ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53911— 2010

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение хлорорганических пестицидов методом газожидкостной хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») при участии Государственного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт консервной и овощесушильной промышленности» (ГНУ «ВНИИКОП»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 ноября 2010 г. № 363-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2012 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2011
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2012

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение хлорорганических пестицидов методом газожидкостной хроматографии

Vegetable oils. Determination of organochlorine pesticides using gas-liquid chromatography method

Дата введения — 2012—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на растительные масла и устанавливает метод определения хлорорганических пестицидов (ДДТ — 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтан, ДДЭ — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтилен, ДДД — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтан, α-, β- и γ-изомеры ГХЦГ — гексахлорциклогексана) с применением газожидкостной хроматографии.

Диапазон измерений массовой доли хлорорганических пестицидов — от 0,001 до 0,2 мг/кг включ.

Требования к контролю точности результатов определения хлорорганических пестицидов изложены в разделе 10.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

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

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

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

ГОСТ Р 52062—2003 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб

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 12.4.009—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 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия. Методы испытаний

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 в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт 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 Сущность метода

Метод основан на экстракции хлорорганических пестицидов из пробы продукта перераспределением в несмешивающихся жидкостях, очистке экстракта путем деструкции липидных компонентов матрицы серной кислотой и хроматографическом анализе очищенного экстракта при помощи газожидкостной хроматографии.

4 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины, установленные [1].

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

Весы лабораторные с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания ± 0,001 г.

Хроматограф газовый, снабженный детектором электронного захвата или детектором постоянной скорости рекомбинации электронов, обеспечивающий предел детектирования по хлору не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/см^3 и относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала детектора не более 5 %, с программным обеспечением для обработки полученных результатов измерений.

Колонка для газовой хроматографии капиллярная кварцевая с неподвижной жидкой фазой (5 % фенил, 95 % диметилполисилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной слоя неподвижной жидкой фазы 0,25 мкм.

Испаритель ротационный вакуумный.

Термометр технический стеклянный с пределом измерения температуры от 0 °С до 150 °С по ГОСТ 28498.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3 по ГОСТ 1770.

Колбы остродонные вместимостью 25, 50 см^3 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336.

Воронка делительная грушевидная вместимостью 250, 500 см^3 по ГОСТ 25336.

Пипетки градуированные, исполнения 2-го класса точности, вместимостью 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227.

н-гексан ч. д. а., по документу, утвержденному в установленном порядке.

Ацетонитрил для хроматографии с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава хлорорганических пестицидов (ДДТ, ДДД, ДДЭ, α-, β- и γ-изомеры ГХЦГ) или вещества гарантированной чистоты с массовой долей основного вещества не менее 90 %, с погрешностью аттестованного значения ± 0,2 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ Р 51652.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Допускается применять другие средства измерения, вспомогательное оборудование, мерную посуду, материалы и реактивы по качественным, техническим и метрологическим характеристикам не ниже указанных.

6 Отбор проб продукта

Отбор проб — по ГОСТ Р 52062.

7 Подготовка к определению хлорорганических пестицидов

7.1 Приготовление стандартного раствора пестицида

Пробу пестицида (10 ± 0,1) мг растворяют в 10 см^3 н-гексана в мерной колбе вместимостью 50 см^3, объем содержимого доводят до метки н-гексаном и тщательно перемешивают. Получают основной раствор пестицида массовой концентрации 0,2 мг/см^3.

Срок хранения основного раствора — не более 3 мес.

Из основного раствора готовят не менее пяти градуировочных растворов каждого пестицида в диапазоне массовых концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3 путем разбавления основных растворов н-гексаном с использованием пипеточных дозаторов и мерных колб соответствующей вместимости.

Срок хранения градуировочных растворов — не более 2 недель.

7.2 Условия проведения хроматографического анализа

Колонка	Кварцевая капиллярная колонка с неподвижной жидкой фазой (5 % фенил, 95 % диметилполисилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной слоя неподвижной жидкой фазы 0,25 мкм
Температура инжектора	250 °С
Температура колонки	210 °С
Температура детектора	300 °С
Объем анализируемого раствора, вводимый в инжектор	1 мм^3
Способ ввода пробы	Ввод пробы с расщеплением потока в соотношении 1:20
Скорость потока газа-носителя через колонку	2 см^3/мин

7.3 Градуировка хроматографа

Проводят хроматографический анализ каждого градуировочного раствора, регистрируя время удерживания и площадь пика каждого пестицида.

Площадь пика пестицида (S) и его массовая концентрация в градуировочном растворе (c) находятся в функциональной зависимости вида

$$c = KS, \quad (1)$$

где K — градуировочный коэффициент.

Градуировочные коэффициенты K в формуле (1) для каждого пестицида рассчитывают по результатам однократного анализа градуировочных растворов с помощью системы автоматизированной обработки данных или, при ее отсутствии в составе хроматографа, по методу наименьших квадратов, полагая свободный член в уравнении регрессии, равным нулю, по формуле

$$K = \frac{\Sigma(S_i c_i)}{\Sigma S_i^2}, \quad (2)$$

где S_i — площадь пика пестицида при анализе i-го градуировочного раствора, мм^2;

c_i — массовая концентрация пестицида в i-м рабочем растворе, мкг/см^3.

Градуировочная характеристика для данного пестицида признается приемлемой, если она получена с коэффициентом корреляции не ниже 0,99.

7.3.1 Контроль стабильности градуировочных характеристик

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно перед началом работы.

В качестве контрольного образца используют смешанный раствор определяемых пестицидов в н-гексане массовой концентрацией каждого пестицида, соответствующей середине диапазона градуировки.

Регистрируют не менее двух хроматограмм контрольного раствора и идентифицируют пики пестицидов по времени удерживания. При помощи градуировочной зависимости, найденной по 7.3, рассчитывают массовую концентрацию каждого пестицида в контрольном растворе.

Проверяют повторяемость значений массовой концентрации каждого пестицида в контрольном растворе по формуле

$$|C_{к,\,1} - C_{к,\,2}| \le 0{,}05 \cdot \overline{C}_к \qquad (3)$$

где $C_{к,\,1}$ и $C_{к,\,2}$ — массовые концентрации пестицида, полученные по первой и второй хроматограммам соответственно, мкг/см^3;

$\overline{C}_к$ — среднеарифметическое значение $C_{к,\,1}$ и $C_{к,\,2}$, мкг/см^3.

При выполнении условия повторяемости определяют массовую концентрацию каждого пестицида в контрольном растворе как среднеарифметическое значение двух анализов ($C_к$, мкг/см^3). Если это условие не выполняется, находят и устраняют причины, после чего контроль повторяемости значений массовой концентрации пестицидов проводят заново.

Градуировочная зависимость признается стабильной, если выполняется условие:

$$|\overline{C}_к - C| \le 0{,}12 \cdot C,$$

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

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то процедуру контроля повторяют и при получении неудовлетворительного результата контроля градуировку хроматографа проводят заново.

8 Порядок определения хлорорганических пестицидов

8.1 Экстракция хлорорганических пестицидов

(2 ± 0,001) г растительного масла помещают в колбу и растворяют в 25 см^3 н-гексана, раствор переносят в делительную воронку, добавляют 20 см^3 ацетонитрила, насыщенного н-гексаном, содержимое воронки интенсивно встряхивают примерно 0,5 мин. После разделения слоев нижний ацетонитрильный слой отбирают в отдельную емкость. Из верхнего гексанового слоя экстрагируют оставшуюся часть хлорорганических пестицидов еще два раза в тех же условиях, используя свежие порции ацетонитрила, насыщенного н-гексаном.

8.2 Очистка экстракта хлорорганических пестицидов

8.2.1 Переэкстракция хлорорганических пестицидов в н-гексан

Полученный по 8.1 раствор ацетонитрильного экстракта переносят в делительную воронку, куда добавляют 250 см^3 раствора хлорида натрия массовой концентрации 50 г/см^3 и 50 см^3 н-гексана. Содержимое воронки интенсивно встряхивают примерно 0,5 мин, при этом хлорорганические пестициды переходят в верхнюю гексановую фазу, а часть компонентов остается в водно-ацетонитрильной фазе. После разделения слоев нижний слой отбрасывают, к оставшемуся в делительной воронке гексановому экстракту добавляют 50 см^3 дистиллированной воды. Содержимое воронки интенсивно встряхивают, после разделения слоев нижний водный слой отбрасывают. Процедуру промывки гексанового экстракта дистиллированной водой повторяют еще два раза в тех же условиях.

8.2.2 Очистка гексанового экстракта серной кислотой

В делительную воронку, содержащую полученный по 8.2.1 гексановый экстракт, добавляют 10 см^3 серной кислоты, насыщенной безводным сульфатом натрия. Содержимое воронки осторожно взбалтывают в течение 1 мин, после разделения слоев нижний сернокислотный слой отбрасывают.

ВНИМАНИЕ! При обработке гексанового экстракта серной кислотой делительную воронку не следует энергично встряхивать, поскольку при этом происходит интенсивное окисление компонентов пробы с выделением тепла и газов, способное привести к выталкиванию пробки и выбросу содержимого.

Обработку гексанового экстракта серной кислотой повторяют в тех же условиях, используя свежие порции кислоты, до тех пор, пока нижний сернокислотный слой не станет бесцветным. Для удаления остатков серной кислоты из очищенного таким образом гексанового экстракта в делительную воронку добавляют 25 см^3 дистиллированной воды, содержимое воронки встряхивают, после разделения слоев нижний водный слой отбрасывают. Данную процедуру повторяют еще два раза, используя свежие порции дистиллированной воды.

8.3 Подготовка экстракта хлорорганических пестицидов к хроматографическому анализу

Экстракт, полученный по 8.2.2, фильтруют в остродонную колбу через воронку с ватным тампоном, поверх которого насыпан слой безводного сульфата натрия толщиной около 1 см. Фильтрат досуха упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не более 40 °С. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 см^3 н-гексана, колбу немедленно закупоривают пробкой, содержимое осторожно перемешивают до полного растворения сухого остатка.

8.4 Хроматографический анализ хлорорганических пестицидов

Раствор, полученный по 8.3, подвергают хроматографическому анализу при условиях, описанных в 7.2. При обнаружении на хроматограмме пиков, совпадающих по времени удерживания с пиками пестицидов на хроматограммах градуировочных растворов, делают вывод о присутствии данных пестицидов в анализируемой пробе продукта.

9 Обработка результатов определения хлорорганических пестицидов

Массовую долю хлорорганического пестицида в анализируемой пробе X, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{SKV}{m}, \quad (4)$$

где S — площадь пика пестицида на хроматограмме экстракта из анализируемой пробы, мм^2;

K — градуировочный коэффициент для данного пестицида, мкг/см^3/мм^2;

V — объем н-гексана, использованный для растворения сухого остатка, см^3;

m — масса анализируемой пробы по 8.1, г.

Вычисления проводят до третьего десятичного знака.

За окончательный результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленное до второго десятичного знака. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости, составляющего 20 %.

10 Контроль точности результатов определения хлорорганических пестицидов

Контроль точности результатов определения при реализации настоящей методики для целевого использования определяет конкретная лаборатория (после аттестации), при этом должны быть предусмотрены:

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

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

Периодичность контроля выполнения определения на основе оценки погрешности измерений при реализации отдельной контрольной процедуры, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов определения регламентируют в установленном порядке.

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

11 Требования, обеспечивающие безопасность

При выполнении работ необходимо соблюдать следующие требования:

- помещение лаборатории должно быть оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021;
- содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать норм, установленных ГОСТ 12.1.005;
- безопасность при работе с химическими реактивами в соответствии с ГОСТ 12.1.007;
- требования техники безопасности при работе с электроустановками в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и быть оснащено средствами пожаротушения в соответствии с ГОСТ 12.4.009.

12 Требования к квалификации оператора

К выполнению определения 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 определения.

Библиография

[1] Федеральный закон ФЗ-90 от 18 июня 2008 г. «Технический регламент на масложировую продукцию»

УДК 637.11:543:006.354 ОКС 67.200.10 Н09 ОКСТУ 9141

Ключевые слова: растительные масла, хлорорганические пестициды, газожидкостная хроматография, экстракция, массовая доля хлорорганических пестицидов

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 26.09.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 63 экз. Зак. 837.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru