



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

СУ, ТАҒАМ ӨНІМДЕРІ, ЖЕМ-ШӨП ЖӘНЕ ТЕМЕКІ ӨНІМДЕРІ
Хлорорганикалық пестицидтерді
хроматографиялық әдістермен анықтау

ВОДА, ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ, КОРМА И ТАБАЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ
Определение хлорорганических
пестицидов хроматографическими методами

КР СТ 2011-2010

Ресми басылым

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

Астана



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

СУ, ТАҒАМ ӨНІМДЕРІ, ЖЕМ-ШӨП ЖӘНЕ ТЕМЕКІ ӨНІМДЕРІ

**Хлорорганикалық пестицидтерді
хроматографиялық әдістермен анықтау**

ҚР СТ 2011-2010

Ресми басылым

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

Астана

Алғысөз

1 Техникалық реттеу және метрология комитетінің «Қазақстанның стандарттау және сертификаттау институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны және экологиялық қауіпсіздік саласындағы №71 «Қоршаған орта нысандары. Өнеркәсіптік қалдықтар» стандарттау жөніндегі ТК ӘЗІРЛЕҢДІ ЖӘНЕ ЕҢГІЗДІ

2 Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2010 жылғы 8 қарашасындағы №500-од бұйрығымен **БЕКІТІЛДІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫСҚА ЕҢГІЗДІ**

3 Осы стандартта Қазақстан Республикасының 2004 жылғы 9 қарашасындағы №603-II «Техникалық реттеу туралы» Занының ережелері іске асырылды және 1991 жылғы 29.07. №6129-91 «Адсорбциялық жоғары тиімді сұйықтық хроматография әдісімен коршаған орта нысандарын және тағам өнімдерінде, биоматериалдағы олардың метаболиттерін және хлорорганикалық пестицидтерді топтық сәйкестіндіру жөніндегі әдістемелік нұсқаулар» талаптары ескерілді, Клисенко, 1 том, ЛИВ Антонов 1989ж., ГОСТ Р 52698-2006.

4 АЛҒАШ РЕТ ЕҢГІЗІЛДІ

**5 БІРІНШІ ҚАЙТА ҚАРАУ МЕРЗІМІ
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ**

2014 жыл
5 жыл

Осы стандартқа енгізілген өзгертулер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» сілтемесінде, ал өзгертулер мәтіні - «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттың сілтемелерінде жарияланады. Осы стандартты қайта қарған (жойған) немесе аудыстырган жағдайда тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесінде жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрія және жаңа технологиялар министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитеті рұқсатының ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

Мазмұны

1 Қолдану саласы	1
2 Нормативтік сілтемелер	1
3 Өлшеулерді орындауға арналған талаптар	3
4 Жұка қабатты хроматография әдісі	3
5 Адсорбциялық жоғары тиімділікті сұйықтық хроматографиясының әдісі	13
6 Газ сұйықтықты хроматография әдісімен құрама жемде және құрама жем шикізаттарында ХОП анықтау	16
7 Өлшеулер нәтижелерінің сапасын бақылау	25
А қосымшасы (міндепті)	26

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ**СУ, АЗЫҚ - ТҮЛІК ӨНІМДЕРІ, ЖЕМ ЖӘНЕ ТЕМЕКІ ӨНІМДЕРІ****Хлорорганикалық пестицидтерді
хроматографиялық әдістермен анықтау****Енгізілген күні 2012-01-01****1 Қолдану саласы**

Осы стандарт хлорорганикалық пестицидтерді (ары қарай ХОП) анықтау әдістерін белгілейді: ДДТ - 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтан және оның метаболиттер: ДДД - 4,4'-дихлордифенилдихлорэтан және ДДЭ - 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен; ГХЦГ және оның изомерлері: линдан- гамма-изомер гексахлорциклогексан, альфа - гексахлорциклогексан изомерлері, гексахлорциклогексан бета-изомерлері, гексахлорбензол, гептахлор, кельтан және жұқа қабатты альдрин, жоғары тиімді сұйықтықты және газды сұйықтықты хроматография.

Осы стандарт суға, азық - түлік өнімдеріне, жемшөпте және темекі өнімдеріне қолданылады.

«Жемшөптердің және жемшөпті қоспалардың қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламентіне, «Халыққа арналған ауыз су қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламентіне, «Ет және ет өнімдерінің қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламентіне, «Сүт және сүт өнімдерінің қауіпсіздігіне талаптар», «Тағам өнімдеріне санитарлық-эпидемиологиялық талаптар» техникалық регламенттеріне белгіленген бақыланатын көрсеткішке техникалық талаптар.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет:

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2009 жылғы 16.01. №14 «Өрт қауіпсіздігіне жалпы талаптар» техникалық регламенті.

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2009 жылғы 16.01. №16 «Нысандарды корғауга арналған өрт техникасының қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламенті.

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2008 жылғы 11.03. №230 «Сүт және сүт өнімдерінің қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламенті.

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2008 жылғы 18 наурыздағы №263 «Жемшөптердің және жемшөпті қоспалардың қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламенті.

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2008 жылғы 8.04. №336 «Ет және ет өнімдерінің қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламенті.

Қазақстан Республикасы Үкіметінің қаулысымен бекітілген 2008 жылғы 13.05. №456 «Халыққа арналған ауыз судың қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламенті.

ҚР СТ 1.9-2007 Қазақстан Республикасында стандарттау жөніндегі халықаралық, өнірлік және ұлттық стандарттарды және нормативтік құжаттарды қолдану тәртібі

Ресми басылым

ҚР СТ 2011-2010

ҚР СТ 2.21-2007 Қазақстан Республикасының мемлекеттік өлшеу бірліктерінің жүйесі. Өлшеу құралдарының типін бекіту және сынау жүргізу тәртібі.

ҚР СТ 2.30-2007 ҚР МӘЖ. Өлшеу құралдарын метрологиялық аттестациясын жүргізу тәртібі.

ҚР СТ 2.4-2007 ҚР МӘЖ. Өлшеу құралдарын түгендеу. Ұйымдастыру және еткізу тәртібі.

ҚР СТ 2.75-2009 Қазақстан Республикасының мемлекеттік өлшеу бірліктерін қамтамасыз ету жүйесі. Сынақ жабдығын аттестациялау тәртібі.

ГОСТ 12.1.019-79 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі. Электр қауіпсіздігі. Жалпы талаптар және қорғау түрлерінің номенклатурасы.

ГОСТ 1277-75 Реактивтер. Азотты қышқылды күміс. Техникалық шарттар.

ГОСТ 1770-74 Зертханалық шыны өлшеуіш ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, тұтіктер. Жалпы техникалық шарттар.

ГОСТ 2603-79 Ацетон. Техникалық шарттар.

ГОСТ 3760-79.Реактивтер. Сулы аммиак. Техникалық шарттар.

ГОСТ 3956-76 Техникалық силикагель. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4204-77 Реактивтер. Күкірт қышқылы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4166-76 Реактивтер. Күкірт қышқылды натрий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4201-79 Реактивтер. Қөмірқышқылды қышқыл натрий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4220-75 Реактивтер. Екі хромды қышқылды калий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 4233-77 Реактивтер. Хлорлы натрий. Техникалық шарттар.

ГОСТ 5962-67 Ректификатталған этил спирті. Техникалық шарттар.

ГОСТ 6709-72 – Тазартылған су. Техникалық шарттар.

ГОСТ 9147-80 Зертханалық фарфор ыдыс және жабдық. Техникалық шарттар.

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

ГОСТ 10929-76 Реактивтер. Пероксид сутегі. Техникалық шарттар.

ГОСТ 12026-76 Зертханалық сұзгілеу қағазы. Техникалық шарттар.

ГОСТ 20015-88 Хлороформалар. Техникалық шарттар.

ГОСТ 21400-75 Химиялық зертханалық шынылар. Техникалық шарттар. Сынау әдістері.

ГОСТ 24104-2001 Зертханалық таразылар. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 25336-82 Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Типтер, негізгі параметрлер және өлшемдер

ГОСТ 25706-83 Лупалар. Типтер, негізгі параметрлер. Жалпы техникалық талаптар

ГОСТ 29227-91 Зертханалық шыны ыдыс. Мөлшерлегіш тамызғыштар. 1-бөлім. Жалпы талаптар.

ГОСТ ИСО 5725-1-2003. Әдістердің және өлшеу нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстылығы және дәл нәзіктігі). 1-бөлім. Негізгі ережелер және анықтамалар.

ГОСТ ИСО 5725-2-2003. Әдістердің және өлшеу нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстылығы және дәл нәзіктігі). 2-бөлім. Стандартты өлшеу әдісінің қайталанушылығын және жаңғыртушылығын анықтаудың негізгі әдісі.

ГОСТ ИСО 5725-6-2003* Әдістердің және өлшеу нәтижелерінің дәлдігі (дұрыстылығы және дәл нәзіктігі). 6-бөлім. Тәжірибеде дәлдік мәндерін қолдану.

ГОСТ Р 51419-99* Жемшөптер, құрама шөптер, құрама шөп шикізаттары. Сыналатын сынамаларды дайындау.

* ҚР СТ 1.9 сәйкес қолданылады.

«Тағам өнімдеріне санитарлық-эпидемиологиялық талаптары» ҚР ДМ 2010 жылғы 06.08 №611 бұйрығы.

ЕСКЕРТПЕ: Осы стандартты пайдаланған кезде ағымдағы жылғы жай-күйі бойынша жыл сайын шығатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар сілтемесі» атты акпарааттық сілтемелер және ағымдағы жылы жарияланған ай сайын шығатын акпарааттық сілтемелер бойынша сілтемелік стандарттар колданысын тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылған (өзгертілген) болса, онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) құжатты басшылыққа алу қажет. Егер сілтемелік құжат ауыстырылмай жойылса, онда оған сілтеме берілген ережелер осы сілтемеге катыссыз болімде колданылады.

3 Өлшеулерді орындауға арналған талаптар

3.1 Жұмыстарды қауіпсіз жүргізу шарттары

3.1.1 Талдауларды практикалық орындауға осы стандартпен танысқан және зертханада жұмыс кезінде қауіпсіздік техникасы бойынша нұсқаулықтан өткен (нұсқаулық журналында белгілеумен) мамандар жіберіледі.

3.1.2 Электр қондырғылармен жұмыс кезінде ГОСТ 12.1.019 бойынша электр қауіпсіздігі.

3.1.3 Зертхана үй-жайы «Өрт қауіпсіздігіне жалпы талаптар» техникалық регламенті бойынша өрт қауіпсіздігі талаптарына сәйкес келуі тиіс және «Нысандарды қорғауға арналған өрт техникасының қауіпсіздігіне талаптар» техникалық регламентіне сәйкес өрт сөндіру құралдары болуы тиіс.

3.2 Мамандардың біліктілігіне талаптар

Өлшеуді қолданылатын жабдықты пайдалану жөніндегі нұсқаулықты оқып-білген және зертханалық жұмыстардың техникасын билетін маман жүргізе алады.

3.3 Өлшеулерді орындау шарттары

- коршаған ауа температурасы (20 ± 10) °C;
- 84 кПа-дан 106,7 кПа дейін атмосфералық қысым;
- салыстырмалы ылғалдық (65 ± 15) %.

3.4 Органикалық еріткіштермен, улы заттармен, құнарланған қышқылдармен жұмыс кезінде қауіпсіздік ережелерін сақтау қажет.

4 Жұқа қабатты хроматография әдісі

4.1 Әдістің маңыздылығы

Әдіс сығындыларды тазартудан және зерттелетін үлгілерден оларды сығындалудан кейін әр түрлі қозғалмалы еріткіштер жүйелерінің жұқа қабындағы хлорлы пестицидтердің хроматографиясына негізделген.

4.2 Әдістің метрологиялық сипаттамасы 1-кестеде көрсетілген.

1-кесте – Метрологиялық сипаттама

Талданатын сынама	Табу шектігі, мг/дм ³ немесе мг/кг	Қосарлас анықтамалардың саны, п	Стандартты ауытқу, S %	Салыстырмалы ауытқу, Sr %	n=5 және a=0,95 кезіндегі сенімді интервал, %
Су	0,005	7	10	10,7	93,0 ± 7,7
Шарап	0,005	7	12	13,3	90,0 ± 9,0
Көкөністер	0,050	7	12	14,4	83,0 ± 9,0
Жемістер	0,050	6	9	11,1	81,0 ± 7,4
Астық	0,050	7	10	13,3	75,0 ± 7,5
Шөп	0,025	10	12	16,2	74,0 ± 7,6
Сүт	0,040	13	16	18,6	86,0 ± 8,9
Сары май	0,050	8	17	20,0	83,0 ± 12,0
Балық	0,050	10	12	14,1	83,0 ± 7,6
Ет	0,050	10	15	17,2	87,0 ± 9,5
Мал майы	0,040	6	12	14,6	82,0 ± 9,9
Қант	0,020	6	5	5,1	97,0 ± 4,13

0,005 мг/кг-нан 2,0 мг/кг дейін немесе мг/дм³ анықталған шоғырланулар диапазоны.

4.3 Аппаратура, материалдар және реагенттер

4.3.1 Аппаратура және материалдар

- ГОСТ 24104 бойынша a± 0,0001 г шактамалы абсолютті қателігінің аса шектігі бар дәлдіктегі арнайы аналитикалық таразылар;
- ГОСТ 24104 бойынша a± 0,01 г шактамалы абсолютті қателігінің аса шектігі бар дәлдіктегі арнайы аналитикалық таразылар;
 - колданыстағы нормативті құжаттамалар бойынша ротациялық буландырыш;
 - қолданыстағы құжаттама бойынша сілкүге арналған аппарат;
 - УФС-254 хроматографиялық сөүлелендіргіш немесе ПРК-4 сынапты-кварцтық лампа;
 - ГОСТ 25336 бойынша К-1-250-29/32 айдау колбалары;
 - ГОСТ 25336 бойынша Гр-25-14/23 колбалары;
 - ГОСТ 1770 бойынша 2-50-2; 2-100-2; 2-500-2 өлшеуіш колбалар;
 - ГОСТ 25336 бойынша В-56-80 ХС құйғыш;
 - ГОСТ 25336 бойынша Кн-1-250-29/32 конустық колба;
 - ГОСТ 1770 бойынша 1-50, 1-100 өлшеуіш цилиндрлер;
 - ГОСТ 25336 бойынша 10 см³ сыйымдылықты тығыз жабылған тығындары бар түтіктер;
 - 500, 1000 см³ № сыйымдылықты тығыз жабылған қақпағымен шыны банкалар;
 - ГОСТ 25336 бойынша ВД-100-29/32, ВД-250-29/32 бөлгіш құйғыштар
 - ГОСТ 25336 бойынша В-1-50 стакан;
 - ГОСТ 29227 бойынша 1-2-2-5, 1-2-2-10 тамызғыштары;
 - ГОСТ 21400 бойынша химиялық-зертханалық шыныдан жасалынған таяқша;
 - ГОСТ 12026 бойынша зертханалық сұзгілеу қағазы немесе қағаз сұзгілері;
 - қолданыстағы нормативтік құжаттамалар бойынша хроматографиялық тілімдер;
 - хроматографиялауга арналған камера: тегістелген қақпакпен жабылатын, жазық түпті ыдыс және ГОСТ 25336 бойынша эксикатор камера;
 - шыны пульверизатор;

- құрамында майы бар өнімдерден алынған сыйындыларды тазартуға арналған шыны хроматографиялық бағана: тар бөлігі - ұзындығы (50 ± 2) см, диаметр ($1,7 \pm 0,3$) см, кең бөлігі - ұзындығы ($1,5 \pm 2$) см, диаметр ($2,5 \pm 0,2$) см.

4.3.2 Реактивтер

- ГОСТ 4204 бойынша құқірт қышқылы, х.т., $1,84 \text{ г}/\text{см}^3$ тығыздығымен;
- дефлегматормен айдалған және кристалды құйдіргіш калиймен кептірілген, тазартылған сүмен жуылған, құнарланған құқірт қышқылымен тазартылған, т., гексан;
- ГОСТ 2603 бойынша ацетон, х.т., айдалған;
- ГОСТ 3760 бойынша сулы аммиак, т.ү.т.;
- ГОСТ 5962 бойынша техникалық ректификатталған этил спирті;
- ГОСТ 20015 бойынша айдалған хлороформалар, х.т.;
- колданыстағы нормативті құжаттамалар бойынша дистиллді эфир;
- ГОСТ 10929 бойынша пероксид сутегі, 30 %-дық ерітінді;
- ГОСТ 4166 бойынша сұсыз натрий сульфаты, т.;
- ГОСТ 4201 бойынша көмірқышқылды қышқыл натрий, т.ү.т.;
- қолданыстағы нормативті құжаттамалар бойынша қымыздықты қышқылды калий;
- ГОСТ 4233 бойынша хлорлы натрий, х.т.;
- қолданыстағы нормативті құжаттамалар бойынша төрт хлорлы көміртек;
- ГОСТ 1277 бойынша азотты қышқылды күміс, х.т.;
- ГОСТ 3956 бойынша 0,30 мм елеуіш арқылы еленген және ұсакталған АСК таңбалы силикагель;
- ГОСТ 6709 бойынша тазартылған су;
- кез келген таңбадағы белсендерілген көмір;
- pH анықтауга арналған әмбебап индикаторлы қағаз;
- хлорорганикалық пестицидтер құрамындағы стандартты мемлекеттік үлгілер (МСҮ): ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ кем дегендे 90 % негізгі заты бар кепілдендерілген жиілік заттары;
- хлорорганикалық пестицидтер ерітінділер құрамының аттестацияланған қоспалары: ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ.

1-ЕСКЕРТПЕ Ұқсас метрологиялық сипаттамалары бар немесе жоғары реактивтер, өлшеуіш ыдыстар, аппаратуралы қолдану жіберіледі.

2-ЕСКЕРТПЕ ҚР СТ 2.21 сәйкес типтерді бекіту немесе ҚР СТ 2.30 сәйкес метрологиялық аттестациялау, ҚР СТ 2.4 сәйкес өлшеу құралдарын түгендөу максатында сынауга жататын қолданылатын өлшеу құралдары және Қазақстан Республикасының мемлекеттік өлшеу бірліктерін камтамасыз ету реестріне енгізуге сынап жабдығы ҚР СТ 2.75 сәйкес аттестациялауга жатады.

4.4 Сынақтарға дайындық

4.4.1 АСК таңбалы силикагельді тазарту

Стаканға силикагельді салады, гексанмен құяды, арапастырады, гександы төгіп тастайды. Жууды үш рет қайталайды. Жуылған силикагельді 2 сағат ішінде 180°C температура кезінде теседі. Тығыз жабылған шыны банкада сактайтында.

4.4.2 Мактаны тазарту

Конустық колбаға мактаны қояды, гексанмен құяды, 15 минут ұстайды. Операцияны екі рет қайталайды. Тазартылған мактаны тарту күші астында ауада кептіреді. Жабық шыны баркада сактайтында.

4.4.3 Майлардан тазартуға арналған хроматографиялық бағаналарды дайындау

Бағананың төмөнгі бөлігіне тазартылған мактаның кішкентай кесегін орналастырады, ($26,0 \pm 0,5$) см биіктікте АСК силикагелін салады, бағана бойына ағаш таякпен ұрғылай отырып тығыздайды. Содан кейін 4:1 (масса бойынша) катынасында

күкірт қышқылымен сінірлген силикагельді 3 см орналастырады, ары қарай ($1,0 \pm 0,5$) см қабатпен сусыз натрий сульфатын себеді. Багана арқылы 30 см³ гександы өткізеді және резенке грушамен сығады. Баганалардың тиімділігін берілген шоғырланумен хлорорганикалық пестицидтер 5 см³ қоспасын енгізе отырып, тексереді (0,1 мг -ден 0,2 мкг дейінгі шектікте). Ерітіндіні бағанаға сіңіру мүмкіндігін береді, содан кейін секундына бір тамшысын жылдамдығымен 50 см³ гексан пестицидтерді аластайды.

4.4.4 Шроттардың (липидтармен байытылмаған), күнжаралардың және қауыздардың сынамаларынан сыйындыларды тазартуға арналған хроматографиялық бағана.

Хроматографиялық бағананы шыны мақтамен 1 см биіктікте толтырады, содан кейін бағанаға 2,5 см қабатта електелген алюминий (А) тотығын немесе 3,5 см қабатта кремний тотығын енгізеді, ері қарай қабаттың биіктігі (Б) 2,5 см, күкірт қышқылымен сінірлген алюминий (кремний) тотығының түйірлерін таптап тегістемей-ақ себеді. Эр қабат жүйелі түрде гексанмен (барлығы 30 см³) жуады. Липидтармен байытылған күнжараларды және шроттарды талдау үшін алюминий тотығының қабаттарын тиісінше 5 см-ге (А) және 3 см-ге (Б) дейін көбейткен жөн, ал кремний тотығының қолданған кезде 6 см-ге (А) және 3 см-ге (Б) дейін көбейткен жөн.

4.4.5 Айқындалған реактивтерді дайындау

1-еріткіш. 0,5 г азотты қышқылды күмісті 5 см³ тазартылған сүмен ерітеді, 7 см³ аммиакты қосады және көлемді ацетонмен 100 см³ дейін жеткізеді. Еріткішті тоңазытқышта 3 күн ішінде сақтайды.

2-еріткіш. 0,25 г азотты қышқыл күмісті 100 см³ сыйымдылықтарға өлшеуіш колбада орналастырады, 2,5 см³ тазартылған суды, 5 см³ 2-феноксиэтанолды құяды, ацетонмен белгіге дейін жеткізеді және 30 %-дық сутегі пероксиді еріткішінің 3 тамшысын қосады.

4.4.6 Хроматографиялық камераңы дайындау

Хроматографиялық камераға хроматографиялау базталғанға дейін 30 минут бұрын оны бүмен қанықтыру үшін қозғалтқыш еріткіштердің коспаларын құяды. Камерадағы қозғалтқыш еріткіштің көлемі түп деңгейінен 0,5 см артық емес биіктікте болуы тиіс.

4.4.7 100 мкг/см³ массалық шоғырлануы бар пестицидтердің негізгі еріткіштерді дайындау

Кез келген пестицидтің негізгі еріткішін дайындау үшін нұсқауға және паспортқа сәйкес мемлекеттік стандартты үлгіні қолданады.

Негізгі еріткіштерді тығыз жабылған тығыны бар колбаларда 6 ай ішінде тоңазытқышта сақтайды.

4.4.8 «Силуфол» тілімдерін хроматографтау үшін дайындау

- хроматографияға арналған «Силуфол UV-254» тілімдер қолданар алдында о-толидинмен үлдірлейді. Бұл үшін әр тілімді хроматографиялауға арналған камераға құйылған 0,1 пайызыдық ацетонды о-толидин еріткішіне батырады. Тілім жоғарғы шетінен дейін еріткіш шебі көтерілгеннен кейін тұра күн сәулесінен қаша отырып, оны алады және ауада кептіреді, тілім қолдануға дайын. О-толидинмен үлдірленген тілімдер эксикаторда сақтайды.

- тілімдерді колданар алдында жуады. Бұл үшін хроматографиялық камераға 5 мм-ден 7 мм-ге дейінгі биіктікте ацетон-аммиак (1:1) еріткіштер жүйесін құяды және тілімдерді тік қүйінде орналастырады. Тілімнің жоғарғысына дейін 10 мм жетпей қозғалтқыш еріткіш шебінің сыйығы көтерілгеннен кейін оны алады, ауада кептіреді, содан кейін 15 минуттан 30 минутқа дейін 110 °C температурасында кептіргіш шкафта белсендіреді. Қолданар алдында тілімдердің тік жағынан еріткіш шебін теңестіруге қабілетті 3 мм қабатты алып тастайды.

4.5 Сынамаларды іріктеу

Накты өнімге арналған нормативтік құжаттамаға сәйкес сынамаларды іріктеу және оларды синаққа дайындау.

4.6 Сынақтарды жүргізу

4.6.1 Шайғындау

4.6.1.1 Судан және шараптан алынған сыйындыны тазарту және шайғындау

200 см³ сыйнаманы бөлгіш құйғышқа жайғастырады және гексанмен немесе 30 см³ бойынша үш үlestі эфирмен немесе 50 см³ үш үlestі диэтилді эфирмен 3 минут ішінде сілки отырып, пестицидтерді шайғындаудай. Біріккен сыйындыларға 10 сусыз құқірт қышқылды натрийді себеді немесе 2/3 құқірт қышқылды натриймен толтырылған құйғыш арқылы сүзеді. Сыйындыларды еріткіштерді айдауға арналған құралға ауыстырады және еріткіштерді 0,2 см³ -ден 0,3 см³ дейін айдайды. Қажет жағдайда сыйындыны құқірт қышқылмен тазартады.

4.6.1.2 Қекеністен және жемістен алынған сыйындыны тазарту және сыйындалу

20 г уатылған сыйнаманы тығыз жабылатын тығыны бар колбаға салады және 30 см³ бойынша үlestілері бар эфирмен немесе гексанмен сілкүге арналған аппаратта 15 минут ішінде үш рет пестицидтерді шайғындау жүргізіледі. Біріккен сыйындыларды құқірт қышқылды натриймен кептіреді, еріткіштерді айдауға арналған құралға ауыстырады, 0,2 см³ -ден 0,3 см³ дейін еріткіштерді айдайды және тілімге жағады.

4.6.1.3 Дәннен және санырауқұлақтан алынған сыйындыны тазарту және шайғындау

Уатылған сыйнамалардан 20 г дәнді, 50 шиқі немесе 10 г құрғақ санырауқұлақтарды іріктейді және тығыз жабылатын тығыны бар колбаға орналастырады. Пестицидтерді шайғындауды 30 см³ үлесі бар эфирмен немесе гексанмен сілкүге арналған құралда үш рет жүргізеді. Біріккен сыйындыларды бөлгіш құйғышқа ауыстырады, құқірт қышқылмендағы сусыз құқірт қышқылды натрийдің 10 см³ қаныққан ерітіндісін қосады және бірнеше рет ақырын сілкіді. Органикалық қабатты алып тастайды және қышқыл түссіз болғанға дейін өндөуді қайталайды. Сыйындыны тазартылған сумен жуады, сусыз құқірт қышқылды натриймен кептіреді және еріткішпен айдайды.

4.6.1.4 Алмалардан, қырыққабаттан, шөптен, пішеннен алынған сыйындыны тазарту және шайғындау

20 г ұсақталған алма, 20 г қырыққабат, 40 г шөп және 20 г пішен сыйнамаларын тығыз жабылатын тығыны бар колбаларда 100 см³ ацетонды үстемелеп құяды. 3 минут сілкіді, 20 см³ тазартылған суды қосады және мұзда 30 минут салқыннатады. Сыйындыны құйып алады және салқын түрде сүзеді, шайғындауды қайталайды. Біріккен сулы-ацетонды сыйындылардан ацетонды айдайды, ал сулы қалдықтан 10 минут ішінде 10 см³ үш үlestі гексанмен препараторды шайғындаудай. Гександы сыйындыларды сусыз құқірт қышқылды натриймен қаныққан құқірт қышқылмен тазартады. Сусыз құқірт қышқылды натриймен кептіреді. Еріткішті шамалы қөлемге дейін айдайды және тілімге қояды.

Егер тазарту толық емес болса (еріткішті булағаннан кейін колбада ақ өнез қалады), сыйындыны құрғағанша бурайды, қалдықты 0,2 см³ үлесімен 3 рет салқын ацетонмен жуады және тілімге қояды.

4.6.1.5 Құрама шөптен алынған сыйындыны тазарту және шайғындау

Зерттеу үшін 40 г өлшендісін алады, оны колбада 60 см³ тазартылған сумен ылғалданырады. Ылғалданырылған өлшендіні колбада жабық тығынмен түнге қалдырады. Пестицидтерді шайғындау 2 сағат ішінде сілкү кезінде гексанның және ацетонның (1:1) коспасының 50 см³ -ден 100 см³ дейін екі рет жүргізеді. Сыйындыларды бөлгіш құйғышта 500 см³ біріктіреді, 50 см³ тазартылған суды екі рет қосады және қабаттарды бөлгеннен кейін төмөнгі су қабатты басқа бөлгіш құйғышқа құяды және 40 см³ гексан пестицидтерін шайғындаудай. Су қабатын құйып алады. Гександы сыйындыларды біріктіреді, 2/3 сусыз құқірт қышқылды натриймен толтырылған қағаз сүзгісі бар құйғыш арқылы сүзеді. Сыйындыларды 20 см³ -ден 30 см³ дейінгі қөлемге дейін немесе құрғағанша, содан кейін құрғақ қалдықты 20 см³ -ден 30 см³ дейін гексан немесе эфирде еріте отырып

ротациялық буландырғышта булады. Сығындыны бөлгіш құйғышқа ауыстырады және жоғарыда сипатталғандай құқырт қышқылымен тазарту жүргізіледі.

4.6.1.6 Шроттан, қауыздан, күнжарадан алынған сығындыны тазалау және шайғындау

Липидтармен байытылған шрот өлшендісін (15 г), липидтармен байытылмаған шрот өлшендісін және қауіз өлшендісін (20 г) тен бөлікке бөледі және тығыз жабылатын тығызымен 100 см³-ден 250 см³ дейінгі сыйымдылықтағы колбаға қояды, гексанмен құяды (шроттың салмактық бір бөлігіне гексанның үш көлемі), 30 мин сілкүге арналған құралда сілкіді. Сығындыны құйғышқа шөгіндін жібермей, Бюхнер құйғышы арқылы сүзеді. Колбаға гексанның көрсетілген мөлшерін қайтадан құяды, 30 минут сілкіді, сүзеді, 30 см³ гексанның көмегімен (10 см³ үш рет) Бюхнер құйғышына шөгіндін мөлшерлеп ауыстырады. Алынған сығындыны ротациялық буландырғышта 30 см³ дейін немесе 40 °C жоғары емес температура кезінде ауа тогында булады, қалдықты екі тен бөлікке бөледі және тоназытқыштың мұздатқыш камерасына 1 сағатқа (кем дегенде) қояды. Әр бөлікті құқырт қышқылымен сінірліген алюминий немесе кремний тотыктары бар жеке бағаналар арқылы өткізеді, гександы этил эфирінің салқындылған коспасы (15:85) 50 см³ бағананы және колбаны 2 см³/мин жылдамдықта жуады. Осы операцияны келесі күнге қалдырмай үзіліссіз жүргізу кажет.

Тазартылған сығындыларды біріктіреді және 1 см³ көлемге дейін булады. Колбадағы қалдықты резенке грушаның көмегімен 1 см³ тұтікке шағын тамызғышпен мөлшерлі ауыстырады, колбаны және шағын тамызғышты гексанның шамалы мөлшерімен (барлығы 0,3 см³-ден 0,5 см³ дейін), оны сол тұтікке құя отырып, 2 немесе 3 рет жуады. Содан кейін әбден құрғағанша 50 °C температура кезінде су моншасында тұтіктегі гександы булады (сонғы көлем 3 тамшы). Егер шайғындаудың және жуатын сұйықтықтың жалпы көлемі 1 см³ асса, онда алдымен оған жуатын сұйықтықты ақырындал қоса отырып, сығындыны булады. Буланған сығындыда ақ май тәрізді шөгінді болған кезде тұтікке 5 тамшы гександы қосады және оны 15 минуттан 20 минутқа дейін тоназытқыштың мұздатқыш камерасына қояды, содан кейін гексанның осындаи мөлшерімен екі рет қалқытады және қайтадан 3 тамшы соңғы көлемге дейін булады.

Зерттелетін үлгілермен қосарлас екі модельді сығындыны дайындауды. Әр сығындыны құрамында пестициді жоқ (зерттелетін үлгідегі құрғақ заттың және пестицидтің қатынасы) 1 г шроттан алады. Сығындылардың бірінен тазарту алдында бағанаға шағын шприцпен (шағын тамызғышпен) 3 мкг мөлшерде, 0,75 басқасында анықталған пестицидтерді енгізеді. Буланған зерттелген және модельді сығындылар шағын шприцтің немесе шағын тамызғыштардың көмегімен гексанның шамалы көлемімен тұтікті үш рет жуа отырып, тілімге мөлшерлі қояды.

4.6.1.7 Балықтан, еттен және ет өнімдерінен алынған сығындыны тазалау және шайғындау

Етті және ет өнімдерін ет тартқыштан өткізеді. Балықты қабығынан тазартады, ішкі органдарын және оларды еттартқыштан өткізеді 20 сынаманы сусыз құқырт қышқылды натриймен арапастырады және тығыз жабылатын тығыны бар колбаға орналастырады. Сілку кезінде 1,5 сағат ішінде 50 см³ үлестерімен 1:1 қатынасында эфир және ацетон немесе гексан және ацетон қоспаларымен екі рет пестицидтерді шайғындауды. Сығындыны 2/2 сусыз құқырт қышқылды натриймен толтырылған қағаз сүзгісі бар құйғыш арқылы сүзгілейді, содан кейін еріткіш айдайды, құрғақ қалдық 20 см³ гександа ерітеді және АСК силикағелі бар бағанага енгізеді. Сығындыны сініргішке сініргеннен кейін пестицидті 110 см³ бензол қоспасын 25 см³-ден 30 см³ дейін қатынасында гексанмен аластайды. Элюатты 250 см³-ден 300 см³ дейінгі сыйымдылықтағы тілімтасы бар дөнгелек түпті колбаға жинаиды. Еріткіштің соңғы үлесі сінірлігеннен кейін 10 минуттан соң сініргішті грушаның көмегімен сыйгады. Элюатты 0,1 см³ көлемге дейін

айдайды және хроматографиялық тілімге қояды.

Егер ет немесе балық сынамалары майдың үлкен мөлшері бар болса, бірінші экстрагенттің булануынан кейін (ацетонның гексанмен қоспасы) және гександы құргақ қалдықтың еруін күкірт қышқылды гександы сығындысын тазартуын жүргізген жөн, содан кейін жогарыда сипатталғандай бағаналы тазартуды жүргізеді.

4.6.1.8 Мал майынан, жұмыртқадан, жұмыртқа ұнтағынан алынған сығындыны тазарту және шайғындау

Мал майын еттартқышта ұсактайды, жұмыртқа ұнтағын мұқият араластырады, жұмыртқаның саруызды акуызды бөледі, саруызды және акуызды өлшейді, ал талдау үшін тек саруызды алады. Жұмыртқадағы хлорорганикалық пестицидтердің мөлшерінің соңғы есебі барлық жұмыртқада келтіреді. Саруыздарды мұқият араластырады, дайындалған үлгіден 25 г сынаманы 50 см³ ацетонмен құяды, еріткіштің қайнағанға дейін ыстық су моншасында араластырады және қыздырады. Колбаны салқыннатады, оған 10 см³ салқыннатылған 2 %-дық күкірт қышқылды натрий ерітіндісін косады, араластырады және мұзды моншада 45 минут салқыннатады. Содан кейін майсызданған маңта қабаты арқылы дөнгелек түпті колбага ацетонды қабатты құйып алады. Ацетонды сығындыны келесі майды катыру арқылы тағы да 2 рет қайталайды.

Біріккен сығындылардан ротациялық буландырғышта немесе еріткіштерді айдауга арналған құралда ацетонды айдайды (монша температурасы (70 ± 2) °C артық емес) және 20, 10 және 10 см³ үлеспен үш рет сығындейді. Бірінші шайғындаудың ұзактығы 1 сағат, келесілері 15 минут. Эфирді бөлгіш құйғышқа 40 см³ 2 %-дық күкірт қышқылды натрийдің су ерітіндісімен ауыстырады, ішіндеңісін 2 минут ішінде араластырады, қабаттарға бөлінуге береді және су фазасына лактырылады. Қабаттардың бөлінісін жақсарту үшін қанықкан күкірт қышқылды натрий ерітіндісінің бірнеше миллилитрін косуға болады.

Сығынды жуу операциясын тағы да 2 рет қайталайды, содан кейін эфирді 20 г сусыз күкіртті қышқылды натрий бар стаканға құйып алады, 5 см³ эфирде бөлгіш құйғышты екі рет шаядь. Кептірілген сығынды мөлшерлі өлшеуіш цилиндрге 50 см³ –ге ауыстырады және ерітінді көлемін 30 см³ дейін эфирмен жеткізеді.

Ары карай жогарыда көрсетілгенде АСК силикагелі бар бағанага 30 см³ сығынды қояды. Шошқа майының сынамасы үшін 75 см³ АСК силикагелін себеді, басқа қалған сынамалар үшін 70 см³ себеді. Сығындыларды тазартуды ет сынамасы үшін сипатталғандай жүргізеді. Элюатты дөнгелек түпті колбага 150 см³-ге жинайды, еріткішті бірнеше тамшының көлеміне дейін булады және хроматографиялық тілімге қояды.

4.6.1.9 Балдан алынған сығындыны тазарту және шайғындау

30 бал сынамасын 3 г сусыз күкірт қышқылды натриймен араластырады және әр сайын 15 минуттан балды шыны таяқшамен тар химиялық стаканда мұқият жаға отырып, үш рет 30 см³ үлесті гексанмен пестицидтерді шайғындейді. Сығындыларды біріктіреді және 30 см³ көлемге дейін немесе шамалы көлемге дейін гександы айдайды, ары карай гексанмен 30 см³ дейін сығындыға жеткізеді. 30 см³ сығындыны АСК силикагелі бар хроматографиялық бағанага енгізеді және жогарыда сипатталғандай еріткіштің булануын және сығындыны тазартуды жүргізеді.

4.6.1.10 Қанттан алынған сығындыны тазарту және шайғындау

Суда алдын ала ерітілген 50 г қанттың өлшендісін пестицидтер 250 см³ гексанмен бөлгіш құйғышта шайғындейді. Пестицидтерді шайғындауды әр сайын 5 минуттан сілке отырып, 50, 25 және 25 см³ еріткішпен үш рет жүргізеді. Біріккен гександы сығындылар коэкстрактивті заттардан күкіртқышылды тәсілмен тазартылады (бояғыш, аминді қышқылдар, липидтер).

4.6.1.11 Сүттен және сүт өнімдерінен алынған сығындыны тазалау және шайғындау

Сынамаларды дайындау үшін төменде келтірілген тәсілдердің бірін қолдануға

болады.

4.6.1.11.1 Бірінші тәсіл

Ол кілегеймен, қаймақпен, сүтпен және басқа сүт өнімдерімен жұмыс үшін қолданылады. Талдау үшін тазартылған судың тең көлемімен ажыратылатын 20 г кілегейді және каймакты алды, 50 см³ сүтке, айранға 30 см³-ден 40 см³ дейін құнарландырылған күкірт қышқылын сынаманың толық қарайғанға дейін қосады. 10 °C -тан 15 °C дейін салқындытылған ерітіндін бөлгіш құйғышқа ауыстырады және 25 см³-ден үлесімен 2 рет гексанмен препараторды шайғындаиды. Толық алып тастау үшін құйғышты 2 минут сілкіді, содан кейін оны 30 минутқа қабаттардың толық бөлінісіне дейін қалдырады. Егер эмульсия тузды, 1 см³-ден 2 см³ дейін этил спиртін қосады. Біріккен сығындыларға және бөлгіш құйғышқа қанықкан күкірт натриймен, 10 см³ құнарланған күкірт қышқылын қосады және бірнеше рет алғырын сілкіді. Тазартуды түссіз күкірт қышқылын алғанға дейін жалғастырады.

Сұзбені және ірімшікті талдау кезінде 50 г сүзбе немесе 10 г үккіште үгітілген ірімшік 40 см³ гексанмен және эфирмен құйылады, 2 минуттан 3 минутқа дейін үздіксіз сілкіді және 30 минутқа қалдырады. Шайғындауды қайталайды. Біріккен сығындыларды бөлгіш құйғышта жоғарыда көрсетілгендей күкірт қышқылында тазартады.

4.6.1.11.2 Екінші тәсіл

Оны сүтті, айранды, қатықты, қымызды және басқа сүт өнімдерін талдау үшін қолданады. 25 см³ өнім сынамасын 300 см³ бөлгіш құйғышқа орналастырады, 5 см³ 5 % қымыздық қышқылды калийді және қанықкан хлорлы натрийді құяды, 100 см³ ацетонды құяды, 2 минут сілкіді. 100 см³ хлороформаны құяды және 2 минут сілкіді. Құйғышты қабаттардың толық бөлінгенге дейін қалдырады. Жоғарғы фазаны лактырып тастайды, ал төменгіні тілімтасы бар дөңгелек түпті колбага құяды және еріткішті құргағанша булады. Қалдықты 30 см³ гександа шаяды.

4.6.1.12 Қойытылған сүттен, 10 және 20 пайыздық кілегейден алынған сығындыны тазарту және шайғындау

10 г өнімге 10 см³ қанықкан хлорлы натрий ерітіндісін құяды, 150 см³ н сыйымдылықтағы бөлгіш құйғышқа құяды. Қоспаға 40 см³ ацетонды құяды, 2 минут сілкіді, 60 см³ хлороформаны құяды, 2 минуттан 3 минутқа дейін сілкіді және фазалар бөлінгенге дейін қалдырады. Ары қарай сүттегі пестицидтерді анықтау кезіндегідей жасайды.

4.6.1.13 Қойытылған сүт өнімдерінен алынған сығындыны тазарту және шайғындау

10 г өнімінің өлшемдісін кіші стаканға қояды, 45 °C -тан 50 °C дейінгі температурадағы 10 см³ суды құяды, араластырады және 150 см³ бөлгіш құйғышқа ауыстырады, 5 см³ қымыздық қышқылды калийді қосады. Құйғыш ішіндегісін араластырады, 80 см³ ацетонды құяды және 2 минуттан 3 минутқа дейін сілкіді. 100 см³ хлороформаны құяды, 5 минуттан 7 минутқа дейін сілкіді. Төменгі фазаны дөңгелек түпті колбага құяды, еріткішті айдайды, ал қалдықты 30 см³ гександа шаяды. Фазаларды бөлгеннен кейін төменгі фазаны дөңгелек түпті колбага құяды, еріткішті айдайды, ал қалдықты 30 см³ эфирде шаяды.

4.6.1.14 Құргақ сүт өнімдерінен алынған сығындыларды тазарту және шайғындау

3 г құргақ сүт өнімдерінің өлшемдісін (2 г кілегей) кішкене стаканға себеді, 40 °C -тан 45 °C дейін температурасы бар 15 см³ тазартылған суды құяды, араластырады және 300 см³ сыйымдылықтағы бөлгіш құйғышқа ауыстырады, 5 см³ қымыздықты қышқылды калийді және қанықкан хлорлы натрий ерітіндісін құяды. Құйғыш ішіндегісін араластырады, 80 см³ ацетонды қосады және 3 минуттан 5 минутқа дейін сілкіді, 100 см³ хлороформаны құяды, 5 минут сілкіді және 3 минуттан 5 минутқа дейін қалдырады (фазалардың бөлінісіне дейін). Төменгі фазаны дөңгелек түпті колбага құяды, еріткішті айдайды, ал қалдықты 30 см³ гександа шаяды.

4.6.1.15 Қаймақтан, 30 және 40 пайыздық кілегейден алынған сығындыны тазарту және шайғындау

5 г өнім өлшендісін кішкене стаканға өлшейді, 10 см³ қаныққан хлорлы натрий ерітіндісін құяды және 150 см³ сыйымдылықтағы бөлгіш құйғышқа ауыстырады. Кішкене стаканды 40 см³ ацетонмен жуады, шайындыны 2 минуттан 3 минутқа дейін сілкітін бөлгіш құйғышқа ауыстырады, 70 см³ хлороформаны қосады және 2 минут сілкіді. Құйғышты фазалар бөлінгенге дейін бірнеше минутқа қалдырады, төменгі фазаны еріткіштерді айдауға арналған колбага құяды, еріткіштерді айдайды, ал қалдықты 30 см³ гексанмен шаяжды.

4.6.1.16 Сүзбеден және ірімшіктен алынған сығындыны тазарту және шайғындау

10 сұзбе өлшендісін немесе үккіште ұсақталған ірімшікті 10 см³ қаныққан хлорлы натрий ерітіндісімен үгітеді және 250 см³-ден 300 см³ дейін бөлгіш құйғышқа ауыстырады. 80 см³ ацетонды қосады, 2 минут сілкіді, 100 см³ хлороформаны құяды және қайтадан сілкіді.

Төменгі фазаны 30 см³ гександағы қалдықты ерітіп, еріткіштерді айдағаннан кейін талдау үшін қолданылады.

Ары қарай екінші тәсіл бойынша дайындалған сүт майынан сүт және сүт өнімдерінен алынған сығындыларды тазартуды жүргізеді. Бұл үшін 30 см³ сығындыны 70 см³ АСК силикагелі бар бағанаға енгізеді. Сығындыны сіңіргеннен кейін сіңіргішке пестицидті 25 см³-ден 30 см³ 110 см³ дейін үлесі бар (3:8) гександы бензол қоспаларын аластайды. Элюат 250 см³-ден 300 см³ дейін дөңгелек түпті колбада жинаїды. Еріткіштің соңғы үлесінің сіңірілуінен кейін 10 минуттан соң сіңіргішті резенке грушаның көмегімен сыйгады. Тазартудан кейін еріткіштерді вакум астында айдайды.

4.6.1.17 Сары майдан алынған сығындыны тазарту және шайғындау

20 г сары май дөңгелек түпті колбада су моншасында ерітіледі, 50 см³ ацетонды қосады, май ерігенге дейін мұқият араластырылады, 10 см³ мұзды тазартылған суды қосады және май қатты болғанға дейін мұзда 30 минут салынадатады. Ацетонды сығындыны төгіп тастайды және процедураны тағы да 2 рет қайталайды. Біріккен сығындылардан дөңгелек түпті колбада су моншасында ацетонды айдайды. Пестицидтерді қалған су сығындысынан гексаның 10 см³ бойынша үш үлесімен 5 минут ішінде шайғындайды. Біріккен гександы сығындыны бөлгіш құйғышта құқірт қышқылды натрий бар құқірт қышқылымен өндейді. Тазартылған сығындыны сусыз құқірт қышқылды натриймен құрғатады және булайды.

4.6.1.18 Темекіден және темекі өнімдерінен алынған сығындыны тазарту және шайғындау

5 г темекі өлшендісін 500 см³ шыны стаканға салады, 50 см³ құнарланған құқірт қышқылын құяды және шыны таяқшамен сынаманы толық біркелкі шала құйдіргенге дейін мұқият араластырады. 10 минуттан 15 минутқа дейін өткен соң колбага 25 см³ гександы қосады, ішіндегісін мұқият араластырады және 25 см³ төрт хлорлы көміртекті қосады. Сынамадағы пестицидтерді шайғындау 15 минут ішінде үш рет жүргізеді, содан кейін сығынды жүйелі түрде құқірт қышқылымен бір рет немесе екі рет қосымша тазарту үшін бөлгіш құйғышқа ауыстырады.

4.7 Хроматографтау

Хроматографиялық тілімге шетінен 1,5 см қашықтықта шприцпен немесе шағын тамызғышпен дақ диаметрі 1 см аспауы үшін төменгі шеттен 1 см қашықтықта болатын старт сзығына бір нүктеге зерттелетін сынаманы қояды. Қалпақшадағы сығынды қалдығын бірінші дақ ортасына жағатын 0,2 см³ диэтилді эфирдің үш үлесімен шаяжды. Сынамадан он жақтан және сол жақтан 2 см қашықтықта зерттелетін препаратордың 10,5 және 1 мкг құрайтын стандартты үлгілерді қояды (немесе анықталғанға жағын басқа

шоғырланулар). Содан кейін тілімдерді ауда кептіреді.

Жағылған ерітінділері бар тілімдерді қозғалтқыш еріткішпен хроматографтау үшін камераға орналастырады. Қозғалтқыш еріткіш есебінде силикагель немесе алюминий тотықтарының жұқа қабаты бар тілімдерін колдану кезінде көлемі гександа 0,3 тәмен R_f препараттар үшін ацетонмен гексан коспасы (6:1) немесе гександы қолданылады.

«Силуфол» тілімдерін колдану кезінде қозғалтқыш еріткіш – 1 пайыздық гександы ацетон еріткіші, ал о-толидонмен ұлдірленген, «Силуфол» тілімдерінде – диэтилді эфирмен гексан (49:1). Жағылған еріткіштері бар тілімшелердің шеті 0,5 см артық емес қозғалтқыш еріткішіне батырылуы мүмкін.

«Сорбфил» тілімдерін колдану кезінде ацетонитрил-су (2:1) қозғалтқыш еріткіштер жүйесі қолданылады.

Еріткіштер шебі 10 см-ге көтерілгеннен кейін тілімді камерадан алады және еріткішті булау үшін бірнеше минутқа қалдырады. Ары қарай тілімді айқындалған реактивпен суландырады және 10 минуттан 15 минутқа дейін ультракүлгін сәүлесінің әрекетіне ұшырайды. Тілімдерді сәуле көзінен 20 см қашықтықта орналастырған жөн. Тілімде хлорорганикалық пестицидтердің болуы кезінде қара сұр түсті дақ айқындалады.

О-толидинмен ұлдірленген «Силуфол» тілімдерін талдау үшін қолдану кезінде оларды тікелей хроматографиялағаннан кейін бірнеше минут ішінде ультракүлгін сәүлемен сәүлелендіруге ұшырайды. Хлорорганикалық пестицидтердің болуы кезінде мұндай жағдайда көкшіл түсті дақтар айқындалады.

Тиісті R_f мәндері бойынша қандай пестицидтер өнімде бар екендігін анықтайды.

Пестицидтердің R_f көлемдері 2-кестеде көлтірілген.

2-кесте - R_f пестицидтерінің көлемдері

Пестицид атауы	Қозғалмалы еріткіш	R _f көлемі	
		«Силуфол»	«Сорбфил»
Гексахлорбензол	Гексан		0,90
γ - ГХЦГ (линдан)	Гексан-ацетон (6:1)	0,23	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	-	0,30
	Гексан	0,15	-
α - ГХЦГ	Гексан	0,20	-
	Гексан-ацетон (6:1)	0,30	-
	1 % гександы ацетон еріткішіне	0,24	-
β - ГХЦГ	Гексан-ацетон (6:1)	0,73	-
Альдрин	Гексан-ацетон (6:1)	0,70	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	0,82	0,80
	Гексан	-	-
4,4 - ДДЭ	Гексан-ацетон (6:1)	0,61	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	-	0,70
	Гексан	0,45	-
4,4 - ДДТ	Гексан-ацетон (6:1)	0,78	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	-	0,85
	Гексан	0,67	-
Кельтан	Гексан-ацетон (6:1)	0,15	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	-	0,21
	Гексан	0,05	-
Гептакхлор	Гексан-ацетон (6:1)	0,57	-
	Ацетонитрил-су (2:1)	-	0,73
	Гексан	0,45	-
ДДД	Гексан-ацетон (6:1)	0,32	-
	Гексан	0,16	-
Гексахлорбензол	Гексан		-

4.8 Нәтижелерді өндөу

4.8.1 Пестицидтердің мөлшерін өлшеу сығындының дағына бояу қарқындылығы бойынша аса жақын стандартты үлгі дағының аланы және синалатын сығындының дағы аланын салыстыру жолымен жүргізеді. Дақтар алаңын сыйыптың көмегімен өлшейді. X пестицидтердің мөлшері, мг/кг, мына формула бойынша есептелінеді:

$$X = \frac{mS_1V_1}{m_1S_2V_2}, \quad (1)$$

мұндағы $m - 1 \text{ см}^3$ стандартты үлгідегі пестицид массасы, мкг;

m_1 – зерттелетін синаама өлшемдісінің массасы, г;

S_1 – синалатын сығындыны жағу кезінде алынған дақтың аланы, мм^2 ;

S_2 – стандартты үлгіні жағу кезінде алынған дақ аланы, мм^2 ;

V_1 – құрғак қалдық қайтадан ерітілген сығынды көлемі, см^3 ;

V_2 – тілімге қойылған зерттелетін сығынды көлемі, см^3 .

Барлық $V_1 = V_2$ синаамаларды қою кезінде

4.8.2 Есептеулерді бірінші ондық белгіге дейін жүргізеді. Соңғы нәтижені тұтас санға дейін дөнгелектейді.

4.8.3 Сынақтың соңғы нәтижесі үшін екі қосарлас аныктамалардың (\bar{X}) орташа арифметикалық нәтижелерін қабылдайды, $P = 0,95$ сенімді ықтималдылығы кезіндегі аралық айырмасы 1-кестеде көрсетілген мәндерден аспауы тиіс.

5 Адсорбциялық жоғары тиімділікті сұйықтық хроматографиясының әдісі (әрі қарай ЖТСХ)

5.1 Әдістің маңыздылығы

Әдіс спектрофотометриялық детекторлау кезінде адсорбциялық ЖТСХ көмегімен хлорорганикалық пестицидтердің жекелеген топтарын жүйелі сәйкестендіруіне, сығындылардың шоғырлануына және тазартуға, әр түрлі субстраттардан шыққан олардың метаболиттерін және хлорорганикалық пестицидтерді шығармауға негізделген.

5.2 Әдістің метрологиялық сипаттамасы

Адсорбциялық ЖТСХ әдісімен хлорорганикалық пестицидтерді және олардың метаболиттерін талдау параметрлері 3-кестеде көрсетілген.

3-кесте – Хлорорганикалық қосылыстарда және олардың метаболиттерін талдаудың ЖТСХ параметрлері

Сәйкестендірілген қосылыс	V үстаяу, мкл	Хроматографиялық аймактар, мкл	Толқынның максималды ұзындығы, нм
ХБ (хлорбензолдар тобы)	160	160-180	220
2-ХФ (хлорфенолдар тобы)	375	230-530	220, 280
Альдрин	270	180-300	280
4,4 - ДДЭ	190	190-260	250
4,4 - ДДТ	240	190-260	240
Кельтан	180	180-300	280
Гептахлор	295	180-300	280

ЕСКЕРТПЕ ДДТ үшін және оның синаамадағы 0,1-2,0 мкг басқа ХОП үшін туынды 0,05-0,5 және 0,05 – 0,5, табу шектігі.

5.3 Әдістің іріктеушілігі

ХОП және олардың метаболиттерінің топтық сәйкестендіру әдісі азот-, фосфорорганикалық пестицидтер және басқа органикалық қоспаларының қатысуымен іріктелген.

5.4 Аппаратура, материалдар және реактивтер

5.4.1 Аппаратура және материалдар

- қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша «Милихром» шағын бағаналы сүйкіткіш типіндегі хроматограф;

- «Силасорб-600» 5 мкм сорбенті бар стандартты металл (50 мм x 2 мм) бағана;

- ГОСТ 24104 бойынша $\pm 0,0001$ г шақтамалы абсолютті қателігінің аса көп шектігі бар дәлдіктің аналитикалық арнайы класының таразылары;

- қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша ротациялық буландырығыш;

- ГОСТ 25706 бойынша металл сзығыш;

- ГОСТ 25336 бойынша конустық құйғыштар;

- ГОСТ 25336 бойынша 100 см³ тілімтасы бар дөнгелек түпті колбалар;

- ГОСТ 25336 бойынша 100 см³ тегістелген тығыны бар жалпақ түпті колбалар;

- ГОСТ 1770 бойынша 1 см³ өлшеуіш тамызғыштар;

- ГОСТ 1770 бойынша 10 см³ өлшеуіш түтіктер;

- ГОСТ 1770 бойынша 50 және 100 см³ өлшеуіш цилиндрдер.

5.4.2 Реактивтер

- қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша ацетон, о.с.ч.;

- қолданыстағы нормативтік құжаттама бойынша н-гексан, т.;

- ГОСТ 4166 бойынша сусыз натрий сульфаты, т.;

- ГОСТ 4204 бойынша күкірт қышқылы, т.ү.т.;

- «көк таспа» сұзгілері;

- ХОП және 100 мкг/см³ бойынша жеке компоненттерінің шоғырлануы бар н-гександығы олардың метаболиттерінің көп компонентті қоспасының мемлекеттік стандартты үлгісі

5.5 Сынамаларды іріктеу

Накты өнімге нормативтік құжаттамаға сәйкес сынамаларды іріктеу және оларды талдау дайындау.

5.6 Сынактарға дайындық

5.6.1 Хроматографиялық жүйелерді дайындау

5.6.1.1 Аластаушыларды дайындау

Аластаушы қоспа – 6:1 қатынасындағы көлемде н-гексан-ацетонды сынаманы талдауды жүргізу күніне дайындауды: 100 см³ сыйымдылықтағы цилиндрмен тегістелген тығыны бар жазық түпті колбага құйылатын 90 см³ н-гександы өлшейді, мұнда 15 см³ ацетонды құяды, колбаны тығынмен жабады және оның ішіндегісін женіл шайқай отырып, араластырады. Содан кейін аластаушы қоспаны аластаушыға арналған ыдыста тесілген натрий сульфаты бар қатпарлы сұзгі арқылы сүзді.

5.6.1.2 Сынакты еткізуге хроматографты дайындау

Хроматографиялық талдауға құралды дайындауды сорғышты жуудан және жана дайындалған аластаушымен толтырудан бастайды, содан кейін құралдың хроматографиялық жүйесін жууга және қолданылатын аластаушымен салыстыру кюветін толтыруға кіріседі. Детектордың біркелкі нөлдік сигналын орнатқаннан және минимумға дейін шылды азайтқаннан кейін ХОП және олардың метаболиттерінің топтық сәйкестендіру талдауын жүргізеді.

5.7 Талдауды жүргізу

5.7.1 Сынамаларды дайындау 4.6.1 т. сәйкес жүргізіледі. Сығындының қалған шамалы көлемі өлшеуіш түтікке ауыстырылады және құрғағанша булады. Сынаманың құрғақ қалдығын аластаушының $0,2 \text{ см}^3$ дейін ертеді (н-гексаның ацетонмен коспасы 6:1) және ХОП және олардың метаболиттерінің жекелеген топтарының сәйкестендіруін және хроматографиялық бөлінісін жүргізеді.

5.7.2 ХОП және олардың метаболиттерінің тотық сәйкестендіруі және бөлінісі мынадай хроматографиялау шарттары кезінде іске асырылады:

- козгалмайтын фаза - «Силасорб-600», 5 мкм;
- козгалатын фаза - гексан-ацетон 6:1 көлемдік қатынаста;
- аластаушы ағынның жылдамдығы 200 мкл/мин;
- 3,2 А сезімталдық диапазоны астындағы 1,6 мкл ағынды ұшыры бар ауыспалытолқынды спектрофотометр;
- шығу сигналының өлшеу уақыты 0,6 с;
- диаграмдық таспаның созылу жылдамдығы 720 мм/сағ;
- сәулелік ағынның жүту толқынының ұзындығы (λ) қосылыстардың сәйкестендірілген тобымен анықталады.

Хлорорганикалық қосылыстардың жекелеген топтарының өкілдерін ұстаудың жақын көлемі ($V_{уд}$) және тиісті толқын ұзындығының жиыны әр түрлі топтарға арналған сипатты хроматографиялау аймағын шектеуден шығаруға мүмкіндік береді, бұл тиісті қосылыс топтарының стандартты коспасының хроматографиялау аймақтарымен салыстыру кезінде сынаманың қыын пестицидті коспасында оларды сәйкестендіруді камтамасыз етеді.

5.7.3 Сынаманың белгісіз құрамының көп компонентті коспасында ХОП жекелеген топтарының сәйкестендіру үлгілері.

1-ҮЛГІ. 20 мкл аластаушыда $0,2 \text{ см}^3$ сынама шоғырланған ерітіндісін хроматографиялық бағанасына енгізеді, бұрын сипатталған режимде 280 нм кезінде талдау жүргізеді.

Осы толқын ұзындығы кезінде зерттелетін қосылыстардан максималды кейбіріне жақын сәйкестендірілуі мүмкін:

- 1 – хлорбензолдар тобы (160 мкл –ден 180 мкл дейін ұсташа уақыты);
- 2 – хлорфенолдар тобы (230 мкл-дан 530 мкл дейін ұсташа уақыты);
- 3 – ХОП –альдрин, ГХПК, ГПХ, ГПХЭ және кейбір басқа әр түрлі кластардың өкілдерінің қосылыстарының тобы (180 мкл-ден 300 мкл дейін ұсташа уақыты).

4,4'-ДДТ және оның туындыларының сәйкестендіруі 230 нм кезінде қайтадан хроматографтауда жетеді. Осы топтардың қосылыстарын ұсташа көлемі 235 мкл-ден 260 мкл дейінгі шектікте, ал ұсташа уақыты 4,4-ДДЭ -190 мкл болады. 4,4-ДДГ және оның туындыларының топтарын сәйкестендіру шарттары кезінде сынамадағы басқа класты ХОП (альдрин және басқа) болатын топтарға кедергі келтірмейді, сондай-ақ осы толқын ұзындығында детекторленген хлорбензолдар тобының жақын ұсташа көлемі бар (230; 250 мкл) өкілдері кедергі келтірмейді (3-ХФ; 3,4 -ДХФ; 2,3,5,6-TeXФ). Даулы хроматографиялық сигналдардың соңғы сәйкестендірілуі қосылыстардың жазылған спектрлерін алып тастаумен және қажетті толқын ұзындығын тандаумен іске асырылады (3-кестені қарастау).

2-ҮЛГІ. Соңғы ерітіндінің аликвотты бөлігі аластаушыдағы зерттелетін сынама хроматографқа енгізіледі және 230 нм кезінде белгісіз құрамда ХОП қоспасын бөлу жүргізіледі. Бұл жағдайларда тіркелген шығу сигналдары мынадай қосылыс топтарын сәйкестендіруге мүмкіндік береді: хлорбензолдар (160 мкл-дан 180 мкл дейін ұсташа

уакыты); 4,4'-ДДТ және оның туындылары (235 мкл-ден 260 мкл дейін ұстай уакыты; 4,4-ДДЭ 190 мкл ұстай уакыты). Алайда соңғыларын сәйкестендіру хлорфенолдардың сынамаларында болуы қындауы мүмкін (3-, 3,4- және 2,3,5,6-хлорфенолдар ұстай көлемінің ДДТ топтарының компоненттерімен жақындығы бар). Соңдықтан соңғы сәйкестендіруді хлорфенолды қосылыстар максималды көрсетілгенге жакын, 220 нм кезінде сынамасына қайталама хроматографиялаудан кейін іске асырады. Сәйкестендіру сенімділігі 10 нм немесе 2 нм дискреттігімен тиісті шығу сигналында хроматографиялау процесін тоқтату кезінде жазылған жұту спектрін алып тастаумен көтерілуі мүмкін.

3-ҮЛГІ. Аластаушы сынамасының соңғы ерітіндісінің аликвотты бөлігін 280 нм кезінде режимнен жоғары сипатталғаный хроматографиялайды. Қосылыстардың үш тобының сәйкестендіру мүмкін жағдайда: ДДТ және оның туындыларынан басқа хлорбензолдар, хлорфенолдар және әр түрлі кластардағы ХОП (альдрин және т.б.) хроматографиялық аймакта хлорфенолды қосылыстардың катарын (275 мкл-дан 305 мкл дейін ұстай көлемі) және басқа кластиң хлорорганикалық пестицидтер өкілдерін салу осы қосылыстардың дұрыс сәйкестендіруін жасауга мүмкіндік бермейді, соңдықтан талдауды 310 нм кезінде қайталайды. Мұндай жағдайда ДДТ және оның хлорфенолдардың туынды және негізгі бөлігі (2,4,6-TeXФ, 2,3,4,6-TeXФ және 2,3,4,5,6,-ПХВ басқа) тіркелмейді.

Екі соңғы қосылыстарды ұстай көлемі ХОП (370 мкл және 530 мкл) хроматографиялық аймақпен сәйкес келмейді, бұл олардың сәйкестендіруге әсерін жояды. 2,4,6-TXФ кедергілерін 220 нм және 300 нм екі максималды толқыны бар 2,46 -TXФ жазылған спектрін жаза отырып немесе осы қосылыстың сигналы тіркелмеген жағдайда сынаманың қайталама талдауы кезінде 260 нм спектрофотометрге қайта қосумен жоюға болады.

Хроматографиялық бөлініс және сәйкестендіру бойынша операция санын жүргізу кезінде өткізілетін зерттеулердің міндеттеріне сәйкес шектелуі мүмкін.

5.8 Сынақ нәтижелерін өндөу

ХОП топтарының және олардың метаболиттерінің сәйкестендірілген сапалы құрамы қосылыстардың сәйкестендірілген топтарының көп компонентті стандартты қоспасында және сынаманың белгісіз құрамының қоспасында хроматографиялық аймақтары жолымен анықталады. Жеке топтардың болуынан шыға отырып, талданатын сынаманың хлорорганикалық пестицидтер қоспасының топтық құрамын белгілегеннен кейін олардың метаболиттеріне жеке топтарының жеке компоненттерін ары қарай мөлшерлі өлшеу үшін аса тиімді әдісті (TCX, ГЖХ, ЖTCX) таңдайды.

6 Газ сүйкіткісты хроматография әдісімен құрама жемде және құрама жем шикізаттарында ХОП анықтау

6.1 Әдістің маңыздылығы

Әдіс электрондарды басып алу детекторымен (ЭБД) немесе рекомбинацияның тұрақты жылдамдығы тұрақты жылдамдығының детекторымен жабдықталған (РТД) газды хроматографында мөлшерлі анықтау және пестицидтер сығындыларын тазартуға (АПЛ) және шайғындауға арналған аппаратта су буында айдау тәсілімен талданатын сынамадан шыққан хлорорганикалық пестицидтердің сығындыларын тазартуға және шайғындауына негізделген. Анықталатын шоғырландырулар диапазоны 4-кестеде көрсетілген.

4-кесте – Анықталатын шоғырланулардың диапазоны

Қосылыштар атауы	Өлшемген шоғырлану диапазоны, мг/кг	Минималды детекторланған мөлшер, нг
γ - ГХЦГ (линдан)	0,001-0,1	0,001
α - ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
ДДЭ	0,007-0,1	0,06
ДДТ	0,007-0,4	0,06
ДДД	0,007-0,2	0,06

6.2 Аппаратура, материалдар және реактивтер**6.2.1 Аппаратура және материалдар**

- электрондарды басып алу детекторымен (ЭБД) немесе рекомбинацияның тұракты жылдамдығының детекторымен (РТД) жабдықталған газ хроматографы;

- ГОСТ 24104 бойынша $\pm 0,0001$ г шактамалы абсолютті қателігінің аса шектікті арналы дәлдік класының аналитикалық таразылары;

- ГОСТ 24104 бойынша $\pm 0,01$ г шактамалы абсолютті қателігінің аса шектікті жогары дәлдік класының зертханалық таразылары;

- пестицидтердің сынаамаларын шайғындауға және тазартуға арналған аппарат;

- ротациялық вакуумдық буландырығыш;

- 1 дм³ сыйымдылықтағы дөңгелек түпті колбадан, 30 см ұзындықтағы және 2 см диаметрлі дефлегматордан, 250 см³ сыйымдылықтағы кабылдау колбасынан, температура реттегішпен жабдықталған 40 °C -тан 80 °C дейін қыздыру температурасы бар колба қыздырығыш немесе су моншасынан және аллонждан тұратын органикалық ерітінділерді айдауға арналған қондырығы.

- колданыстағы нормативтік құжаттама бойынша ± 2 °C қателігімен 100 °C-тан 220 °C дейін кептірудің жұмыс аймағында берілген температуралы ұстауды және құруды камтамасыз ететін кептіргіш шкаф;

- плюс 4 °C -тан плюс 6 °C дейін тоңазытқыш камерасының температурасына камтамасыз ететін тұрмыстық тоңазытқыш;

- 10 мкл сыйымдылықтағы МШ-10 шағын шприц;

- колба қыздырығыш немесе электр плитка;

- майлы немесе глицеринді монша;

- газды хроматографка арналған шыны хроматографиялық бағаналар: ұзындығы 1,0 м диаметрі 3 мм және ұзындығы 1,5 м диаметрі 3;

- бағаналарға арналған саптамалар: N-AW-DMCS (0,16 мм -нан 0,20 мм дейін) хроматонда 5 % OV-17 немесе 3 % OV-210; N-супер (0,125 мм-нан 0,16 мм дейін) хроматонда немесе N-AW-DMCS (0,16 мм -нан 0,20 мм дейін) хроматонда 5 % SE-30;

- ГОСТ 25336 бойынша К-1 250 см³ айдау колбалары;

- ГОСТ 25336 бойынша Гр-25 колбалар;

- ГОСТ 1770 бойынша 50, 100 см³ өлшегіш колбалар;

- ГОСТ 25336 бойынша В-56 - 80 ХС құйғыш;

- ГОСТ 25336 бойынша Кн-1 250 см³ конустық колба;

- ГОСТ 1770 бойынша 50; 100 см³ өлшегіш цилиндрлер;

- ГОСТ 1770 бойынша 5, 10 см³ сыйымдылықта мөлшерлегіш тығыз жабылатын тығындары бар тұтіктер;

- ГОСТ 25336 бойынша 8Д-100 - 29/32. ВД-500 - 29/32 бөлгіш құйғыштар.

- ГОСТ 29227 бойынша 5; 10 см³ тамызғыштар;

- ГОСТ 25336 бойынша су сорғалап ағатын сорғыш.

ҚР СТ 2011-2010

- ГОСТ 9147 бойынша 1200 см³ сыйымдылықты фарфор стакандар;
- ГОСТ 12026 бойынша зертханалық сұзгі қағазы

6.2.2 Реактивтер

- ГОСТ 4204 бойынша 1,84 г/см³ тығыздықтағы күкірт қышқылы. х.т.
- н-гексан. т.
- ГОСТ 4166 бойынша сусыз күкірт қышқылды натрий, т.;
- ГОСТ 6709 бойынша тазартылған су.
- диэтил эфирі;
- ГОСТ 5962 бойынша тамақ шикізатынан алынған этилді ректификатталған спирті;
- хлорорганикалық пестицидтер құрамының мемлекеттік стандартты үлгілері (МСҮ): ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ;
- ГОСТ 9293 бойынша газ тәрізді және сұйық азот;
- ГОСТ 2603 бойынша ацетон;
- ГОСТ 4220 бойынша екі хром қышқылды калий х.т.

1-ЕСКЕРТПЕ Ұқсас метрологиялық сипаттамалары бар немесе жоғары реактивтер, өлшегіш ыдыстар, аппаратураны қолдануға рұқсат етіледі.

2-ЕСКЕРТПЕ Қолданылатын өлшеу күралдары типін бекіту немесе метрологиялық аттестация, мемлекеттік өлшеу бірліктерін қамтамасыз ету жүйесінің реестріне түгендеу және енгізу мақсатында сынауға жатады.

6.3 Талдауға дайындық

6.3.1 н.гександы тазарту

Н-гександы (2/3 айдалған колба) бірінші және соңғы айдау үлесін алып тастай отырып, қондырығының көмегімен айдайды. Алынған н-гексанның тазалығын газды хроматографтың көмегімен анықтайды. Бұл үшін 50 см³ сыйымдылықтағы конустық колбаға 10 см³ алынған н-гександы жайғастырады және ауа немесе азот тогында 65 °C температура кезінде колба қыздырышта 3 см³ көлемге дейін булайды. Сығынды қалдығын 10 см³ сыйымдылықтағы мөлшерлегіш түтіктө қайта салады және 1 см³ көлемге дейін булайды. Алынған сығындыны сынаманы хроматографиялау жағдайында талдайды (8-кестені қараяу).

Н-гексан хлорорганикалық пестицидтерді анықтауға кедергі жасайтын шындардың хроматограммада болмауы жағдайында талдау үшін жарамды және тазартылған деп саналады.

6.3.2 Хромды қоспаны дайындау

Хромды қоспаны дайындау үшін фарфор стаканына 50 г екі хром қышқылды калийді қояды және 1 дм³ құнарланған күкірт қышқылын бөліктері бойынша мүқият араластыра отырып ақырын құйылады. Хром қоспасын шыныдан алынған ыдыста сақтайды. Хром қоспасын сақтау мерзімі шектеусіз.

6.4 Газды хроматографты дайындау

6.4.1 Хроматографиялық бағаналарды дайындау

Алдын ала хром қоспасымен жуылған, этил спиртімен, содан кейін диэтилді эфирмен дайындалған құргақ шыны бағана вакуумды немесе су сорғалап ағатын сорғыштың көмегімен қондырмамен толтырады. Бұл ретте бағаналарды тығыздайда ағаш таяқшамен бағаналарды ұра отырып, дүркін-дүркін тығыздайды. Термостатта орнатылған хроматографиялық бағана жұмыс алдында мынадай режимде салқыннатады: 100 °C кезінде 2 сағ; 150 °C кезінде 2 сағ; 200 °C кезінде 4 сағ; 220 °C кезінде 4 сағ. Салқыннатуу кезінде бағана детектордан ажыратылуы тиіс. Салқыннатуды бағаналарды ауыстыру

кезінде, сондай-ак жұмысқа ұзак үзілістерден кейін жүргізген жөн. Салқыннату аяқталған соң бағананы салқыннатады, детекторға қосады және хроматографты жұмыс режиміне шығарады.

6.4.2 Хроматографтың жұмысқа дайындығы пайдалану жөніндегі нұсқаулыққа сәйкес жүргізіледі.

6.5 Хлорорганикалық пестицидтердің жұмыс ерітінділерін дайындау

6.5.1 Хлорорганикалық пестицидтердің негізгі жұмыс және аралық еріткіштерін дайындау

(100 ± 5) мг/дм³ массалық шоғырлануымен анықталған хлорорганикалық пестицидтердің негізгі жұмыс еріткіштерін 7.3.1 бойынша дайындалған н-гександығы 100 см³ сыйымдылықтағы өлшегіш колбада 0,1 мг дәлдікпен, 10 мг негізгі зат бар өлшендінің еріткіші жолымен әр хлорорганикалық пестицид үшін жеке салмақтық тәсілмен дайындауды. Негізгі еріткіштердің массалық шоғырланудың аралық жұмыс еріткіштерін дайындауды: 1 мг/дм³ (№1 еріткіш), 0,1 мг/дм³ (№2 еріткіш) және 0,01 мг/дм³ (№3 еріткіш), хлорорганикалық пестицидтің тиісінше 1 см³ және 0,1 см³ негізгі еріткіші 100 см³ сыйымдылықтағы өлшегіш колбаларға тамызғышпен салынады. 100 см³ сыйымдылықтағы өлшегіш колбаға 0,01 мг/дм³ бар №3 аралық еріткішті дайындау үшін 1 см³ 1- аралық еріткішті салады және н-гексанмен белгіге дейін жеткізеді.

Барлық аралық еріткіштерді тығыз жабылатын шыны шишаларда немесе 2 °C -тан 10 °C дейінгі температура кезінде тефлонды тәсемдермен жабдықталған герметикалық жабылатын шишаларда б 6 ішінде сақталады.

Мөлшерлегіш еріткіштерді дайындар алдында барлық хлорорганикалық пестицидтер ерітінділерін кем дегенде 20 мин бөлме температурасы кезінде ұстайды.

6.5.2 Мөлшерлегіш еріткіштердің шкаласын дайындау

5 см³ сыйымдылықтағы тығыз жабылатын тығындары бар тұтқтерге әр хлорорганикалық пестицид үшін мөлшерлегіш еріткіштер шкаласын дайындауды (5-, 6-, 7- кестелерін қарастау).

Мөлшерлегіш еріткіштерді 2 °C -тан 10 °C дейінгі температура кезінде тефлонды тәсемдері бар тығындармен жабдықталған, герметикалық жабылатын шишаларда немесе тығыз жабылатын тығындары бар шыны шишаларда екі аптадан артық емес сақталады.

Қолданар алдында барлық хлорорганикалық пестицидтер ерітінділерін кем дегенде 20 мин бөлме температурасы кезінде ұстайды.

5-кесте - α-ГХЦГ және ДДЭ арналған мөлшерлегіш еріткіштердің шкаласы

Еріткіш сипаттамасы	Мөлшерлегіш еріткіштің номірі							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Аралық еріткіштің көлемі 3, см ³	1	2	5	-	-	-	-	-
Аралық еріткіштің көлемі 2, см ³	-	-	-	1*	2*	3*	4*	5*
Н-гексанның көлемі, см ³	4	3	0	4	3	2	1	0
Алынған мөлшерлегіш еріткіште ХОП массалық шоғырлануы, мг/дм ³	0,002	0,004	0,01	0,01	0,04	0,06	0,08*	0,01*
5·10 ⁻³ см ³ хроматографияланған сынамадағы ХОП массасы (10 ⁻⁵ мг)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4*	0,5*
* ДДЭ үшін								

6-кесте - γ – ГХЦГ арналған мөлшерлегіш еріткіштердің шкаласы

Еріткіш сипаттамасы	Мөлшерлегіш еріткіш нөмірі						
	1	2	3	4	5	6	7
Аралық еріткіштің көлемі 3, см ³	3	5	-	-	-	-	-
Аралық еріткіштің көлемі 2, см ³	-	-	1	2	3	4	5
Н-гексаның көлемі, см ³	2	0	4	3	2	1	0
Альянган мөлшерлегіш еріткіште ХОП массалық шоғырлануы, мг/дм ³	0,006	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
5·10 ⁻³ см ³ хроматографияланған сынамадағы ХОП массасы (10 ⁻⁵ мг)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

7-кесте - ДДТ және ДДД арналған мөлшерлегіш еріткіштердің шкаласы

Еріткіш сипаттамасы	Мөлшерлегіш еріткіш нөмірі							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Аралық еріткіштің көлемі 3, см ³	0,5*	1	2	3	4	5	-	-
Аралық еріткіштің көлемі 2, см ³	-	-	-	-	-	-	1	2**
Н-гексаның көлемі, см ³	4,5	4	3	2	1	0	4	3
Альянган мөлшерлегіш еріткіште ХОП массалық шоғырлануы, мг/дм ³	0,01*	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,2	0,4**
5·10 ⁻³ см ³ хроматографияланған сынамадағы ХОП массасы (10 ⁻⁵ мг)	0,05*	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2**

* ДДД үшін
** ДДТ

6.6 Мөлшерлегіш сипаттаманы белгілеу

Хроматограф буландырышына шағын шприцпен әр мөлшерлегіш еріткіштің 5×10^{-3} см³ енгізеді (5-, 6-, 7-кестелерді қараша). Әр еріткішті хроматограммада анықталатын хлорорганикалық пестицидтің шың алаңының орташа мәнін есептей отырып, екі рет хроматографиялайды. Содан кейін мөлшерлегіш еріткіште анықталатын хлорорганикалық пестицидтің (t) массасының абсцисс (X) осі бойынша тастай отырып, ал (Y) ординат осі бойынша анықталатын хлорорганикалық пестицид шыңының орташа алаңында мөлшерлегіш графикті (аз шаршылар әдісін қолдана отырып) құрады. Тендеумен сипатталған мөлшерлегіш графикті алады:

$$Y = A \times X, \quad (2)$$

мұндағы A – нәтижелерді есептеу кезінде пайдаланатын салыстырмалы мөлшерлегіш коэффициент.

Хроматограф мөлшерлеудің 6 айда бір рет, сондай-ақ хроматографиялық бағаналарды немесе реактивтерді ауыстыру кезінде жүргізеді. Хроматограф жұмысының тұрақтылығын тексеруін мөлшерлегіш еріткіштерден хроматографиялау нәтижелері бойынша сынама серияларын талдау алдында жүргізеді. Егер мөлшерлегіш еріткіштің шоғырлануының алынған мәні мөлшерлегіш еріткіштің шоғырлануының аттестацияланған мәнінен 10 пайызға артық емес ерекшеленсе, мөлшерлегіш сипаттама тұрақты деп санайды.

Бақылау жүргізілетін көрсеткіштер тізбесін зертханаларда белгілейді. Егер бір мөлшерлегіш еріткіш үшін мөлшерлегіш сипаттамасының тұрақтылық шарты орындалмаса, қанағаттанарлықсыз өлшеу нәтижесін алғанда жаңа мақсатында осы мөлшерлегіш еріткішті қайталап өлшеу орындалуы қажет.

Егер мөлшерлегіш сипаттама тұрақсыз болса, әдістемемен қарастырылған басқа мөлшерлегіш үшін басқа мөлшерлегіш еріткіштерді қолдану арқылы бақылау кайталанады. Мөлшерлегіш сипаттамадан нәтижелердің ауытқуларының қайтадан табу кезінде жана мөлшерлегіш графикті құрайды.

Компоненттер ұстаудың абсолютті уакыт мәндері бойынша сәйкестендіреді.

6.7 Тұзету коэффициентін белгілеу

Сынама дайындау кезінде шығынды ескеретін K_n түзету коэффициенті әр анықталатын хлорорганикалық пестицид үшін зертханада әдістемені енгізу кезінде белгілеуге міндетті.

Тұзету коэффициентін белгілеу үшін стандартты қоспа әдісін қолданады. Қоспа мәні бастапқы сынамадағы анықталған хлорорганикалық пестицид мөлшерінен 50 % -дан 150 % дейін құрауы тиіс. Егер бастапқы сынамадағы анықталған хлорорганикалық пестицид мөлшері өлшеу диапазонының төменгі шекарасынан аз болса, қоспа мәні өлшеу диапазонының төменгі шекарасынан 2 немесе 3 рет болуы тиіс.

Барлық сынама дайындау сатыларын қосқанда анықталған хлорорганикалық пестициздердің стандартты қоспасымен (C_d) және қоспасыз зертханаға түскен бастапқы сынаманың талдауын қосарлас жүргізеді. Әр анықталған хлорорганикалық пестициздер үшін екі шоғырлануды алады: C_x (стандартты қоспасыз сынамада) және C_{x+d} (стандартты қоспасы бар сынамада). Әр i-сынамадағы хлорорганикалық пестициздер үшін түзету коэффициентінің мәні мына формула бойынша есептелінеді:

$$K_i = \frac{(C_{x+d} - C_x)}{C_d}, \quad (3)$$

мұндағы C_d – стандартты қоспаның шоғырлануы;

C_x – стандартты қоспасыз сынамадағы шоғырлану;

C_{x+d} – стандартты қоспамен сынамадағы шоғырлану.

Сипатталған процедураны әр i-сынама үшін кем дегенде 5 рет қайталайды. Тұзету коэффициентін белгілеу үшін алынған сынамалардың жалпы саны 8 сынамадан 10 сынамаға дейін болуы тиіс. Әр хлорорганикалық пестицид үшін K_n түзету коэффициентін K_n алғынған коэффициенттерінің орташа арифметикалық мәні есебінде есептейді. Әр анықталатын хлорорганикалық пестицид үшін түзету коэффициентінің мәні кем дегенде 0,6 болуы тиіс. Тұзету коэффициентін оператордың ауысуы кезінде, реактивтер партияларын бақылауға арналған үлгілерді талдау жолымен тексереді. Қанагаттанарлықсыз бақылау нәтижелерін алу кезінде бұрын белгіленген K_n қолданады. K_n теріс бақылау нәтижелерін алған жағдайда қайтадан белгілейді.

6.8 Сынамаларды іріктеу

Сынамаларды талдауға дайындауды ГОСТ Р 51419 талаптарына сәйкес жүргізеді.

6.9 Сынақтарды жүргізу

6.9.1 Хлорорганикалық пестицидтердің сығындыларын тазартуға және шайғындауға және шайғындауды жүргізуге арналған аппаратты дайындау (ары қарай АПП)

Хлорорганикалық пестицидтер сығындыларын тазартуға және шайғындауға арналған аппарат (ары қарай АПП) А қосымшасында көрсетілген.

Жұмыс басталар алдында барлық АПП крандарының және конустарының барлық тегістелген беттерін тазартылған сумен жуады. Уатылған және талдауға дайындалған құрама шөптік немесе құрама шөп шикізатының 10 г массалық өлшемдісін 250 см³ сыйымдылықтағы тілімтасы бар дөңгелек түпті колбага орналастырады, содан кейін 100 см³ тазартылған суды қосады және колбаның қабыргасы бойынша 5 см³ құнарланған күкірт қышқылын ақырын құяды. Колбадағы температура 35 °C жоғары көтерілмейтіндегі салқын су құбырлы су жінішке ағысы астында салқындана отырып, колбаның ішіндегісін айналмалы қозғалыспен ақырын арналастырады.

Колбаны ішіндегісімен 5 минутқа қалдырады, содан кейін оған 2 см³ дайындалған н-гександы құяды және АПП аппаратымен қосады, үш жүрісті кранның кернге үшжүрісті кран арқылы шығынды болдырмау үшін 10 см³ сыйымдылықтағы тілімтасы бар қабылдау түтігіне жалғастырады. Тоңазытқыштың төменгі істігіне шланг көмегімен салқын су құбырлы суға қосады. Жоғарғы істікті шлангтің көмегімен төгу раковинасынан қосады.

Конденсатордың жоғарғы тілімтасы арқылы құю түтігінің деңгейіне дейін тазартылған суды құяды. Мұнда 2 см³ н-гександы қосады. Конденсатордың жоғарғы тілімтасын тығынмен жабады және дөңгелек түпті колбалы аппаратты қосылған май (глицеринді) моншага немесе колба қыздырығышқа қояды, температура колбада оның қайнауы біркелкі соққысыз және асыра лактырусыз үлгіде реттелуі тиіс. Соққысыз және асыра лактырусыз біркелкі қайнауды қамтамасыз ету үшін дөңгелек түпті колбага алдын ала жуылған және тесілген шыны кішкене шарларды енгізу қажет. Аппараттағы конденсат деңгейін кадағалау қажет және оның дөңгелек түпті колбага кері лактырылуына жол бермеу қажет. Бұл үшін конденсат артығын 100 см³ сыйымдылықтағы бөлгіш құйғыштағы үш жүрісті кранның көмегімен дүркін-дүркін төгеді.

Аппараттың 1 сағ жұмысы аяқталған кезде колбадағы айдалатын мөлшердің қайнауы басталған сәттен аппаратты қыздыру көзінен алып тастайды. Аппаратты 10 минут салқыннатқаннан кейін конденсатор ауасындағы мөлшерді бұл үшін үш жүрісті кранды колдана отырып, конденсат артығын құйған сол бөлгіш құйғышқа құяды. Бөлгіш құйғыштағы сулы фазаны конустық колбага құяды, ал гександы қабатты күкірт қышқылды сусыз натрий қабаты арқылы өткізіп, 50 см³ сыйымдылықтағы дөңгелек түпті (айдалған) колбага ауыстырады. Сулы фазаны бөлгіш құйғышқа қайтадан салады және 5 см³ -ден 8 см³ дейін н-гександа шайғындаиды, сондай-ақ гександы фракцияны күкірт қышқылды сусыз натрийдің қабаты арқылы өткізе отырып, сол дөңгелек түпті (айдалған) колбага ауыстырады. Гександы сығындыны 0,3 см³-ден 0,5 см³ дейінгі көлемде ротациялық буландырығышты пайдалану арқылы су моншасында (35 °C жоғары емесе температурада), содан кейін ауада немесе азот тогында құрғағанша булады.

Құрғақ қалдық 1 см³ н-гександы, және аликвотты ерітеді, осы көлемнен газды хроматографта хроматографтайды.

6.9.2 Хроматографтау шарттары

5·10³ см³ гександы сығындыны шағын шприцпен газды хроматограф буландырығышынан енгізеді және 8-кестеде көрсетілген жағдайда талдайды.

**8-кесте – Эр түрлі бағаналарда хлорорганикалық пестицидтердің газды
хроматографиялық белу шарттары**

Көрсеткіш атавы	1-бағана	2-бағана	3-бағана		
Бағана салтамалары	N-AW-DMCS хроматонда 5 % OV – 17 (0,16 мм –нан 0,20 мм дейін)	N-супер хроматонда 3 % OV-210 (0,125 мм –нан 0,160 мм дейін)	N-AW-DMCS хроматонда 5 % SE-30 (0,16 мм –нан 0,20 мм дейін)		
Бағана ұзындығы (см) және ішкі диаметр (мм)	100 × 3	100 × 3	100 × 3		
Бағана температурасы, °C	170	210	160		
Буланғыш температурасы, °C	220	220	220		
Детектор температурасы, °C	230	230	230		
Газ тасуышы ағынның жылдамдығы, см ³ /мин	40	40	35		
Енгізілтін сынама көлемі, см ³	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³		
ХОП ұстая уақыты					
γ - ГХЦГ (линдан)	5 мин 32 с	-	4 мин 22 с	-	2 мин 10 с
α - ГХЦГ	3 мин 10 с	-	3 мин 15 с	-	1 мин 20 с
ДДЭ	-	4 мин 3 с	-	4 мин 37 с	7 мин 53 с
ДДТ	-	7 мин 26 с	-	11 мин 42 с	14 мин 00 с
ДДД	-	6 мин 0,3 с	-	6 мин 56 с	10 мин 51 с

6.9.3 Сынақты жүргізгенен кейін химиялық ыдысты өндедеу

Дөңгелек түпті колбаны 5:1 қатынасындағы сулы-ацетонды қоспаны араластырады, колбаны АПП аппаратына қосады және 15 минуттан 20 минутқа дейін қайнатады. Содан кейін дөңгелек түпті колбаны ажыратады, және АПП тазартылған сумен мұқият жуады. Барлық көмекші шыны ыдысты ацетонмен жуады, содан кейін тазартылған сумен жуады.

6.10 Нәтижелерді өндедеу

6.10.1 Сынамада талданатын X хлорорганикалық пестицидтердің қалған мөлшерінің шоғырлануы, мг/кг, талданатын сынамада мына формула бойынша сынама дайындау кезінде шығынды ескере отырып, мөлшерлегіш графикке сәйкес есептейді:

$$X = \frac{m_1 V_1 \cdot 10^3}{m_2 V_2 K_n}, \quad (4)$$

мұндағы m_1 , - мөлшерлегіш график бойынша анықталған хлорорганикалық пестицидтің массасы, мг;

V_1 – хроматографиялау үшін аликвот алынған ерітіндінің жалпы көлемі, дм³;

m_2 – талданатын сынама өлшемдісінің массасы, г;

V_2 – хроматографика енгізілген аликвоттар көлемі, дм³;

K_n – сынама дайындау кезінде шығынды ескеретін түзету коэффициенті.

Есептеулерді үшінші ондық белгіге дейін жүргізеді. Соңғы нәтижені екінші ондық белгіге дейін дөңгелектейді.

6.10.2 Талдаудың соңғы нәтижесі үшін екі қосарлас анықтамалар нәтижелерінің орташа арифметикалық мәнін қабылдайды.

Қосарлас анықтамалар арасындағы айырмашылық r қайталанушылық шектігінен аспауы тиіс. Барлық анықталатын хлорорганикалық пестицидтер үшін қайталанушылық шектігі 20 % құрайды.

6.10.3 Екі зертханадағы талдау нәтижелерін алу кезінде соңғы нәтижеге екі зертханада алынған талдау нәтижелерінің орташа арифметикалық мәнін қабылдайды. Екі зертханадағы талдау нәтижелерінің арасындағы айырмашылық R жаңғыртушылық шектігінен аспауы тиіс. Барлық анықталған хлорорганикалық пестицидтер үшін жаңғыртушылық шектігі 40 % құрайды.

Дәлдік, қайталанушылық және жаңғыртушылық көрсеткіштерінің мәндері 9-кестеде көрсетілген.

9-кесте – Дәлдік, қайталанушылық және жаңғыртушылық көрсеткіштері

Косылғыс атауы	Қайталанушылық көрсеткіші	Жаңғыртушылық көрсеткіші	Дәлдік көрсеткіші (сәнімді ықтималдылық кезінде $P = 0,95$) $\pm \delta, \%$
γ - ГХЦГ (линдан)			
α - ГХЦГ			
ДДЭ	7	14	30
ДДТ			
ДД			
ЕСКЕРТПЕ Жүйелі құрылатын қателіксіз мәнсіз.			

6.11 Нәтижелерді рәсімдеу

6.11.1 X талдауының нәтижесі, мг/кг, құжатта оның қолдануы қарастырылғанда, ол мынадай түрде ұсынылуы мүмкін:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P = 0,95, \quad (5)$$

мұндағы мына формула бойынша есептелінген $\Delta - P = 0,95$ ықтималдылығымен қабылданған дәлдік көрсеткіші:

$$X = \delta \cdot 0,01 \cdot X, \quad (6)$$

мұндағы $\delta - 9$ -кесте бойынша дәлдік көрсеткішінің мәні.

$\Delta n < \Delta$ шарты кезінде зертханаларда жіберілетін сынақтар нәтижесі $X \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P = 0,95$ түрінде рұқсат етіледі, мұндағы $\pm \Delta n$ – зертханада сынау кезінде белгіленген және өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылауды камтамасыз ететін өлшеу нәтижелерінің қателік сипаттамаларының мәні.

6.12 Өлшеулерді орындау процедураларын орындаушымен бақылау

Өлшеулерді орында процедураларын орындаушымен бақылау бақылауға арналған үлгілерді қолдану арқылы жүргізіледі. Осындай үлгілердің есебінде (басымдылықтың төмендеу тәртібінде) талданатын өнімі құрамының стандартты үлгілері қолданылады; зертханааралық салыстырмалы тәжірибе негізінде белгіленген талданатын компоненттер құрамына арналған үлгілер; осы әдіспен зертханада бірнеше рет талданған үлгілер.

К нормативті бақылауы бар K_c бақылау процедураларының нәтижесін салыстырады. Бақылау процедураларының нәтижесін мына формула бойынша есептейді:

$$K_k = X - C, \quad (7)$$

мұндағы C – тірек (аттестацияланған) мән, мг/кг;

X – бақылауға арналған үлгідегі пестицидтердің болуын анықтау нәтижесі, мг/кг.

K бақылауының нормативі есебінде (Δp , мг/кг) әдістемесін іске асыру кезінде және зертханада белгіленген өлшеу қателіктерінің сипаттамасының мәнін қабылдайды; егер бұл мәндер әлі де белгіленбесе (мысалы, әдістемені игеру кезінде), онда Δp орнына Δ мәнін қолданады. Егер $K_k \leq K$ болса, бақылау процедураларының сапасы қанағаттанарлық деп танылады. Тенсіздікті орындаған кезде (3-формуланы қаруу) бақылау процедурасын қайталайды. Қанағаттанарлықтың нәтиже қайталанған жағдайда қанағаттанарлық нәтижелерге әкелген себептерді табады және жояды.

6.13 Жаңғыртушылық жағдайында алынған нәтижелердің тиімділігін бағалау

Екі зертханада алынған нәтижелер арасындағы айырмашылық жаңғыртушылық шектігінен аспауы тиіс.

Осы шартты орындау кезінде екі нәтиже де тиімді және оның тұжырымы есебінде олардың орташа мәні қолданыла алады.

Жаңғыртушылық шектігін арттырган кезде ГОСТ Р ИСО 5725-6 сәйкес өлшеу нәтижелерінің тиімділігін бағалау әдістері қолданылуы мүмкін.

7 Өлшеулер нәтижелерінің сапасын бақылау

Өлшеулер нәтижелерінің сапасын бақылау зертханада әдістемені іске асыру кезінде карастырады:

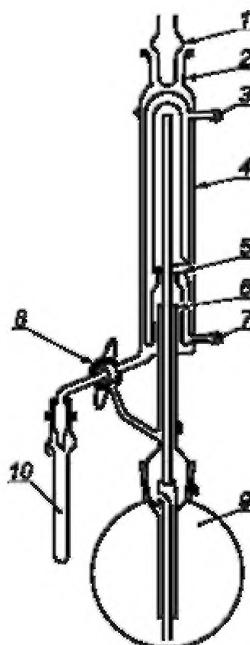
- нәтижелердің тиімділігін бағалау негізінде, қайталанушылық жағдайында өлшеулерді орындау процедураларын орындаушымен бақылау;
- жеке бақылау процедураларын іске асыру кезінде өлшеу қателіктерін бағалау негізінде өлшеулерді орындау процедураларын орындаушымен бақылау;
- қателік және дәл нәзіктік араптық (ішкі зертханалық) ОША, қайталанушылықтың орташа шаршылық ауытқуы (ОША) тұрақтылығын бақылау негізінде өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылау.

Жекелеген бақылау процедуралары кезінде іске асырылу кезінде өлшеу қателігін бағалау негізінде талдауды орындау процедураларын орындаушымен бақылау мерзімділігі, сондай-ақ өлшеу нәтижелерінің тұрақтылығын бақылаудың іске асырылатын процедуралары зертхана сапасы жөніндегі нұсқаулықта регламенттеледі.

Өлшеу дәлдігін бақылау (қайталанушылық және жаңғыртушылық) ГОСТ ИСО 5725-1 және ГОСТ ИСО 5725-2 талаптарына сәйкес жүргізеді.

Қайталанушылық (ұқсастық) және жаңғыртушылық жағдайында алынған өлшеу нәтижелерінің тиімділігін тексеру ГОСТ ИСО 5725-6 бойынша жүзеге асырылады.

**А қосымшасы
(міндетті)**



1 — бос орын; 2 — конденсатордың жоғарғы тілімтасы, 3 — жоғарғы істік (суды ағызу);
4 — конденсатор; 5 — конденсаттың максималды деңгейі; 6 — су ағызу тұтігінің деңгейі;
7 — төменгі істік (судың кіруі); 8 — үш жүрісті кран. 9 — тілімтасы бар дөнгелек тұпты
колба; 10 — тілімтасы бар қабылдау тұтігі.

**A.1-суреті – Хлорорганикалық пестицидтердің шайғындауына және сығындысын
тазартуға арналған аппарат**

ӘӨЖ 502.5+612.39.7/.8+663.97:[543.393:543.544]:35 МСЖ 13.060.01 67.040 65.120 65.020.20

Түйінді сөздер: пестицидтер, жұқа қабатты хроматография, жоғары тиімділікті сұйықтықты хроматография, газ сұйықтықты хроматография, хроматографиялық бағаналар



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА, ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ, КОРМА И ТАБАЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

**Определение хлорорганических
пестицидов хроматографическими методами**

СТ РК 2011-2010

Издание официальное

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

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН 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 08 ноября 2010 г. № 500-од.

3 В настоящем стандарте реализованы положения Закона Республики Казахстан «О техническом регулировании» от 9 ноября 2004 года № 603-II и учтены требования «Методические указания по групповой идентификации хлорорганических пестицидов и их метаболитов в биоматериале, продуктах питания и объектах окружающей среды методом адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии» № 6129-91 от 29.07.91г., Клисенко, том 1, ЛИВ Антонов 1989г., ГОСТ Р 52698-2006.

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2014 год
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

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к выполнению измерений	3
4 Метод тонкослойной хроматографии	3
5 Метод адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии	13
6 Определение ХОП в комбикормах и комбикормовом сырье методом газожидкостной хроматографии	16
7 Контроль качества результатов измерений	25
Приложение А (обязательное)	26

CT PK 2011-2010

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВОДА, ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ, КОРМА И ТАБАЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

**Определение хлорорганических
пестицидов хроматографическими методами**

Дата введения 2012-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения хлорорганических пестицидов (далее ХОП): ДДТ - 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана и его метаболитов: ДДД - 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана и ДДЭ - 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилена; ГХЦГ и его изомеров: линдана - гамма-изомера гексахлорциклогексана, альфа - изомера гексахлорциклогексана, бета-изомера гексахлорциклогексана, гексахлорбензол, гептахлора, кельтана и альдрина тонкослойной, высоко эффективной жидкостной и газожидкостной хроматографией.

Настоящий стандарт распространяется на воду, продукты питания, корма и табачные изделия.

Технические требования к контролируемому показателю установлены в Техническом регламенте «Требования к безопасности кормов и кормовых добавок», Техническом регламенте «Требования к безопасности питьевой воды для населения», Техническом регламенте «Требования к безопасности мяса и мясной продукции», Технический регламент «Требования к безопасности молока и молочной продукции», «Санитарно-эпидемиологические требования к пищевой продукции».

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

Технический регламент «Общие требования к пожарной безопасности» от 16.01.2009г. № 14, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстан.

Технический регламент «Требования к безопасности пожарной техники для защиты объектов» от 16.01.2009г. № 16, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстан.

Технический регламент «Требования к безопасности молока и молочной продукции», от 11.03.2008 года № 230, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстан.

Технический регламент «Требования к безопасности кормов и кормовых добавок» от 18 марта 2008г. № 263, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстан.

Технический регламент «Требования к безопасности мяса и мясной продукции» от 8.04.2008 года № 336, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстана.

Технический регламент «Требования к безопасности питьевой воды для населения» от 13.05.2008г. № 456, утвержден Постановлением Правительства Республики Казахстан.

Издание официальное

СТ РК 2011-2010

СТ РК 1.9-2007 Порядок применений международных, региональных и национальных стандартов и нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

СТ РК 2.21-2007 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений.

СТ РК 2.30-2007 ГСИ РК. Порядок проведения метрологической аттестации средств измерений.

СТ РК 2.4-2007 ГСИ РК. Проверка средств измерений. Организация и порядок проведения.

СТ РК 2.75-2009 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок аттестации испытательного оборудования.

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия.

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

ГОСТ 2603-79 Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 3760-79.Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 3956-76 Силикагель технический. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4201-79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия.

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 5962-67 Спирт этиловый ректифицированный. 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 жидккий. Технические условия.

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия.

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия.

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

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 25706-83 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

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

ГОСТ ИСО 5725-2-2003. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

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

* Применяется в соответствии СТ РК 1.9.

ГОСТ Р 51419-99* Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Подготовка испытуемых проб.

«Санитарно-эпидемиологические требования к пищевой продукции», Приказ МЗ РК № 611 от 6.08.10г.

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 затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к выполнению измерений

3.1 Условия безопасного проведения работ

3.1.1 К практическому выполнению анализов допускаются специалисты, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе в лаборатории (с отметкой в журнале инструктажа) и ознакомившиеся с настоящим стандартом.

3.1.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

3.1.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по Техническому регламенту «Общие требования к пожарной безопасности» и иметь средства пожаротушения в соответствии с Техническим регламентом «Требования к безопасности пожарной техники для защиты объектов».

3.2 Требования к квалификации специалистов

Измерения может проводить специалист, владеющий техникой лабораторных работ и изучивший инструкцию по эксплуатации, используемого оборудования.

3.3 Условия выполнения измерений

- температура окружающего воздуха (20 ± 10) °C;
- атмосферное давление от 84 кПа до 106,7 кПа;
- относительная влажность (65 ± 15) %.

3.4 Необходимо соблюдать правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, концентрированными кислотами.

4 Метод тонкослойной хроматографии

4.1 Сущность метода

Метод основан на хроматографии хлорсодержащих пестицидов в тонком слое в различных системах подвижных растворителей после экстракции их из исследуемых образцов и очистке экстрактов.

4.2 Метрологическая характеристика метода указана в Таблице 1.

Таблица 1 - Метрологическая характеристика

Анализируемая проба	Предел обнаружения, мг/дм ³ или мг/кг	Число параллельных определений, n	Стандартное отклонение, S %	Относительное отклонение, Sr %	Доверительный интервал при n=5 и a=0,95, %
Вода	0,005	7	10	10,7	93,0 ± 7,7
Вино	0,005	7	12	13,3	90,0 ± 9,0
Овощи	0,050	7	12	14,4	83,0 ± 9,0
Фрукты	0,050	6	9	11,1	81,0 ± 7,4
Зерно	0,050	7	10	13,3	75,0 ± 7,5
Трава	0,025	10	12	16,2	74,0 ± 7,6
Молоко	0,040	13	16	18,6	86,0 ± 8,9
Сливочное масло	0,050	8	17	20,0	83,0 ± 12,0
Рыба	0,050	10	12	14,1	83,0 ± 7,6
Мясо	0,050	10	15	17,2	87,0 ± 9,5
Животный жир	0,040	6	12	14,6	82,0 ± 9,9
Сахар	0,020	6	5	5,1	97,0 ± 4,13

Диапазон определяемых концентраций от 0,005 мг/кг до 2,0 мг/кг или мг/дм³.

4.3 Аппаратура, материалы и реактивы

4.3.1 Аппаратура и материалы

- весы аналитические специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,0001 г, по ГОСТ 24104;

- весы лабораторные высокого класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,01 г, по ГОСТ 24104;

- испаритель ротационный по действующей нормативной документации;
- аппарат для встрихивания по действующей нормативной документации;
- облучатель хроматографический УФС-254 или ртутно-кварцевая лампа ПРК-4;
- колбы перегонные К-1-250-29/32 по ГОСТ 25336;
- колбы Гр-25-14/23 по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 2-50-2; 2-100-2; 2-500-2 по ГОСТ 1770;
- воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336;
- колба коническая Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336;
- цилиндры мерные 1-50, 1-100 по ГОСТ 1770;
- пробирки с притертymi пробками вместимостью 10 см³ по ГОСТ 25336;
- стеклянные банки с притертymi крышками, вместимостью 500, 1000 см³ №;
- воронки делительные ВД-100-29/32, ВД-250-29/32 по ГОСТ 25336;
- стакан В-1-50 по ГОСТ 25336;
- пипетки 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29227.;
- палочка из химико-лабораторного стекла по ГОСТ 21400;
- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026 или фильтры бумажные;
- пластинки хроматографические по действующей нормативной документации;
- камера для хроматографирования: сосуд с плоским дном, закрывающийся пришлифованной крышкой, или эксикатор по ГОСТ 25336;
- пульверизатор стеклянный;
- колонка стеклянная хроматографическая для очистки экстрактов из продуктов,

содержащих жир: узкая часть - длина (50 ± 2) см, диаметр ($1,7 \pm 0,3$) см, широкая часть - длина ($1,5 \pm 2$) см, диаметр ($2,5 \pm 0,2$) см.

4.3.2 Реактивы

- кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., плотностью $1,84 \text{ г}/\text{см}^3$;
- гексан, ч., очищенный концентрированной серной кислотой, отмытый дистиллированной водой, высушенный кристаллическим едким кали и перегнанный с дефлегматором;
- ацетон по ГОСТ 2603, х.ч., перегнанный;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.;
- спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 5962;
- хлороформ, х.ч., перегнанный по ГОСТ 20015;
- эфир дизтиловый по действующей нормативной документации;
- водорода пероксид по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор;
- натрий сульфат безводный по ГОСТ 4166, ч.;
- натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201, ч. д. а.;
- калий щавелевокислый по действующей нормативной документации;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.;
- четыреххлористый углерод по действующей нормативной документации;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х.ч.;
- силикагель марки АСК, измельченный и просеянный через сито 0,30 мм по ГОСТ 3956;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- уголь активированный любой марки;
- бумага индикаторная универсальная для определения pH;
- стандартные государственные образцы (ГСО) состава хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ вещества гарантированной частоты с содержанием основного вещества не менее 90 %;
- аттестованные смеси состава растворов хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ.

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 в соответствии с СТ РК 2.21 или метрологической аттестации в соответствии с СТ РК 2.30, поверке средств измерений в соответствии с СТ РК 2.4 и внесению в реестр государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан, испытательное оборудование подлежит аттестации в соответствии с СТ РК 2.75».

4.4 Подготовка к испытаниям

4.4.1 Очистка силикагеля марки АСК

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

4.4.2 Очистка ваты

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

4.4.3 Подготовка хроматографической колонки для очистки от жиров

В нижнюю часть колонки помещают кусочек очищенной ваты, насыпают силикагель АСК на высоту ($26,0 \pm 0,5$) см, уплотняют постукыванием по колонке деревянной

СТ РК 2011-2010

палочкой. Затем помещают силикагель, пропитанный серной кислотой в отношении 4:1 (по массе), на 3 см, далее насыпают безводный сульфат натрия слоем ($1,0 \pm 0,5$) см. Через колонку пропускают 30 см³ гексана и отжимают резиновой грушей. Эффективность колонки проверяют, внося 5 см³ смеси хлорогранических пестицидов с заданной концентрацией (в пределах от 0,1 мг до 0,2 мкг). Дают возможность раствору впитаться в колонку, а затем элюируют пестициды 50 см³ гексана со скоростью одна капля в секунду.

4.4.4 Хроматографическая колонка для очистки экстрактов из проб шротов (не обогащенных липидами), жмыхов и лузги.

Хроматографическую колонку заполняют па высоту 1 см стеклянной ватой, затем в колонку вносят просеянную окись алюминия (А) слоем 2,5 см или окись кремния слоем 3,5 см, далее засыпают, не утрамбовывая, комочки окиси алюминия (кремния), пропитанные серной кислотой, высота слоя (Б) 2,5 см. Каждый слой последовательно промывают гексаном (всего 30 см³). Для анализа жмыхов и шротов, обогащенных липидами, слои окиси алюминия следует увеличить соответственно до 5 (А) и 3 см (Б), а при использовании окиси кремния до 6 (А) и 3 см (Б).

4.4.5 Приготовление проявляющих реактивов

Раствор 1. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 см³ дистиллированной воды, прибавляют 7 см³ амиака и доводят объем до 100 см³ ацетоном. Раствор хранят в течение 3 дней в холодильнике.

Раствор 2. 0,25 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2,5 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 2-феноксиэтанола, доводят до метки ацетоном и добавляют 3 капли 30 %-ного раствора пероксида водорода.

4.4.6 Подготовка хроматографической камеры

В хроматографическую камеру за 30 мин до начала хроматографирования заливают смесь подвижных растворителей для насыщения ее парами. Объем подвижного растворителя в камере должен находиться на высоте не более чем 0,5 см от уровня дна.

4.4.7 Приготовление основных растворов пестицидов с массовой концентрацией 100 мкг/см³.

Для приготовления основного раствора любого пестицида используют государственный стандартный образец в соответствии с инструкцией и паспортом.

Хранят основные растворы в колбах с притертой пробкой в холодильнике в течение 6 мес.

4.4.8 Подготовка пластин "Силуфол" для хроматографирования

- пластиинки для хроматографии «Силуфол UV-254» перед использованием импрегнируют о-толидином. Для этого каждую пластинку погружают в 0,1 %-ный раствор о-толидина в ацетоне, налитого в камеру для хроматографирования. После того как фронт растворителя поднимется до верхнего края пластиинки, ее вынимают и высушивают на воздухе, избегая прямого солнечного света, пластиинка готова к употреблению. Пластиинки, импрегнированные о-толидином, хранят в эксикаторе.

- пластины перед употреблением промывают. Для этого в хроматографическую камеру наливают систему растворителей ацетон-аммиак (1:1) на высоту от 5 мм до 7 мм и помещают туда пластиинки в вертикальном положении. После того, как линия фронта подвижного растворителя поднимется, не доходя 10 мм до верха пластиинки, ее вынимают, высушивают на воздухе, затем активируют в сушильном шкафу при температуре 110 °C от 15 мин до 30 мин. Перед употреблением с вертикальных сторон пластиинки удаляют слой в 3 мм, что способствует выравниванию фронта растворителя.

4.5 Отбор проб

Отбор проб и подготовка их к испытанию - в соответствии с нормативной документацией на конкретную продукцию.

4.6 Проведение испытаний

4.6.1 Экстракция

4.6.1.1 Экстракция и очистка экстракта из воды и вина

Пробу 200 см³ помещают в делительную воронку и экстрагируют пестициды, встряхивая в течение 3 мин, гексаном или эфиром тремя порциями по 30 см³, или диэтиловым эфиром тремя порциями по 50 см³. Объединенные экстракты насыпают 10 г безводного сернокислого натрия или фильтруют через воронку, заполненную на 2/3 сернокислым натрием. Экстракты переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель до объема от 0,2 см³ до 0,3 см³. В случае необходимости экстракт чистят серной кислотой.

4.6.1.2 Экстракция и очистка экстракта из овощей и фруктов

Измельченную пробу 20 г помещают в колбу с притертой пробкой и проводят экстрагирование пестицидов трижды в течение 15 мин на аппарате для встряхивания гексаном или эфиром порциями по 30 см³. Объединенные экстракты сушат безводным сернокислым натрием, переносят в прибор для отгонки растворителей, отгоняют растворитель объемом от 0,2 см³ до 0,3 см³ и наносят на пластинку.

4.6.1.3 Экстракция и очистка экстракта из зерна и грибов

Из измельченных проб отбирают 20 г зерна, 50 г сырых или 10 г сухих грибов и помещают в колбы с притертymi пробками. Экстракцию пестицидов проводят трижды на приборе для встряхивания гексаном или эфиром порциями по 30 см³. Объединенные экстракты переносят в делительную воронку, прибавляют 10 см³ насыщенного раствора безводного сернокислого натрия в серной кислоте и осторожно встряхивают несколько раз. Отделяют органический слой и повторяют обработку до тех пор, пока кислота не станет бесцветной. Экстракт промывают дистиллированной водой, сушат безводным сернокислым натрием и отгоняют растворитель.

4.6.1.4 Экстракция и очистка экстракта из яблок, капусты, травы и сена

Пробы 20 г измельченных яблок, 20 г капусты, 40 г травы и 20 г сена заливают 100 см³ ацетона в колбах с притертой пробкой. Встряхивают 3 мин, прибавляют 20 см³ дистиллированной воды и охлаждают на льду 30 мин. Экстракт сливают и фильтруют холодным, экстракцию повторяют. Из объединенных водно-ацетоновых экстрактов отгоняют ацетон, а из водного остатка экстрагируют препараты гексаном тремя порциями по 10 см³ в течение 10 мин. Гексановые экстракты очищают серной кислотой, насыщенной безводным сернокислым натрием. Сушат безводным сернокислым натрием. Отгоняют растворитель до небольшого объема и наносят на пластинку.

Если очистка неполная (после испарения растворителя на колбе остается белый налет), экстракт испаряют досуха, остаток смывают холодным ацетоном 3 раза порциями по 0,2 см³ и сразу наносят на пластинку.

4.6.1.5 Экстракция и очистка экстракта из комбикорма

Для исследования берут навеску 40 г, увлажняют ее в колбе 60 см³ дистиллированной воды. Увлажненную навеску оставляют на ночь в колбе с закрытой пробкой. Экстракцию пестицидов проводят дважды от 50 см³ до 100 см³ смеси гексана и ацетона (1:1) при встряхивании в течение 2 ч. Экстракты объединяют в делительной воронке на 500 см³, прибавляют дважды по 50 см³ дистиллированной воды и после разделения слоев нижний водный слой сливают в другую делительную воронку и экстрагируют пестициды 40 см³ гексана. Водный слой сливают. Гексановые экстракты объединяют, фильтруют через воронку с бумажным фильтром, заполненным на 2/3 безводным сернокислым натрием. Экстракты упаривают на ротационном испарителе до объема от 20 см³ до 30 см³ или досуха, растворяя затем сухой остаток в от 20 см³ до 30 см³ гексана или эфира. Экстракт переносят в делительную воронку и производят

очистку серной кислотой, как описано выше.

4.6.1.6 Экстракция и очистка экстракта из шрота, лузги, жмыха

Навески шрота, обогащенного липидами, жмыха (15 г), не обогащенного липидами, и лузги (20 г) делят на равные части и помещают в колбы вместимостью от 100 см³ до 250 см³ с притертymi пробками, заливают гексаном (три объема гексана на одну весовую часть шрота), встряхивают на приборе для встряхивания 30 мин. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, не перенося осадок на воронку. В колбу повторно заливают указанное количество гексана, встряхивают 30 мин, фильтруют, количественно переносят осадок на воронку Бюхнера с помощью 30 см³ гексана (3 раза по 10 см³). Полученный экстракт выпаривают до 30 см³ на ротационном испарителе или в токе воздуха при температуре не выше 40 °C, остаток делят на две равные части и помещают в морозильную камеру холодильника на 1 ч (не менее). Каждую часть пропускают через отдельную колонку с окисью алюминия или окисью кремния, пропитанных серной кислотой, со скоростью 2 см³/мин промывают колбу и колонку 50 см³ охлажденной смеси этилового эфира с гексаном (15:85). Данную операцию необходимо проводить без перерыва, не оставляя на следующий день.

Очищенные экстракты объединяют и упаривают до объема 1 см³. Остаток из колбы переносят количественно микропипеткой с помощью резиновой груши в пробирку на 1 см³, колбу и микропипетку 2 или 3 раза промывают небольшим количеством гексана (всего от 0,3 см³ до 0,5 см³), сливая его в ту же пробирку. Затем осторожно выпаривают гексан из пробирки на водяной бане при температуре 50 °C почти досуха (конечный объем 3 капли). Если общий объем экстракта и промывной жидкости превышает 1 см³, то сначала выпаривают экстракт, постепенно прибавляя к нему промывную жидкость. При наличии в упаренном экстракте белого мазеобразного осадка в пробирку добавляют 5 капель гексана и помещают ее от 15 мин до 20 мин в морозильную камеру холодильника, затем декантируют дважды таким же количеством гексана и снова упаривают до конечного объема 3 капли.

Параллельно с исследуемыми образцами готовят два модельных экстракта. Каждый экстракт получают из 1 г шрота, не содержащего пестицидов (соотношение сухого вещества и пестицида то же, что и в исследуемых образцах). В один из экстрактов перед очисткой на колонке вносят микрошприцем (микропипеткой) определяемые пестициды в количестве 3 мкг, в другой 0,75 мкг. Упаренные исследуемые и модельные экстракты с помощью микрошприца или микропипетки количественно наносят на пластинку, трижды смывая пробирку небольшим количеством гексана.

4.6.1.7 Экстракция и очистка экстракта из рыбы, мяса и мясопродуктов

Мясо и мясопродукты пропускают через мясорубку. Рыбу очищают от чешуи, внутренних органов и тоже пропускают через мясорубку. Пробу 20 г перемешивают с безводным сернокислым натрием и помещают в колбу с притертой пробкой. Пестициды экстрагируют дважды смесью гексана и ацетона или эфира и ацетона в соотношении 1:1 порциями по 50 см³ в течение 1,5 ч при встряхивании. Экстракт фильтруют через воронку с бумажным фильтром, заполненным на 2/3 безводным сернокислым натрием, затем растворитель отгоняют, сухой остаток растворяют в 20 см³ гексана и вносят его в колонку с силнагелем АСК. После впитывания экстракта в сорбент пестицид элюируют 110 см³ смеси бензола с гексаном в соотношении 3:8 порциями от 25 см³ до 30 см³. Элюат собирают в круглодонную колбу со шлифом емкостью от 250 см³ до 300 см³. Через 10 мин после впитывания последней порции растворителя сорбент отжимают с помощью груши. Элюат отгоняют до объема 0,1 см³ и наносят на хроматографическую пластинку.

В том случае, если пробы мяса или рыбы содержит большое количество жира, после испарения первого экстрагента (смеси ацетона с гексаном) и растворения сухого остатка в гексане следует провести очистку гексанового экстракта серной кислотой, а затем

колоночную очистку, как описано выше.

4.6.1.8 Экстракция и очистка экстракта животного жира, яйца, яичного порошка

Жир измельчают на мясорубке, яичный порошок тщательно перемешивают, в яйце отделяют желток от белка, взвешивают желток и белок, а для анализа берут только желток. Конечный расчет содержания хлорогранических пестицидов в яйце приводят на все яйцо. Желтки тщательно перемешивают, пробу 25 г из подготовленного образца заливают 50 см³ ацетона, перемешивают и нагревают на горячей водяной бане до закипания растворителя. Колбу охлаждают, добавляют в нее 10 см³ охлажденного 2 %-ного раствора сернокислого натрия, перемешивают и охлаждают 45 мин на ледяной бане. Затем сливают ацетоновый слой в круглодонную колбу через слой обезжиренной ваты. Экстракцию ацетоном с последующим вымораживанием жира повторяют еще 2 раза.

Из объединенных экстрактов отгоняют ацетон на ротационном испарителе или в приборе для отгонки растворителей (температура бани не более (70 ± 2) °C) и трижды экстрагируют эфиром порциями 20, 10 и 10 см³. Продолжительность первой экстракции 1 ч, последующих 15 мин. Эфир переносят в делительную воронку с 40 см³ 2 %-ного водного раствора сернокислого натрия, перемешивают содержимое в течение 2 мин, дают слоям разделиться и водную фазу отбрасывают. Чтобы улучшить разделение слоев, можно добавить несколько миллилитров насыщенного раствора сернокислого натрия.

Операцию промывки экстракта повторяют еще 2 раза, после чего эфир сливают в стакан с 20 г безводного сернокислого натрия, ополаскивают делительную воронку дважды 5 см³ эфира. Подсущенный экстракт количественно переносят в мерный цилиндр на 50 см³ и доводят объем раствора эфиром до 30 см³.

Далее наносят 30 см³ экстракта в колонку с силикагелем АСК, как указано выше. Для проб свиного жира насыпают 75 см³ силикагеля АСК, для всех остальных проб 70 см³. Очистку экстрактов проводят так же, как описано для проб мяса. Элюят собирают в круглодонную колбу на 150 см³, растворитель упаривают до объема нескольких капель и наносят на хроматографическую пластинку.

4.6.1.9 Экстракция и очистка экстракта из меда

Пробу меда 30 г смешивают с 3 г безводного сернокислого натрия и трижды экстрагируют пестициды гексаном порциями по 30 см³, каждый раз по 15 мин, тщательно растирая мед стеклянной палочкой в узком химическом стакане. Экстракты объединяют и отгоняют гексан до объема 30 см³ или до небольшого объема, далее доводят экстракт до 30 см³ гексаном. 30 см³ экстракта вносят в хроматографическую колонку с силикагелем АСК и проводят очистку экстракта и испарение растворителя так, как описано выше.

4.6.1.10 Экстракция и очистка экстракта из сахара

Из навески 50 г сахара, предварительно растворенного в воде, пестициды экстрагируют в делительной воронке на 250 см³ гексаном. Экстракцию пестицидов проводят трижды по 50, 25 и 25 см³ растворителя, каждый раз встряхивая по 5 мин. Объединенные гексановые экстракты очищают от коэкстрактивных веществ (красящие, аминокислоты, липиды) сернокислотным способом.

4.6.1.11 Экстракция и очистка экстракта из молока и цельномолочных продуктов

Для подготовки проб можно использовать один из приведенных способов.

4.6.1.11.1 Первый способ

Он применим для работы со сливками, сметаной, молоком и другими цельномолочными продуктами. Для анализа берут 20 г сливок и сметаны, которые разводят равным объемом дистиллированной воды, к 50 см³ молока, кефира прибавляют концентрированную серную кислоту от 30 см³ до 40 см³ до полного покрепления пробы. Охлажденный от 10 °C до 15 °C раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют препараты гексаном 2 раза порциями по 25 см³. Для полного извлечения воронку встряхивают 2 мин, затем оставляют ее на 30 мин до полного разделения слоев. Если

СТ РК 2011-2010

образуется эмульсия, прибавляют от 1 см³ до 2 см³ этилового спирта. К объединенным экстрактам и делительной воронке прибавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты, насыщенной сернокислым натрием, и осторожно встряхивают несколько раз. Очистку продолжают до получения бесцветной серной кислоты.

При анализе творога и сыра 50 г творога или 10 г измельченного на терке сыра заливают 40 см³ гексана или эфира, непрерывно встряхивают от 2 мин до 3 мин и оставляют на 30 мин. Экстракцию повторяют. Объединенные экстракты в делительной воронке очищают серной кислотой, как указано выше.

4.6.1.11.2 Второй способ

Его применяют для анализа молока, кефира, простокваси, кумыса и других цельномолочных продуктов. Пробу продукта 25 см³ помещают в делительную воронку на 300 см³, приливают по 5 см³ 5 % щавелевокислого калия и насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают, приливают 100 см³ ацетона, встряхивают 2 мин. Приливают 100 см³ хлороформа и встряхивают 2 мин. Воронку оставляют до полного разделения слоев. Верхнюю фазу отбрасывают, а нижнюю выливают в круглодонную колбу со шлифом и испаряют растворитель досуха. Остаток смывают 30 см³ гексана.

4.6.1.12 Экстракция и очистка экстракта из сгущенного молока, 10 и 20%-ных сливок

К 10 г продукта прибавляют 10 см³ насыщенного раствора хлористого натрия и выливают в делительную воронку вместимостью 150 см³. К смеси приливают 40 см³ ацетона, встряхивают 2 мин, приливают 60 см³ хлороформа, встряхивают от 2 мин от 3 мин и оставляют до разделения фаз. Далее поступают, как при определении пестицидов в молоке.

4.6.1.13 Экстракция и очистка экстракта из сгущенных молочных продуктов

Навеску продукта 10 г помещают в стаканчик, заливают 10 см³ воды температурой от 45 °C до 50 °C, перемешивают и переносят в делительную воронку на 150 см³, добавляют 5 см³ щавелевокислого калия. Содержимое воронки перемешивают, приливают 80 см³ ацетона и встряхивают от 2 мин до 3 мин. Добавляют 100 см³ хлороформа и встряхивают от 5 мин до 7 мин. После разделения фаз нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворители отгоняют, а сухой остаток растворяют в 30 см³ эфира.

4.6.1.14 Экстракция и очистка экстракта из сухих молочных продуктов

Навеску сухих молочных продуктов 3 г (сливок 2 г) высыпают в стаканчик, приливают 15 см³ дистиллированной воды температурой от 40 °C до 45 °C, размешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 300 см³, приливают по 5 см³ щавелевокислого калия и насыщенного раствора хлористого натрия. Содержимое воронки перемешивают, добавляют 80 см³ ацетона и встряхивают от 3 мин до 5 мин, приливают 100 см³ хлороформа, встряхивают 5 мин и оставляют от 3 мин до 5 мин (до разделения фаз). Нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворитель отгоняют, а остаток смывают 30 см³ гексана.

4.6.1.15 Экстракция и очистка экстракта из сметаны, 30 и 40%-ных сливок

Навеску продукта 5 г отвешивают в стаканчик, приливают 10 см³ насыщенного раствора хлористого натрия и переносят в делительную воронку вместимостью 150 см³. Стаканчик обмывают 40 см³ ацетона, смывы переносят в делительную воронку, которую встряхивают от 2 мин до 3 мин, добавляют 70 см³ хлороформа и встряхивают 2 мин. Воронку оставляют на несколько минут до разделения фаз, нижнюю фазу сливают в колбу для отгонки растворителей, растворители отгоняют, а остаток смывают 30 см³ гексана.

4.6.1.16 Экстракция и очистка экстракта из творога и сыра

Навеску 10 г творога или измельченного на терке сыра растирают с 10 см³ насыщенного раствора хлористого натрия и переносят в делительную воронку на от 250 см³ до 300 см³. Прибавляют 80 см³ ацетона, встряхивают 2 мин, приливают 100 см³

хлороформа и вновь встряхивают.

Нижнюю фазу используют для анализа после отгонки растворителей, растворив остаток в 30 см³ гексана.

Далее проводят очистку экстрактов из проб молока и молочных продуктов от молочного жира, подготовленных по второму способу. Для этого 30 см³ экстракта вносят в колонку с 70 см³ силикагеля АСК. После впитывания экстракта в сорбент пестицид элюируют 110 см³ смеси бензола с гексаном (3:8) порциями от 25 см³ до 30 см³. Элюят собирают в круглодонную колбу от 250 см³ до 300 см³. Через 10 мин после впитывания последней порции растворителя сорбент отжимают с помощью резиновой груши. После очистки растворители отгоняют под вакуумом.

4.6.1.17 Экстракция и очистка экстракта из сливочного масла

20 г сливочного масла растапливают на водяной бане в круглодонной колбе, прибавляют 50 см³ ацетона, тщательно перемешивают до растворения - жира, прибавляют 10 см³ ледяной дистиллированной воды и охлаждают на льду до затвердения жира 30 мин. Сливают ацетоновый экстракт и процедуру повторяют еще 2 раза. Из объединенных экстрактов в круглодонной колбе ацетон отгоняют на водяной бане. Пестициды экстрагируют из оставшегося водного экстракта гексаном тремя порциями по 10 см³ в течение 5 мин. Объединенные гексановые экстракты в делительной воронке обрабатывают серной кислотой с сернокислым натрием. Очищенный экстракт сушат безводным сернокислым натрием и упаривают.

4.6.1.18 Экстракция и очистка экстракта из табака и табачных изделий

Навеску табака 5 г помещают в стеклянный стакан на 500 см³, заливают 50 см³ концентрированной серной кислоты и стеклянной палочкой тщательно размешивают до полного равномерного обугливания пробы. Спустя, от 10 мин до 15 мин в колбу добавляют 25 см³ гексана, тщательно размешивают содержимое и прибавляют 25 см³ четыреххлористого углерода. Экстракцию пестицидов из пробы проводят в течение 15 мин трижды, после чего экстракт последовательно переносят в делительную воронку для однократной или двукратной дополнительной очистки серной кислотой.

4.7 Хроматографирование

На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от ее края шприцем или микропипеткой наносят исследуемую пробу в одну точку на линию старта, находящуюся от нижнего края на расстоянии 1 см так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Остаток экстракта в колбочке смывают тремя порциями по 0,2 см³ диэтилового эфира, которые наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см наносят стандартные образцы, содержащие 10, 5 и 1 мкг исследуемых препаратов (или другие концентрации, близкие к определяемым). Затем пластинки подсушивают на воздухе.

Пластинки с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования с подвижным растворителем. При использовании пластинок с тонким слоем окиси алюминия или силикагеля в качестве подвижного растворителя применяют гексан или смесь гексана с ацетоном (6:1) для препаратов, у которых величина Rf в гексане ниже 0,3.

При использовании пластинок «Силуфол» подвижный растворитель – 1 %-ный раствор ацетона в гексане, а на пластинках «Силуфол», импрегнированных о-толидином, – гексан с диэтиловым эфиром (49:1). Край пластинки с нанесенными растворами может быть погружен в подвижный растворитель не более чем на 0,5 см.

При использовании пластинок "Сорб菲尔" применяется система подвижных растворителей ацетонитрил-вода (2:1).

После того как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут для испарения растворителя. Далее пластинку

СТ РК 2011-2010

орошают проявляющим реагентом и подвергают действию ультрафиолетового света в течение от 10 мин до 15 мин. Пластиинки следует располагать на расстоянии 20 см от источника света. При наличии хлороганических пестицидов на пластинке появляются пятна серо-черного цвета.

При использовании для анализа пластинок «Силуфол», импрегнированных о-толидином, их непосредственно после хроматографирования подвергают облучению ультрафиолетовым светом в течение нескольких минут. При наличии хлороганических пестицидов в этом случае проявляются пятна сине-голубого цвета.

По значениям соответствующих R_f определяют, какие пестициды присутствуют в продукте.

Величины R_f пестицидов приведены в Таблице 2.

Таблица 2 - Величины R_f пестицидов

Наименование пестицида	Подвижный растворитель	Величина R_f	
		«Силуфол»	«Сорб菲尔»
Гексахлорбензол	Гексан		0,90
γ - ГХЦГ (линдан)	Гексан-ацетон (6:1)	0,23	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	-	0,30
	Гексан	0,15	-
α - ГХЦГ	Гексан	0,20	-
	Гексан-ацетон (6:1)	0,30	-
	1 % раствор ацетона в гексане	0,24	-
β - ГХЦГ	Гексан-ацетон (6:1)	0,73	-
Альдрин	Гексан-ацетон (6:1)	0,70	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	0,82	0,80
	Гексан	-	-
4,4 - ДДЭ	Гексан-ацетон (6:1)	0,61	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	-	0,70
	Гексан	0,45	-
4,4 - ДДТ	Гексан-ацетон (6:1)	0,78	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	-	0,85
	Гексан	0,67	-
Кельтан	Гексан-ацетон (6:1)	0,15	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	-	0,21
	Гексан	0,05	-
Гептахлор	Гексан-ацетон (6:1)	0,57	-
	Ацетонитрил-вода (2:1)	-	0,73
	Гексан	0,45	-
ДДД	Гексан-ацетон (6:1)	0,32	-
	Гексан	0,16	-
Гексахлорбензол	Гексан		-

4.8 Обработка результатов

4.8.1 Измерение содержания пестицидов проводят путем сопоставления площади пятна испытуемого экстракта и площади пятна стандартного образца, наиболее близкого по интенсивности окраски к пятну экстракта. Площади пятен измеряют с помощью линейки. Содержание пестицидов X , мг/кг, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{mS_1V_1}{m_1S_2V_2}, \quad (1)$$

где m - масса пестицида в 1 см^3 стандартного образца, мкг;

m_1 - масса навески исследуемой пробы, г;

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

S_2 - площадь пятна, полученного при нанесении стандартного образца, мм^2 ;

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

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

При нанесении всей пробы $V_1 = V_2$.

4.8.2 Вычисления производят до первого десятичного знака. Окончательный результат округляют до целого числа.

4.8.3 За окончательный результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов (\bar{X}) двух параллельных определений, расхождение между которыми при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений, указанных в Таблице 1.

5 Метод адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее ВЭЖХ)

5.1 Сущность метода

Метод основан на извлечении хлорорганических пестицидов и их метаболитов из различных субстратов, очистке и концентрировании экстрактов, последующей идентификации отдельных групп хлорорганических пестицидов с помощью адсорбционной ВЭЖХ при спектрофотометрическом детектировании.

5.2 Метрологическая характеристика метода

Параметры анализа хлорорганических пестицидов и их метаболитов методом адсорбционной ВЭЖХ представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Параметры ВЭЖХ анализа хлорорганических соединений и их метаболитов

Идентифицируемое соединение	V удерживания, мкл	Хроматографические зоны, мкл	Максимальная длина волны, нм
ХБ (группа хлорбензолов)	160	160-180	220
2-ХФ (группа хлорфенолов)	375	230-530	220, 280
Альдрин	270	180-300	280
4,4 - ДДЭ	190	190-260	250
4,4 - ДДТ	240	190-260	240
Кельтан	180	180-300	280
Гептахлор	295	180-300	280

ПРИМЕЧАНИЕ Предел обнаружения для ДДТ и его производных 0,05 – 0,5, для других ХОП 0,1 – 2,0 мкг в пробе.

СТ РК 2011-2010

5.3 Избирательность метода

Метод групповой идентификации ХОП и их метаболитов избирателен в присутствии азот-, фосфорорганических пестицидов и других органических примесей.

5.4 Аппаратура, материалы и реактивы

5.4.1 Аппаратура и материалы

- хроматограф микроколоночный жидкостный типа «Милихром» по действующей нормативной документации;
- колонка стандартная металлическая (50 мм x 2 мм) с сорбентом «Силасорб-600» 5 мкм;
- весы аналитические специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,0001$ г, по ГОСТ 24104;

- испаритель ротационный по действующей нормативной документации;
- линейка металлическая по ГОСТ 25706;
- воронки конические по ГОСТ 25336;
- колбы круглодонные со шлифом на 100 см³ по ГОСТ 25336;
- колбы плоскодонные с пришлифованной пробкой на 100 см³ по ГОСТ 25336;
- пипетки мерные на 1 см³ по ГОСТ 1770;
- пробирки мерные на 10 см³ по ГОСТ 1770;
- цилиндры мерные на 50 и 100 см³ по ГОСТ 1770.

5.4.2 Реактивы

- ацетон, о.с.ч. по действующей нормативной документации;
- н-гексан, ч. по действующей нормативной документации;
- натрия сульфат безводный, ч. по ГОСТ 4166;
- серная кислота, ч.д.а. по ГОСТ 4204;
- фильтры «синяя лента»;
- государственный стандартный образец многокомпонентной смеси ХОП и их метаболитов в н-гексане с концентрацией индивидуальных компонентов по 100 мкг/см³.

5.5 Отбор проб

Отбор проб и подготовка их к анализу - в соответствии с нормативной документацией на конкретную продукцию.

5.6 Подготовка к испытаниям

5.6.1 Подготовка хроматографической системы

5.6.1.1 Приготовление элюента

Элюирующую смесь - н-гексан-ацетон в объемном соотношении 6:1 готовят в день проведения анализа проб: цилиндром вместимостью 100 см³ отмеряют 90 см³ н-гексана, который выливают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой, туда же приливают 15 см³ ацетона, колбу закрывают пробкой и ее содержимое перемешивают при легком взбалтывании. Затем элюирующую смесь фильтруют через складчатый фильтр с прокаленным сульфатом натрия в сосуд для элюента.

5.6.1.2 Подготовка хроматографа к проведению испытаний

Подготовку прибора к хроматографическому анализу начинают с промывки насоса и заполнения его свежеприготовленным элюентом, затем приступают к промывке хроматографической системы прибора и заполнению кюветы сравнения используемым элюентом. После установления равномерного нулевого сигнала детектора и снижения шумов до минимума проводят анализ групповой идентификации ХОП и их метаболитов.

5.7 Проведение анализа

5.7.1 Подготовка проб проводится в соответствии по п. 4.6.1. Оставшийся небольшой объём экстракта переносят в мерную пробирку и упаривают досуха. Сухой остаток пробы растворяют до 0,2 см³ элюента (смесь н-гексана с ацетоном 6:1) и проводят хроматографическое разделение и идентификацию отдельных групп ХОП и метаболитов.

5.7.2 Хроматографическое разделение и идентификация отдельных групп ХОП и их метаболитов

Разделение и групповая идентификация ХОП и их метаболитов осуществляется при следующих условиях хроматографирования:

- неподвижная фаза - «Силасорб-600», 5 мкм;
- подвижная фаза - гексан-ацетон в объемном соотношении 6:1;
- скорость элюирирующего потока 200 мкл/мин;
- детектор переменно-волновой спектрофотометр с проточной ячейкой 1,6 мкл, под диапазон чувствительности 3,2 А;
- время измерения выходного сигнала 0,6 с;
- скорость протяжки диаграммной ленты 720 мм/ч;
- длина волны (λ) поглощения светового потока (нм) определяется идентифицируемой группой соединений.

Близкие объемы удерживания ($V_{уд}$) представителей отдельных групп хлорорганических соединений и подбор соответствующей длины волны позволяют разграничить зоны хроматографирования, характерные для разных групп, что обеспечивает их идентификацию в сложной пестицидной смеси пробы при сопоставлении с зонами хроматографирования стандартной смеси соответствующих групп соединений.

5.7.3 Примеры идентификации отдельных групп ХОП в многокомпонентной смеси неизвестного состава пробы.

ПРИМЕР 1. Из 0,2 см³ сконцентрированного раствора пробы в элюенте 20 мкл вводят в хроматографическую колонку, проводят анализ при 280 нм в ранее описанном режиме.

При этой длине волны, близкой к максимальной некоторые из исследуемых соединения можно идентифицировать:

- 1 - группу хлорбензолов (время удерживания от 160 мкл до 180 мкл);
- 2 - группу хлорфенолов (время удерживания от 230 мкл до 330 мкл);
- 3 - группу соединений, представителей различных классов ХОП – альдрин, ГХПК, ГПХ, ГПХЭ и некоторых других (время удерживания от 180 мкл до 300 мкл).

Идентификация 4,4'-ДДГ и его производных достигается повторным хроматографированием при 230 нм. Объём удерживания соединений этой группы находятся в пределах от 235 мкл 260 мкл, а время удерживания 4,4-ДДЭ - 190 мкл. При данных условиях идентификации группы 4,4-ДДГ и его производных не мешают присутствующие в пробе ХОП других классов (альдрин и другие), а также детектируемые на этой длине волны представители группы хлорбензолов (3-ХФ; 3,4 -ДХФ; 2,3,5,6-ТeХФ) с близкими объемами удерживания (230; 250 мкл). Окончательную идентификацию спорных хроматографических сигналов осуществляют подбором необходимой длины волны и снятием развернутых спектров соединений (см. Таблица 3).

ПРИМЕР 2. Аликовтная часть конечного раствора исследуемой пробы в элюенте вводится в хроматограф и проводится разделение смеси ХОП неизвестного состава при 230 нм. В этих условиях регистрируемые выходные сигналы позволит идентифицировать следующие группы соединений: хлорбензолы (время удерживания от 160 мкл до 180 мкл); 4,4'-ДДГ и его производные (время удерживания от 235 мкл до 260 мкл; время удерживания 4,4-ДДЭ 190 мкл). Однако идентификация последних может быть

затруднена наличием в пробах хлорфенолов (3-, 3,4- и 2,3,5,6-хлорфенолы имеют близкие с компонентами группы ДДТ объемы удерживания). Поэтому окончательную идентификацию осуществляют после повторного хроматографирования пробы при 220 нм, близкой к максимально указанных хлорфенольных соединений. Надежность идентификации может быть повышена снятием развернутого спектра поглощения при остановке процесса хроматографирования на соответствующем выходном сигнале с дискретностью 10 нм или 2 нм.

ПРИМЕР 3. Аликовотную часть конечного раствора пробы элюента хроматографируют в описанном выше режиме при 280 нм. В том случае возможна идентификация трех групп соединений: хлорбензолы, хлорфенолы и ХОП различных классов (альдрин и др.) за исключением ДДТ и его производных. Наложение хроматографической зоны ряда хлорфенольных соединений (объем удерживания от 275 мкл до 305 мкл) и представителей хлорорганических пестицидов других классов не позволяют провести правильную идентификацию этих соединений, поэтому анализ повторяют при 310 нм. В этих условиях ДДТ и его производные и основная часть хлорфенолов (за исключением 2,4,6-ТeХФ, 2,3,4,6-ТeХФ и 2,3,4,5,6,-ПХВ) не регистрируются.

Объёмы удерживания двух последних соединений не совпадают с хроматографической зоной ХОП (370 мкл и 530 мкл), что устраниет их влияние на идентификацию. Помехи 2,4,6-ТХФ можно устранить переключением спектрофотометра на 260 нм при повторном анализе пробы, когда сигнал этого соединения не регистрируется или записав развернутый спектр 2,4,6-ТХФ, имеющий две максимальные волны 220 нм и 300 нм.

При проведении числа операция по хроматографическому разделению и идентификации может быть ограничено в соответствии с задачами проводимых исследований.

5.8 Обработка результатов испытаний

Качественный состав идентифицируемых групп ХОП и их метаболитов определяется путем сопоставления их хроматографических зон в смеси неизвестного состава пробы и многокомпонентной стандартной смеси идентифицируемых групп соединений. После установления группового состава смеси хлорорганических пестицидов в анализируемой пробе, исходя из наличия отдельных групп, выбирает наиболее эффективный метод (ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ) для дальнейшего количественного измерения индивидуальных компонентов отдельных групп к их метаболитам.

6 Определение ХОП в комбикормах и комбикормовом сырье методом газожидкостной хроматографии

6.1 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). Диапазон определяемых концентраций указан в Таблице 4.

Таблица 4 - Диапазон определяемых концентраций

Наименование соединений	Диапазон измеряемых концентрация, мг/кг	Минимально детектируемые количества, нг
γ - ГХЦГ (линдан)	0,001-0,1	0,001
α - ГХЦГ	0,001-0,1	0,001
ДДЭ	0,007-0,1	0,06
ДДТ	0,007-0,4	0,06
ДДД	0,007-0,2	0,06

6.2 Аппаратура, материалы и реактивы

6.2.1 Аппаратура и материалы

- газовый хроматограф, оснащенный детектором захвата электронов (ДЭЗ) или детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР);
- весы аналитические специального класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,0001$ г, по ГОСТ 24104;
- весы лабораторные высокого класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,01$ г, по ГОСТ 24104;
- аппарат для экстракции и очистки экстрактов пестицидов;
- испаритель вакуумный ротационный;
- установка для перегонки органических растворителей, состоящая из круглодонной колбы вместимостью 1 дм³, дефлегматора длиной 30 см и диаметром 2 см, приемной колбой вместимостью 250 см³, аллонжа и водяной бани или колбонагревателя температурой нагрева от 40 °C до 80 °C, снабженных регулятором температуры.
- шкаф сушильный, обеспечивающий создание и поддержание заданной температуры в рабочей зоне высушивания от 100 °C до 220 °C с погрешностью ± 2 °C по действующей нормативной документации;
- холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры от плюс 4 °C до плюс 6 °C.
- микрошприц МШ-10 вместимостью 10 мкл;
- колбонагреватель или электрическая плитка;
- баня масляная или глицериновая;
- колонки хроматографические стеклянные для газового хроматографа: длиной 1,0 м диаметром 3 мм и длиной 1,5 м диаметром 3;
- 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);
- колбы перегонные К-1 250 см³ по ГОСТ 25336;
- колбы Гр-25 по ГОСТ 25336;
- колбы мерные 50, 100 см³ по ГОСТ 1770;
- воронка В-56 - 80 ХС по ГОСТ 25336;
- колба коническая Кн-1 250 см³ по ГОСТ 25336;
- цилиндры мерные 50; 100 см³ по ГОСТ 1770;
- пробирки с притертymi пробками градуированные вместимостью 5, 10 см³ по ГОСТ 1770;
- воронки делительные 8Д-100 - 29/32. ВД-500 - 29/32 по ГОСТ 25336.
- пипетки 5; 10 см³ по ГОСТ 29227;
- насос водоструйный по ГОСТ 25336.
- стаканы фарфоровые вместимостью 1200 см³ по ГОСТ 9147;

СТ РК 2011-2010

- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026

6.2.2 Реактивы

- кислота серная плотностью 1,84 г/см³ по ГОСТ 4204. х.ч.

- н-гексан. ч.

- натрий сернокислый безводный, ч. по ГОСТ 4166;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

- эфир диэтиловый;

- спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ 5962;

- стандартные государственные образцы (ГСО) состава хлорорганических пестицидов: ДДТ, ДДД, ДДЭ, ГХЦГ;

- азот газообразный и жидкий по ГОСТ 9293;

- ацетон по ГОСТ 2603;

- калий двухромовокислый х.ч. по ГОСТ 4220.

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 в государственной системе обеспечения единства измерений.

6.3 Подготовка к анализу

6.3.1 Очистка н-гексана

Н-гексан (2/3 объема отгонной колбы) перегоняют с помощью установки, отбрасывая первую и последнюю порцию отгона. Чистоту полученного н-гексана определяют с помощью газового хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 см³ помещают 10 см³ полученного н-гексана и упаривают его до объема 3 см³ на колбонагревателе при температуре 65 °C в токе воздуха или азота. Остаток экстракта переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см³ и упаривают до объема 1 см³. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы (см. Таблицу 8).

Н-гексан считают очищенным и пригодным для анализа при условии отсутствия на хроматограмме пиков, мешающих определению хлорорганических пестицидов.

6.3.2 Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан помещают 50 г калия двухро-мовокислого и осторожно приливают по частям, тщательно перемешивая, 1 дм³ концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь хранят в сосуде из стекла. Срок хранения хромовой смеси неограничен.

6.4 Подготовка газового хроматографа

6.4.1 Подготовка хроматографической колонки

Сухую стеклянную колонку предварительно промытую хромовой смесью, приготовленной, этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром, заполняют насадкой с помощью вакуумного или водоструйного насоса. При этом набивку колонки периодически уплотняют, постукивая по колонке деревянной палочкой. Установленную в термостате хроматографическую колонку перед работой кондиционируют в следующем режиме: 2 ч при 100 °C; 2 ч при 150 °C; 4 ч при 200 °C; 4 ч при 220 °C. 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.

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

6.5 Приготовление рабочих растворов хлорорганических пестицидов

6.5.1 Приготовление основных рабочих и промежуточных растворов хлорорганических пестицидов

Основные рабочие растворы определяемых хлорорганических пестицидов с массовой концентрацией (100 ± 5) мг/дм³ приготавливают весовым способом отдельно для каждого хлорорганического пестицида путем растворения навески, содержащей 10 мг основного вещества, с точностью 0,1 мг в мерной колбе вместимостью 100 см³ в н-гексане, приготовленном по п. 7.3.1. Из основных растворов готовят промежуточные рабочие растворы массовых концентраций: 1 мг/дм³ (раствор № 1), 0,1 мг/дм³ (раствор № 2) и 0,01 мг/дм³ (раствор № 3), переносят пипеткой в мерные колбы вместимостью 100 см³ соответственно 1 см³ и 0,1 см³ основного раствора хлорорганического пестицида. Для приготовления промежуточного раствора № 3 с содержанием 0,01 мг/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ переносят 1 см³ 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 тefлоновыми прокладками при температуре от 2 °C до 10 °C в течение 6 мес.

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

6.5.2 Приготовление шкалы градуировочных растворов

В пробирках с притертymi пробками вместимостью 5 см³ готовят шкалу градуировочных растворов для каждого хлорорганического пестицида (см. Таблицы 5, 6, 7).

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

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

Таблица 5 - 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 ХОП в полученном градуировочном растворе, мг/дм ³	0,002	0,004	0,01	0,01	0,04	0,06	0,08*	0,01*
Масса ХОП в 5·10 ⁻³ см ³ хроматографируемой пробы (10 ⁻⁵ мг)	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4*	0,5*

*Для ДДЭ

Таблица 6 - 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 ХОП в полученном градуировочном растворе, мг/дм ³	0,006	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Масса ХОП в $5 \cdot 10^{-3}$ см ³ хроматографируемой пробы (10^{-5} мг)	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Таблица 7 - Шкала градуировочных растворов для ДДТ и ДДД

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

* Для ДДД

** ДДТ

6.6 Установление градуировочной характеристики

В испаритель хроматографа микрошиприем вводят 5×10^{-3} см³ каждого градуировочного раствора (см. Таблицы 5, 6, 7). 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 (т) в градуировочном растворе, а по оси ординат (Y) - усредненные площади пиков определяемого хлорорганического пестицида. Получают градуировочный график, описываемый уравнением:

$$Y = A \times X, \quad (2)$$

где А - 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.

6.7 Установление поправочного коэффициента

Поправочный коэффициент K_n 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, то значение добавки должно в 2 или 3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Параллельно проводят анализ исходной пробы, поступившей в лабораторию, без добавки и со стандартной добавкой (C_d) 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+d} (в пробе со стандартной добавкой). Значение поправочного коэффициента для каждого из хлорорганических пестицидов в каждой i -й пробе рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{(C_{x+d} - C_x)}{C_d}, \quad (3)$$

где C_d – концентрация стандартной добавки;

C_x – концентрация в пробе без стандартной добавки;

C_{x+d} – концентрация в пробе со стандартной добавкой.

Описанную процедуру повторяют не менее 5 раз для каждой i -й пробы. Общее число проб, взятых для установления поправочного коэффициента, должно от 8 до 10 проб. Поправочный коэффициент K_n 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. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный K_n . В случае получения отрицательных результатов контроля K_n устанавливают заново.

6.8 Отбор проб

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

6.9 Проведение испытаний

6.9.1 Подготовка аппарата для экстракции и очистки экстрактов хлорорганических пестицидов (далее АПП) и проведение экстракции

Аппарат для экстракции и очистки экстрактов хлорорганических пестицидов (далее АПП) указан в Приложении А.

Перед началом работы все шлифованные поверхности конусов и кранов АПП промывают дистиллированной водой. Навеску измельченного и подготовленного к анализу комбикорма или комбикормового сырья массой 10 г помещают в круглодонную колбу со шлифом вместимостью 250 см³, затем добавляют 100 см³ дистиллированной воды и осторожно по стенкам колбы вливают 5 см³ концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы осторожно круговыми движениями перемешивают, охлаждая под струей холодной водопроводной воды, чтобы температура в колбе не поднималась выше 35 °C.

Колбу с содержимым оставляют на 5 мин после чего в нее приливают 2 см³ н-гексана приготовленного, и соединяют с аппаратом АПП, к керну трехходового крана подсоединяют приемную пробирку со шлифом вместимостью 10 см³ 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 см³ н-гексана. 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 излишки конденсата периодически сливают с помощью трехходового крана в делительную воронку вместимостью 100 см³.

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 излишки 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 см³, пропустив через слой сернокислого безводного натрия. Водную фазу вновь помещают в делительную воронку и экстрагируют от 5 см³ до 8 см³ н-гексана, а также гексановую фракцию переносят в ту же круглодонную (отгонную) колбу, пропуская через спой сернокислого безводного натрия. Гексановый экстракт упаривают на водянной бане (температура не выше 35 °C) с использованием ротационного испарителя до объема от 0,3 см³ до 0,5 см³, а затем досуха на воздухе или в токе азота.

Сухой остаток растворяют 1 см³ н-гексана, и аликвоту из этого объема хроматографируют на газовом хроматографе.

6.9.2 Условия хроматографирования

5·10⁻³ см³ гексанового экстракта вводят микрошприцем в испаритель газового хроматографа и анализируют в условиях, указанных в Таблице 8.

Таблица 8 - 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 (от 0,16 мм до 0,20 мм)	3 % OV-210 на хроматоне N-супер (от 0,125 мм 0,160 мм)	5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (от 0,16 мм до 0,20 мм)		
Длина колонки (см) и внутренний диаметр (мм)	100 × 3	100 × 3	100 × 3		
Температура колонки, °C	170	210	160		
Температура испарителя, °C	220	220	220		
Температура детектора, °C	230	230	230		
Скорость потока газоносителя, см ³ /мин	40	40	35		
Объем вводимой пробы, см ³	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³	5·10 ⁻³		
Время удерживания ХОП					
γ - ГХЦГ (линдан)	5 мин 32 с	-	4 мин 22 с	-	2 мин 10 с
α - ГХЦГ	3 мин 10 с	-	3 мин 15 с	-	1 мин 20 с
ДДЭ	-	4 мин 3 с	-	4 мин 37 с	7 мин 53 с
ДДТ	-	7 мин 26 с	-	11 мин 42 с	14 мин 00 с
ДДД	-	6 мин 0,3 с	-	6 мин 56 с	10 мин 51 с

6.9.3 Обработка химической посуды после проведения испытаний

В круглодонную колбу помещают водно-ацетоновую смесь в соотношении 5:1, подсоединяют колбу к аппарату АПП и кипятят от 15 мин до 20 мин. Затем круглодонную колбу отсоединяют, и АПП тщательно промывают дистиллированной водой. Всю вспомогательную стеклянную посуду промывают ацетоном, затем дистиллированной водой.

6.10 Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 V_1 \cdot 10^3}{m_2 V_2 K_n}, \quad (4)$$

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

V_1 - общий объем раствора, из которого взята аликовота для хроматографирования, дм³;

m_2 - масса навески анализируемой пробы, г;

V_2 - объем аликовоты, вводимой в хроматограф, дм³;

K_n - поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке.

СТ РК 2011-2010

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

6.10.2 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 хлорогрганических пестицидов составляет 20 %.

6.10.3 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 воспроизводимости R . Предел воспроизводимости для всех определяемых хлорогрганических пестицидов составляет 40 %.

Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости представлены в Таблице 9.

Таблица 9 - Показатели точности, повторяемости и воспроизводимости

Наименование соединения	Показатель повторяемости,	Показатель воспроизводимости	Показатель точности (при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta, \%$
γ - ГХЦГ (линдан)			
α - ГХЦГ			
ДДЭ	7	14	30
ДДТ			
ДДЛ			
ПРИМЕЧАНИЕ Систематическая составляющая погрешности незначима.			

6.11 Оформление результатов

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

$$X \pm \Delta, \text{мг/кг}, P = 0,95, \quad (5)$$

где Δ - показатель точности принятой вероятностью $P = 0,95$, вычисляемый по формуле:

$$X = \delta \cdot 0,01 \cdot X, \quad (6)$$

где δ – значение показателя точности по Таблице 9.

Допускается результат испытаний выдаваемых лабораториях, представлять в виде, $X \pm \Delta$, мг/кг, $P = 0,95$, при условии $\Delta_n < \Delta$, где $\pm \Delta_n$ – значение характеристики погрешности результатов измерения, установленное при испытаниях в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

6.12 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводится 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 K_k с нормативом контроля K . Результат контрольной процедуры вычисляют по формуле:

$$K_k = X - C, \quad (7)$$

где C – опорные (аттестованное) значение, мг/кг;

X – результат определения содержания пестицидов в образце для контроля, мг/кг.

В качестве норматива контроля K принимают значение характеристики погрешности измерений, установленное в лаборатории и при реализации методики (Δ_p , мг/кг); если эти значения еще не установлены (например, при освоении методики), то вместо Δ_p используют значение Δ . Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если $K_k \leq K$. при невыполнении неравенства (см. Формула 3) процедуру контроля повторяют. При повторном неудовлетворительном результате находят и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

6.13 Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами, полученными в 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.

7 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

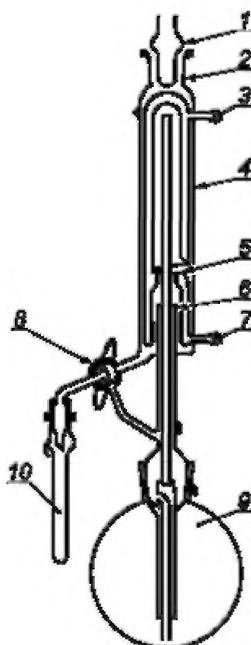
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки приемлемости результатов, а условиях повторяемости;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений на основе оценки погрешности измерений при реализации отдельной контрольной процедуры;
- контроль стабильности результатов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

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

Контроль точности измерений (повторяемость и воспроизводимость) производят в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1 и ГОСТ ИСО 5725-2.

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

Приложение А
(обязательное)



1 — пробел; 2 — верхний шлиф конденсатора, 3 — верхний штуцер (слив воды);
4 — конденсатор; 5 — максимальный уровень конденсата; 6 — уровень сливной трубы;
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**

УДК 502.5+612.39.7/.8+663.97:[543.393:543.544]:35 МКС 13.060.01 67.040 65.120 65.020.20

Ключевые слова: пестициды, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, газожидкостная хроматография, хроматографические колонки.

Для заметок

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60x84 1/16
Қағазы оффсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»

Шартты баспа табагы 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