МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
23452—
2015**

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным бюджетным учреждением Ярославской области «Ярославский государственный институт качества сырья и пищевых продуктов» (ГБУ ЯО «ЯГИКСПП»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 12 ноября 2015 г. №82-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2015 г. № 2082-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 23452—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2016 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 23452—79

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

© Стандартинформ, 2016

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сокращения 3
5 Сущность метода 3
6 Отбор проб 3
7 Условия проведения измерений 3
8 Метод тонкослойной хроматографии 3
9 Метод газожидкостной хроматографии 6
10 Требования, обеспечивающие безопасность 10
Приложение А (справочное) Подготовка набивной хроматографической колонки 12
Библиография 12

Поправка к ГОСТ 23452—2015 Молоко и молочные продукты. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 9.4. Формула (13)	$X = \frac{C \cdot V}{m \cdot k \cdot B}$,	$X = \frac{100 \cdot C \cdot V}{m \cdot k \cdot B}$,

(ИУС № 3 2018 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МОЛОКО И МОЛОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов

Milk and milk products. Methods for determination of the hlororganic pesticides residues

Дата введения* — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на молоко и молочные продукты и устанавливает методы определения содержания хлорорганических пестицидов (альфа-, бета- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), 4,4´-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 4,4´-дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЭ), 4,4´-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД):

- методом хроматографии в тонком слое в диапазоне измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов 0,05–5,0 мг/кг;
- методом газожидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа с электронозахватным детектором в диапазоне измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов 0,005—0,5 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 12.1.005—88 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 12.1.010—76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.019—2009** Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 427—75 Линейки измерительные металлические. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ ISO 3890-1—2013 Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания

---

* Дату введения стандарта в действие на территории государств устанавливают их национальные органы по стандартизации.

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 1. Общие положения и методы экстракции

ГОСТ ISO 3890-2—2013 Молоко и молочные продукты. Определение остаточного содержания хлорорганических соединений (пестицидов). Часть 2. Методы очистки экстракта и подтверждение

ГОСТ ИСО 5725-1—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-3—2002** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения

ГОСТ ИСО 5725-4—2003*** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 [4]* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 5867—90 [5]* Молоко и молочные продукты. Методы определения жира

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

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

ГОСТ 26809.1—2014 Молоко и молочная продукция. Правила приемки, методы отбора и подготовка проб к анализу. Часть 1. Молоко, молочные, молочные составные и молокосодержащие продукты

ГОСТ 26809.2—2014 Молоко и молочная продукция. Правила приемки, отбор проб и подготовка их к анализу. Часть 2. Масло из коровьего молока, спреды, сыры и сырные продукты, плавленые сыры и плавленые сырные продукты

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на территории государства по соответствующему указателю стандартов и классификаторов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с [1] и [2], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **тонкослойная хроматография**: Метод разделения и анализа смеси веществ, основанный на использовании тонкого слоя адсорбента в качестве неподвижной фазы, где разделяемые вещества, в зависимости от сорбционной способности, по-разному распределяются между сорбирующим слоем и протекающим через него элюентом.

3.2 **газожидкостная хроматография**: Метод разделения и анализа смеси веществ, основанный на их различных температурах кипения и взаимодействия с неподвижной жидкой фазой в потоке газа-носителя.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2003 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1.Основные положения и определения».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения».

*** В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-4—2003 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений».

[4]* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2003 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

[5]* В Российской Федерации действуют ГОСТ Р 51331—99 «Йогурты. Общие технические условия», ГОСТ 29247—91 «Консервы молочные. Методы определения жира», ГОСТ Р ИСО 2446—2011 «Молоко. Метод определения содержания жира».

4 Сокращения

В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:
α-ГХЦГ-альфа-изомер гексахлорциклогексана.
β-ГХЦГ-бета-изомер гексахлорциклогексана.
γ-ГХЦГ-гамма-изомер гексахлорциклогексана.
ДДТ – 4,4´-дихлордифенилтрихлорэтан.
ДДЭ – 4,4´-дихлордифенилдихлорэтилен.
ДДД – 4,4´-дихлордифенилдихлорэтан.

5 Сущность метода

5.1 Метод тонкослойной хроматографии

Метод основан на предварительной экстракции хлорорганических пестицидов, очистке экстракта, разделении аналитов в тонком слое адсорбента хроматографической пластины и их количественном определении путем визуального сопоставления интенсивности окраски пятен и измерения площади пятна на пластине испытуемого экстракта и площади пятна рабочего градуировочного раствора.

5.2 Метод газожидкостной хроматографии

Метод основан на предварительной экстракции хлорорганических пестицидов, очистке экстракта и последующем количественном определении пестицидов с помощью газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором методом абсолютной калибровки.

6 Отбор проб

Отбор и подготовка проб к анализу — по ГОСТ 26809.1, ГОСТ 26809.2.

До начала проведения измерений пробы всех молочных продуктов, за исключением молочных консервов и других молочных продуктов в запаянных или закатанных банках, хранят при температуре от 4 °С до 8°С, пробы мороженого — при температуре не выше 2 °С.

7 Условия проведения измерений

При выполнении измерений в лаборатории следует соблюдать следующие условия:

температура окружающего воздуха	(20 ± 5) °С;
относительная влажность воздуха	(55 ± 25) %;
атмосферное давление	(95 ± 10) кПа;

8 Метод тонкослойной хроматографии

8.1 Средства измерения, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

Камера для хроматографирования: сосуд с плоским дном, закрывающийся пришлифованной крышкой.

Облучатель хроматографический типа УФС 254/365 по нормативной документации.

Весы по ГОСТ OIML R 76—1, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,0005 г.

Шкаф сушильный лабораторный любого типа, поддерживающий температуру до 200 °С с погрешностью ± 5 °С по ГОСТ 14919.

Микрошприц вместимостью 10 мм^3 с относительной погрешностью дозирования не более 5 %.

Линейка 300 по ГОСТ 427.

Пластины для тонкослойной хроматографии Сорбфил (тип сорбента — силикагель СТХ-1А, зернение 5–17 мкм, толщина слоя 90–130 мкм, связующее — силиказоль, УФ индикатор-254, тип подложки — ПЭТФ, размер пластины 100 х 100 мм).

Груша резиновая медицинская вместимостью 100 см^3.

Шпатель металлический.

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

Колба мерная с притертой пробкой 2–100–2 по ГОСТ 1770.

Колбы круглодонные К−25−29/32 по ГОСТ 25336.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.
н-Гексан х.ч. или ч.д.а.
Ацетон ч.д.а. по ГОСТ 2603.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч.д.а.
α–ГХЦГ массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.
β-ГХЦГ массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.
γ-ГХЦГ массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.
ДДТ массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.
ДДД массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.
ДДЭ массовой долей основного вещества не менее 97,0 %.

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

8.2 Подготовка к проведению измерений

8.2.1 Приготовление градуировочных растворов хлорорганических пестицидов

8.2.1.1 Приготовление градуировочных растворов пестицидов массовой концентрацией 100 мкг/см^3

Градуировочные растворы готовят объемно-весовым способом для каждого пестицида отдельно.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят (0,010 ± 0,001) г пестицида и добавляют 10 — 15 см^3 *н*-гексана, растворяют содержимое и доводят объем в колбе *н*-гексаном до метки.

Срок хранения градуировочных растворов пестицидов в склянках с плотно завинчивающимися крышками при температуре (4 ± 2) °С — не более 6 мес.

8.2.1.2 Приготовление проявляющего реактива

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 растворяют 0,5 г азотнокислого серебра в 5 см^3 дистиллированной воды, добавляют 7 см^3 раствора аммиака и доводят объем в колбе ацетоном до метки.

Проявляющий реактив готовят непосредственно перед проведением анализа.

8.2.2 Подготовка пластины для хроматографирования

Пластину для хроматографирования помещают в хроматографическую камеру, на дно которой налито небольшое количество аммиака, и оставляют. После подъема фронта аммиака до конца пластины ее вынимают из камеры и сушат в вытяжном шкафу до исчезновения запаха аммиака.

Перед использованием пластину активируют в сушильном шкафу при температуре (65 ± 2) °С в течение 4 мин.

Пластину для хроматографирования готовят непосредственно перед проведением анализа.

8.2.3 Подготовка хроматографической камеры

В хроматографическую камеру наливают смесь подвижных растворителей *н*-гексана-ацетона в соотношении 6 : 1 по объему для насыщения ее парами. Объем подвижного растворителя должен находиться на высоте не более, чем 0,5 см от уровня дна камеры.

Хроматографическую камеру готовят за 1 ч до начала хроматографирования.

8.2.4 Подготовка пробы продукта

Подготовку пробы продукта, экстракцию хлорорганических пестицидов и очистку экстракта осуществляют по ГОСТ ISO 3890-1, ГОСТ ISO 3890-2.

8.3 Проведение измерений

Сухой очищенный остаток, полученный по 8.2.4 непосредственно перед проведением измерений, растворяют в круглодонной колбе вместимостью 25 см^3, вносят пипеткой 1 см^3 *н*-гексана и перемешивают. Отбирают 0,01 см^3 полученного раствора и наносят на линию старта хроматографической пластины, находящуюся от края на расстоянии 2,0 см. Слева и справа от пробы на расстоянии не менее 10 мм наносят по 0,02 см^3 градуировочных растворов хлорорганических пестицидов, приготовленных по 8.2.1.1, массовой концентрации 2 мкг/см^3 каждого пестицида соответственно.

Пластины с нанесенными растворами пестицидов помещают в камеру для хроматографирования.

После того, как фронт растворителя поднимется на 1 см, пластину вынимают из камеры и оставляют на несколько минут до исчезновения запаха. Затем пластину орошают проявляющим реак-

тивом и подвергают действию ультрафиолетового света в течение 10–15 мин на расстоянии 20 см от источника света.

При наличии хлорорганических пестицидов на белом фоне пластинки появляются пятна серо-черного цвета, которые располагаются в следующем порядке (снизу вверх): γ-ГХЦГ(*Rf**=0,21), β-ГХЦГ(*Rf*=0,26), α-ГХЦГ(*Rf*=0,30), ДДД (*Rf*=0,32), ДДЭ (*Rf*=0,66), ДДТ(*Rf*=0,89).

По значениям соответствующих *Rf* определяют наличие хлорорганических пестицидов, присутствующих в продукте.

Для количественного определения пестицидов каждый образец анализируют не менее двух раз, проведя предварительную оценку содержания пестицидов пробы и градуировочных растворов. Объемы градуировочных растворов и их концентрации подбираются в зависимости от интенсивности окраски сравниваемых пятен и их площадей.

8.4 Обработка результатов измерений

Расчет массовой концентрации пестицидов в пробе проводят путем сопоставления площади пятна испытуемого экстракта и площади пятна градуировочного раствора, наиболее близкого по интенсивности окраски к пятну экстракта.

Массовую концентрацию каждого из хлорорганических пестицидов в анализируемой пробе X, мг/кг, вычисляют по формуле

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

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

m_1 — масса анализируемой пробы по 8.2.4 продукта, г;

S_1 — площадь пятна, полученного при нанесении анализируемого экстракта, см^2;

S_2 — площадь пятна, полученного при нанесении градуировочного раствора, см^2;

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

V_2 — объем анализируемого экстракта, нанесенного на пластину, см^3;

k — коэффициент извлечения.

Коэффициент извлечения k для каждого хлорорганического пестицида определяют отдельно с использованием контрольной пробы, в которую заранее вносят известное количество пестицида и проводят через все стадии анализа.

Коэффициент извлечения k рассчитывают по формуле

$$k = \frac{X - X_{пр}}{X_{доб}}, \quad (2)$$

где X — массовая концентрация пестицида в пробе с добавкой, мг/кг;

$X_{пр}$ — массовая концентрация пестицида в пробе, мг/кг;

$X_{доб}$ — массовая концентрация добавки пестицида, мг/кг.

Площади пятен, мм^2, полученных при нанесении анализируемого экстракта S_1 и полученных при нанесении стандартного раствора S_2 вычисляют по формулам

$$S_1 = \frac{\pi \cdot D_1^2}{4} \quad \text{и} \quad (3)$$

$$S_2 = \frac{\pi \cdot D_2^2}{4}, \quad (4)$$

где D_1 — диаметр пятна, полученного при нанесении анализируемого экстракта, см;

D_2 — диаметр пятна, полученного при нанесении стандартного раствора, см.

При нанесении всей пробы $V_1 = V_2$.

В случае, когда необходимо определить массовую концентрацию хлорорганических пестицидов в пересчете на массовую долю жира, вычисляют по формуле

---

* *Rf* — отношение расстояния от линии старта до центра зоны вещества к расстоянию от линии старта до фронта растворителя. Величина *Rf* величина постоянная для соответствующего пестицида и описанной выше системы и зависит от ряда условий: способа элюирования, качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и пр.

$$X = \frac{100 \cdot m \cdot S_1 \cdot V_1}{m_1 \cdot S_2 \cdot V_2 \cdot k \cdot B}, \quad (5)$$

где 100 — коэффициент пересчета на 1 кг жира.

B — массовая доля жира в продукте, %.

Массовую долю жира продукта определяют по ГОСТ 5867.

Вычисление массовой концентрации хлорорганических пестицидов в анализируемой пробе проводят до третьего десятичного знака. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

8.5 Метрологические характеристики

Метод тонкослойной хроматографии обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками (при P = 0,95), не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики

Диапазон массовой концентрации, мг/кг	Предел повторяемости $r_{отн.}$ %	Предел воспроизводимости $R_{отн.}$ %	Расширенная неопределенность* $U_{отн}$, %
От 0,05 до 5,0 включ.	22	30	35
* Значение расширенной неопределенности измерений) при коэффициенте охвата k = 2, установленное в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1 и ГОСТ ИСО 5725-4 (систематическая составляющая погрешности 8 %, случайная составляющая погрешности 27 %).			

8.6 Обработка результатов определения

Результат определения представляют в виде

$$X = (\overline{X} \pm U), \text{ мг/кг}, \quad (6)$$

где $\overline{X}$ — среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, (мг/кг);

U — абсолютная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата k = 2, %, рассчитываемая по формуле

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн} \cdot \overline{X}, \quad (7)$$

где $U_{отн}$ — относительная расширенная неопределенность измерений (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2, определенная по таблице 1, %.

Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности измерений.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$X = (\overline{X} \pm U_{лаб}), \text{ мг/кг}. \quad (8)$$

При условии $U_{лаб} \leq U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности измерений, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности измерений.

9 Метод газожидкостной хроматографии

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

Вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы – по 8.1 со следующим дополнением:

Хроматограф газовый, оснащенный электронозахватным детектором, и программным обеспечением для сбора и обработки данных.

Колонки капиллярные кварцевые для хроматографического разделения длиной 25—50 м и внутренним диаметром от 0,25 мм до 0,50 мм с нанесенной неподвижной фазой средней полярности типа (95 %)-диметил-(5 %)-дифенилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 — 0,5 мкм.

Допускается использование набивных колонок длиной 1−3 м и внутренним диаметром 3 — 4 мм с использованием в качестве сорбента хроматон зернением 0,16 мм − 0,20 мм с нанесенной неподвижной фазой типа SE или OV и толщиной пленки 0,5 мкм.

Подготовка набивной колонки приведена в приложении А.

Колбы мерные с притертыми пробками 2-10-2, 2-25-2 по ГОСТ 1770.

Насос вакуумный.

Стекловата или стекловолокно.

Азот газообразный по ГОСТ 9293, ос. ч.

Емкости для жидких проб стеклянные (виалы), вместимостью 2 $см^3$, снабженные крышками с силиконовой мембраной.

9.2 Подготовка к проведению измерений

9.2.1 Подготовка реактивов и материалов

9.2.1.1 Приготовление основных градуировочных растворов хлорорганических пестицидов массовой концентрации 100 $мкг/см^3$

Приготовление основных градуировочных растворов хлорорганических пестицидов массовой концентрации 100 $мкг/см^3$ — по 8.2.1.1.

9.2.1.2 Приготовление промежуточных градуировочных растворов хлорорганических пестицидов № 1 массовой концентрации 10 $мкг/см^3$

Промежуточный градуировочный раствор № 1 для каждого пестицида готовят отдельно.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ пипеткой вносят 2,5 $см^3$ основного градуировочного раствора пестицида по 9.2.1.1 и доводят до метки *н*-гексаном и перемешивают.

Срок хранения промежуточных градуировочных растворов пестицидов № 1 в склянках с плотно завинчивающимися крышками при температуре (4 ± 2) °С — не более 2 мес.

9.2.1.3 Приготовление промежуточных градуировочных растворов хлорорганических пестицидов № 2 массовой концентрации 1 $мкг/см^3$

Промежуточный градуировочный раствор № 2 для каждого хлорорганического пестицида готовят отдельно.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ пипетками вносят 2,5 $см^3$ промежуточного градуировочного раствора № 1 по 9.2.1.2 и доводят до метки *н*-гексаном и перемешивают.

Срок хранения промежуточных градуировочных растворов пестицидов № 2 в склянках с плотно завинчивающимися крышками при температуре (4 ± 2) °С — не более 2 мес.

9.2.1.4 Приготовление рабочих градуировочных растворов хлорорганических пестицидов

Для приготовления рабочих градуировочных растворов пестицидов массовой концентрации 0,02 $мкг/см^3$, 0,05 $мкг/см^3$, 0,1 $мкг/см^3$, 0,2 $мкг/см^3$ и 2,0 $мкг/см^3$ отбирают пипетками по 0,2 $см^3$, 0,5 $см^3$, 1 $см^3$, 2 $см^3$ промежуточного раствора №2 соответственно для каждого пестицида и переносят в мерные колбы на 10 $см^3$, а для раствора массовой концетрации 2,0 $мкг/см^3$ отбирают пипеткой 2 $см^3$ промежуточного раствора №1 в мерную колбу на 10 $см^3$, доводят *н*-гексаном до метки и перемешивают.

Срок хранения рабочих градуировочных растворов пестицидов в склянках с плотно завинчивающимися крышками при температуре (4 ± 2) °С — не более одного месяца.

9.2.2 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, для конкретного хроматографа и колонки подбираются индивидуально.

Рекомендуемые условия хроматографирования приведены ниже:

а) при работе с капиллярными колонками:

температура детектора – от 270 °С до 290 °С;

температура испарителя – 230 °С;

программирование температуры — двухступенчатое: начальная температура колонки — 150 °С и время анализа при этой температуре — 2 мин; скорость повышения температуры — 5 °С/мин; конечная температура колонки — 250 °С и время поддержания конечной температуры — 20 мин;

газ-носитель — азот;

давление газа-носителя — 0,8 кгс/см^2;
скорость прохождения газа-носителя через колонку —1 — 2 см^3/мин;
скорость потока газа-носителя на сбросе — от 38 см^3/мин до 39 см^3/мин;
скорость газа-поддува в детектор — 40 см^3/мин;
инжектируемый объем пробы — 1 мм^3;
б) при работе с набивными стеклянными колонками:
температура детектора — 250 °С;
температура испарителя — 230 °С;
температурный режим — изотермический;
температура колонки — 200 °С;
газ носитель — азот;
скорость газа-носителя — 30 см^3/мин;
инжектируемый объем пробы — 1 мм^3.

9.2.3 Градуировка хроматографа

Градуировка хроматографа заключается в определении времен удерживания и площадей пиков анализируемых пестицидов и выполняется путем анализа рабочих градуировочных растворов пестицидов по 9.2.1.4 в порядке возрастания массовой концентрации компонентов и условий, приведенных в 9.2.2. Каждый из градуировочных растворов анализируют не менее трех раз.

Расхождение между максимальным и минимальным значениями времен удерживания определяемых компонентов не должны отличаться друг от друга более чем на 1 %.

На основании полученных результатов с помощью компьютерной системы сбора и обработки данных методом наименьших квадратов устанавливается уравнение градуировочного графика, и определяются градуировочные коэффициенты для каждого хлорорганического пестицида отдельно.

Примечание — Градуировочные коэффициенты для каждого хлорорганического пестицида признаются приемлемыми, если они получены с коэффициентом корреляции не ниже 0,99.

Периодическую проверку градуировочных характеристик проводят, анализируя 1–2 градуировочных раствора не менее одного раза в две недели.

Градуировочная зависимость признается стабильной, если выполняется условие

$$|\bar{C}_k - C| \le 0{,}10 \cdot C, \qquad (9)$$

где $\bar{C}_k$ – среднеарифметическое значение полученных массовых концентраций пестицида, мкг/см^3;

C – заданное значение массовой концентрации пестицида в растворе, используемом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то выясняют причины полученного отрицательного результата и процедуру контроля повторяют.

9.2.4 Подготовка пробы продукта

Подготовку пробы продукта, экстракцию хлорорганических пестицидов и очистку экстракта осуществляют по ГОСТ ISO 3890-1, ГОСТ ISO 3890-2.

9.3 Проведение измерений

Для оценки фона (чистоты аналитической системы) каждый раз перед началом измерения инжектируют в прибор 1 мм^3 чистого растворителя (*н*-гексана) и записывают хроматограмму, на которой не должны присутствовать посторонние пики.

Сухой очищенный остаток, полученный по 9.2.4, непосредственно перед проведением измерений, растворяют в круглодонной колбе вместимостью 25 см^3, вносят пипеткой 2 см^3 *н*-гексана и перемешивают. Переносят в виалу и отбирают 1 мм^3 анализируемой пробы продукта, вводят ее в испаритель газового хроматографа и выполняют хроматографическое разделение в условиях, приведенных в 9.2.3.

По каждой анализируемой пробе проводят два параллельных измерения в условиях повторяемости.

9.4 Обработка результатов измерений

Идентификацию хлорорганического пестицидов на полученной хроматограмме, из очищенного экстракта анализируемой пробы, проводят, сравнивая время удерживания полученных пиков с временем удерживания пиков, полученных по градуировочным растворам хлорорганических пестицидов.

Массовую концентрацию каждого хлорорганического пестицида в анализируемой пробе, X,

мг/кг, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{m \cdot k}, \quad (11)$$

где C – массовая концентрация хлорорганического пестицида в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику мкг/см^3;

V – конечный объем экстракта пробы, см^3;

m – масса пробы, используемой для экстракции, г;

k – коэффициент извлечения.

Коэффициент извлечения k для каждого пестицида определяется исполнителем отдельно с использованием контрольной пробы, в которую заранее вносят известное количество пестицида и проводят через все стадии анализа.

Коэффициент извлечения k рассчитывают по формуле

$$k = \frac{X - X_{пр}}{X_{доб}}, \quad (12)$$

где X – массовая концентрация пестицида в пробе с добавкой, мг/кг;

$X_{пр}$ – массовая концентрация пестицида в пробе, мг/кг;

$X_{доб}$ – массовая концентрация добавки пестицида в пробу, мг/кг.

В случае, когда необходимо определить массовую концентрацию хлорорганических пестицидов в пересчете на массовую долю жира, применяют формулу

$$X = \frac{C \cdot V}{m \cdot k \cdot B}, \quad (13)$$

где 100 – коэффициент пересчета на 1 кг жира.

B – массовая доля жира в продукте, %.

Массовую долю жира продукта определяют по ГОСТ 5867.

Вычисление массовой концентрации хлорорганических пестицидов в анализируемой пробе проводят до третьего десятичного знака.

9.5 Метрологические характеристики

Метод газожидкостной хроматографии обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками (при $P = 0,95$), не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 — Метрологические характеристики

Диапазон массовой концентрации, мг/кг	Предел повторяемости $r_{отн.}$ %	Предел воспроизводимости $R_{отн.}$ %	Расширенная неопределенность* $U_{отн}$ %
От 0,005 до 0,100 включ.	11	19	27
Св. 0,1 до 0,5 включ.	6	12	18

* Значение расширенной неопределенности измерений при коэффициенте охвата $k_{ох} = 2$, установленное в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1 и ГОСТ ИСО 5725-4 (для диапазона массовой концентрации 0,005 — 0,100 мг/кг систематическая составляющая погрешности 5 %, случайная составляющая погрешности 22 %, для диапазона массовых концентраций 0,1 — 0,5 мг/кг систематическая составляющая погрешности 3 %, случайная составляющая погрешности 15 %).

9.6 Оформление результатов определения

Результаты определения представляют в виде

$$X = (\bar{X} \pm U), \text{ мг/кг}, \quad (14)$$

где $\bar{X}$ – среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, (мг/кг);

U – абсолютная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата $k = 2$, %, рассчитываемая по формуле

$$U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X}, \quad (15)$$

где $U_{отн}$ – относительная расширенная неопределенность измерений (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ определенная по таблице 2, %.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$X = (\bar{X} \pm U_{лаб}), \text{ мг/кг}, \quad (16)$$

при условии $U_{лаб} \leq U$, где $U_{лаб}$ – значение расширенной неопределенности измерений, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение расширенной неопределенности измерений.

9.7 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений предусматривает:

- оценку погрешности измерений при реализации отдельной контрольной процедуры проводят методом добавок с использованием стандартных образцов для контроля, сравнивая результат контрольной процедуры с нормативом контроля по [3];
- контроль стабильности результатов измерений проводят на основе контроля стандартного отклонения промежуточной прецезионности и контроля стабильности показателя правильности по ГОСТ ИСО 5725-6 с применением контрольных карт Шухарта.

При неудовлетворительных результатах контроля качества результатов измерений выясняют и устраняют причины отклонений.

9.8 Проверка приемлемости результатов измерений

9.8.1 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений хлорорганических пестицидов, полученных в условиях повторяемости, проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6.

Результаты измерений, выполненные в условиях повторяемости, считаются приемлемыми, если выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot \bar{X}. \quad (17)$$

Если данное условие не выполнено, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6.

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам анализа.

9.8.2 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов в анализируемой пробе, полученных в условиях воспроизводимости (в двух лабораториях), проводят с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6.

Результаты измерений, выполненные в условиях воспроизводимости, считаются приемлемыми, если выполняется условие

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot R \cdot \bar{X}. \quad (18)$$

В случае если предел воспроизводимости превышен, необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах низкой прецизионностью метода измерений и/или различием в анализируемых пробах. Для проверки прецизионности в условиях повторяемости каждая из лабораторий должна следовать процедурам, описанным в ГОСТ ИСО 5725-6.

10 Требования, обеспечивающие безопасность

При выполнении работ следует соблюдать следующие требования:

- помещение, в котором проводят анализ, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021. Работу с реактивами необходимо проводить в вытяжном шкафу. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установ-

ленных требованиями ГОСТ 12.1.005;

- требования электробезопасности – по ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации приборов;

- требования взрывобезопасности – по ГОСТ 12.1.010;

- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожаробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.018 и быть оснащено средствами пожаротушения – по ГОСТ 12.4.009;

- при работе с концентрированными кислотами и щелочами необходимо использовать спецодежду, защитные очки и резиновые перчатки. При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

К выполнению работ допускаются лица, имеющие квалификацию инженер, техник или лаборант, владеющие знаниями в области газовой хроматографии, навыками проведения анализа и изучившие инструкцию по эксплуатации используемой аппаратуры.

Приложение А
(справочное)

Подготовка набивной хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 1−3 м и внутренним диаметром 3−4 мм последовательно промывают этиловым спиртом, ацетоном и хлороформом, сушат при температуре 100 °С – 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем Хромосорб W-HP или Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с нанесенной неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или SE-60.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из стекловолокна, промытого последовательно ацетоном и *н*-гексаном, и присоединяют к вакуумному насосу. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

Заполненную сорбентом колонку устанавливают в термостат колонок и прогревают в потоке газа носителя для удаления летучих соединений, присоединяя один её конец к устройству ввода пробы. Во избежание загрязнения детектора другой конец колонки к детектору не подсоединяют. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35−45 $см^3$/мин, выдерживают колонку при температуре 60 °С − 70 °С в течение 20−30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2−3 град/мин от 230 °С до 250 °С и при такой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

Библиография

[1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции», принятый Решением Совета Евразийской Экономической комиссии № 880 от 9 декабря 2011 г.

[2] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции», принятый Решением Совета Евразийской Экономической комиссии № 67 от 9 октября 2013 г.

[3] РМГ 76−2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 637.147.2:543.06:006.354 МКС 67.100.10

Ключевые слова: молоко, продукты молочные, пестициды хлорорганические, реактивы, экстракция, тонкослойная хроматография, газожидкостная хроматография, электронозахватный детектор, камера, сорбент, колонка, обработка результатов, приемлемость

Редактор *М.Е. Никулина*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *А.В. Балвановича*

Подписано в печать 15.02.2016. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 45 экз. Зак. 116.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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

gost.e-ecolog.ru