Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пиридата и его метаболита пиридафола в зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3360—16

Издание официальное

Москва • 2017

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 пиридата и его метаболита пиридафола в зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3360—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств пиридата и его метаболита пиридафола в зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1531—9

1. Разработаны сотрудниками ФГБНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» (В. И. Долженко, А. С. Комарова, В. В. Человечкова) и ООО «Инновационный центр защиты растений» (И. А. Цибульская, Т. Д. Черменская).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 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 1 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 31.01.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 5

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
1 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пиридата и его метаболита пиридафола в зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания МУК 4.1.3360—16

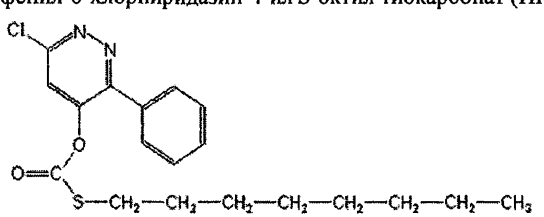
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.225/01.00043/2015.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения остаточных количеств пиридата и его метаболита пиридафола в зерне и масле кукурузы в диапазоне концентраций 0,025—0,25 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пиридат

O-3-фенил-6-хлорпиридазин-4-ил *S*-октил тиокарбонат (ИЮПАК)



$C_{19}H_{23}ClN_2O_2S$

Молекулярная масса: 378,9.

Химически чистое вещество; представляет собой бесцветные кристаллы.

Температура плавления: 27 °С.

Давление пара при 25 °С: 0,000998 МПа.

Растворимость в воде: 1,5 мг/дм^3 (при 20 °С).

Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT_{50} = 89 часов (pH 5), 59 часов (pH 7), 6 часов (pH 9).

Период полураспада в почве: DT_{50} = < 2,8 дня.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность LD_{50} для млекопитающих и для крыс > 10 000 мг/кг. Оказывает раздражающее действие на кожу, не раздражает слизистую глаз.

Область применения препарата: селективный контактный гербицид для борьбы с широколиственными сорняками и однолетними травами, адсорбируется листьями.

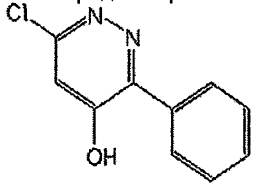
Механизм действия: ингибирование фотосинтеза.

Основным метаболитом пиридата является пиридафол.

Пиридафол

3-фенил-6-хлорпирпидазин-4-ол (ИЮПАК).

Основной метаболит пиридата в растениях.



$C_{10}H_7ClN_2O$

Молекулярная масса: 206,6.

Химически чистое вещество; представляет собой бесцветные кристаллы.

Период полураспада в почве: DT_{50} = 15—35 дней.

В России для пиридата установлены следующие гигиенические нормативы: МДУ в зерне кукурузы 0,05 мг/кг.

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 и 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры для пиридата

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Зерно кукурузы	0,025—0,25	22	6	10	17	28
Масло кукурузы	0,025—0,25	22	6	10	17	28
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$						

Таблица 2

Метрологические параметры для пиридафола

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Зерно кукурузы	0,025—0,25	23	8	12	22	34
Масло кукурузы	0,025—0,25	23	8	12	22	34
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$						

Таблица 3

Полнота извлечения пиридата, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел количественного определения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ± %
Зерно кукурузы	0,025	0,025—0,25	86,6	5,97	2,61
Масло кукурузы	0,025	0,025—0,25	89,5	5,50	2,41

Таблица 4

Полнота извлечения пиридафола, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел количественного определения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ± %
Зерно кукурузы	0,025	0,025—0,25	83,5	4,58	2,00
Масло кукурузы	0,025	0,025—0,25	81,8	3,56	1,56

2. Метод измерений

Определение пиридата и пиридафола осуществляется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием масс-спектрометрического детектора после их извлечения из образцов ацетонитрилом в присутствии цитратного буфера, насыщенного сульфатом магния и обеспечивающего разделение водной и органической фаз; проводится очистка ацетонитрильного экстракта с помощью дисперсионной твердофазной экстракции (ТФЭ) при одновременном удалении воды безводным сульфатом магния.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографического анализа с масс-детектированием.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр, состоящий из: – высокоэффективного жидкостного хроматографа; – масс-спектрометра с тройным квадруполем	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допускаемой погрешности 0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы технические с пределом взвешивания до 150 г и пределом допускаемой погрешности 0,1 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 50, 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 100 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$	
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Ацетонитрил, осч	ТУ 2634-002-54260861—13
Ацетонитрил для масс-спектрометрии	
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Набор для пробоподготовки (1 пробирка – 4 г $MgSO_4$ + 1 г NaCl + 1 г цитрата натрия + 0,5 г динатрия цитрата шестиводного; 2 пробирка – 150 мг сорбента для ТФЭ (смесь первичных и вторичных аминов) + 150 мг C18EC (сорбент C18 с эндкэппингом) + 900 мг $MgSO_4$)	
Пиридат, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,4 %	
Пиридафол, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99 %	
Кислота муравьиная для масс-спектрометрии	

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

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом С18 (100 × 2,1) мм, 2,2 мкм	
Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 50 и 15 см^3	
Устройство перемешивающее (50—200 колебаний в минуту)	ТУ 4389-007-44330709—11
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. Выполняя измерения, 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—09, 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 ГН 2.2.5.2308—07.

Организация обучения работников безопасности труда должна соответствовать ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, 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 соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа хроматографическую колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. Раствор для экстракции – 1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле: 10 $см^3$ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.2. Фаза А – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле: 1 $см^3$ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.3. Фаза В – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в воде: 1 $см^3$ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.3. Приготовление основных и градуировочных растворов

7.3.1. Приготовление основных растворов пиридата и пиридафола

7.3.1.1. *Основной раствор пиридата с концентрацией 1,0 мг/$см^3$*: точную навеску пиридата (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

7.3.1.2. *Основной раствор пиридафола с концентрацией 1,0 мг/$см^3$*: точную навеску пиридафола (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют в метаноле и доводят объем до метки тем же растворителем.

7.3.2. Приготовление градуировочных растворов пиридата и пиридафола

Градуировочные растворы с концентрациями 5, 10, 20, 50, 100 нг/$см^3$ готовят методом последовательного разбавления по объему, используя в качестве растворителя контрольную пробу, приготовленную по п. 9.1.

7.3.2.1. *Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$*: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,1 $см^3$ основного раствора пиридата и доводят до метки ацетонитрилом.

7.3.2.2. *Раствор № 2 с концентрацией 1,0 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,1 см^3 основного раствора пиридафола и доводят до метки ацетонитрилом.

7.3.2.3. *Раствор № 3 с концентрацией 100 нг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора пиридата № 1 и 1,0 см^3 раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.4. *Раствор № 4 с концентрацией 50 нг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора пиридата № 1 и 0,5 см^3 раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.5. *Раствор № 5 с концентрацией 20 нг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,2 см^3 раствора пиридата № 1 и 0,2 см^3 раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.6. *Раствор № 6 с концентрацией 10 нг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.7. *Раствор № 7 с концентрацией 5 нг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

Основные растворы можно хранить в холодильнике при температуре 0—4°С в течение 3 месяцев, градуировочные растворы — в течение 1 дня.

При изучении полноты определения пиридата и пиридафола в матрицах используют соответствующие растворы в ацетонитриле.

7.4. Построение градуировочного графика

Для каждого из градуировочных растворов регистрируют хроматограммы в условиях, указанных в п. 9.2, и определяют абсолютное время удерживания и площадь пика пиридата и пиридафола (в усл. ед.), соответствующего MRM (379→207) и MRM (207→68), соответственно. Одновременно в режиме автоматической обработки данных определяют соотношение площадей пиков для пиридата, соответствующих MRM (379→351) и MRM (379→104) (S_{351}/S_{104}); для пиридафола – MRM (207→126) и MRM (207→104) (S_{126}/S_{104}).

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация пиридата или пиридафола в растворе) в хроматограф вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов (не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых

концентраций) в условиях, указанных в п. 9.2. Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости площади пика от концентрации в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии для каждого из веществ:

$$C = KS, \text{ где}$$

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:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации пиридата или пиридафола в градуировочном растворе,

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации пиридата или пиридафола в градуировочном растворе,

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

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 13634—90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках» и с ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. ТУ». Зерно кукурузы хранят в полотняных мешочках при комнатной температуре. Перед анализом зерно доводят до стандартной влажности и измельчают. Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб измельченного зерна методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше 40 °С. Пробы масла хранят при 4 °С в герметично закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

9. Проведение определения

9.1. Определение пиридата и пиридафола в зерне и масле кукурузы

Пробу измельченного зерна или масла (10 г) помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку объемом 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ раствора для экстракции (п. 7.2.1) и содержимое влагонепроницаемого пакета из «Набора для пробоподготовки для фруктов и овощей с маслом и воском». Пробирку плотно закрывают, помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, затем центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 об./мин. Отбирают 5 $см^3$ верхнего ацетонитрильного слоя и переносят во вторую полипропиленовую центрифужную пробирку из набора вместимостью 15 $см^3$, содержащую сорбент. Пробирку плотно закрывают, помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, центрифугируют при скорости 4 000 об./мин в течение 5 мин. В виалу для хроматографирования отбирают 0,2 $см^3$, добавляют 0,8 $см^3$ фазы А и 1 $мм^3$ вводят в жидкостной хроматограф.

9.2. Условия измерений пиридата и пиридафола

9.2.1. Хроматографические условия измерений

Хромато-масс-спектрометр, состоящий из высокоэффективного жидкостного хроматографа и масс-спектрометра с тройным квадруполем.

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом С18 (100 × 2,1) мм, 2,2 мкм. Температура колонки (45 ± 1) °С. Скорость потока элюента 0,3 $см^3$/мин. Объем вводимой пробы 1 $мм^3$. Время удерживания пиридата – (5,1 ± 0,1) мин; пиридафола – (1,3 ± 0,1) мин.

Режим элюирования: градиентный:

Время, мин	% А	% В
0	50	50
1	50	50
2	95	5
6	95	5
6,1	50	50
7	50	50

9.2.2. Масс-спектрометрические условия измерений

Тип ионного источника	HESI (электроспрей)	
Режим сканирования	Мониторинг заданных реакций (MRM)	
	пиридат	пиридафол
	379→207 (количественный) 379→351 (подтверждающий) 379→104 (подтверждающий)	207→68 (количественный) 207→126 (подтверждающий) 207→104 (подтверждающий)
Параметры работы ионного источника:		
Напряжение на источнике, V	4500, положительная полярность	
Температура конуса, °С	250	
Скорость потока газа из конуса, $дм^3$/мин	20	
Скорость потока распыляющего газа, $дм^3$/мин	40	
Температура осушающего газа, °С	250	
Скорость потока осушающего газа, $дм^3$/мин	40	

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание пиридата или его метаболита пиридафола в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

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

S_x – площадь пика определяемого вещества на хроматограмме испытуемого образца, $мм^2$ (AU);

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

V – объем пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$ (1 $см^3$);

P – навеска анализируемого образца, г (аликвота, равная 0,2 г).

Содержание пиридата в пробах ($X_{пиридат}$) вычисляют как сумму концентраций пиридата и его метаболита пиридафола в пересчете на исходное действующее вещество:

$$X_{пиридат} = C_{пиридат} + C_{пиридафол} \cdot 1{,}83, \text{ где}$$

$C_{пиридат}$ – содержание пиридата в пробе, мг/кг;

$C_{пиридафол}$ – содержание пиридафола в пробе, мг/кг.

Содержание остаточных количеств определяемых веществ в образце вычисляют как среднее минимум из трех параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартные растворы с концентрацией 100 нг/см^3, разбавляют контрольной пробой, приготовленной по п. 9.1.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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), %.

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

«*содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения*» (например: менее 0,025 мг/кг, где 0,025 мг/кг – предел обнаружения пиридата в масле).

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. 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 $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

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), %.

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:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л.\bar{X}'} + \Delta^2_{л.\bar{X}}} \qquad (1)$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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 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):

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

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

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

gost.e-ecolog.ru