

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

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

**Методические указания  
МУК 4.1.3052—13**

ББК 51.23

О60

**О60** **Определение** остаточных количеств флуороксипира в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—15 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийский НИИ защиты растений Россельхозакадемии (П. А. Тарарин, И. А. Цибульская, Т. А. Маханькова, С. И. Редюк).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 года № 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 5 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.23**

© Роспотребнадзор, 2013

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

## УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

5 июля 2013 г.

Дата введения: с момента утверждения

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Определение остаточных количеств флуроксипира в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

#### Методические указания МУК 4.1.3052—13

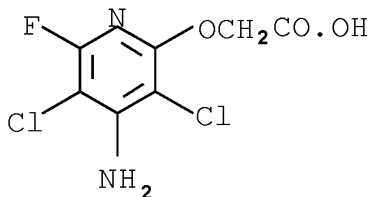
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.122/01.00043/2013.

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

Методические указания носят рекомендательный характер.

**Флуроксипир**

4-амино-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридилоксиуксусная кислота (IUPAC)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Мол. масса: 255,0.

Химически чистый препарат – белое кристаллическое вещество.

Температура плавления: 232—233 °С.

Давление пара при 25 °С – 0,126 мПа.

Растворимость при 20 °С, г/л: в воде – 0,091, метаноле – 43,7, ацетоне – 64,7, этилацетате – 11,8, ксилоле – 0,3.

*Краткая токсикологическая характеристика:* ЛД<sub>50</sub> (в мг/кг) для крыс > 5 000. СК<sub>50</sub> (в мг/л): для радужной форели и серебряного карпа – 0,7 (96 ч); для дафний > 0,5 (48 ч). ЛД<sub>50</sub> для пчёл > 0,1 мг/особь.

*Гигиенические нормативы:* ПДК в воде водоёмов – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, ОДК в почве – 0,2 мг/кг, МДУ зерне хлебных злаков, луке – 0,05 мг/кг.

*Область применения:* гербицид системного ауксиноподобного действия для послевсходовой некорневой обработки против широкого круга широколистных сорных растений (включая подмаренник цепкий и мокрицу-звездчатку) в зерновых, декоративных культурах; против многолетних сорных растений в плодовых садах (включая шавель, вьюнок и другие).

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологические параметры

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{\text{г}}$ , %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{\text{RL}}$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{\text{R}}$ , %	Показатель точности* <sup>1)</sup> (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm\delta$ , %
Семена от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	11	23
Масло от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	11	23

\*) соответствует расширенной неопределенности  $U_{\text{отн}}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ( $n = 20$ ,  $P = 0,95$ ) приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Полнота определения флуороксипира в семенах и масле рапса**

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, $S$ , %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
Семена	0,01	0,01—0,08	83,7	4,5	2,7
Масло	0,01	0,01—0,08	81,1	5,3	3,8

## 2. Метод измерений

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

Нижний предел измерения флуороксипира в пробах семян и масла – 0,01 мг/кг, средняя полнота извлечения из семян – 83,7 %, из масла – 81,1 %.

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

### 3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой средней полярности

Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг      ГОСТ 24104—01

Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г      ГОСТ 24104—01

Колбы мерные со шлифом объемом 25, 50, 100 см<sup>3</sup>      ГОСТ 23932—90

Микрошприц объемом 10 мм<sup>3</sup>      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  
 Цилиндры мерные объемом 25 и 250 см<sup>3</sup> ГОСТ 23932—90

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

### 3.2. Реактивы

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

**Примечание:** Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
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
Колбы-концентраторы объемом 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные объемом 100 и 300 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75

Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные, разной степени плотности	ТУ 2642-001-42624157—98
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объёмом 2,0, 3,0 и 5,0 см <sup>3</sup>	ТУ 64-2-10—87
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

**Примечание:** Допускается применение вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

#### 4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легко воспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1007—76).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), 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 кг/см<sup>2</sup>) 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 нём понижающий редуктор.

#### 5. Отбор и хранение проб

Отбор проб семян и масла рапса – ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Для длительного хранения семена рапса подсушивают при комнатной температуре в отсутствие света. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы семян доводят до стандартной влажности и измельчают. Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённых семян методом экстракции органическими растворителями при температуре не выше 40 °С. Пробы масла рапса хранят в холодильнике при 0—4 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

## **6. Подготовка к определению**

### **6.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей**

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

### **6.2. Кондиционирование колонки**

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

### **6.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2 проб)**

Во флакон объёмом 2,0—3,0 см<sup>3</sup> помещают *N*-нитрозометилмочевину массой (0,5 ± 0,01) г и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон объёмом 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 мин.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тefлоновой трубкой (внутренний диаметр ~1,5—2,0 мм), одним концом погружая её в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охлаждённым диэтиловым 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 %-й водный раствор гидроокиси калия (~0,3 см<sup>3</sup>) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко жёлтый цвет.



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

#### *6.4. Приготовление градуировочных растворов*

Основной раствор флуороксибира с содержанием 100 мкг/см<sup>3</sup> готовят растворением в ацетоне 0,01 г аналитического стандарта флуороксибира в мерной колбе объёмом 100 см<sup>3</sup>. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более трёх месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,8; 0,4; 0,2 и 0,1 мкг/см<sup>3</sup> готовят из основного стандартного раствора флуороксибира последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения флуороксибира используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объёмом 5,0 см<sup>3</sup> вносят по 1,0 см<sup>3</sup> рабочих растворов флуороксибира с концентрациями 0,1; 0,2; 0,4 и 0,8 мкг/см<sup>3</sup>. Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование флуороксибира по п. 6.4.1.

##### *6.4.1. Метилирование флуороксибира*

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 см<sup>3</sup> свежеприготовленного по п. 6.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого диэтиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в 2,0 см<sup>3</sup> изооктана.

#### *6.5. Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> приготовленных по пп. 6.4 и 6.4.1 растворов, содержащих флуороксибир (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 флуороксибира 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:

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

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

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

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

### 6.6. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

## 7. Проведение определения

### 7.1. Определение флуороксипира в семенах рапса

Аналитическую пробу семян массой  $(10,0 \pm 0,1)$  г помещают в плоскодонную колбу объемом  $300 \text{ см}^3$ , добавляют  $150 \text{ см}^3$  ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке в ультразвуковой ванне в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в колбу-концентратор объемом  $250 \text{ см}^3$ . Содержимое колбы с пробой промывают  $50 \text{ см}^3$  ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят  $150 \text{ см}^3$  ацетона и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в колбу-концентратор объемом  $250 \text{ см}^3$ . Содержимое колбы с пробой промывают  $50 \text{ см}^3$  ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединённым экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объема  $10\text{--}20 \text{ см}^3$  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 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку объемом  $500 \text{ см}^3$ . В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроксида 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 мин. После 15-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 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетон-водный слой сливают в химический стакан объемом 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 объемом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси н-гексан-диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объемом 250 см<sup>3</sup>. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> смеси н-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 объемом 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуороксира проводят по п. 6.4.1, а газохроматографический анализ по п. 7.3.

## ***7.2. Определение флуороксира 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 объемом 100 см<sup>3</sup> и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку объемом 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 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор объемом 250 см<sup>3</sup>. Плоскодонную колбу промывают 25 см<sup>3</sup> ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и также переносят в делительную воронку (250 см<sup>3</sup>). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, отстаива-

ют 5 мин 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 %-го 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 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку объёмом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 10% водный раствор гидроксида 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 мин. После 15-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 мин. После 5-минутного отстаивания нижний водно-ацетоновый слой сливают в химический стакан объёмом 500 см<sup>3</sup>, а верхний гексановый слой отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 см<sup>3</sup>. В воронку добавляют 75 см<sup>3</sup> смеси н-гексан-диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через бумажный фильтр со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 см<sup>3</sup>. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см<sup>3</sup> смеси н-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 объёмом 5,0 см<sup>3</sup> и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуороксипира проводят по п. 6.4.1, а газохроматографический анализ по п. 7.3.

### 7.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм.

Температура колонки: программирование от 120 °С (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 8,0 °С/мин. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот высокой чистоты) – 1,5 см<sup>3</sup>/мин, дополнительного газа (азот высокой чистоты) к детектору – 40 см<sup>3</sup>/мин. Пробы вводят в инжектор хроматографа в режиме разделения потока газа-носителя 1 : 10. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф – 1 мкл.

### 7.4. Обработка результатов анализа

Количественное определение флуроксипира проводят методом абсолютной калибровки, содержание флуроксипира в семенах или масле рапса вычисляют по формуле:

$$X = \frac{I_2 \cdot \tilde{N} \cdot V}{I_1 \cdot P}, \text{ где}$$

$X$  – концентрация флуроксипира 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 флуроксипира, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объём экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$P$  – масса аналитической пробы, г.

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

## 8. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2\sqrt{|\bar{O}_1 - \bar{O}_2|} \cdot 400}{(\bar{O}_1 + \bar{O}_2)} \leq r, \text{ где} \quad (1)$$

$X_1, X_2$  – 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.

### 9. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

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

$\delta$  – 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 флуороксипира в анализируемых объектах.

### 10. 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 внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки  $C_d$  должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a = D_{e, \bar{O}} + D_{e, O_y}, \text{ где}$$

$\pm D_{e, \bar{O}}$  ( $\pm D_{e, O_y}$ ) – 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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = X' - X - C_\delta, \text{ где}$$

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

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D_{e,\delta y}^2 + D_{e,\delta}^2}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

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 ( $R$ ):

$$\frac{2 \sqrt{|\bar{O}_1 - \bar{O}_2|} \cdot 100}{(\bar{O}_1 + \bar{O}_2)} \leq R, \text{ где} \quad (3)$$

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

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

## 11. Требования к квалификации оператора

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 10.