

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

**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

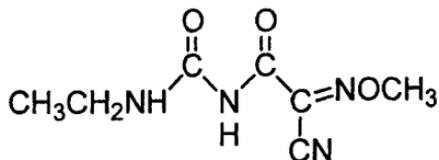
#### Методические указания МУК 4.1. 2276-07

Настоящие методические указания устанавливают метод газо-жидкостной 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<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>;

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 (рН 5): 890 мг/дм<sup>3</sup>; 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<sup>3</sup>.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25° С:  $K_{ow} \log P=0,59$  (рН 5), 0,67 (рН 7).

Цимоксанил стабилен к гидролизу в интервале рН 2-5; в щелочной среде быстро гидролизуеться ( $DT_{50}$  – 148 дней при рН 5, 34 часа при рН 7, 31 минута при рН 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 ( $LD_{50}$  для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ( $LD_{50}$  для крыс более 2000 мг/кг) и умеренно опасным по ингаляционной токсичности ( $LC_{50}$  – 5060 мг/м<sup>3</sup> 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) $\pm\delta$ , % $P=0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma$ , %	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, $\pm$ , %
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, перээкстракции 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  $\Sigma$  11140, фирма «ОНАУС».

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

Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 мм<sup>3</sup>;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>, ГОСТ 20292-74.

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

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 см<sup>3</sup>, 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 серноокислый, 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<sup>3</sup> (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 ТУР LT1 фирмы «SKLO UNION».

Банки с крышками для экстракции на 250 см<sup>3</sup>, полипропилен, кат.№3120-0250, NALGENE.

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

Воронки делительные на 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 10054-75;

Цилиндры мерные НР;

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Vuchi с водяной баней В-480;

Концентраторы грушевидные на 100 и 250 см<sup>3</sup>, НШ 29 КГУ – 100 (250) ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая НР-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 Laborport.

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  $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$  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<sup>3</sup> этилацетата (остаток растворителя в колонке отжимают) и 10

см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе. Далее растворяют стандарт в 1 см<sup>3</sup> этилацетата, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку. Пропускают через колонку 10 см<sup>3</sup> смеси гексан: этилацетат – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 10 см<sup>3</sup> смеси гексан: этилацетат – 1:1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см<sup>3</sup> смеси гексан: этилацетат – 1:4, отбирая последовательно по 5 см<sup>3</sup> элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40<sup>0</sup>С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>, который используют как емкость для элюента. Патрон промывают последовательно 10 см<sup>3</sup> ацетонитрила и 10 дсм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Промывку проводят под вакуумом непосредственно перед очисткой экстрактов образцов со скоростью не более 2 см<sup>3</sup>/мин, не допуская высыхания поверхности патрона.

#### *7.1.4. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на патронах Диапак С16*

В концентратор помещают 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе. Далее растворяют стандарт в 1 см<sup>3</sup> ацетонитрила, добавляют в концентратор 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают содержимое и наносят на патрон. Смыв отбрасывают. Пропускают через патрон 20 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил: вода – 1:4, отбирая последовательно по 5 см<sup>3</sup> элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40<sup>0</sup>С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> ацетонитрила, добавляют 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, добавляют 600-700 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, растворяют в ацетоне и дово-

дят объем до метки ацетоном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>). 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> (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<sup>0</sup>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<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 см<sup>3</sup> подкисленного ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан емкостью 100 см<sup>3</sup>, а ацетонитрил – в концентратор емкостью 250 см<sup>3</sup>. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют перекстракцию Цимоксанила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение двух минут. К объединенному экстракту приливают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°C.

Остаток в концентраторе разбавляют 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup>. Обмывают концентратор еще раз 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 40 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>. Повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 см<sup>3</sup> хлористого метилена. Хлористый метилен выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°C.

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<sup>3</sup> этилацетата, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, тщательно обмывают концентратор и наносят содержимое на колонку с Флоризилом, подготовленную

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

### *9.1.3. Очистка экстракта на патроне Диапак С16*

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

Пропускают 15 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил: вода – 1:4, смыв собирают в концентратор и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> пробы.

### *9.2. Условия хроматографирования*

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

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

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

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

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<sup>3</sup>/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<sup>3</sup>/мин;

Регулятор давления гелия – РРГ-10;

Регулятор расхода гелия – РРГ-11;

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

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,5 см<sup>3</sup>/мин;

Газ 6 – воздух, расход – 200 см<sup>3</sup>/мин.

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

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

Объем вводимой пробы – 1 мм<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup> соответственно, разбавляют.

## 10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

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

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

S<sub>ст</sub> - площадь пика стандарта, мВ;

S<sub>пр</sub> - площадь пика образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/см<sup>3</sup>;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

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):

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

где X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом r = 2.8 σ<sub>r</sub>.

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;

Δ = δ \* 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 0,05 мг/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 внутрिलाбораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки  $C_d$  должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{n,\bar{X}} + \Delta_{n,\bar{X}'},$$

где,  $\pm \Delta_{n,\bar{X}} (\pm \Delta_{n,\bar{X}'})$  – 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:

$$\Delta_n = \pm 0,84 \Delta,$$

где  $\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_d,$$

где  $\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_d$  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:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,\bar{X}'}^2 + \Delta_{n,\bar{X}}^2}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:  
 $|K_k| \leq K$ , (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)

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

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

Тираж 200 экз.

Печ. л. 1,25

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