама дайындау кезінде шығынды ескеріп есептейді:

$$X = \frac{m_1 V_1 \times 10^{3}}{m_2 V_2 K_{П}}, \qquad (3)$$

мұнда m_1 – екшемдеу графигі бойынша табылған анықталатын хлорорганикалық пестицидтің салмағы, мг;

V_1 – хроматографиялау үшін аликвота алынған ерітіндінің жалпы көлемі, $дм^3$;

m_2 – талданатын сынама өлшендісінің салмағы, г;

V_2 – хроматографқа енгізілетін аликвота көлемі, $дм^3$;

$К_т$ – сынама дайындау кезінде шығынды ескеретін түзету коэффициенті.

4.5.2 Есептеулер үш ондық белгіге дейін жүргізіледі. Түпкілікті нәтижені екінші ондық белгіге дейін дөңгелектейді.

4.5.3 Талдаудың түпкілікті нәтижесі ретінде екі параллель анықтама нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні алынады.

Параллель анықтамалар арасындағы айырмашылық r қайталанушылық шегінен аспауға тиіс. Барлық анықталатын хлорорганикалық пестицидтер үшін қайталанушылық

шегі 20 % құрайды.

4.5.4 Екі зертханада талдаудан нәтижелер алу кезінде түпкілікті нәтиже ретінде екі зертханада алынған талдау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәні қабылданады. Екі зертханада талдау нәтижелері арасындағы айырмашылық R шегінен аспауға тиіс. Барлық анықталатын пестицидтер үшін өнімділік шегі 40 % құрайды.

Дәлдік, қайталанушылық және өнімділік көрсеткіштерінің мәндері 6-кестеде берілген.

6-кесте – Ділдік, қайталанушылық және жаңғыртушылық көрсеткіштері

Қосылыстың атауы	Қайталанушылық көрсеткіші, σ_r, %	Жаңғыртушылық көрсеткіші σ R, %	Дәлдік көрсеткіші (P = 0,95 ықтималдығы кезінде) ± δ , %
α-ГХЦГ	7	14	30
γ-ГХЦГ			
ДДЭ			
ДДД			
ДДТ			
ЕСКЕРТПЕ Қателіктің жүйелік құрауышы елеусіз.			

5 Талдау нәтижелерін ресімдеу

Талдау нәтижесі X мг/кг, оның пайдаланылуы көзделген құжаттарда мынадай түрде беріледі:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P = 0,95,$$

мұнда Δ - (4) формуласымен есептелетін қабылданған ықтималдығы P = 0,95 дәлдік көрсеткіші:

$$\Delta = \delta \times 0,01 \times X, \quad (4)$$

мұнда δ - 6-кесте бойынша дәлдік көрсеткішінің мәні.

Зертханадан берілетін құжаттарда талдау нәтижесін $\Delta_п < \Delta$ болған жағдайда, мұнда $\pm \Delta_п$ – зертханада әдістемені іске асыру кезінде белгіленген және өлшем нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау арқылы қамтамасыз етілген өлшем нәтижелері қателігі сипаттамасының мәні, $X \pm \Delta_п$, мг/кг, P = 0,95 түрінде беруге рұқсат етіледі.

6 Өлшеу нәтижелерінің сапасын бақылау

6.1 Зертханада әдістемені іске асыру кезінде өлшеу нәтижелері сапасын бақылау

6.1.1 Жалпы ережелер

Зертханада әдістемені іске асыру кезінде өлшеу нәтижелері сапасын бақылау мыналарды көздейді:

- қайталанушылық жағдайларында нәтижелердің қолайлылығын бағалау негізінде өлшеуді орындау процедурасын орындаушының бақылауы;
- жеке бақылау процедурасын іске асыру кезінде өлшеу қателігін бағалау негізінде өлшеуді орындау процедурасын орындаушының бақылауы;
- қайталанушылықтың орташа шаршы ауытқуының (ОША), аралық (зертханаішілік) өте дәлдіктің және қателіктің ОША тұрақтылығын бақылау негізінде өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау.

Тұрақтылықты тексеру ГОСТ Р 50779.42 бойынша Шухарт бақылау карталарын қолданып жүзеге асырылады.

Жеке бақылау процедурасын іске асыру кезінде өлшеу қателігін бағалау негізінде талдауды орындау процедурасын орындаушының бақылау кезеңділігі, сондай-ақ өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау бойынша іске асырылатын процедуралар Зертхананың сапасы жөніндегі нұсқауда регламенттеледі.

Қайталанушылық (ұқсастық) және жаңғыртушылық жағдайларында алынған өлшеу нәтижелерінің қолайлылығын тексеру ГОСТ Р ИСО 5725-6 бойынша жүзеге асырылады.

6.1.2 Өлшеуді орындау процедурасын орындаушы тарапынан бақылау

Өлшеуді орындау процедурасын орындаушы тарапынан бақылау бақылауға арналған үлгілерді пайдаланып жүргізіледі. Осындай үлгілер ретінде талданатын өнім құрамының стандартты үлгілері (басымдылықты төмендету тәртібімен), өздері үшін зертханааралық салыстыру тәжірибесінің негізінде талданатын құрауыштардың мөлшері белгіленген үліглер; осы әдіспен зертханада бірнеше рет талданған үлгілер қолданылады.

Бақылау процедурасының нәтижесін $К_к$, бақылау нормативімен К салыстырады. Бақылау процедурасының нәтижесін (5) формуламен есептейді:

$$K_к = |X - C|, \quad (5)$$

мұнда С - тірек (аттестатталған) мән, мг/кг;

Х – бақылауға арналған үлгідегі пестицидтердің мөлшерін анықтау нәтижесі, мг/кг.

Бақылау нормативі К ретінде әдістемені іске асыру кезінде зертханада белгіленген өлшеу қателігі сипаттамасының мәнін қабылдайды ($Δ_п$, мг/кг); егер осы мәндер әлі де белгіленбеген болса (мысалы, әдістемені игерген кезде), онда $Δ_п$ орнына Δ мәні пайдаланылады. Бақылау процедурасының сапасы, егер $К_к \leq К$ болса, қанағаттанарлық деп танылады. Теңсіздік (2) орындалмаған жағдайда бақылау процедурасын қайталайды. Қайтадан қанағаттанарлықсыз нәтиже алынған жағдайда қанағаттанарлықсыз нәтижелерге әкелген себептерді тауып, жояды.

6.2 Жаңғыртушылық жағдайларында алынған нәтижелердің тиімділігін бағалау

Екі зертханада алынған нәтижелер арасындағы айырмашылық жаңғыртушылық шегінен аспауға тиіс.

Осы шарт орындалған жағдайда екі талдау нәтижесі де тиімді, түпкілікті нәтиже ретінде олардың орташа мәні пайдаланылады.

Жаңғыртушылық шегінен асқан жағдайда ГОСТ Р ИСО 5725-6 сәйкес (5-тарау) өлшеу нәтижелерінің тиімділігін бағалау әдістері пайдаланылады.

7 Оператордың біліктілігіне қойылатын талаптар

Талдауды орындауға және нәтижелерін өңдеуге жоғары немесе орташа арнайы білімі немесе химиялық зертханада істеген жұмыс тәжірибесі бар, тиісті нұсқаулықтан өткен, оқыту процесінде әдісті игерген және өлшеу процедураларын жедел бақылау кезінде қанағаттанарлық нәтижелер алған маман жіберіледі.

8 Талдауды орындау шарттары

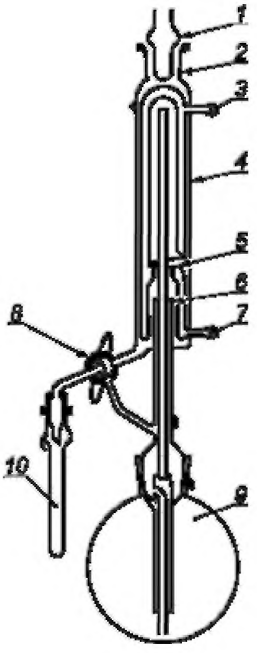
Зертханада талдау орындау кезінде мынадай шарттар сақталуға тиіс: ауа температурасы (20 ± 5) °С; 25 °С температурадағы ауа ылғалдылығы 80% артық емес, қоректендіру кернеуі 198 В-тан 242 В дейін, айнымалы ток жиілігі (50 ± 1) Гц.

9 Қауіпсіздік талаптары

Талдау орындау кезінде ГОСТ 12.1.007 бойынша химиялық реактивтермен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік техникасы талаптарын, ГОСТ 12.1.030 бойынша электр қауіпсіздігі талаптары, сондай-ақ пайдаланылатын жабдықтар мен өлшем құралдарына арналған техникалық құжаттарда жазылған талаптарды сақтау қажет.

Үй-жай ГОСТ 12.1.004 бойынша өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес келуге тиіс. Ауадағы зиянды заттардың мөлшері ГОСТ 12.1.005 бойынша жол берілетін мәндерден аспауға тиіс.

А қосымшасы
(міндетті)



1 – бос жол; 2 – конденсатордың жоғарғы ыспа, 3 - жоғарғы штуцер (су төгу);
4 - конденсатор; 5 – конденсаттың ең жоғары деңгейі; 6 – төгу түтігінің деңгейі:
7 - төменгі штуцер (су кіруі); 8 – үш жолды шүмек. 9 – ыспалы дөңгелек түпті құты; 10 – ыспалы қабылдау сынауығы.

А.1 суреті – Хлорорганикалық пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға арналған аппарат

Д.А қосымшасы
(ақпараттық)

Д.А 1 кестесі – Мемлекеттік стандарттардың сілтемелік халықаралық құжаттарға сәйкестігі туралы мәліметтер

Халықаралық стандарттың белгіленуі мен атауы	Сәйкестік дәрежесі	Мемлекеттік стандарттың белгіленуі мен атауы
ГОСТ Р 50436-92 Дәнді дақылдар. Дән сынамаларын іріктеу	IDT	ҚР СТ ГОСТ Р 50436-2003 Дәнді дақылдар. Дән сынамаларын іріктеу
ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы және өте дәлдігі). 6-бөлім. Іс жүзінде дәлдік мәндерін пайдалану	IDT	ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Өлшеу әдістері мен нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстығы және өте дәлдігі). 6-бөлім. Іс жүзінде дәлдік мәндерін пайдалану
ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистикалық әдістер. Шухарт бақылау карталары	IDT	ГОСТ Р 50779.42-2003 Статистикалық әдістер. Шухарт бақылау карталары
ГОСТ Р 51419-99 (ИСО 6498-98) Жем, құрама жем, құрама жем шикізаты. Сыналатын сынамаларды дайындау	-	-
ГОСТ Р 51652-2000 Тамақ шикізатынан ректификацияланған этил спирті. Техникалық шарттар	-	-

Библиография

[1] № 2051-79 ССРО Денсаулық сақтау министрлігі 21.08.79 бекіткен пестицидтердің макромөлшерін анықтауға арналған ауыл шаруашылығы өнімінің, тамақтану өнімдерінің және қоршаған орта объектілерінің сынамаларын бірегей іріктеу ережелері.

[2] ТШ 25-2054.0033-89 Су буымен айдау арқылы пестицидтерді шайғындауға және шайғындарын тазалауға арналған АПЛ аппараты.

[3] ТУ 25-1173-84 ИР-1М ротациялық вакуум булағыш.

[4] ТУ 64-1-1411-76 Кептіргіш шкаф.

[5] ТУ 25-03-2154-76 МШ-10 микрошприц.

[6] ТУ 6468-002-44330709-2004 ЛАБ-КН маркалы құты қыздырғыштар.

[7] ТУ 2600-001-43852015-2002 Реактивтер. Диэтил эфирі (Этоксиэтан).

ӘОЖ 636.085.3:006.35 **МСЖ 65.120**

Түйінді сөздер: құрама жем, құрама жем шикізаты, хлорорганикалық пестицидтер, ДДТ, ГХЦГ, метаболиттер, газ-сұйықтық хроматографиясы.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

СТ РК ГОСТ Р 52698 – 2011

(ГОСТ Р 52698-2006, IDT)

Издание официальное

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии и ТК по стандартизации № 71 в области экологической безопасности «Объекты окружающей среды. Промышленные отходы».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 12 августа 2011г. № 411-од.

3 Настоящий стандарт идентичен национальному стандарту Российской Федерации ГОСТ Р 52698-2006 «Комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов».

Национальный стандарт разработан научно-исследовательским институтом прикладной и экспериментальной экологии Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный агарный университет» (ФГОУ ВПО «Кубанский ГАУ»).

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены дополнительно в Приложение Д.Б.

Официальный экземпляр национального стандарта Российской Федерации, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт и на который имеются ссылки, находится в РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии.

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2016 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений – в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КОМБИКОРМА, КОРМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на комбикорма и комбикормовое сырье и устанавливает метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов: альфа-изомера гексахлорциклогексана (α-ГХЦГ), гамма-изомера гексахлорциклогексана (γ-ГХЦГ), 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) и его метаболитов: 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и 4,4'-Дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЭ) с применением газожидкостной хроматографии.

Диапазоны измеряемых концентраций и минимально детектируемые количества определяемых соединений представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны измерения концентраций хлорорганических пестицидов

Наименование соединения	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Минимально детектируемые количества, мг
α-ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
γ-ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
ДДД	0,007-0,2	0,06
ДДЭ	0,007-0,1	0,06
ДДТ	0,007-0,4	0,06

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

Издание официальное

ГОСТ 12.1.005-86 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

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

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0-80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13979.0-86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ Р 50436-92* Зерновые. Отбор проб зерна

ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91)* Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51419-99 (ИСО 6498-98)* Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Подготовка испытуемых проб

ГОСТ Р 51652-2000* Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002* 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 по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающий эту ссылку.

3 Отбор проб

Отбор проб и подготовка их к анализу по ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13979.0, ГОСТ Р 50436, ГОСТ Р 51419 и по [1].

* применяется в соответствии с СТ РК 1.9

4 Метод определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

4.1 Сущность метода

Метод основан на экстракции и очистке экстрактов хлорорганических пестицидов из анализируемой пробы способом дистилляции водяным паром на аппарате для экстракции и очистки экстрактов пестицидов (АПЛ) и количественном определении на газовом хроматографе, оснащенном детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) или детектором захвата электронов (ДЭЗ).

4.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

4.2.1. Весы аналитические специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,0001 г, по ГОСТ 24104

4.2.2 Весы лабораторные высокого класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,01 г, по ГОСТ 24104

4.2.3 Газовый хроматограф, оснащенный детектором захвата электронов (ДЭЗ) или детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР)

4.2.4 Аппарат для экстракции и очистки экстрактов пестицидов (АПЛ) по [2] (см. Приложение А)

4.2.5 Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М по [3]

4.2.6 Установка для перегонки органических растворителей, состоящая из круглодонной колбы вместимостью 1 $дм^3$, дефлегматора длиной 30 см и диаметром 2 см, приемной колбы вместимостью 250 $см^3$, аллонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 °С до 80 °С, снабженных регулятором температуры

4.2.7 Шкаф сушильный по [4]

4.2.8 Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры от 2 °С до 10 °С

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

4.2.10 Колбонагреватель по [6]

4.2.11 Баня масляная или глицериновая

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

4.2.13 Насадки для колонок: 5% OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS от 0,16 мм до 0,20 мм или 3 % OV-210 на хроматоне N-супер от 0,125 мм до 0,16 мм или 5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS от 0,16 мм до 0,20 мм

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

4.2.15 Колбы Гр-25 - 14/23 по ГОСТ 25336

4.2.16 Колбы мерные 2 - 50 - 2; 2 - 100 - 2 по ГОСТ 1770

4.2.17 Воронка В-56 - 80 ХС по ГОСТ 25336

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

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

4.2.20 Пробирки с притертыми пробками градуированные вместимостью 5 $см^3$ и 10 $см^3$ по ГОСТ 1770

4.2.21 Воронки делительные 8Д-100 - 29/32, ВД-500 - 29/32 по ГОСТ 25336

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

4.2.23 Насос водоструйный по ГОСТ 25336

4.2.24 Стаканы фарфоровые вместимостью 1200 $см^3$ по ГОСТ 9147

4.2.25 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026

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

4.2.27 н-гексан. ч

4.2.28 Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, ч

4.2.29 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

4.2.30 Эфир диэтиловый (Этоксиэтан) по [7]

4.2.31 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652

4.2.32 Стандартные образцы (ГСО) состава хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ, α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ или вещества гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 90 %

4.2.33 Азот газообразный и жидкий по ГОСТ 9293

4.2.34 Ацетон по ГОСТ 2603

4.2.35 Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду, реактивы имеющие аналогичные метрологические характеристики или выше.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Применяемые средства измерений подлежат испытаниям с целью утверждения типа или метрологической аттестации, поверке и внесению в реестр государственной системы обеспечения единства измерений.

4.3 Подготовка к анализу

4.3.1 Очистка н-гексана

Н-гексан (2/3 объема отгонной колбы) по 4.2.27 перегоняют с помощью установки по 4.2.6, отбрасывая первую и последнюю порции отгона. Чистоту полученного н-гексана определяют с помощью газового хроматографа по 4.2.3. Для этого в коническую колбу по ГОСТ 25336 вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ полученного н-гексана и упаривают его до объема 3 $см^3$ на колбонагревателе по 4.2.10 при температуре 65 °С в токе воздуха или азота по 4.2.33. Остаток отгона переносят в градуированную пробирку по ГОСТ 1770 вместимостью 10 $см^3$ и упаривают до объема 1 $см^3$. Полученный отгонкой н-гексан анализируют в условиях хроматографирования пробы (см. Таблицу 5). Н-гексан считают очищенным и пригодным для анализа при условии отсутствия на хроматограмме пиков, мешающих определению хлорорганических пестицидов.

4.3.2 Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан по 4.2.24 помещают 50 г калия двухромовокислого по 4.2.35 и осторожно приливают по частям, тщательно перемешивая, 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты по 4.2.26. Хромовую смесь хранят в сосуде из стекла. Срок хранения хромовой смеси неограничен.

4.3.3 Подготовка газового хроматографа

4.3.3.1 Подготовка хроматографической колонки

Сухую стеклянную колонку по 4.2.12. предварительно промытую хромовой смесью, приготовленной по 4.3.2, этиловым спиртом по ГОСТ Р 51652. Затем диэтиловым эфиром по 4.2.30, заполняют насадкой по 4.2.13 с помощью вакуумного или водоструйного насоса по 4.2.23. 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. По окончании кондиционирования колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

4.3.3.2 Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.3.4 Приготовление рабочих растворов хлорорганических пестицидов

4.3.4.1 Приготовление основных рабочих и промежуточных растворов хлорорганических пестицидов

Основные рабочие растворы определяемых хлорорганических пестицидов с массовой концентрацией (100 ± 0,5) мг/$дм^3$ приготавливают взвешивая отдельно для

каждого хлорорганического пестицида, растворяя навеску, содержащую 10 мг основного вещества, с точностью до 0,1 мг в мерной колбе по ГОСТ 1770 вместимостью 100 $см^3$ в н-гексане, приготовленном по 4.3.1. Из основных растворов готовят промежуточные рабочие растворы массовых концентраций: 1 $мг/дм^3$ (раствор 1), 0,1 $мг/дм^3$ (раствор 2) и 0,01 $мг/дм^3$ (раствор 3), перенося пипеткой в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ соответственно 1 и 0,1 $см^3$ основного раствора хлорорганического пестицида. Для приготовления промежуточного раствора 3 с содержанием 0,01 $мг/дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ переносят 1 $см^3$ промежуточного раствора 1 и доводят до метки н-гексаном.

Все промежуточные растворы хранят в стеклянных флаконах с притертой пробкой или в герметично закрывающихся флаконах, снабженных пробками с тефлоновыми прокладками при температуре от 2 °С до 10 °С в течение 6 мес.

Перед приготовлением шкалы градуировочных растворов все растворы хлорорганических пестицидов выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

4.3.4.2 Приготовление шкалы градуировочных растворов

В пробирках с притертыми пробками по 4.2.20 вместимостью 5 $см^3$ готовят шкалу градуировочных растворов для каждого хлорорганического пестицида (см. Таблицы 2, 3, 4).

Градуировочные растворы хранят не более двух недель в стеклянных флаконах с притертой пробкой или в герметично закрывающихся флаконах, снабженных пробками с тефлоновыми прокладками при температуре от 2 °С до 10 °С.

Перед использованием все растворы хлорорганических пестицидов выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Таблица 2 - Шкала градуировочных растворов для α-ГХЦГ и ДДЭ

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объём промежуточного раствора 3, $см^3$	1	2	5	-	-	-	-	-
Объём промежуточного раствора 2, $см^3$	-	-	-	1	2	3	4*	5*
Объём н-гексана, $см^3$	4	3	0	4	3	2	1	0
Массовая концентрация хлорорганического пестицида в полученном градуировочном растворе, $мг/дм^3$	0,002	0,004	0,01	0,01	0,04	0,06	0,08*	0,1*
Масса хлорорганического пестицида в $5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ хроматографируемой пробы (10^{-6} мг)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4*	0,5*

* Для ДДЭ

Таблица 3 - Шкала градуировочных растворов для γ-ГХЦГ

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Объём промежуточного раствора 3, $см^3$	3	5	-	-	-	-	-
Объём промежуточного раствора 2, $см^3$	-	-	1	2	3	4	5
Объём н-гексана, $см^3$	2	0	4	3	2	1	0
Массовая концентрация хлорорганического пестицида в полученном градуировочном растворе, $мг/дм^3$	0,006	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Масса хлорорганического пестицида в $5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ хроматографируемой пробы (10^{-6} мг)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Таблица 4 - Шкала градуировочных растворов для ДДТ и ДДД

Характеристика раствора	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объём промежуточного раствора 2, $см^3$	0,5*	1	2	3	4	5	-	-
Объём промежуточного раствора 1, $см^3$	-	-	-	-	-	-	1	2**
Объём н-гексана, $см^3$	4,5	4	3	2	1	0	4	3
Массовая концентрация хлорорганического пестицида в полученном градуировочном растворе, $мг/дм^3$	0,01*	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4**
Масса хлорорганического пестицида в $5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ хроматографируемой пробы (10^{-6} мг)	0,05*	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2**

* Для ДДД
** Для ДДТ

4.3.5 Установление градуировочной характеристики

В испаритель хроматографа микрошприцем по 4.2.9 вводят $5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ каждого градуировочного раствора (см. Таблицы 2, 3, 4). Каждый раствор хроматографируют дважды, рассчитывая среднее значение площади пика определяемого хлорорганического пестицида на хроматограмме. Затем строят градуировочный график (используя метод наименьших квадратов), откладывая по оси абсцисс (X) массу определяемого хлорорганического пестицида (m) в градуировочном растворе, а по оси ординат (Y) - усредненные площади пиков определяемого хлорорганического пестицида. Получают градуировочный график, описываемый уравнением (1):

$$Y = A \times X, \quad (1)$$

где A - относительный градуировочный коэффициент, который используют при

вычислении результатов.

Градуировку хроматографа проводят один раз в 6 мес., а также при замене хроматографической колонки или реактивов.

Проверку стабильности работы хроматографа проводят перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения концентрации градуировочного раствора не более чем на 10 %. Перечень показателей, по которым проводят контроль, устанавливают в лаборатории.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения неудовлетворительного результата измерения.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результатов от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Компоненты идентифицируют по абсолютным значениям времени удерживания.

4.3.6 Установление поправочного коэффициента

Поправочный коэффициент $K_п$, учитывающий потери при пробоподготовке, обязательно устанавливают при внедрении методики в лаборатории для каждого определяемого хлорорганического пестицида. Для установления поправочного коэффициента используют метод стандартной добавки.

Значение добавки должно составлять от 50 % до 150 % от содержания определяемого хлорорганического пестицида в исходной пробе. Если содержание определяемого хлорорганического пестицида в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений, го значение добавки должно в 2-3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Параллельно проводят анализ исходной пробы, поступившей в лабораторию, без добавки и со стандартной добавкой ($C_Д$) определяемых хлорорганических пестицидов, включая все стадии пробоподготовки. Получают две концентрации для каждого из определяемых хлорорганических пестицидов: C_X (в пробе без стандартной добавки) и $C_{X+Д}$ (в пробе со стандартной добавкой). Значение поправочного коэффициента для каждого из хлорорганических пестицидов в каждой i-й пробе рассчитывают по формуле (2):

$$K_i = \frac{C_{X+Д} - C_X}{C_Д}, \qquad (2)$$

Описанную процедуру повторяют не менее 5 раз для каждой i-й пробы. Общее число проб, взятых для установления поправочного коэффициента, должно быть не менее 8 - 10. Поправочный коэффициент $K_п$ для каждого хлорорганического пестицида рассчитывают как среднеарифметическое значение полученных коэффициентов K_i. Значение поправочного коэффициента для каждого определяемого хлорорганического пестицида должно быть не менее 0,6.

Поправочный коэффициент проверяют при смене оператора, партии реактивов путем анализа образцов для контроля (см. 6.1.2). При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный $K_п$. В случае получения

отрицательных результатов контроля $К_п$ устанавливают заново.

4.3.7 Подготовку проб к анализу проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51419.

4.4 Проведение анализа

4.4.1 Подготовка аппарата для экстракции и очистки экстрактов хлорорганических пестицидов (АПЛ) и проведение экстракции

Аппарат для экстракции и очистки экстрактов хлорорганических пестицидов (АЛЛ) в соответствии с Приложением А.

Перед началом работы все шлифованные поверхности конусов и кранов АПЛ промывают дистиллированной водой по ГОСТ 6709.

Навеску измельченного и подготовленного к анализу комбикорма или комбикормового сырья массой 10 г помещают в круглодонную колбу со шлифом вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336, затем добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды и осторожно по стенкам колбы вливают 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы осторожно круговыми движениями перемешивают, охлаждая под струей холодной водопроводной воды, чтобы температура в колбе не поднималась выше 35 °С.

Колбу с содержимым оставляют на 5 мин после чего в нее приливают 2 $см^3$ н-гексана приготовленного по 4.3.1, и соединяют с аппаратом АПЛ, к керну трехходового крана подсоединяют приемную пробирку со шлифом вместимостью 10 $см^3$ для предотвращения потерь через трехходовой кран. К нижнему штуцеру холодильника при помощи шлангов подсоединяют холодную водопроводную воду. Верхний штуцер также при помощи шланга подсоединяют к сливной раковине.

Через верхний шлиф конденсатора заливают дистиллированную воду до уровня сливной трубки. Туда же добавляют 2 $см^3$ н-гексана по 4.3.1. Верхний шлиф конденсатора закрывают пробкой и ставят аппарат с круглодонной колбой на включенную масляную (глицериновую) баню или колбонагреватель, температура которых должна быть отрегулирована таким образом, чтобы кипение в колбе было равномерным без толчков и перебросов.

Для обеспечения равномерного кипения без толчков и перебросов необходимо внести в круглодонную колбу предварительно промытые и прокаленные стеклянные шарики.

Необходимо следить за уровнем конденсата в аппарате и не допускать его переброса обратно в круглодонную колбу. Для этого излишек конденсата периодически сливают с помощью трехходового крана в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$.

По истечении 1 ч работы аппарата с момента начала кипения содержимого отгонной колбы аппарат снимают с источника нагрева. После 10 мин охлаждения аппарата на воздухе содержимое конденсатора сливают в ту же делительную воронку, куда сливали излишек конденсата, используя для этого трехходовой кран. Водную фазу из делительной воронки сливают в коническую колбу, а гексановый слой переносят в круглодонную (отгонную) колбу вместимостью 50 $см^3$, пропустив через слой сернокислого безводного натрия.

Водную фазу вновь помещают в делительную воронку и экстрагируют от 5 $см^3$ до 8 $см^3$ н-гексана, а также гексановую фракцию переносят в ту же круглодонную (отгонную) колбу, пропуская через спой сернокислого безводного натрия.

Гексановый экстракт упаривают на водяной бане (температура не выше 35 °С) с использованием ротационного испарителя до объема от 0,3 $см^3$ от 0,5 $см^3$, а затем досуха на воздухе или в токе азота.

Сухой остаток растворяют 1 $см^3$ н-гексана, и аликвоту из этого объема

хроматографируют на газовом хроматографе.

4.4.2 Условия хроматографирования

$5 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ гексанового экстракта вводят микрошприцем в испаритель газового хроматографа и анализируют в условиях, указанных в Таблице 5.

Таблица 5 - Условия газохроматографического разделение хлорорганических пестицидов на различных колонках

Наименование показателя	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 (0,125-0,160 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
Температура колонки, °С	170	210	160	190	190
Температура испарителя, °С	220	220	220	220	210
Температура детектора, °С	230	230	230	230	230
Скорость потока газа-носителя, $см^3$/мин	40	40	35	35	60
Объём вводимой пробы, $см^3$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Время удерживания хлорорганических пестицидов					
α-ГХЦГ	3 мин 10 с	-	3 мин 15 с	-	1 мин 20 с
γ-ГХЦГ	5 мин 32 с	-	4 мин 22 с	-	2 мин 10 с
ДДЭ	-	4 мин 03 с	-	4 мин 37 с	7 мин 53 с
ДДД	-	6 мин 03 с	-	6 мин 56 с	10 мин 51 с
ДДТ	-	7 мин 26 с	-	11 мин 42 с	14 мин 00 с

4.4.3 Обработка химической посуды после проведения анализа

В круглодонную колбу помещают водно-ацетоновую смесь в соотношении 5:1, подсоединяют колбу к аппарату АПЛ и кипятят в течение 15 - 20 мин. Затем круглодонную колбу отсоединяют, и АПЛ тщательно промывают дистиллированной водой. Всю вспомогательную стеклянную посуду промывают ацетоном по ГОСТ 2603, а затем дистиллированной водой.

4.5 Обработка результатов анализа

4.5.1 Концентрацию остаточных количеств хлорорганических пестицидов X, мг/кг, в анализируемой пробе вычисляют в соответствии с градуировочными графиками, с учетом потерь при пробоподготовке по формуле (3):

$$X = \frac{m_1 V_1 \times 10^{3}}{m_2 V_2 K_П}, \quad (3)$$

где m_1 - масса определяемого хлорорганического пестицида, найденная по градуировочному графику, мг;

V_1 - общий объем раствора, из которого взята аликвота для хроматографирования, $дм^3$;

m_2 - масса навески анализируемой пробы, г;

V_2 - объем аликвоты, вводимой в хроматограф, $дм^3$;

$К_п$ - поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке.

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

4.5.3 За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости r. Предел повторяемости для всех определяемых хлорорганических пестицидов составляет 20 %.

4.5.4 При получении результатов анализа в двух лабораториях за окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях. Расхождение между результатами анализа в двух лабораториях не должно превышать предела R. Предел воспроизводимости для всех определяемых пестицидов составляет 40 %.

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Показатели точности, повторяемости и воспроизводимости

Наименование соединения	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,\%}$	Показатель воспроизводимости σ R, %	Показатель точности (при вероятности P = 0,95) ± δ, %
α-ГХЦГ	7	14	30
γ-ГХЦГ			
ДДЭ			
ДДД			
ДДТ			
ПРИМЕЧАНИЕ Систематическая составляющая погрешности незначима.			

5 Оформление результатов анализа

Результат анализа X мг/кг, в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P = 0,95,$$

где Δ - показатель точности с принятой вероятностью P = 0,95, вычисляемый по формуле (4):

$$\Delta = \delta \times 0,01 \times X, \quad (4)$$

где δ - значение показателя точности по Таблице 6.

Допускается результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде $X \pm \Delta_л$, мг/кг, P = 0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\pm \Delta_л$ - значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

6 Контроль качества результатов измерений

6.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

6.1.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки приемлемости результатов в условиях повторяемости;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки погрешности измерений при реализации отдельной контрольной процедуры;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и погрешности.

Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения анализа на основе оценки погрешности измерений при реализации отдельной контрольной процедуры, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) и воспроизводимости, осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6.

6.1.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят с использованием образцов для контроля. В качестве таких образцов применяют (в порядке понижения приоритетности) стандартные образцы состава анализируемой продукции; образцы, для которых содержание анализируемых компонентов установлено на основании межлабораторного сличительного эксперимента; образцы, многократно проанализированные в лаборатории данным методом.

Сравнивают результат контрольной процедуры $К_к$, с нормативом контроля К. Результат контрольной процедуры вычисляют по формуле (5):

$$K_к = |X - C|, \quad (5)$$

где С - опорное (аттестованное) значение, мг/кг;

Х - результат определения содержания пестицидов в образце для контроля, мг/кг.

В качестве норматива контроля К принимают значение характеристики погрешности измерений, установленное в лаборатории при реализации методики ($\Delta_п$, мг/кг); если эти значения еще не установлены (например, при освоении методики), то вместо $\Delta_п$ используют значение Δ. Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если $К_к \leq К$. При невыполнении неравенства (2) процедуру контроля повторяют. При повторном неудовлетворительном результате находят и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

6.2 Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами, полученными е двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (Раздел 5).

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению анализа и обработке его результатов допускают специалиста, имеющего высшее или среднее специальное образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедшего соответствующий инструктаж, освоившего метод в процессе обучения и получившего удовлетворительные результаты при оперативном контроле процедуры измерений.

8 Условия выполнения анализа

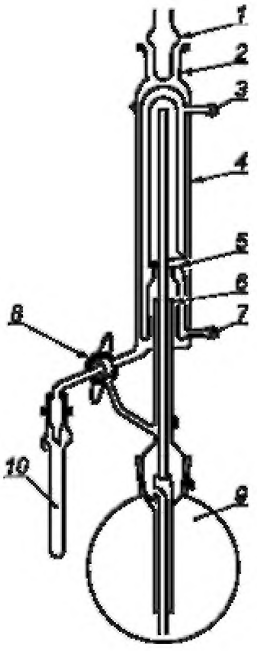
При выполнении анализа в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия: температура воздуха (20 ± 5) °С; влажность воздуха при температуре 25 °С не более 80%, напряжение питания от 198 В до 242 В, частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

9 Требования безопасности

При выполнении анализа необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030, а также требования, изложенные е технических документах на используемое оборудование и средства измерений.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

Приложение А
(обязательное)



1 - пробел; 2 - верхний шлиф конденсатора, 3 - верхний штуцер (слив воды);
4 - конденсатор; 5 - максимальный уровень конденсата; 6 - уровень сливной трубки:
7 - нижний штуцер (вход воды); 8 - трехходовой кран. 9 - круглодонная колба со шлифом;
10 - приемная пробирка со шлифом.

Рисунок А.1 - Аппарат для экстракции и очистки экстрактов хлорорганических пестицидов

Приложение Д.А
(информационное)

Таблица Д.А 1 - Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным документам

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ГОСТ Р 50436-92 Зерновые. Отбор проб зерна	IDT	СТ РК ГОСТ Р 50436-2003 Зерновые. Отбор проб зерна
ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике	IDT	ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта	IDT	ГОСТ Р 50779.42-2003 Статистические методы. Контрольные карты шухарта
ГОСТ Р 51419-99 (ИСО 6498-98) Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Подготовка испытуемых проб	-	-
ГОСТ Р 51652-2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия	-	-

Библиография

[1] № 2051-79 Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения макроколичеств пестицидов, утвержденные Минздравом СССР 21.08.79.

[2] ТУ 25-2054.0033-89 Аппарат АПЛ для экстракции и очистки экстрактов пестицидов перегонкой с водяным паром.

[3] ТУ 25-1173-84 Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М.

[4] ТУ 64-1-1411-76 Шкаф сушильный.

[5] ТУ 25-03-2154-76 Микрошприц МШ-10.

[6] ТУ 6468-002-44330709-2004 Колбонагреватели марки ЛАБ-КН.

[7] ТУ 2600-001-43852015-2002 Реактивы. Диэтиловый эфир (Этоксиэтан).

УДК 636.085.3:006.35 **МКС 65.120**

Ключевые слова: комбикорма, комбикормовое сырье, хлорорганические пестициды, ДДТ, ГХЦГ, метаболиты, газожидкостная хроматография.

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru