Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3501—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3501—17

ББК 51.21
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—15 с.

ISBN 978–5–7508–1654–5

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, В. В. Баюшева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978–5–7508–1654–5

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3501—17

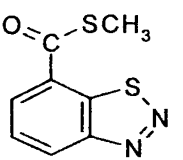
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Ацибензолар-С-метил

S-метил бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоксилат (IUPAC).

Структурная формула:



$C_8H_6N_2OS_2$

Молекулярная масса: 210,3.

Светло-бежевый порошок. Давление паров: $4{,}4 \cdot 10^{-1}$ МПа (при 25 °С). Температура плавления: 132,9 °С. Растворимость в органических растворителях (при 25 °С, г/дм^3): метанол – 4,2; этилацетат – 25; гексан – 1,3; толуол – 36; ацетон – 28; дихлорметан – 160. Растворимость в воде при 25 °С: 7,7 мг/дм^3.

Область применения. Ацибензолар-С-метил – фунгицид химического класса бензотиадиазола, используется для борьбы с рядом инфек-

ционных заболеваний пшеницы на ранней стадии болезни или как профилактическое средство. Эффективен также против ряда заболеваний риса, табака, овощных культур.

1. Метрологические характеристики

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, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %, ($P = 0,95$)
Салат	0,01—0,1	50	5,1	7,2	14	20
Дыня	0,01—0,1	50	6,6	9,2	18	26
Томаты	0,01—0,1	50	7,9	11,1	22	31

Полнота извлечения ацибензолар-С-метила, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Салат	0,01	0,01—0,1	92,5	7,6	4,0
Дыня	0,01	0,01—0,1	92,9	9,4	4,9
Томаты	0,01	0,01—0,1	100,3	9,9	5,2

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором.

Уровни ацибензолар-С-метила в образцах салата, дыни, томатов определяют после его щелочного гидролиза при 65—70 °С, очистки с применением картриджа для твердофазной экстракции.

Нижний предел измерения ацибензолар-С-метила в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим детектором: тройной квадруполь, снабженный автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные, наибольший предел взвешивания 420 г, предел допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности 2-50-2, 2-100-2 вместимостью 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Термометр лабораторный, пределы измерения 35—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

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

3.2. Реактивы

Ацибензолар-С-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,7 %	
Бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновая кислота (CGA210007), аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,2 %	
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73)
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Муравьиная кислота, 99,7 %, чда	ГОСТ 5848—73
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328—77
Соляная кислота (хлороводородная), 37 %, хч	ГОСТ 3118—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронки химические конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колба круглодонная вместимостью 50 $см^3$	
Колба коническая плоскодонная с крышкой вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Мембраны микропористые капроновые, диаметр пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции на основе сополимера дивинилбензола и N-винилпирролидона, масса сорбента 500 мг	

Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Сушильный шкаф	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтры мембранные для фильтрации проб с помощью шприца, размер пор 0,22 мкм	
Фильтровальная бумага средней плотности	
Холодильник обратный водяной	
Хроматографическая колонка стальная длиной 50 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм	
Шприцы медицинские одноразовые вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 22090

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов 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 Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—15. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 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 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к оператору

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов, смесей для экстракции, подготовка концентрирующих патронов для очистки экстрактов, приготовление градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют. Непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Компонент А (0,1%-й раствор муравьиной кислоты в воде): в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 деионизированной воды, вносят 1,0 см^3 муравьиной кислоты, доводят до метки водой, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Компонент Б (метанол): фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Каждый компонент подвижной фазы хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (смесь компонентов А и Б, приготовленных по п. 7.2, в соотношении 1 : 1) при скорости подачи растворителя 0,3 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление смесей растворителей для экстракции и элюирования вещества с патрона, а также для приготовления градуировочных растворов

7.4.1. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 деионизированной воды, вносят 2,0 см^3 муравьиной кислоты, доводят до метки водой, перемешивают, получают *водный раствор муравьиной кислоты*.

7.4.2. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 100 см^3 деионизированной воды, вносят 20 г гидроксида натрия, доводят до метки водой, перемешивают, получают *1 М водный раствор гидроксида натрия*.

7.4.3. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 100 см^3 деионизированной воды, вносят 0,4 г гидроксида натрия, доводят до метки водой, перемешивают, получают *0,01 М водный раствор гидроксида натрия*.

7.4.4. В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 метанола, вносят 2,5 см^3 1М водного раствора гидроксида натрия, доводят до метки метанолом, перемешивают, получают *0,01 М раствор гидроксида натрия*.

7.4.5. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 200 см^3 метанола, вносят по каплям 5 см^3 37%-й соляной кислоты, добавляют 300 см^3 метанола, перемешивают, получают *1%-й раствор соляной кислоты*.

Растворы хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов

Концентрирующие патроны с использованием медицинского одноразового шприца промывают со скоростью прохождения растворителя 1—2 капли в секунду: последовательно 5 см^3 метанола и 5 см^3 раствора, приготовленного по п. 7.4.4. Патроны готовят непосредственно перед использованием.

7.6. Приготовление растворов внесения

7.6.1. *Исходный раствор ацибензолар-С-метила для внесения (концентрация 100 мкг/см^3)* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0001) г ацибензолар-С-метила, добавляют 50—70 см^3 ацнтонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

7.6.2. *Раствор № 1 ацибензолар-С-метила для внесения (концентрация 1 мкг/см^3)*. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора ацибензолар-С-метила (п. 7.6.1) с концентра-

цией 100 мкг/см^3, разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

7.7. Приготовление градуировочных растворов

7.7.1. *Исходный раствор бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0001) г бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты, добавляют 50—70 см^3 ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов для градуировки.

7.7.2. *Раствор № 1 бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты для градуировки (концентрация 1 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты (п. 7.7.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты 1 мкг/см^3. Раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение одного месяца.

7.7.3. *Рабочие растворы № 2—6 бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты для градуировки (концентрации 2—50 нг/см^3).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 5, 2, 1, 0,5 и 0,2 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты 1 мкг/см^3 (п. 7.7.2), доводят до метки смесью для разбавления градуировочных растворов (приготовленного по п. 7.4.1), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты 50, 20, 10, 5 и 2 нг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 2 недель.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (I) от концентрации бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты в растворе (нг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят 5 мм^3 градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 33985—16 «Салат-латук, эндивий кудрявый, эндивий эскариол свежие. Технические условия»; ГОСТ 7178—15 «Дыни свежие. Технические условия»; ГОСТ 55906—13 «Томаты свежие. Технические условия»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051-79 от 21.08.79).

Образцы салата, дыни, томатов хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С не более 5 дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образец измельченного салата, дыни или томатов массой 5 г помещают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 $см^3$, добавляют 45 $см^3$ деионизированной воды, затем 5 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 7.4.2, закрывают колбу пробкой и интенсивно встряхивают вручную 5 с, затем ставят на аппарат для встряхивания на 10 мин. Далее колбу помещают в сушильный шкаф при 65—70 °С на 30 мин, каждые 10 мин перемешивая содержимое. После доведения температуры раствора до комнатной добавляют 100 $см^3$ метанола, закрывают пробку и ставят на 30 мин на аппарат для встряхивания (на этой стадии пробу можно оставить на ночь). Раствор фильтруют через фильтровальную бумагу в мерный цилиндр на 250 $см^3$, промывая трижды по 20 $см^3$ порциями метанола. Доводят раствор до 200 $см^3$ метанолом и перемешивают. Отбирают аликвоту экстракта объемом 20 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 7.4.3, перемешивают.

9.2. Очистка экстракта

Полученный раствор фильтруют с помощью медицинского шприца через концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.5, со скоростью прохождения раствора 1—2 $см^3$/мин, пропуская раствор до верхнего края сорбента. После нанесения пробы, патрон дополнительно промывают 10 $см^3$ раствора, подготовленного по п. 7.4.3, и 10 $см^3$ метанола. Патрон освобождают от следов влаги с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом (15 минут). Бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновую кислоту (метаболит ацибензолар-С-метила) элюируют с патрона двумя порциями по 5 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 7.4.5, упаривают досуха, растворяют остаток в 2,15 $см^3$ водного раствора му-

равьиной кислоты (подготовленного по п. 7.4.1), выдерживают 1—2 мин на ультразвуковой ванне, фильтруют через мембранный фильтр, анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим детектором: тройной квадруполь с источником ионизации, оснащенным соосной подачей горячего азота для эффективной десольвации ионов.

Источник ионизации: электростатическое распыление.

Режим работы: регистрация дочерних положительных ионов после разрушения материнских ионов (регистрация «перехода»).

Материнский ион (масса/заряд): 181,0.

Дочерние ионы (масса/заряд): 65,1 (количественный расчет), 53,1.

Напряжение на фрагментаторе, В: 124.

Энергия разрушения (соударения), В: 25 (181,0→65,1), 37 (181,0→53,1).

Скорость сканирования: 200 мс.

Давление на распылителе: 35 *psi*.

Скорость осушающего газа 1 (азот): 10 $дм^3$/мин.

Температура газа 1: 250 °С.

Скорость газа 2 (азот): 11 $дм^3$/мин.

Температура газа 2: 340 °С.

Температура квадруполей (1 и 3): 100 °С.

Хроматографическая колонка стальная длиной 50 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм.

Температура колонки: 40 °С.

Скорость потока элюента: 0,3 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 5 $мм^3$.

Подвижная фаза: *компонент А* – 0,1%-й раствор муравьиной кислоты в воде; *компонент Б* – метанол. Режим элюирования – изократический (А : Б в соотношении 75 : 25).

Линейный диапазон детектирования 0,01—0,25 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 50 нг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание ацибензолар-С-метила в пробах салата, дыни, томатов (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = 1{,}167 \cdot \frac{A \cdot V \cdot K}{1000 \cdot m}, \text{ где}$$

A – концентрация бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, нг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса (объем) анализируемого образца, г (см^3);

K – коэффициент, учитывающий объема экстракта, взятого для анализа, $K = 10$;

1,167 – коэффициент пересчета содержания бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты в содержание ацибензолар-С-метила (конверсивный фактор).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \cdot \sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание ацибензолар-С-метила в пробах воды салата, дыни, томатах – менее 0,01 мг/кг*».

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 2 до 50 нг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \le B, \text{ где}$$

X – концентрация бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты в пробе при контрольном измерении, нг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, нг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов бензо[1,2,3]тиадиазол-7-карбоновой кислоты, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.8.

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \ge \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компо-

нента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

Определение остаточных количеств ацибензолар-С-метила в салате, дыне, томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3501—17

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 17.12.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ 64

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru