Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксамила в воде, почве, корнеплодах моркови, в луке-перо и луке-репке, клубнях картофеля, в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3369—16

Издание официальное

Москва • 2016

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксамила в воде, почве, корнеплодах моркови, в луке-перо и луке-репке, клубнях картофеля, в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3369—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств оксамила в воде, почве, корнеплодах моркови, в луке-перо и луке-репке, клубнях картофеля, в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—20 с.

ISBN 978—5—7508—1562—3

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, А. В. Довгилевич, Т. С. Калинина, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 5 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 03.03.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 125 экз. Заказ 21

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
5 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксамила в воде, почве, корнеплодах моркови, в луке-перо и луке-репке, клубнях картофеля, в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

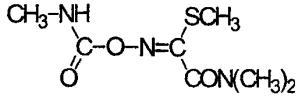
Методические указания
МУК 4.1.3369—16

Свидетельство о метрологической аттестации РОСС RU.0001.310430/0210.16.10.14 от 16.10.2014.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовых концентраций оксамила в воде в диапазоне 0,0025—0,025 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, а также уровня его остаточных количеств в корнеплодах моркови, в луке-перо, в луке-репке, в клубнях картофеля, в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Оксамил

N,N-диметил-2-метилкарбамоилоксимино-2-(метилтио)ацетамид.



Эмпирическая формула: $C_7H_{13}N_3O_3S$.

Молекулярная масса: 219,3.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: белого цвета со слабым запахом чеснока.

Давление паров: 0,051 мПа (25 °С).

Температура плавления: 100—102 °С.

Коэффициент распределения октанол/вода (при pH 5): K_{ow} logP= -0,44.

Растворимость в воде (г/дм^3, 25 °С): 280.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): метанол – 1 440; ацетон – 670; этанол – 330;изопропанол – 110; толуол – 10.

В водных растворах разлагается медленно; DT_{50} > 31 день (pH 5), 8 дней (pH 7), 3 часа (pH 9).

При комнатной температуре устойчив к воздействию щелочей и минеральных кислот, при нагревании быстро разлагается.

Краткая токсикологическая характеристика. Оксамил относится к веществам чрезвычайно опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 2,5 до 3,1 мг/кг) и ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (1 часа) для крыс от 120 до 170 мг/м^3 воздуха), но к малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2 000 мг/кг).

Токсичен для пчел и других полезных насекомых. $ЛК_{50}$ для рыб от 4,2 до 27,5 мг/кг (96 часов). Не раздражает кожу морских свинок.

Область применения. Оксамил – инсектицид и нематицид контактного и системного действия, при высоких концентрациях он быстро вызывает гибель нематод, при более низких – ингибирует процесс питания паразитов.

Используется в качестве инсектонематицида как путем опрыскивания растений, так и внесением в почву. При опрыскивании против насекомых нормы расхода 0,5—1,0 кг/га; для борьбы с нематодами при внесении в почву – 1,5—4,5 кг/га. Применяется на картофеле, овощных культурах, сахарной свекле и декоративных культурах.

Применяется на томатах и огурцах открытого и защищенного грунта. Вносится на поверхность почвы перед посевом или посадкой с последующей заделкой на глубину 5 см против галловой и свекловичной нематод на сахарной свекле; против стеблевой нематоды на семенном картофеле.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,009 мг/кг массы человека; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,01 мг/м^3; МДУ в продукции (мг/кг): томаты и огурцы – 0,5; сахарная свекла – 0,1.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для оксамила

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,0025—0,005 вкл.	50	4,33	12,04	16,85
	0,01—0,025 вкл.	30	2,61	7,26	10,16
Почва	0,01—0,1 вкл.	50	3,62	10,06	14,09
Корнеплоды моркови	0,01—0,1 вкл.	50	4,00	11,12	15,57
Лук-перо	0,01—0,1 вкл.	50	3,88	10,79	15,10
Лук-репка	0,01—0,1 вкл.	50	3,51	9,76	13,66
Клубни картофеля	0,01—0,1 вкл.	50	4,93	13,71	19,19
Зеленая масса сахарной свеклы	0,01—0,1 вкл.	50	4,52	12,57	17,59
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01—0,1 вкл.	50	4,52	12,57	17,59

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для оксамила

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,0025	0,0025–0,025	91,85	3,08	1,32
Почва	0,01	0,01—0,1	85,80	3,11	1,25
Корнеплоды моркови	0,01	0,01—0,1	85,39	3,42	1,37
Лук-перо	0,01	0,01—0,1	84,57	3,60	1,43
Лук-репка	0,01	0,01—0,1	84,04	3,55	1,40
Клубни картофеля	0,01	0,01—0,1	84,82	3,79	1,51
Зеленая масса сахарной свеклы	0,01	0,01—0,1	82,89	3,81	1,48
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,01—0,1	84,51	3,92	1,55

2. Метод измерений

Определение количества оксамила осуществляется методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки, термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонках с флоризилом.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности по ГОСТ Р 53228—2008 – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	
Весы лабораторные общего назначения класса точности по ГОСТ Р 53228—2008 – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 $мм^3$ со шкалой деления 0,1 $мм^3$ и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1 %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$, снабженный приспособлениями для капиллярной колонки; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Оксамил, CAS 23135-22-0, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,9 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, оч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш.	

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до	

3 000 см^3, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 дм^3 и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 см^3 и 4 000 см^3 ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,32 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей 50 % фенила и 50 % метилполисилоксана, и толщиной пленки 0,25 мкм	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс, с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 дм^3/мин.	
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—2 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см^3 и приемной конической колбой объемом 1 000 см^3	
Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86
Центрифуга лабораторная настольная с максимальным рабочим числом оборотов 4 000 об./мин, с рабочим объемом ротора 200 см^3 × 4 ячейки, с выбираемым временным диапазоном работы от 0 до 100 мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 см^3	

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования электробезопасности при работе с электроус-

тановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—90 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;

– измерения на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с флоризилом, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 часов.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.1.4. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 % раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 часов. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление градуировочных растворов.

7.2.1.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией оксамила 1,0 мг/см^3. Взвешивают 50 мг оксамила в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.1.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией оксамила 10,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией оксамила 5,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления

стандартных растворов для хроматографического исследования. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией оксамила 2,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией оксамила 1,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией оксамила 0,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией оксамила 0,25 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации оксамила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 2,5; 1,0; 0,5 и 0,25 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ) от концентрации оксамила в растворе (мкг/см^3).

7.4. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения оксамила на ней

7.4.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш и, аккуратно постукивая по

стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см.

За день перед использованием колонку промывают 15 см^3 ацетона, тщательно отжимают, а непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см^3 гексана.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения оксамила на колонке с флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора оксамила в ацетоне с концентрацией 2,5 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу обмывают 5 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, вносят на колонку. Затем колонку последовательно промывают четырьмя порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2 объемом 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие оксамил, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюата.

Изучение поведения оксамила на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 31861—12 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 32284—13 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ 27853—88, ГОСТ 13341—77 «Свежие и свежемороженые овощи, картофель, бахчевые, фрукты, ягоды, грибы. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ», ГОСТ Р 51783—01 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ Р ИСО 6497—11

«Корма для животных. Отбор проб», ГОСТ Р 52647—06 «Свекла сахарная. ТУ».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

Для длительного хранения проб почвы почву подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Пробы зеленой массы сахарной свеклы, а также лука, клубней картофеля, корнеплодов моркови и сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 100 $см^3$ помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, добавляют туда 20 г хлористого натрия и перемешивают до полного растворения соли. Оксамил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 50 $см^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку в течение 2 минут. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Если пробы недостаточно чистые, проводят очистку пробы на колонках с флоризилом.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.1, растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на подготовленную колонку. Колонку промывают сначала 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, затем 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюаты отбрасывают. Оксамил элюируют с колонки 15 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ раствора вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Пробу почвы весом 25 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, добавляют туда 20 см^3 дистиллированной воды, 50 см^3 ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 минут. Затем пробу центрифугируют в течение 10 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая пробу каждый раз на 15 минут на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют в течение 10 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту, супернатант фильтруют. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, добавляют 100 см^3 дистиллированной воды, перемешивают содержимое концентратора и фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Добавляют в делительную воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки.

Экстракт в делительной воронке промывают одной порцией гексана объемом 50 см^3, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают верхний (гексановый) слой, нижний (водный) слой возвращают в делительную воронку.

Оксамил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена по 50 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку в течение 2 минут. Хлористый метилен собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с флоризилом».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 раствора вводят в хроматограф.

9.3. Корнеплоды моркови, лук-перо, лук-репка, клубни картофеля

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов моркови (лука-перо, лука-репки или клубней картофеля) массой 25 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонит-

рила и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 минут. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая пробу каждый раз на 15 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с флоризилом».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 раствора вводят в хроматограф.

9.4. Зеленая масса и корнеплоды сахарной свеклы

9.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченной зеленой массы свеклы (или корнеплодов) массой 25 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 минут. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 50 см^3 ацетонитрила и помещая пробу каждый раз на 15 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке добавляют 50 см^3 гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз верхний (гексановый) слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см^3. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см^3 гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с флоризилом».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 раствора вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле 3×10^{-14} г/см^3, снабженный приспособлениями для капиллярной колонки;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла внутренним диаметром 0,32 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей 50 % фенила и 50 % метилполисилоксана, и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура –80 °С, выдержка 3 минуты, нагрев колонки по 10 °С в минуту до 100 °С, нагрев колонки с 25 °С до 260 °С, выдержка 3 мин.

Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), поток – 3,142 см^3/мин, сброс 1 : 30, начало сброса – 1 минута, длительность сброса – 2 минуты, расход во время анализа – 10 см^3/мин;

Газ 2 – гелий, давление на входе – 105 кПа; линейная скорость – 48,891 см/с;

Газ 3 – водород, расход во время анализа – 11 см^3/мин;

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 25 см^3/мин;

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,5 см^3/мин;

Газ 6 – воздух, расход во время анализа – 200 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,25—2,5 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Выполняется альтернативная обработка результатов.

Содержание оксамила в пробах рассчитывают по формуле, без учета полноты извлечения вещества из проб:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P, \text{ где}$$

X – содержание оксамила в пробе, мг/кг;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание оксамила в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;
r –значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta\cdot\bar{X}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг*».*

* – 0,01 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики

осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

Контроль стабильности градуировочной характеристики для оксамила проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 4 месяца, при смене основных градуировочных растворов № 2, 3, 4, 5, 6 и 7 – каждый месяц, а также в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание оксамила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,5 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}00\text{, где}$$

X – концентрация оксамила контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора оксамила в ацетоне, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,00 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,00 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов оксамила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}\text{, где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компо-

нента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Приложение 1

Полнота извлечения оксамила из воды, почвы, корнеплодов моркови, из лука-перо и лука-репки, клубней картофеля, из зеленой массы и корнеплодов сахарной свеклы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено оксамила, мг/кг (мг/дм^3)	Обнаружено оксамила, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота определения, %
Вода	0,0025	0,0023 ± 0,0001	91,9
	0,005	0,0045 ± 0,0002	90,1
	0,010	0,0092 ± 0,0002	95,2
	0,025	0,0233 ± 0,0008	93,2
Почва	0,01	0,0085 ± 0,0004	85,3
	0,02	0,0170 ± 0,0005	85,2
	0,04	0,0338 ± 0,0015	84,6
	0,10	0,0881 ± 0,0021	88,1
Корнеплоды моркови	0,01	0,0086 ± 0,0004	86,0
	0,02	0,0172 ± 0,0006	85,8
	0,04	0,0343 ± 0,0014	85,6
	0,10	0,0838 ± 0,0042	83,8
Лук-перо	0,01	0,0085 ± 0,0004	85,0
	0,02	0,0167 ± 0,0008	83,7
	0,05	0,0334 ± 0,0015	83,4
	0,10	0,0859 ± 0,0040	85,9
Лук-репка	0,01	0,0085 ± 0,0003	85,0
	0,02	0,0164 ± 0,0007	82,2
	0,05	0,0326 ± 0,0006	81,5
	0,10	0,0869 ± 0,0022	86,9
Клубни картофеля	0,01	0,0086 ± 0,0004	86,0
	0,02	0,0168 ± 0,0009	84,0
	0,05	0,0338 ± 0,0021	84,6
	0,10	0,0850 ± 0,0034	85,0
Зеленая масса сахарной свеклы	0,01	0,0083 ± 0,0005	83,0
	0,02	0,0166 ± 0,0008	83,2
	0,05	0,0333 ± 0,0019	83,2
	0,10	0,0817 ± 0,0033	81,7
Корнеплоды сахарной свеклы	0,01	0,0087 ± 0,0002	87,0
	0,02	0,0168 ± 0,0008	84,2
	0,05	0,0336 ± 0,0018	84,0
	0,10	0,0830 ± 0,0047	83,0

gost.e-ecolog.ru