

## МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

### ЖИРЫ И МАСЛА ЖИВОТНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Обнаружение и идентификация летучих органических загрязняющих примесей методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии

Animal and vegetable fats and oils. Detection and identification of a volatile organic contaminant by GC/MS

МКС 67.200.10

Дата введения - 2023-09-01

### Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0-2015 "Межгосударственная система стандартизации. Основные положения" и ГОСТ 1.2-2015 "Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены"

#### Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Товариществом с ограниченной ответственностью "Kazakhstan Business Solution" (Технический комитет по стандартизации ТК 91 "Химия")

2 ВНЕСЕН Комитетом технического регулирования и метрологии Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 ноября 2017 г. N 52)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 мая 2023 г. N 334-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 15303-2017 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2023 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 15303:2001\* "Жиры и масла животные и растительные. Обнаружение и идентификация летучих органических загрязняющих примесей методом газовой

хроматографии/масс-спектрометрии" ("Animal and vegetable fats and oils -Detection and identification of a volatile organic contaminant by GC/MS", IDT).

\* Доступ к международным и зарубежным документам, упомянутым в тексте, можно получить, обратившись в Службу поддержки пользователей. - Примечание изготовителя базы данных.

Международный стандарт ISO 15303:2001 разработан Техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 54 "Пищевые продукты" Подкомитетом SC 11 "Животные и растительные жиры и масла" Международной организации по стандартизации (ISO).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

## 6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.*

*В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге "Межгосударственные стандарты"*

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод обнаружения и идентификации летучих органических загрязняющих примесей в пищевых маслах животного и растительного происхождения.

Настоящий стандарт применяется для идентификации летучих химических веществ в непереработанном и рафинированном пищевом масле, которое может содержать их остаточное количество в виде примесей. Данный метод позволяет определить концентрацию загрязнения.

Настоящий стандарт не применяется для количественного определения содержания летучих химических веществ, которые вступают в реакцию с пищевым маслом или с одним из его компонентов. В таких случаях наличие загрязняющих примесей может быть обнаружено качественным методом.

Настоящий стандарт применяется только для определения летучих веществ.

Настоящий метод используется для обнаружения химических веществ следующих классов:

- предельные (насыщенные) галогенпроизводные углеводороды;
- ненасыщенные галогенпроизводные углеводороды;
- сложные эфиры, альдегиды, спирты, амины, кетоны, эфиры;
- циклические и ароматические соединения;
- нитрогенные соединения;
- акрилаты и т.д.

Метод оценивался для концентраций в диапазоне от 1 до 10 мг/кг.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт [для датированной ссылки применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированной - последнее издание

(включая все изменения)]:

ISO 661 Animal and vegetable fats and oils - Preparation of test sample (Жиры и масла животные и растительные. Приготовление пробы для испытания)

### 3 Принцип метода

Дейтерированное химическое вещество с известным временем удерживания, прямо пропорциональным концентрации искомого вещества, добавляется в масло до концентрации, приблизительно равной предполагаемому загрязнению. Проба масла вводится в испаритель газового хроматографа. Летучие компоненты испаряются из масла и находятся в испарителе. Он быстро нагревается до 160°C и летучие вещества из испарителя поступают в колонку газового хроматографа, где происходит разделение их смеси на компоненты (идентификация), затем каждый компонент в токе газа-носителя поступает в масс-спектрометр, где происходит количественное определение.

### 4 Реактивы

Используют реактивы установленной аналитической степени чистоты, дистиллированную или деминерализованную воду.

4.1 Контрольное химическое вещество, соответствующее исследуемому загрязняющему соединению (99,0% чистоты).

4.2 Метанол чистый для анализа, далее ч.д.а.

4.3 Полностью дейтерированный внутренний стандарт - растворы бензола, этилбензола или нафталина (99,0% чистоты).

4.4 Гелий высокой чистоты.

4.5 Рафинированное, отбеленное, дезодорированное арахисовое масло или аналогичное растительное масло идентичной степени стабильности, без посторонних органических примесей.

### 5 Оборудование

Обычная лабораторная посуда и оборудование.

5.1 Газовый хроматограф в соответствии с действующей нормативной документацией.

5.2 Масс-спектрометр в соответствии с действующей нормативной документацией.

5.3 Термодесорбер и криостат с испарителем в соответствии с действующей нормативной документацией.

5.4 Колонка хроматографическая капиллярная с неподвижной фазой, например, метил полисилоксан OV101 или аналогичной, внутренним диаметром 0,32 мм, длиной 50 м, толщиной пленки неподвижной фазы 0,5 мкм.

5.5 Газовый хроматограф/масс-спектрометр с характеристиками работы в следующих условиях:

а) программа криостатирующего испарителя:

- криостатирующий испаритель с температурой от минус 40°C до 160°C.

Испаритель находится при температуре минус 40°C в течение 5 мин и затем резко нагревается до 160°C. Испаритель находится при температуре 160°C в течение 3 мин.;

б) температурная программа термостата колонок газового хроматографа:

- начальная температура 50°C в течение 5 мин;

- скорость увеличения температуры 7,5°C в минуту;

- конечная температура 250°C в течение 5 мин.

-

с) условия для масс-спектрометра в режиме полный ионный ток:

- сканирование одно сканирование в секунду или чаще;
- источник 70 эВ, 200°C, 100 мкА, 4 кВ.

-

d) скорость газа-носителя:

- колонка 1 см<sup>3</sup>/мин гелия;
- сплит (деление потока) 5 см<sup>3</sup>/мин.

5.6 Лабораторный миксер, обеспечивающий достаточную гомогенизацию пробы.

## 6 Проведение испытаний

### 6.1 Приготовление стандартного и холостого раствора

6.1.1 Для анализа используют очищенное обесцвеченное и без запаха растительное масло (например, арахисовое) по 4.5 в качестве носителя и пробы.

6.1.2 Готовят стандартный раствор контрольного вещества (4.1) (например, соединение известных чистых химических веществ, которые предположительно соответствуют исследуемому загрязнению) с концентрацией (например, 100 мг/кг) в испытуемом образце по 6.1.1. Разводят градуировочные растворы с маслоносителем до необходимой концентрации (обычно в пределах от 1,0 до 10 мг/кг). Градуировочные растворы должны быть схожей концентрации по отношению к концентрации загрязнения в пробе.

6.1.3 Растворяют исследуемое масло, если это необходимо, в масле носителе по 4.5 до концентрации исследуемого загрязнения в пределах от 1,0 до 10 мг/кг, в диапазоне измерений для данного метода.

### 6.2 Приготовление внутреннего стандарта

Готовят раствор внутреннего стандарта: дейтерированного бензола, этилбензола или нафталина по 4.3 в метаноле по 4.2, концентрацией 0,1 г/дм<sup>3</sup> (0,1 мг/мл). Время удерживания выбранного внутреннего стандарта соответствует времени удерживания исследуемого вещества.

### 6.3 Подготовка исследуемого образца (пробы)

Взвешивают 1,00 г исследуемого масла. Добавляют 5,0 мкл внутреннего стандарта в метаноле, выбранного по 6.2. Перемешивают с помощью лабораторного миксера по 5.6.

Повторяют процедуру со всеми пробами, градуировочными и холостыми растворам. Для получения более достоверного результата оставляют пробы на 12 час до установления равновесия.

### 6.4 Определение методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии

В криостаирующий испаритель помещают стеклянную емкость (заполненный стекловатой на глубину 3-4 см). Испаритель закрывают, хроматограф выводят на режим. В охлажденный испаритель с помощью шприца вводят 10 мг пробы и запускают программу хроматографа.

Если концентрация загрязняющего компонента превышает 10 мг/кг, после проведения анализа с 10 мг масла, повторяют процедуру определения с пробой массой 2,5 мг. Для более высокой концентрации рекомендуется

растворить пробу в холостом масле согласно 6.1.1 для получения концентрации от 1 мг/кг до 10 мг/кг по 6.1.3.

Предварительно охлаждают испаритель до температуры минус 20°C и продолжают охлаждать до температуры минус 40°C. Трубку, содержащую масло, устанавливают в криостаирующий испаритель и запускают программы термического охлаждения и газовой хроматографии/масс-спектрометрии.

## 6.5 Определение

Сравнивают время удерживания на хроматограмме анализируемого образца со временем удерживания искомого загрязняющего соединения.

Для определения важно соблюдать соответствие диапазона времени удерживания пиков.

Количественный анализ осуществляется при использовании полученной хроматограммы иона для выбранных ионов анализируемого образца и внутреннего стандарта и интегрирования этих областей. Данный метод используется для уменьшения влияния интерференции растворителя.

## 7 Вычисление и выражение результатов

### 7.1 Вычисление

Отношение площадей пика иона анализируемого вещества к площади пика иона внутреннего стандарта является коэффициентом реактивности  $R$ .

$$R = \frac{K \cdot C}{C_{is}}, \quad (1)$$

где  $K$  - поправочный коэффициент, соответствующий отношению чувствительности анализируемого вещества и внутреннего стандарта;

$C$  - концентрация иона анализируемого вещества;

$C_{is}$  - концентрация внутреннего стандарта.

$$R_{SAM} = \frac{K \cdot C_{SAM}}{C_{is}}, \quad (2)$$

где  $R_{SAM}$  - значение коэффициента реактивности анализируемого вещества;

$C_{SAM}$  - концентрация иона анализируемого вещества в пробе;

$C_{is}$  - концентрация внутреннего стандарта.

$$R_{SAM} = F \cdot C_{SAM}, \quad (3)$$

где фактор  $F$  равен:

$$F = \frac{K}{C_{is}}. \quad (4)$$

Также значение  $R$  для внутреннего стандарта:

$$R_{STD} = F \cdot C_{STD}, \quad (5)$$

где  $C_{STD}$  - концентрация иона анализируемого вещества в стандарте.

Таким образом,

$$\frac{C_{SAM} \cdot F}{C_{STD} \cdot F} = \frac{R_{SAM}}{R_{STD}},$$
$$C_{SAM} = \frac{R_{SAM} \cdot C_{STD}}{R_{STD}}. \quad (6)$$

Примечание - Вычисление проводится при помощи программного обеспечения к используемому хроматографу с методом обсчета - внутренний стандарт.

## 7.2 Выражение результатов

Провести повторные определения. Определить концентрации загрязняющего соединения (загрязняющих соединений) и вычислить среднее значение концентрации, при этом должно соблюдаться условие 8.2. В противном случае, провести процедуру определения на других исследуемых порциях. Если повторно разница превысит значение 0,6 мг/кг, вычислить среднее значение 4 определений, при условии, что максимальная разница между результатами не превышает 1,0 мг на килограмм масла.

Результаты определения должны быть округлены до первого десятичного знака.

## 8 Воспроизводимость и точность

### 8.1 Межлабораторные испытания

Результаты межлабораторных испытаний, воспроизводимости и точности метода приведены в приложении А. Приведенные значения не применяются для других концентраций и образцов.

### 8.2 Повторяемость

Абсолютная разница между двумя отдельными результатами, полученными при использовании одинаковых методов и с использованием идентичного пробного материала в условиях одной и той же лаборатории при исполнении анализа одним и тем же лаборантом и при использовании одинакового оборудования в небольшой промежуток времени, не должна превышать 0,6 мг/кг при доверительной вероятности  $P=95\%$ .

### 8.3 Воспроизводимость

Абсолютная разница между двумя отдельными результатами при использовании одинаковых методов и идентичного пробного материала в разных лабораториях при исполнении анализа разными лаборантами и на разном оборудовании не должна превышать 1,43 мг/кг при доверительной вероятности  $P=95\%$ .

Примечание - Данный метод был апробирован на 1,1,1-трихлорэтана, 2-этил гексилакрилата, дициклопентадиена, тетрахлорэтилена, N,N-этилметиланилина, N,N-диметиланилина, 2-гексанола, бензола, кумола и зитлакрилата [2], [3], [4].

## Приложение А (справочное)

### Результаты межлабораторных испытаний

#### А.1 Общая информация

Были проведены дважды межлабораторные испытания для обнаружения органических химических загрязнений в пищевых маслах. Первые испытания проводились в 1993 г., результаты испытаний приведены в таблице А.1. Вторые испытания были проведены в 1994 г., результаты испытаний приведены в таблице А.3.

Примечание - На заседании ISO/TC 34/SC 11 от апреля 1996 г. было принято соглашение о признании результатов данных международных испытаний независимо от ограниченного количества участников и полученных результатов в виду использования специализированного оборудования для испытаний. Соглашение

зарегистрировано в протоколе [1].

## A.2 Первые межлабораторные испытания, 1993

Количество приглашенных лабораторий: 21 из 10 стран.

Количество лабораторий, предоставивших результаты: 7 из 5 стран.

Участникам испытаний были предоставлены 8 образцов пищевого масла с обозначениями А-Н. Лаборанты были осведомлены о содержании одного из трех загрязняющих веществ в масле. Описание образцов дано в таблице А.1. Статистические результаты приведены в таблице А.2.

Данный метод применяется для обнаружения предполагаемого загрязнения в масле или жире. Точность полученных данных по международным испытаниям признана неудовлетворительной для определения нижнего предела загрязнения согласно требованиям торговли и ISO.

Таблица А.1 - Образцы для первого межлабораторного испытания пищевого масла

Код образца	Предполагаемый перечень загрязняющих химических веществ а)	Концентрация в масле, мг/кг
A	Дихлорметан 1,2-диброметан 1,1,1-ТРИХЛОРЭТАН	1,12
B	2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТ Метилакрилат Дипентен	1,25
C	Метил/-бутил эфир ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕН Фурфурол	1,29
D	Трихлорэтилен ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН 2-Фурфурол	1,03
E	N,N-ЭТИЛМЕТИЛАНИЛИН 5-Этил-2-метилпиридин N,N-Диметиланилин	1,04
F	Пиридин N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН Нитротолуол	1,10
G	Бутаналь 2-ГЕКСАНОЛ Диизобутилкетон	1,04

Н	Кумол Пиридин БЕНЗОЛ	1,04
а) Химические вещества, которые написаны заглавными буквами, содержались в масле, но эта информация стала известна лаборантам только после проведения испытания.		

Таблица А.2 - Статистический анализ результатов первых межлабораторных испытаний

	Образец							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Номер лаборатории	7	7	7	7	7	7	7	7
Среднее значение концентрации, мг/кг	1,11	1,32	1,53	1,05	1,58	1,18	0,83	0,91
Выраженная концентрация, мг/кг	1,12	1,25	1,29	1,03	1,04	1,10	1,04	1,04
Количество принятых результатов для повторяемости	2	2	3	2	3	2	2	3
Среднеквадратическое отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	0,15	0,08	0,12	0,08	0,13	0,04	0,11	0,04
Коэффициент вариации повторяемости, %	13,7	5,6	15,9	6,6	19,4	3,5	14,3	4,0
Предел повторяемости $r$ ( $2,83 s_r$ )	0,43	0,23	0,62	0,21	0,51	0,11	0,31	0,11
Количество принятых результатов для повторяемости	7	6	7	6	5	6	6	7
Среднеквадратическое отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	0,64	0,57	1,09	0,29	1,80	0,43	0,44	0,18
Коэффициент вариации повторяемости, %	58,2	42,2	9,0	29,7	1,35	36,8	53,0	19,6
Предел воспроизводимости $R$ , $2,83 s_r$	1,82	1,61	3,09	0,81	5,09	1,22	1,25	0,51
Диапазон результатов, мг/кг	0,58-2,50	0,58 - 2,10	0,57 - 3,50	0,68 - 1,30	0,40 - 4,73	0,40 - 1,70	0,17 - 1,37	0,60 - 1,10



Примечание - Несмотря на статические погрешности для определения среднего значения для  $r$  и  $R$ , когда они получены для разных образцов, было принято решение о признании достоверности и точности данного метода для проведенных межлабораторных испытаний. По данным результатам среднее значение предела повторяемости ( $r$ ) 0,36, среднее значение воспроизводимости ( $R$ ) 2,38.

### A.3 Вторые межлабораторные испытания, 1994

Количество приглашенных лабораторий: 16 из 7 стран.

Количество лабораторий, предоставивших результаты: 9 из 5 стран.

Участникам теста было предоставлено 3 образца пищевого масла с обозначениями I-K. Для приближения к условиям перевозки в количестве трех перевозок и для осведомления о содержании загрязнения в масле, лаборантам было сообщено о наличии одного из трех соединений. Описание образцов дано в таблице A.3. Статистические результаты приведены в таблице A.4.

Таблица A.3 - Примеры для второго межлабораторного испытания пищевого масла

Код образца	Предполагаемый перечень загрязняющих химических веществ <sup>a)</sup>	Концентрация в масле, мг/кг
I	2-Этилгексилакрилат  ЭТИЛ АКРИЛАТ  Поливинилацетат	1,03
J	<i>N,N</i> -Диметиланилин  Этилхлоргидрин  1,3-Дихлорпропен	-
K	КУМОЛ  Тетрахлорэтилен  <i>N,N</i> -ЭТИЛМЕТИЛАНИЛИН	1,25

<sup>a)</sup> Химические вещества, написанные заглавными буквами, были добавлены в RBD пищевые масла, но эта информация была доступна только после проведения теста. Образец J был холостым.

Таблица A.4 - Статистический анализ результатов вторых межлабораторных испытаний

	Образец				
	I (55)	K (105)	K (105)	K (120)	K (120)
	Внутренний стандарт				
	Бензол (84)	Этилбензол (98)	Этилбензол (116)	Этилбензол (98)	Этилбензол (116)
Номер лаборатории	9	9	8	8	8
Номера предоставленных результатов	7	8	8	6	7

Среднее значение, мг/кг	1,19	0,94	0,99	0,92	0,97
Среднеквадратическое отклонение повторяемости $s_r$ , мг/кг	0,48	0,07	0,08	0,04	0,08
Коэффициент вариации повторяемости, %	40,0	7,7	8,5	4,15	8,7
Предел повторяемости, $r$ ( $2,83 s_r$ )	1,3	0,2	0,24	0,11	0,24
Среднеквадратическое отклонение повторяемости, $s_r$ (мг/кг)	0,50	0,50	0,51	0,52	0,52
Коэффициент вариации повторяемости, %	42	53,25	51,2	56,8	53,5
Предел воспроизводимости $R$ , $2,83 s_r$	1,4	1,4	1,4	1,47	1,47
Диапазон результатов, мг/кг	0,5-2,75	0,16-1,69	0,15-1,66	0,1-1,47	0,09-1,67
<p>Примечание - Несмотря на статические погрешности для определения среднего значения для <math>r</math> и <math>R</math>, когда они получены для разных образцов, было принято решение о признании достоверности и точности данного метода для настоящего случая. По данным результатам среднее значение предела повторяемости (<math>r</math>) 0,61, среднее значение предела воспроизводимости (<math>R</math>) 1,43.</p>					

Приложение ДА  
(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным межгосударственным стандартам**

Таблица ДА.1 - Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ISO 661	IDT	ГОСТ ISO 661-2016 Жиры и масла животные и растительные. Приготовление пробы для испытания
<p>Примечание - В настоящей таблице использованы следующее условное обозначение степени соответствия стандарта:</p> <p>- IDT - идентичный стандарт.</p>		

**Библиография**

- [1] ISO 5725:1986 Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests (Прецизионность методов испытаний. Определение повторяемости и воспроизводимости результатов стандартного метода с помощью межлабораторных испытаний)
- [2] ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения)
- [3] Leatherhead Food Research Association. Research Reports, No. 708 (June 1993) (Продовольственная ассоциация исследования Летерхеда. Отчеты о научно-исследовательской работе, N 708 (июнь 1993).
- [4] Leatherhead Food Research Association. Technical Notes, No. 110 (April 1994) (Продовольственная ассоциация исследования Летерхеда. Технические примечания, N 110 (апрель 1994)
- [5] Leatherhead Food Research Association. Research Reports, No. 742 (February 1997) (Продовольственная ассоциация исследования Летерхеда. Отчеты о научно-исследовательской работе, N 742 (февраль 1997)

---

УДК  
664.32+613.268]:543.544.3:006.35

МКС 67.200.10

IDT

Ключевые слова: идентификация, летучие органические загрязняющие примеси, хроматография

---

Электронный текст документа  
подготовлен АО "Кодекс" и сверен по:  
Официальное издание.  
М.: ФГБУ "РСТ", 2023