Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2211—07

Издание официальное

Москва • 2009

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 диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2211-07

ББК 51.21
О 60

О 60 **Определение** остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Рос потребнадзора, 2009. – 18 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (авторы Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В., Рогачева С.К.)

2. Рекомендованы к утверждению комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 29.03.2007).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 25 мая 2007 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60х88/16 **Печ. л. 1,25**

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия **человека**
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Рос**потребнадзора**
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

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

Г.Г. Онищенко

25 мая 2007 г.

Дата введения: 15 августа 2007 г.

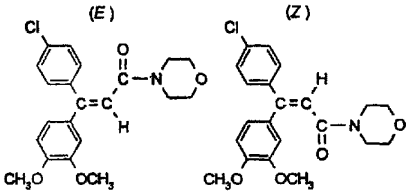
Определение остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2211-07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке в диапазоне 0,05 - 0,5 мг/кг.

Диметоморф - действующее вещество препарата АКРОБАТ МЦ, ВДГ (600 + 90 г/кг), д.в. манкоцеб + диметоморф, фирма производитель «БАСФ»

(E,Z)-4-[3-(4-(хлорфенил)-3-(3,4-диметоксифенил)акрилоил]морфолин (IUPAC)



$C_{21}H_{22}ClNO_4$
Мол. масса 387,9
Смесь (E)- и (Z)-изомеров в соотношении 1:1.

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 127-148^{0}С; (Е)-изомер 135,7-137,5^{0}С, (Z)-изомер 169,2-170,2^{0}С. Давление паров при 25^{0}С: (Е)-изомер 9,7*10^{-4} мПа, (Z)-изомер 1,0*10^{-3} мПа. Растворимость в органических растворителях при 20-23^{0}С (г/дм^3): ацетон – 88 (Е), 15 (Z); циклогексанон - 27 (Z); дихлорметан – 315 (Z); диметилформамид - 272 (Е), 40 (Z); гексан – 0,04 (Е), 0,02 (Z); метанол, толуол - 7 (Z). Растворимость в органических растворителях смеси (Е)- и (Z)-изомеров (г/дм^3): гексан – 0,11; метанол – 39; этилацетат – 48,3; толуол – 49,5; ацетон – 100, дихлорметан – 461. Растворимость в воде при 20^{0}С (мг/дм^3): 19 (pH 5), 18 (pH 7), 16 (pH 9). Коэффициент распределения н-октанол – вода (20^{0}С) K_{OW} logP = 2,63 (Е)-изомер; 2,73 (Z)-изомер. Гидролитически и термически стабилен при нормальных условиях, Устойчив более 5 лет в темноте. (Е)- и (Z)-изомеры на солнечном свету подвержены взаимопревращению.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD $_{50}$) для крыс – 3500-4300 мг/кг, мышей 3700-5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD $_{50}$) для крыс > 5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 4,2 мг/дм^3 (4 часа).

Область применения препарата

Диметоморф - системный фунгицид для борьбы с заболеваниями, вызываемыми оомицетами, особенно с возбудителями милдью винограда и фитофтороза картофеля и томатов.

ВМДУ диметоморфа в винограде 0,1 мг/кг.

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 Р=0,95 не превышает значений, приведенных в таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Виноград (ягоды)	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	5,8	16	19
	более 0,1 до 0,5	25	5,5	15	18
Виноградный сок	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	6,1	17	20
	более 0,1 до 0,5	25	6,0	17	20

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Виноград (ягоды)	0,05	0,05 – 0,5	92,4	4,7	5,8
Виноградный сок	0,05	0,05 – 0,5	92,1	4,9	6,1

2. Метод измерения

Методика основана на определении вещества с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов после экстракции из анализируемых пробы ягод винограда и виноградного сока – ацетоном, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки. Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы: 0,25 нг.

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии 2-го действующего вещества – манкоцеба, его метаболита этилентиомочевины (ЭТМ), а также компонентов препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов с пределом детектирования по линдану $5x10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц МШ-10 или Hamilton 701 вместимостью 10 мм^3 (США)	ГОСТ 20292
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметоморф с содержанием действующего вещества 97,6% (БАСФ, Германия)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794

Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Флорисил, для колоночной хроматографии (60-100 меш) фирмы «SERVA»	

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аквадистиллятор	ГОСТ 22340
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки делительные вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60-70 мм	ГОСТ 25336
Гомогенизатор	
Груша резиновая	
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 30 см, внутренним диаметром 13-15 мм	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по

ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$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 органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов, раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с флорисилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонке.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшими количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.4. Метилен хлористый

Растворитель промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление 5%-ного раствора хлористого натрия

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 25 г хлористого натрия, растворяют в 300-350 $см^3$ дистиллированной воды, доводя водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление смеси гексан-ацетон (8:2, по объему)

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 800 $см^3$ гексана и 200 $см^3$ ацетона, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.4.1. Исходный раствор диметоморфа для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г диметоморфа, растворяют в 50-70 $см^3$ ацетона, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике (4-6^{0}С) в темноте в течение месяца.

Рабочие градуировочные растворы диметоморфа готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.4.2. Раствор № 1 диметоморфа для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора диметоморфа с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетоном до метки. Раствор хранится в холодильнике в темноте в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения диметоморфа из исследуемых образцов методом «внесено-найдено».

7.4.3. Рабочие растворы № 2 -5 для градуировки (концентрация 0.25 – 2.5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 2.5, 5.0, 10.0 и 25.0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки смесью гексан-ацетон (8:2, по объему), приготовленной по п. 7.3., тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией диметоморфа 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см^3, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике (в темноте) в течение 10-ти дней.

7.5. Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей хроматографических пиков (Е)- и (Z)-изомеров (мВ*сек) от концентрации диметоморфа в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 – 5.

В испаритель хроматографа вводят 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.6. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 30 см, внутренним диаметром 13-15 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г флорисила (предварительно дезактивированного 4% по массе деионизованной воды) в

20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонка готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения диметоморфа на колонке

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 для градуировки с концентрацией диметоморфа 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2.), растворитель упаривают досуха. Остаток растворяют в 5 см^3 смеси гексан-ацетон (8:2, по объему) и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают 3 см^3 этой же смеси, которые также наносят на колонку. Промывают колонку 160 см^3 смеси гексан-ацетон (8:2, по объему), первые 50 см^3 элюата отбрасывают.

Далее элюат отбирают фракционно (по 10 см^3) , упаривают, остатки растворяют в 2 см^3 смеси генсан-ацетон (8:2, по объему), анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие диметоморф, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

ПРИМЕЧАНИЕ: Проверку хроматографического поведения вещества следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами 25896-83 «Виноград свежий столовый, ТУ», 28472-90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках», 26313-84 «Продукты переработки плодов и овощей», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051-79 от 21.08.79).

Отобранные пробы ягод винограда и виноградного сока хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 10-ти дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18^{0}С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Виноград (ягоды)

Образец измельченных ягод винограда массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, вносят 100 см^3 ацетона, гомогенизируют в течение 3-х минут, затем помещают на встряхиватель на 30 мин. Экстракт фильтруют через складчатыи бумажный фильтр, декантируя в мерный цилиндр вместимостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой. Экстракцию пробы повторяют новой порцией ацетона объемом 80 см^3, встряхивая 20 мин. Экстракт также фильтруют в мерный цилиндр, промывая остаток на фильтре 20 см^3 ацетона.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 250 см^3 ацетоном, перемешивают. Аликвоту раствора объемом 100 см^3 (соответствующую 10 г анализируемого образца) переносят в колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 деионизованной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе (при температура 35-40^{0}С) до водного остатка (около 25 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.1.2. Виноградный сок

К образцу виноградного сока массой 25 г в конической колбе (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3 добавляют 100 см^3 ацетона, интенсивно встряхивают в течение 5 мин, помещают в холодильник (4^{0}С) на 1 час. Экстракт фильтруют через складчатый бумажный фильтр в мерныи цилиндр вместимостью 250 см^3, промывая остаток на фильтре 20 см^3 ацетона.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 250 см^3 ацетоном, перемешивают. Аликвоту раствора объемом 100 см^3 (соответствующую 10 г анализируемого образца) переносят в колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 деионизованной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе (при температура 35-40^{0}С) до водного остатка (около 25 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по п. 9.1.1. или 9.1.2, переносят в делительную воронку вместимостью 150 см^3. Колбу ополаскивают 30 см^3 ацетонитрила, который также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 30 см^3 гексана, 10 см^3 5%-ного водного раствора хлористого натрия, интенсивно встряхивают в течение 5-ти мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют и отбрасывают. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и операцию промывки встряхиванием ее в течение 5-ти мин с гексаном порциями по 30 см^3 повторяют еще дважды. Верхние гексановые слои отбрасывают. Нижнюю водную фазу вновь возвращают в делительную воронку, вносят 30 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают 5 мин. После разделения фаз, нижний органический слой отделяют, фильтруя через безводный сульфат натрия (20 г), помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Операцию экстракции повторяют новой порцией дихлорметана объемом 30 см^3, встряхивая в течение 5 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с флорсилом

Остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 5 см^3 смеси гексан-ацетон (8:2, по объему), растовор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды этой же смесью порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Промывают колонку со скоростью 1-2 капли в сек 160 см^3 смеси гексан-ацетон (8:2, по объему), первые 50 см^3 элюата отбрасывают.

Последующие 110 см^3 элюата собирают в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^{0}С, остаток в колбе растворяют в 2 см^3 смеси гексан-ацетон (8:2, по объему), анализируют содержание диметоморфа по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов

Колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 320°С

испарителя: 300°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 280°С, выдержка - 5 минут, нагрев колонки со скоростью 50 градусов в минуту до температуры 300°С, выдержка - 4 минут.

Скорость газа 1 (азот): 30 см/сек, давление 11,399 кПа, поток 4,0547 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,017; сброс 8,179 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода диметоморфа:

(Z)-изомер - 11 мин. 56 сек.

(E)-изомер – 12 мин. 23 сек.

Линейный диапазон детектирования 0,25-2,5 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор диметоморфа с концентрацией 2,5 мкг/$см^3$, разбавляют смесью гексан-ацетон (8:2, по объему), не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание диметоморфа в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C*V*K}{m}$$, где

C - концентрация диметоморфа, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков (E)- и (Z)-изомеров, мкг/$см^3$;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

m - масса анализируемого образца, г.

K=2,5 (с учетом объема экстракта, взятого для анализа).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta) \text{ мг/кг при вероятности P= 0.95,}$$

где $\overline{X}$- среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ- граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

где δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

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

*«содержание диметоморфа в пробе менее 0,05 мг/кг»**

* - *0,05 мг/кг - предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X'}},$$

где $\pm \Delta_{л,\overline{X}} (\pm \Delta_{л,\overline{X'}})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой), мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta,$$

где Δ- граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

где δ- граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном определяемых концентраций, таблица 1), %.

Контрольный параметр процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д,$$

где $\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ 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 К рассчитывают по формуле

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

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

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

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

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

14. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора); Иванов Г.Е. (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru