Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3330—15

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 зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3330—15

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1487—9

1. Разработаны ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии» (Л. В. Дубовая, А. М. Макеев).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 г. № 2).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 28 декабря 2015 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1487—9

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
28 декабря 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3330—15

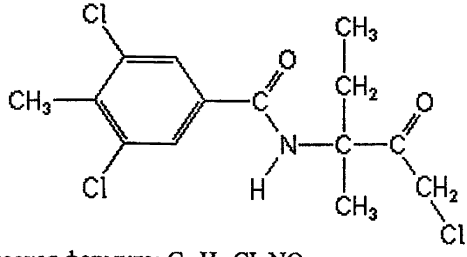
Свидетельство о метрологической аттестации от 13.11.2015 № РОСС RU.0001.310430/0240.13.11.15.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации зоксамида в воде в диапазоне 0,0002—0,002 мг/дм^3, массовой доли в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в ягодах и соке винограда в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: зоксамид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (RS)-3,5-дихлор-N-(3-хлор-1-этил-1-метил-2-оксопропил)-п-толуамид.



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{16}Cl_3NO_2$.

Молекулярная масса: 336,6.

Белый порошок. Температура плавления: 159,5—160,5 °С. Давление паров при 25 °С: $1,3 \times 10^{-2}$ мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 3,76. Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон – 55,7; этилацетат – 20,0; ксилол – 1,56; гептан – 0,038; растворимость в воде – 0,681 мг/дм^3.

Вещество гидролитически нестабильно в кислой (DT_{50} = 15 дней при pH 4 и 7) и щелочной (DT_{50} = 8 дней при pH 9) средах.

В присутствии света в водных фотолитических условиях зоксамид разрушается с периодом полураспада 7,8 дня. В почве фунгицид достаточно быстро разрушается (DT_{50} = 2—10 дней).

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 5 300 мг/м^3 воздуха.

Зоксамид не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистую оболочку глаз, не обладает эмбриотоксическим или тератогенным действием. LC_{50} для рыб – 0,75 мг/дм^3 (96 ч). Фунгицид нетоксичен для птиц, пчел, дождевых червей, почвенных микроорганизмов.

Область применения препарата

Зоксамид – контактно-системный фунгицид, проявляющий активность против грибов класса Оомицеты. Применяется в составе смесевых препаратов для обработки посадок картофеля и томатов против фитофтороза и виноградников против милдью при норме расхода 120—200 г д.в./га.

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 всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Вода	от 0,0002 до 0,002	50	2,3	3,2	6,4	9,0
Почва	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,6	3,6	7,3	10,1
Ягоды винограда	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	2,5	3,5	7,0	9,8
Виноградный сок	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	1,9	2,7	5,4	7,6

Таблица 2

***Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение,* доверительный интервал среднего результата**

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	средняя полнота извлечения, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,0002	0,0002—0,002	90,5	2,38	± 1,26
Почва	0,01	0,01—0,1	87,3	2,74	± 1,45
Ягоды винограда	0,02	0,02—0,2	89,9	2,88	± 1,53
Виноградный сок	0,02	0,02—0,2	90,2	2,06	± 1,09

2. Метод измерений

Методика основана на определении зоксамида методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием электронозахват-

ного детектора после извлечения вещества из воды гексаном, из почвы и растительных образцов – водным раствором метанола, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается подбором хроматографической колонки и условий программирования температуры колонки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с электронозахватным детектором	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 120 г и допустимой погрешностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные с пределом взвешивания до 160 г и допустимой погрешностью 0,005 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-250; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для ввода образцов для газового хроматографа вместимостью 1—10 мм^3	ТУ 64-1-2850

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

3.2. Реактивы

Зоксамид, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,0 %	
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
Гелий газообразный, очищенный (или азот)	ТУ 0271-135-31323949—05
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76

Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрия сульфат безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Спирт метиловый (метанол), хч	ГОСТ 6995—77

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Гомогенизатор с металлическим стаканом вместимостью не менее 500 $см^3$ и скоростью вращения ножа не менее 10 000 об.\мин	
Колба Бунзена вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной пленкой диметилполисилоксана толщиной 0,5 мкм	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Силикагель для колоночной хроматографии с размером частиц 0,063—0,200 мм и размером пор 60А	
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75)
Фильтры бумажные средней плотности	ТУ 6-09-1678—86

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов 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 электроустановками 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—91 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 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

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 и уложившиеся в нормативы контроля.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 + 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление

градуировочных растворов и раствора внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения зоксамида на колонке.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка н-гексана.

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 280 °С и скорости газа-носителя 2 $см^3$/мин в течение 8—10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный градуировочный раствор зоксамида с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0001) г зоксамида, растворяют в 40—50 $см^3$ ацетона, доводят этим же растворителем объем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше –12 °С не более 3 месяцев.

7.3.2. Градуировочный раствор зоксамида с массовой концентрацией 1 мкг/$см^3$ (раствор № 1).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного градуировочного раствора флуопиколида с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.3.1), разбавляют ацетоном и доводят объем до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов № 2—5, а также для внесения в образцы воды, почвы и растительного материала при оценке полноты извлечения зоксамида.

Градуировочный раствор № 1 хранят при температуре не выше –12 °С не более месяца.

7.3.3. Градуировочные растворы зоксамида с массовой концентрацией 0,01—0,1 мкг/$см^3$ (растворы № 2—5).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ градуировочного раствора зоксамида с массовой концентрацией 1 мкг/$см^3$ (п. 7.3.2), доводят объем раствора до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с

массовой концентрацией зоксамида 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3 соответственно. Растворы готовят непосредственно перед использованием.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от массовой концентрации зоксамида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по 4 градуировочным растворам.

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 7.3.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

7.5. Приготовление смесей гексан–ацетон для очистки экстрактов на колонке с силикагелем

7.5.1. Смесь гексан–ацетон (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 25 см^3 ацетона, доводят до метки гексаном, перемешивают. Срок хранения раствора – 1 неделя.

7.5.2. Смесь гексан–ацетон (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 50 см^3 ацетона, доводят до метки гексаном, перемешивают. Срок хранения раствора – 1 неделя.

7.6. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля в 15 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 20 см^3 ацетона и 10 см^3 гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения зоксамида на колонке с силикагелем

При отработке методики или поступлении новой партии силикагеля или растворителей проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания зоксамида из колонки с силикагелем.

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,1 см^3 градуировочного раствора зоксамида с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 в ацетоне (п. 7.3.2) и отдувают растворитель током теплого

воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.6. Пропускают через колонку 30 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 40 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают досуха, остатки растворяют в 1 $см^3$ ацетона, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание зоксамида по п. 9.4.

По результатам обнаружения зоксамида в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), необходимый для полного вымывания вещества из колонки.

Примечание. Проверку хроматографического поведения зоксамида следует проводить в обязательном порядке, поскольку профиль вымывания вещества может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 31861—12 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия», ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные образцы воды хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более суток. Почву подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более недели; для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Пробы ягод винограда хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 5 дней; для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Отобранные пробы сока хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 3 дней; для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция зоксамида

Приготовление водного раствора метанола с объемной долей 80 %.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 100 см^3 деионизованной воды и доводят объем раствора в колбе до метки метанолом, перемешивают.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

9.1.1. Вода. Образец отфильтрованной воды объемом 100 см^3 помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3. В воронку вносят 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний гексановый слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя 30 и 20 см^3 гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Остаток в колбе растворяют в 2 см^3 ацетона и анализируют на содержание зоксамида по п. 9.4. В случае сильного загрязнения образцов воды проводят дополнительную очистку экстракта по п. 9.3).

9.1.2. Почва. Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют туда 10 см^3 деионизованной воды и выдерживают 10 мин при комнатной температуре. Зоксамид экстрагируют 90 см^3 водного раствора метанола с объемной долей 80 % в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 см^3. Осадок на фильтре возвращают в колбу, повторно экстрагируют 60 см^3 указанного выше растворителя в течение 30 мин при встряхивании и суспензию фильтруют. Осадок на фильтре промывают 20 см^3 водного раствора метанола. Экстракты и промывную жидкость переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой, перемешивают и доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 водным раствором метанола с объемной долей 80 %. Аликвоту раствора объемом 50 см^3, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.1.3. Ягоды. Образец измельченных ягод массой 20 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см^3, добавляют 100 см^3 ацетона и гомогенизируют 3 мин при 8 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вме-

стимостью 250 см^3. Осадок на фильтре промывают 50 см^3 ацетона. Экстракт и промывную жидкость переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 см^3, доводят общий объем раствора до 200 см^3 ацетоном, перемешивают. Аликвоту раствора объемом 50 см^3, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют 15 см^3 деионизованной воды. Дальнейшую очистку экстракта проводят по п. 9.2.

9.1.4. Сок. Образец сока массой 20 г помещают в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой на 100 см^3, приливают деионизованную воду до метки и перемешивают. Аликвоту раствора объемом 25 см^3, эквивалентную 5 г образца, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя 30 и 20 см^3 гексана. Объединенную органическую фракцию, пропущенную через слой безводного сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.3.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Отобранные экстракты почвы и ягод, полученные по п. 9.1.2 и 9.1.3 и помещенные в круглодонные колбы, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (4—8 см^3) при температуре не выше 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3. Колбу ополаскивают 20 см^3 деионизованной воды, которые также помещают в делительную воронку. В воронку вносят 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы проводят еще дважды, используя 30 и 20 см^3 гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С и подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1.4 и 9.2, растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 2 $см^3$ гексана, которые также наносят на колонку. Промывают колонку 25 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Зоксамид элюируют с колонки 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухие остатки экстрактов почвы растворяют в 5 $см^3$, а ягод и сока в 10 $см^3$ ацетона, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и растворы анализируют на содержание зоксамида по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с электронозахватным детектором, снабженный приспособлениями для капиллярной колонки.

Хроматографическая кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной пленкой диметилполисилоксана толщиной 0,5 мкм.

Температура: детектора – 310 °С;
испарителя – 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 190 °С, выдержка 1 мин; нагрев со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 245 °С, выдержка 0 мин; нагрев со скоростью 3 градуса в минуту до 255 °С, выдержка 5 мин; нагрев со скоростью 20 градусов в минуту до 280 °С, выдержка 5 мин.

Расход газов: газа-носителя (гелий, азот) – 2,3 $см^3$/мин;
поток поддува – 30 $см^3$/мин.

Деление потока: 1 : 4.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание зоксамида в пробе (X, мг/$дм^3$, мг/кг) рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ где}$$

C – концентрация зоксамида, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с силикагелем и последующего хроматографического определения (см^3, г).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

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/дм^3, мг/кг:

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

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 зоксамида в пробах воды – менее 0,0002 мг/дм^3*»*;

*«содержание зоксамида в пробах почвы – менее 0,01 мг/кг»***;
*«содержание зоксамида в пробах ягод и сока – менее 0,02 мг/кг»****.
* 0,0002 мг/дм^3 – предел обнаружения;
** 0,01 мг/кг – предел обнаружения;
*** 0,02 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений 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 проводят в начале и по окончании каждой серии опытов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание зоксамида в которых должно охватывать весь диапазон от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

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

X – содержание зоксамида в пробе при контрольном измерении, мкг;

C – известное содержание зоксамида в градуировочном растворе, взятом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0,95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, 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 зоксамида, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода 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 компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации,

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3, мг/кг:

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

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

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной 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, концентрация добавки соответственно, мг/дм^3, мг/кг;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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 предел воспроизводимости (*R*):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \text{, где} \qquad (4)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3, мг/кг;

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

Определение остаточных количеств зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3330—15

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редакторы Л. С. Кучурова, Ю. А. Паршина
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 30.08.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 65

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

gost.e-ecolog.ru