Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Цимоксанила в виноградном соке методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2276—07

Издание официальное

Москва • 2009

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 Цимоксанила в виноградном соке методом газожидкостной хроматографии

Методические указания

МУК 4.1.2276-07

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

24 сентября 2007 г.

Дата введения: 10 декабря 2007 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы.

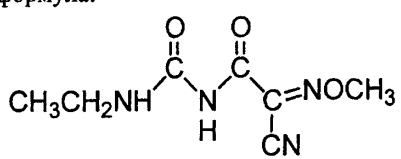
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦИМОКСАНИЛА В ВИНОГРАДНОМ СОКЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методические указания
МУК 4.1. 2276-07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в виноградном соке массовой концентрации Цимоксанила в диапазоне 0,1 - 1,0 мг/кг.
Название по ИСО: Цимоксанил.

Название по ИЮПАК: 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевина.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_7H_{10}N_4O_3$;
Молекулярная масса: 198,2;
Агрегатное состояние: кристаллическое вещество;
Цвет, запах: бесцветное вещество, без запаха;
Температура плавления: 160-161° С;

Летучесть (давление паров): 0,15 мПа (при 20° С);

Растворимость в воде при 20° С (pH 5): 890 мг/дм^3; в органических растворителях при 20°С: гексане – 0,037; толуоле – 5,29; ацетонитриле – 57; этилацетате – 28; н-октаноле – 1,43; метаноле – 22,9; ацетоне – 62,4; хлороформе – 103; дихлорметане – 133,0 г/дм^3.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25° С: Kow logP=0,59 (pH 5), 0,67 (pH 7).

Цимоксанил стабилен к гидролизу в интервале pH 2-5; в щелочной среде быстро гидролизуется ($ДТ_{50}$ – 148 дней при pH 5, 34 часа при pH 7, 31 минута при pH 9). В воде водоемов период полураспада составляет 1,8 дней.

В почве Цимоксанил быстро разрушается под действием микроорганизмов. В тепличных условиях период полураспада составляет около трех дней, в полевых условиях от 7 до 14 дней. Миграция по почвенному профилю слабая.

В растениях соединение быстро разрушается до нетоксичных метаболитов. Остатки Цимоксанила в клубнях картофеля не обнаруживаются. В ягодах винограда, по данным фирмы Дюпон, остатки составляли ниже 0,2 мг/кг при обработке за несколько дней до уборки.

Краткая гигиеническая характеристика:

Цимоксанил относится к умеренно опасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2000 мг/кг) и умеренно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ –5060 мг/м^3 при 4 часовой экспозиции). Не вызывает раздражения глаз и слабо раздражает кожу.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,02 мг/кг массы человека.

МДУ в картофеле и огурцах – 0,05; ВМДУ в винограде – 0,1 мг/кг.

Область применения:

Цимоксанил – контактный фунгицид с местным системным эффектом, обладающий защитным и лечащим действием. Высокоактивен против грибов, вызывающих фитофтороз и пероноспороз, не действует на возбудителей настоящей мучнистой росы. Длительность защитного действия составляет 4-6 дней, поэтому рекомендуется его использование в смеси с другими фунгицидами системного и защитного контактного действия.

Применяется в России в качестве фунгицида в составе смесевых препаратов на картофеле, томатах, виноградниках и подсолнечнике с нормой расхода 0,15 кг д.в./га, трехкратная обработка за сезон.

Методические указания по определению остаточных количеств Цимоксанила в виноградном соке методом газожидкостной хроматографии

1. Метрологическая характеристика метода

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 Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

Метрологические параметры

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, %
Виноградный сок	0,1-0,5	25	4,3	12	14
	0,05-0,1	50	3,2	9	11

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

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
Виноградный сок	0,05	0,05 – 0,5	85,0	0,93	1,66

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на определении Цимоксанила методом ГЖХ с использованием капиллярной колонки и термоионного детектора после его экстракции из виноградного сока подкисленным ацетонитрилом, переэкстракции в хлористый метилен, очистки полученного экстракта от мешающих анализу веществ на колонке с Флоризилом и концентрирующих патронах Диапак С16.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Цимоксанила в присутствии Фамоксадона. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Весы аналитические Σ 11140, фирма «OHAUS».

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г V600, «ACCULAB».

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 $мм^3$;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$, ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Цимоксанила с содержанием 99,7% д.в. (фирма Дюпон);

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

Гелий, очищенный марки "А", ТУ-51-940-80.

Концентрирующие патроны Диапак С16 (0,6 г), ТУ 4215-002-05451931-94, БиоХимМак.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч. ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Этилацетат, х.ч., ГОСТ 22300-76.

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 - 80 меш, фирма «Агрос Органикс», Бельгия, код 205450010.

Хлористый метилен, х.ч., ГОСТ 19433-88.

Стандартный раствор Цимоксанила в ацетоне- 1 мг/ $см^3$ (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб TYP LT1 фирмы «SKLO UNION».

Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат.№3120-0250, NALGENE.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75;

Воронки делительные на 250 $см^3$, ГОСТ 10054-75;

Цилиндры мерные НР;

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480;

Концентраторы грушевидные на 100 и 250 $см^3$, НШ 29 КГУ – 100 (250) ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая HP-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.

Допускается применение хроматографических колонок и другого 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. 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.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К подготовке проб допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$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

7.1.Подготовка колонок и патронов для очистки экстрактов

7.1.1.Подготовка набивной колонки с Флоризилом для очистки проб сока

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 10 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. За день до очистки экстракта колонку промывают последовательно 20 $см^3$ этилацетата (остаток растворителя в колонке отжимают) и 10

$см^3$ гексана, смывы отбрасывают и оставляют колонку на сутки до полного высыхания.

7.1.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на колонках с Флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Цимоксанила на колонке. В концентратор емкостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/$см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе. Далее растворяют стандарт в 1 $см^3$ этилацетата, добавляют 4 $см^3$ гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку. Пропускают через колонку 10 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 10 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 1:1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 1:4, отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше $40^{O}C$ досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$. По результатам обнаружения Цимоксанила в каждой фракции определяют объем смеси гексан:ацетон - 1:4, необходимый для полного вымывания Цимоксанила.

7.1.3.Подготовка патронов Диапак С16 для очистки проб сока.

Патрон устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$, который используют как емкость для элюента. Патрон промывают последовательно 10 $см^3$ ацетонитрила и 10 дсм^3 дистиллированной воды. Промывку проводят под вакуумом непосредственно перед очисткой экстрактов образцов со скоростью не более 2 $см^3$/мин, не допуская высыхания поверхности патрона.

7.1.4.Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на патронах Диапак С16

В концентратор помещают 1 $см^3$ стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/ $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе. Далее растворяют стандарт в 1 $см^3$ ацетонитрила, добавляют в концентратор 10 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают содержимое и наносят на патрон. Смыв отбрасывают. Пропускают через патрон 20 $см^3$ смеси ацетонитрил: вода – 1:4, отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{O}С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$ пробы. По результатам обнаружения Цимоксанила в каждой фракции определяют объем смеси ацетонитрил: вода – 1:4, необходимый для полного вымывания Цимоксанила.

7.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.1. Приготовление подкисленного ацетонитрила

В емкость, содержащую 1 $дм^3$ ацетонитрила, добавляют 10 $см^3$ 1н раствора хлороводородной кислоты и перемешивают содержимое.

7.2.2 Приготовление 2% раствора безводного сульфата натрия

Навеску 2 г безводного сульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 600-700 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

7.3. Приготовление стандартных растворов

Навеску 50 мг Цимоксанила (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют в ацетоне и дово-

дят объем до метки ацетоном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/см^3). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Цимоксанила с концентрацией 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 мкг/см^3 для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Цимоксанила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Цимоксанила в растворе в мкг/см^3 (рисунок 1).

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 г., а также с ГОСТ 25892-83 – «Виноградный сок, ТУ».

Пробы соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре +4^{o}С не более 10 суток.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

9.1. Виноградный сок

9.1.1. Экстракция Цимоксанила из анализируемой пробы

Пробу сока 20 г помещают в делительную воронку емкостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 см^3 подкисленного ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан емкостью 100 см^3, а ацетонитрил – в концентратор емкостью 250 см^3. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют переэкстракцию Цимоксанила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение двух минут. К объединенному экстракту приливают 20 см^3 дистиллированной воды и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°С.

Остаток в концентраторе разбавляют 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают концентратор еще раз 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 40 см^3 хлористого метилена и встряхивают содержимое воронки в течение 1-2 минут. После расслоения фаз нижний слой хлористого метилена сливают через воронку с безводным сульфатом натрия в концентратор емкостью 250 см^3. Повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 хлористого метилена. Хлористый метилен выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°С.

Далее проводят очистку пробы на колонке с Флоризилом.

9.1.2.Очистка экстракта на колонке с Флоризилом

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 см^3 этилацетата, добавляют 4 см^3 гексана, тщательно обмывают концентратор и наносят содержимое на колонку с Флоризилом, подготовленную

как указано в разделе **7.1.1**. Промывают колонку 10 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 4:1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 $см^3$ смеси гексан: этилацетат – 1:4, собирая элюат в концентратор емкостью 100 $см^3$. Содержимое концентратора выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

9.1.3.Очистка экстракта на патроне Диапак С16

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, добавляют 10 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и наносят на патрон.

Пропускают 15 $см^3$ смеси ацетонитрил: вода – 1:4, смыв собирают в концентратор и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С досуха.

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

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф "Кристалл 5000.1" с термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$ или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка HP-5 (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан), длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,7 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 100°С, выдержка 1 минута, нагрев колонки по 20°С в минуту до 170°С, по 25°С в минуту до 200°С; время анализа - 11 мин.

Температура испарителя – 200°С, детектора – 300°С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 6 кПа, линейная скорость – 22,984 см/сек, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 2,504 $см^3$/мин; мертвое время – 0,73 мин.

Газ 2 – гелий, режим - Split less, деление потока - 1:30 (сброс пробы), начало сброса – 30 секунд, длительность сброса – 2 минуты, расход во время анализа – 10 $см^3$/мин;

Регулятор давления гелия – РРГ-10;

Регулятор расхода гелия – РРГ-11;

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 $см^3$/мин.

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

Газ 6 – воздух, расход – 200 $см^3$/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 $см^3$/мин в течение 3 минут при температуре колонки 250°С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Цимоксанила - 6 мин 02 сек - 6 мин 45 сек.

Объем вводимой пробы – 1 $мм^3$.

Минимально детектируемое количество Цимоксанила в анализируемом объеме – 1,0 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 1,0 – 10,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Цимоксанила 10,0 мкг/$см^3$ соответственно, разбавляют.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Для определения содержания Цимоксанила в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где **X** - содержание Цимоксанила в пробе, мг/кг;

Sст - площадь пика стандарта, мВ;

Sпр - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/$см^3$;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание Цимоксанила 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 (1):

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

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предел 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;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,05мг/кг»**

** - 0.05 мг/кг - предел обнаружения.*

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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, при этом:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$К_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д$,

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 К рассчитывают по формуле:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R \qquad (3)$$

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

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

14. РАЗРАБОТЧИКИ

Калинин В.А., Калинина Т.С. Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976- 43-26.

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств Цимоксанила в виноградном соке методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. –18 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В.А Калинин, Т.С. Калинина).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно–гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21.06.2007 г.)

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко.

4. Вводятся в действие с 10 декабря 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

gost.e-ecolog.ru