

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Методические указания  
по методам контроля**

**Сборник**

**МУК 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10;  
4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10; 4.1.2685—10;  
4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10**

**Издание официальное**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств пиклорама  
в семенах и масле рапса методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

**МУК 4.1.2681—10**

ББК 51.21

О60

**О60      Определение остаточных количеств пиклорама в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—16 с.**

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений (В. И. Долженко, П. А. Тарарин, Т. А. Маханькова, С. И. Редюк, Ю. В. Бурлакова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

4. Введены в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

## УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

02 августа 2010 г.

Дата введения: 1 октября 2010 г.

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств пиклорама в семенах  
и масле рапса методом капиллярной газожидкостной  
хроматографии**

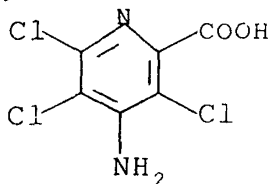
**Методические указания  
МУК 4.1.2681—10**

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в семенах и масле рапса массовой концентрации пиклорама в диапазоне концентраций 0,01—0,08 мг/кг.

Название действующего вещества по номенклатуре ИСО: пиклорам.

Название по номенклатуре IUPAC: 4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid.

Структурная формула:



Брутто формула:  $C_6H_2Cl_3N_2O_2$

Молекулярная масса: 241,5

Химически чистое вещество: кристаллы белого цвета.

Температура плавления: 190 °С (с разложением).

Растворимость при 25 °С (г/л): в воде – 0,43, ацетоне – 19,8, этаноле – 10,5, пропанолe – 5,5, дихлорметане – 0,6.

LD<sub>50</sub> для экспериментальных животных 1500—3750 мг/кг, не раздражает кожу.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,04 мг/дм<sup>3</sup>, ПДК в почве – 0,05 мг/кг. МДУ в кукурузе, зерне хлебных злаков – не допускается.

МДУ в семенах и масле рапса 0,01 мг/кг.

Область применения: гербицид для борьбы с горчаком розовым и другими многолетними корнеотпрысковыми сорными растениями.

### 1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$ , %	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости, $r$ , %	Предел воспроизводимости, $R$ , %
Семена рапса	0,01—0,08	$\leq 50$	5	14	33
Масло рапса	0,01—0,08	$\leq 50$	5	14	33

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для пиклорама ( $n = 20$ ,  $P = 0,95$ )

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, $S$ , %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
Семена рапса	0,01	0,01—0,08	86,6	5,3	9,8
Масло рапса	0,01	0,01—0,08	88,2	5,0	9,3

## 2. Метод измерения

Метод основан на извлечении остаточных количеств пиклорама из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилировании пиклорама диазометаном. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки с применением капиллярной газожидкостной хроматографии и использованием детектора электронного захвата.

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование капиллярной колонки и селективного детектора позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

## 3. Средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

### 3.1. Средства измерения

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой ВР-50 (типа OV-17), толщина пленки 0,5 мкм

Весы аналитические типа ВЛА-200

ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500

ГОСТ 24104—80

Колбы-концентраторы объемом 250 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336—82

Колбы плоскодонные объемом 100 и 300 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336—82

Колбы мерные со шлифом

объемом 25, 50, 100 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

Микрошприц МШ-10

ТУ 2-833—106

Пипетки градуированные

объемом 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>

ГОСТ 29227—91

Пробирки мерные со шлифом объемом 5,0 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

Стаканы химические

объемом 100, 200 и 500 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336—82

Цилиндры мерные объемом 25 и 250 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

**3.2. Реактивы**

Аналитический стандарт пиклорама	ТУ 301-07-25—89
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 2633-004-11291058-94
Ацетон, осч	ТУ 6-09-4326—76
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ГОСТ 7602—72
Вода дистиллированная	ТУ 6-09-3375—78
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-2662—77
Дихлорметан, хч	ГОСТ 12433—83
Изооктан эталонный	ГОСТ 24363—80
Калия гидроокись, чда	ГОСТ 4166—76
Натрий серноокислый б/в (сульфат), чда	ГОСТ 4233—77
Натрий хлористый, чда	ТУ 6-09-11-1643—82
N-Нитрозометилмочевина, хч	ГОСТ 14262—78
Серная кислота, осч	
Смесь н-гексан:диэтиловый эфир, 50 : 50, по объёму	
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-43852015-05

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

**3.3. Вспомогательные устройства и материалы**

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Вата медицинская	ТУ 9393-001-00302238-97
Воронки делительные объемом 250 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель LABOROTA 4000	
Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные, красная лента	ТУ 2642-001-42624157-98

Фильтры бумажные, белая лента	ТУ 2642-001-42624157-98
Фильтры бумажные, синяя лента	ТУ 2642-001-42624157-98
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объемом 2,0—5,0 см <sup>3</sup>	ТУ 64-2-10—87
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

#### 4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007). Организация обучения работников по безопасности труда (ГОСТ 12.0.004).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004) и иметь средства пожаротушения (ГОСТ 12.4.009). Содержание вредных веществ в воздухе лабораторного помещения не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5. 1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

#### 5. Требования к квалификации операторов

Измерения может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации газового хроматографа, освоивший данный метод и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

#### 6. Условия измерения

При выполнении измерения выполняют следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха лабораторного помещения  $+20 \pm 5$  °С и относительной влажности воздуха не более 80 %;



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

## 7. Отбор проб и хранение

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.1979 года, а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённых семян методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше +40 °С. Пробы масла хранят при +4—6 °С в закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

## 8. Подготовка к определению

### 8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в газовый хроматограф и перед анализом кондиционируют при температуре +280 °С до установления нулевой линии.

### 8.2. Подготовка и очистка растворителей

Перед началом работы проверяют чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 см<sup>3</sup> растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре +40 °С до объёма 1,0 см<sup>3</sup> и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

### 8.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2-х проб)

N-Нитрозометилмочевину массой (0,5 ± 0,01) г помещают во флакон ёмкостью 2,0—3,0 см<sup>3</sup> и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон ёмкостью 5,0 см<sup>3</sup> вносят диэтиловый эфир объёмом 4,0 см<sup>3</sup>, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 минут.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр. диам. ~ 1,5—2,0 мм), ол-

ним концом погружая ее в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охлажденным этиловым эфиром обязательно должен ещё иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевинной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50 % водный раствор гидроксида калия ( $\sim 0,3 \text{ см}^3$ ) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

**Внимание!** Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования необходимо проводить в работающем вытяжном шкафу.

#### **8.4. Приготовление градуировочных растворов**

Основной раствор пиклорама с содержанием  $100 \text{ мкг/см}^3$  готовят растворением в ацетоне  $0,01 \text{ г}$  аналитического стандарта пиклорама в мерной колбе ёмкостью  $100 \text{ см}^3$ . Раствор хранят в холодильнике при температуре  $+4—6 \text{ }^\circ\text{C}$  не более трёх месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями  $0,8, 0,4, 0,2$  и  $0,1 \text{ мкг/см}^3$  готовят из основного стандартного раствора пиклорама последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре  $+4—6 \text{ }^\circ\text{C}$  не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения пиклорама используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объемом  $5,0 \text{ см}^3$  вносят по  $1,0 \text{ см}^3$  рабочих растворов пиклорама с концентрациями  $0,1, 0,2, 0,4$  и  $0,8 \text{ мкг/см}^3$ . Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование пиклорама по п. 8.4.1.

##### *8.4.1. Метилирование пиклорама*

В пробирки с сухим остатком добавляют по  $2,0 \text{ см}^3$  свежеприготовленного по п. 8.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на  $12—14$  часов (на ночь) в холодильник с температурой  $+4—6 \text{ }^\circ\text{C}$ . После этого диэтиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в  $1,0 \text{ см}^3$  изооктана.

#### **8.5. Построение градуировочной характеристики**

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа (п. 9.3) вводят по  $1 \text{ мм}^3$  приготовленных по п. 8.4 и п. 8.4.1 растворов, содержащих пиклорам (в виде производного) в концентрациях  $0,1, 0,2,$

0,4 и 0,8 мкг/см<sup>3</sup>. Осуществляют не менее трёх параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм (мм<sup>2</sup>) от концентрации пиклорама в градуировочном растворе в мкг/см<sup>3</sup>. Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_k|}{C} \cdot 100 \leq \lambda_{\text{контр.}}, \text{ где}$$

$C$  – аттестованное значение массовой концентрации пиклорама в градуировочном растворе,

$C_k$  – результат контрольного измерения массовой концентрации пиклорама в градуировочном растворе,

$\lambda_{\text{контр.}}$  – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ( $\lambda_{\text{контр.}} = 10\%$  при  $P = 0,95$ ).

### **8.6. Первичная обработка проб**

Пробы семян рапса перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Семена измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельчённой массы отбирают усреднённую аналитическую пробу.

## **9. Проведение определения**

### **9.1. Определение пиклорама в семенах рапса**

Аналитическую пробу семян массой  $10 \pm 0,1$  г помещают в плоскодонную колбу ёмкостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 150 см<sup>3</sup> смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10), слегка встряхивают и подвергают обработке ультразвуком в УЗ-бане в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор ёмкостью 250 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы с пробой промывают 50 см<sup>3</sup> смеси ацетон:дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят  $150 \text{ см}^3$  смеси ацетон : дистиллированная вода (90 : 10) и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр красная лента в колбу-концентратор ёмкостью  $250 \text{ см}^3$ . Содержимое колбы с пробой промывают  $50 \text{ см}^3$  смеси ацетон:дистиллированная вода (90 : 10), которую также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединённым экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объёма  $10\text{—}20 \text{ см}^3$  при температуре  $+40 \text{ }^\circ\text{C}$ . В колбу-концентратор добавляют  $200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $2,0 \text{ см}^3$  5,0 % водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре  $+4\text{—}6 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4—5 часов. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку ёмкостью  $500 \text{ см}^3$ . В воронку добавляют 10 % водный раствор гидроксида калия до pH 9—10,  $30 \text{ см}^3$  насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания  $75 \text{ см}^3$  дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2-х минут. После 15-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием  $50 \text{ см}^3$  дихлорметана. Далее в воронку добавляют  $40 \text{ см}^3$  насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания  $75 \text{ см}^3$  н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетон-водный слой сливают в химический стакан ёмкостью  $500 \text{ см}^3$ , а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку ёмкостью  $500 \text{ см}^3$ . В воронку добавляют  $75 \text{ см}^3$  смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя  $\sim 1,0\text{—}1,5 \text{ см}$ ) в колбу-концентратор ёмкостью  $250 \text{ см}^3$ . Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием  $50 \text{ см}^3$  смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают

растворители при температуре +40 °С до объёма 3—5 см<sup>3</sup>. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом ёмкостью 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре +40 °.

Метилирование пиклорама проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ по п. 9.3.

### **9.2. Определение пиклорама в масле рапса**

Аналитическую пробу масла массой 10,0 ± 0,1 г растворяют в 50 см<sup>3</sup> н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе ёмкостью 100 см<sup>3</sup> и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку ёмкостью 250 см<sup>3</sup>. Колбу промывают 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор ёмкостью 250 см<sup>3</sup>. Плоскодонную колбу промывают 25 см<sup>3</sup> ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и так-же переносят в делительную воронку (250 см<sup>3</sup>). Содержимое воронки встряхивают в течение 2-х минут, отстаивают 5 минут и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель досуха при температуре +50 °С. Сухой остаток растворяют в 20 см<sup>3</sup> ацетона. К раствору добавляют 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2,0 см<sup>3</sup> 5,0 % водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре +4—6 °С в течение 4—5 часов. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр белая лента в делительную воронку ёмкостью 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 10 % водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 30 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см<sup>3</sup> дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2-х минут. После 15-ти минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 см<sup>3</sup> насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см<sup>3</sup> н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2-х минут. После 5-ти минутного от-

стаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан ёмкостью 500 см<sup>3</sup>, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку ёмкостью 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2-х минут. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр синяя лента со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор ёмкостью 250 см<sup>3</sup>. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> смеси гексан:диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре +40 °С до объёма 3—5 см<sup>3</sup>. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом ёмкостью 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре +40 °С.

Метилирование пиклорама проводят по п.8.4.1, а газохроматографический анализ по п.9.3.

### **9.3. Условия хроматографирования**

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой ВР-50 (типа OV-17), толщина пленки 0,5 мкм.

Температура колонки: программирование от 80 °С (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 10,0 °С/мин. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) – 2,0 см<sup>3</sup>/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к детектору – 40 см<sup>3</sup>/мин. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф – 1 мм<sup>3</sup>. Для достижения предела определения 0,5 МДУ (0,005 мг/кг) в хроматограф вводят 2 мм<sup>3</sup> анализируемого экстракта.

Время удерживания пиклорама (в виде производного): 18,00 ± 0,03 мин.

## **10. Обработка результатов анализа**

Количественное определение пиклорама проводят методом абсолютной калибровки и вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \times C \times V}{H_1 \times P}, \text{ где}$$

$X$  – содержание пиклорама в пробе, мг/кг,  
 $H_2$  – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм<sup>2</sup>),  
 $H_1$  – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм<sup>2</sup>),  
 $C$  – концентрация стандартного раствора пиклорама, мкг/см<sup>3</sup>,  
 $V$  – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>,  
 $P$  – масса (г) аналитической пробы.

Содержание остаточных количеств пиклорама в анализируемом образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений. При получении зашкаленных пиков анализируемый экстракт разбавляют изооктаном.

### 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

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

$X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, мг/кг;  
 $r$  – значение предела повторяемости ( $r = 2,8\sigma_r$ ).

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

### 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

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», где \* – 0,01 мг/кг – предел обнаружения пиклорама в анализируемых объектах.

### 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».

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Плановый внутрिलाбораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки  $C_{\partial}$  должна удовлетворять условию:

$$C_{\partial} = \Delta_{л,х} + \Delta_{л,х'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,х}$  ( $\pm \Delta_{л, х'}$ ) – 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:

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры  $K_{к}$  рассчитывают по формуле:

$$K_{к} = X' - X - C_{\partial}, \text{ где}$$

$X'$ ,  $X$ ,  $C_{\partial}$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приесмычными) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{л,х'}^2 + \Delta_{л,х}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ( $K_{к}$ ) с нормативом контроля ( $K$ ).



Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию  $|K_x| \leq K(2)$ , 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 к их устранению.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости ( $R$ ):

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

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

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

#### 14. Разработчики

Долженко В. И., Тарарин П. А., Маханькова Т. А., Редюк С. И., Бурлакова Ю. В. (ГНУ ВНИИ защиты растений РАСХН).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.668) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2010.07133).