

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
флониамида в воде, почве, яблоках  
и яблочном соке методом  
высокоэффективной жидкостной  
хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.3135—13

Издание официальное

Москва • 2014

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств  
флониамида в воде, почве, яблоках  
и яблочном соке методом высокоэффективной  
жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3135—13**

**ББК 51.21+51.23**

**О60**

**О60** **Определение остаточных количеств флониамида в воде, почве, яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—15 с.**

**ISBN 978—5—7508—1320—9**

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийский НИИ защиты растений Россельхозакадемии (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, А. С. Комарова, Т. Д. Черменская, В. В. Человечкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 29 октября 2013 г. № 3).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 12 ноября 2013 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.21+51.23**

**ISBN 978—5—7508—1320—9**

© Роспотребнадзор, 2014

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

**УТВЕРЖДАЮ**

Врио руководителя Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главного государственного санитарного  
врача Российской Федерации

А. Ю. Попова

12 ноября 2013 г.

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств флонирамида  
в воде, почве, яблоках и яблочном соке методом  
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3135—13**

---

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.143/01.  
00043/2013.

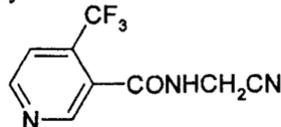
Настоящие методические указания устанавливают порядок приме-  
нения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для оп-  
ределения массовой концентрации флонирамида в воде в диапазоне  
концентраций 0,001—0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в почве в диапазоне концентраций  
0,02—0,2 мг/кг, яблоках и яблочном соке в диапазоне концентраций  
0,05—0,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флонирамид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-трифторметил-N-  
цианометилникотинамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O.

Молекулярная масса: 229,2.

Химически чистое вещество представляет собой белый кристалли-  
ческий порошок без запаха.

Температура плавления: 157,5 °С.

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода  $K_{ow}, \lg P = 0,3$ .

Растворимость в воде (г/дм<sup>3</sup>, 20 °С) – 5,2.

Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup>, 20 °С): ацетон – 163,5, толуол – 0,55, этилацетат – 34,2, дихлорметан – 4,5.

*Краткая токсикологическая характеристика:* острая пероральная ЛД<sub>50</sub> = 884; 1 768 мг/кг массы тела для самцов и самок крыс соответственно. Острая дермальная для крыс ЛД<sub>50</sub> > 5 000 мг/кг. Не раздражитель для кожи и глаз кроликов. Острая токсичность: рыбы ЛК<sub>50</sub> > 100 мг/л, дафнии ЭК<sub>50</sub> > 100 мг/л, зеленые водоросли ЭК<sub>50</sub> > 100 мг/л. Не токсичен для энтомофагов.

*Область применения:* селективный, системный инсектицид для сосущих насекомых, повреждающих плодовые, зерновые, овощные культуры.

В России для флониамида гигиенические нормативы не установлены.

### 1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

#### Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель внутривлабораторной прецизионности, $\sigma_{Rn}$ , %	Показатель воспроизводимости, $\sigma_R$ , %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), $\pm \delta$ , %
Вода	0,001—0,01	9	11	12	24
Почва	0,02—0,2	8	9	11	22
Яблоки	0,05—0,5	9	11	12	24
Яблочный сок	0,05—0,5	9	11	12	24

\* Соответствует расширенной неопределенности  $U_{0,95}$  при коэффициенте охвата  $k = 2$

Таблица 2

Полнота извлечения флоникамида, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для  $n = 20$ ,  $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм <sup>3</sup> )	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Вода	0,001	0,001—0,01	84,1	4,93	2,46
Почва	0,02	0,02—0,2	83,4	1,98	0,99
Яблоки	0,05	0,05—0,5	88,0	2,25	1,13
Яблочный сок	0,05	0,05—0,5	81,4	3,00	1,50

## 2. Метод измерений

Методика основана на определении флоникамида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового (УФ) детектора после его извлечения из образцов органическим растворителем и последующей очистки на патронах для твердофазной экстракции.

Идентификация флоникамида проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

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

### 3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки

Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг

ГОСТ 24104—2001

Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г

ГОСТ 24104—2001

Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 до 1 000 мм<sup>3</sup> и от 1 до 5 см<sup>3</sup>

МУК 4.1.3135—13

Цилиндры мерные на 50 и 100 см<sup>3</sup>

ГОСТ 23932—90

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

### 3.2. Реактивы

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллят, деионизованный)	ГОСТ Р 52501—2005
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий дигидроортофосфат, ч	ТУ 6-09-5324—87
Калий фосфорно-кислый, двузамещенный, 3-водный, чда	ГОСТ 2493—75
Кислота ортофосфорная, хч	ГОСТ 6552—80
Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Смесь № 1: гексан—этилацетат в соотношении 1 : 1 по объему	
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 13 : 87	
Флоникамид с содержанием основного вещества 91,9 %	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84

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

### 3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм	
Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-1081—73
Воронки делительные, вместимостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 25, 50 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции, заполненные гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля, 0,4 г	ТУ 4215-002-0545-931—94

Пробирки полипропиленовые центрифужные  
с крышками объемом 50 см<sup>3</sup>

Ротационный вакуумный испаритель с  
мембранным насосом, обеспечивающим  
вакуум до 10 мбар

Стаканы химические вместимостью 150 см<sup>3</sup>      ГОСТ 25336—82

Фильтры бумажные быстрой фильтрации      ТУ 6.091678—86

Центрифуга с максимальной рабочей частотой  
вращения 4 000 об./мин

**Примечание.** Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, 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.

#### 5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

#### 6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## **7. Подготовка к определению**

### **7.1. Кондиционирование колонки**

Перед началом анализа аналитическую колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 см<sup>3</sup>/мин) до стабилизации нулевой линии.

### **7.2. Кондиционирование патрона для твердофазной экстракции**

Патрон промывают 2 см<sup>3</sup> этилацетата, затем 3 см<sup>3</sup> смеси № 1 (гексан : этилацетат).

### **7.3. Приготовление растворов**

**7.3.1. 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты:** (0,5 ± 0,01) г 98 %-й ортофосфорной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

**7.3.2. Для приготовления 0,1 М фосфатного буфера** взвешивают 11,4 г калия фосфорно-кислого двузамещенного 3-водного и 6,8 г калия дигидрофосфата, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, растворяют в воде и доводят объем до метки водой.

**7.3.3. Смесь ацетонитрила с водой** в соотношении 20 : 80 готовят по объёму, используя мерные цилиндры.

**7.3.4. Для приготовления подвижной фазы** смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 13 : 87 по объёму, используя мерные цилиндры.

### **7.4. Приготовление основного и градуировочных растворов**

**7.4.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см<sup>3</sup>:** точную навеску флоникамида (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом.

#### **7.4.2. Приготовление градуировочных растворов**

Градуировочные растворы с концентрациями флоникамида 0,1, 0,5, 1,0, 5,0 и 10,0 мкг/см<sup>3</sup> готовят методом последовательного разбавления по объёму, используя смесь ацетонитрила и воды в соотношении 20 : 80.

**7.4.2.1. Раствор № 1 с концентрацией 10,0 мкг/см<sup>3</sup>:** в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 2,0 см<sup>3</sup> основного раствора и доводят до метки подвижной фазой.

**7.4.2.2. Раствор № 2 с концентрацией 5,0 мкг/см<sup>3</sup>:** в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1,0 см<sup>3</sup> основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

**7.4.2.3. Раствор № 3 с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>:** в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

**7.4.2.4. Раствор № 4 с концентрацией 0,5 мкг/см<sup>3</sup>:** в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> раствора № 2 и доводят объем до метки подвижной фазой.

**7.4.2.5. Раствор № 5 с концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup>:** в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> раствора № 3 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы — 2 дней.

При изучении полноты определения флониамида в воде, почве, яблоках и яблочном соке используют ацетоновые растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетоном.

### **7.5. Построение градуировочного графика**

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика — концентрация флониамида в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм<sup>3</sup> градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации флониамида в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (К) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S — площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, 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 флоникамида в градуировочном растворе,

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

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

### 7.6. Проверка хроматографического поведения флоникамида на патроне

В круглодонную колбу емкостью 10 см<sup>3</sup> отбирают 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора флоникамида с концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> смеси №1 и переносят на подготовленный патрон (п. 7.2). Колбу обмывают 1 см<sup>3</sup> смеси № 1 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 5 см<sup>3</sup> смеси № 1, элюат отбрасывают. Затем элюируют флоникамид этилацетатом со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 см<sup>3</sup>, упаривают досуха, растворяют в 1 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил–вода, 20 : 80 и анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие флоникамид, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с патрона и необходимый для очистки объем элюата.

**Примечание:** Проверку хроматографического поведения флоникамида следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может измениться при использовании новой партии патронов и растворителей.

## 8. Отбор проб и хранение

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), а также в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»; ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб». Отбор проб яблок производят в соответствии с ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки».

Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие поч-

венные образцы могут храниться в течение года. Перед анализом сухую почву доводят до стандартной влажности, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Пробы фруктов хранят до анализа в герметичной полиэтиленовой упаковке в морозильной камере при  $-18^{\circ}\text{C}$ . Перед анализом фрукты, не размораживая, измельчают на терке или в гомогенизаторе.

## 9. Проведение определения

### 9.1. Экстракция флониламида из воды

Пробу воды  $100\text{ см}^3$  помещают в делительную воронку вместимостью  $250\text{ см}^3$ , добавляют  $30\text{ см}^3$  этилацетата и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой собирают, к водному добавляют  $30\text{ см}^3$  этилацетата и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции пропускают через воронку, содержащую безводный сульфат натрия, и собирают в круглодонную колбу вместимостью  $100\text{ см}^3$ . Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^{\circ}\text{C}$ . Сухой остаток растворяют в  $1\text{ см}^3$  смеси ацетонитрил — вода 20 : 80, и  $10\text{ мм}^3$  вводят в хроматограф.

### 9.2. Экстракция флониламида из почвы

Навеску почвы 20 г помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью  $50\text{ см}^3$  и добавляют  $20\text{ см}^3$  ацетона. Пробирку плотно закрывают и помещают в аппарат для встряхивания на 10 мин, затем центрифугируют в течение 10 мин при скорости 4 000 об./мин. От верхнего слоя отбирают аликвоту  $10\text{ см}^3$ , соответствующую 10 г пробы, переносят в круглодонную колбу вместимостью  $50\text{ см}^3$ . Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^{\circ}\text{C}$ , остаток растворяют в  $1\text{ см}^3$  смеси ацетонитрил—вода 20 : 80 и  $10\text{ мм}^3$  вводят в хроматограф.

### 9.3. Экстракция флониламида из яблок

Навеску измельченных плодов яблок 20 г помещают в коническую колбу вместимостью  $100\text{ см}^3$ , добавляют  $30\text{ см}^3$  0,1 М фосфатного буфера и колбу помещают в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракт декантируют в делительную воронку вместимостью  $250\text{ см}^3$  пропуская через бумажный фильтр, к остатку в колбе добавляют  $30\text{ см}^3$  буфера и повторяют экстракцию. К объединенному экстракту в делительной воронке добавляют  $30\text{ см}^3$  этилацетата и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отби-

рают, к водному добавляют 30 см<sup>3</sup> этилацетата и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции пропускают через воронку, содержащую безводный сульфат натрия, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.5.

#### *9.4. Экстракция флониламида из яблочного сока*

Навеску сока 20 г помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят объем до 50 см<sup>3</sup> 0,1 М фосфатным буфером и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 30 см<sup>3</sup> этилацетата и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 см<sup>3</sup> этилацетата и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции пропускают через воронку, содержащую безводный сульфат натрия, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.5.

#### *9.5. Очистка на патроне для твердофазной экстракции*

Сухой остаток, полученный по п. 9.3 или 9.4, растворяют в 1 см<sup>3</sup> смеси № 1, наносят на предварительно кондиционированный патрон (п. 7.2), колбу ополаскивают 1 см<sup>3</sup> смеси № 1 и также наносят на патрон. Патрон промывают 5 см<sup>3</sup> смеси № 1, элюат отбрасывают. Флониламид элюируют 6 см<sup>3</sup> этилацетата, элюат собирают, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе, остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> смеси ацетонитрил–вода 20 : 80 и 10 мм<sup>3</sup> вводят в хроматограф.

#### *9.6. Условия хроматографирования*

Ультразрешительный жидкостной хроматограф с быстросканирующим УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами C18 – (2,1 × 100) мм, 1,7 мкм. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 13 : 87. Скорость потока элюента: 0,2 см<sup>3</sup>/мин. Рабочая длина волны ультрафиолетового детектора 265 нм. Объем вводимой пробы 10 мм<sup>3</sup>.

## 10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание флоникамида в пробе ( $X$ , мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f}, \text{ где}$$

$S_x$  — площадь пика флоникамида на хроматограмме испытуемого образца, мм<sup>2</sup> (AU);

$K$  — градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

$V$  — объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см<sup>3</sup>;

$P$  — навеска анализируемого образца, г;

$f$  — полнота извлечения флоникамида, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств флоникамида в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор флоникамида с концентрацией 10,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют смесью ацетонитрил–вода в соотношении 20 : 80.

## 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 ( $r = 2,8\sigma_1$ ).

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

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

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

$\delta$  – 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 нижней границы определения» (например: менее 0,05 мг/кг\*, где \* – 0,05 мг/кг – предел обнаружения флонирамида в яблоках).

### 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 с применением метода добавок.

Величина добавки  $C_d$  должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{i,x} + \Delta_{i,x'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{i,x}$  ( $\pm \Delta_{i,x'}$ ) – 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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

$$K_x = X' - X - C_d, \text{ где}$$

$X$ ,  $X$ ,  $C_{\delta}$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{1,X'}^2 + \Delta_{n,X}^2} \quad (2)$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к 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 ( $R$ ):

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

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

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

**Определение остаточных количеств флонирамида в воде, почве,  
яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной  
жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3135—13**

Редактор Н. В. Кожока  
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 16.10.14

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 1,0  
Заказ 62

Федеральная служба по надзору  
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован  
отделом издательского обеспечения  
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора  
117105, Москва, Варшавское ш., 19а  
Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89