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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуксапироксада в зеленой массе и клубнях картофеля, яблоках, яблочном соке, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3051—13

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флуксапироксада в зеленой массе и клубнях картофеля, яблоках, яблочном соке, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—15 с.

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 года № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 5 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуксапироксада в зеленой массе и клубнях картофеля, яблоках, яблочном соке, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3051—13

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.127/01.00043/2013.

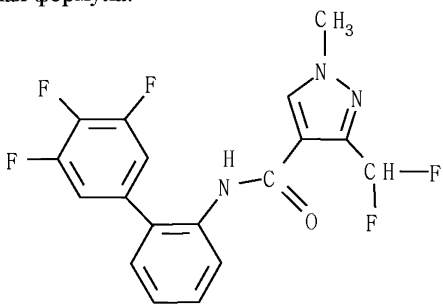
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации флуксапироксада в клубнях картофеля, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках в диапазоне концентраций 0,005—0,050 мг/кг, в зеленой массе – в диапазоне концентраций 0,01—0,10 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флуксапироксад.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (±)3-(дифторметил)-1-метил-N(3′,4′,5′-трифтор[1,1′-бифенил]-2-ил)-1H-пиразол-4-карбоксамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{12}F_5N_3O$.

Молекулярная масса: 381.

Химически чистое вещество представляет собой кристаллический порошок бежевого цвета без запаха.

Температура плавления: > 157 °С.

Давление пара 1,1 · 10^{-7} мПа.

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{ow} lgP > 3,0 (20 °С).

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 3,88.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон > 250; ацетонитрил, дихлорметан, этилацетат > 100, метанол – 53,4, толуол – 20,0.

Гидролитически стабилен в водных растворах при pH 4—9.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная – $ЛД_{50}$ > 2 000 мг/кг массы тела. Острая кожная – $ЛД_{50}$ > 2 000 мг/кг массы тела. Острая ингаляционная – $ЛК_{50}$ (4 ч) > 5,1 мг/л Раздражающее действие – кролики: кожа – не раздражает; глаза – не раздражает.

Сенсибилизация – не обладает.

Область применения: фунгицид для обработки вегетирующих растений против комплекса болезней зерновых культур.

В России для флуксапироксада 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^3)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %
Зеленая масса	0,01—0,1	6	7	10	20
Клубни картофеля	0,005—0,05	7	9	12	23
Яблоки	0,005—0,05	7	9	12	23
Яблочный сок	0,005—0,05	6	7	10	20
Виноград	0,005—0,05	7	9	12	23
Виноградный сок	0,005—0,05	6	7	10	20
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$					

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Полната извлечения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зеленая масса	0,01	0,01—0,1	91,0	0,89	0,45
Клубни картофеля	0,005	0,005—0,05	86,1	2,71	1,36
Яблоки	0,005	0,005—0,05	90,9	2,95	1,48
Яблочный сок	0,005	0,005—0,05	95,5	3,55	1,78
Виноград	0,005	0,005—0,05	96,2	2,97	1,49
Виноградный сок	0,005	0,005—0,05	94,4	3,32	1,66

2. Метод измерений

Методика основана на определении флуксапироксада методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его извлечения из образцов водно-ацетоновой смесью, очистки перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и последующей очистки на патроне с гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля.

Идентификация флуксапироксада 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 ультрафиолетовым 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—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 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

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная. деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Кислота ортофосфорная (H_3PO_4), хч	ГОСТ 6552—80
Метилен хлористый, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77

Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлористый, чистый для анализа	ГОСТ 4233—77
Смесь № 1: этилацетат–гексан в соотношении 1 : 4 по объему	
Смесь № 2: этилацетат–гексан в соотношении 1 : 1 по объему	
Смесь № 3: ацетон–вода в соотношении 3 : 1 по объему	
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М H_3PO_4 в соотношении 40 : 60	
Флуксапироксад с содержанием основного вещества 99,7 %	
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	
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции, заполненные гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля, 0,4 г	ТУ 4215-002-0545-931—94
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц	
Фильтры бумажные средней плотности	ТУ 6.091678—86

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

7.2. Кондиционирование патрона для твердофазной экстракции

Патрон с гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля промывают 2 $см^3$ смеси № 2, затем 3 $см^3$ гексана.

7.3. Приготовление растворов

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

7.3.2. Для приготовления подвижной фазы смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 40 : 60 по объёму, используя мерные цилиндры.

7.3.3. 20 %-й раствор хлорида натрия: в мерную колбу объемом 1 дм^3 помещают 200 г хлорида натрия, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.3.4. 0,0025 М раствор гидроксида натрия: в мерную колбу объемом 1 дм^3 помещают 1,0 г гидроксида натрия, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.4. Приготовление основного и градуировочных растворов

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

7.4.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы с концентрациями флуксапироксада 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 40 : 60).

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

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

7.4.2.3. *Раствор № 3 с концентрацией 0,2 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 2 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

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

7.4.2.5. *Раствор № 5 с концентрацией 0,05 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

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

При изучении полноты определения флуксапироксада в клубнях и зеленой массе картофеля, яблоках, яблочном соке, винограде и виноградном соке используют ацетонитрильные растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.5. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация флуксапироксада в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм^3 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 флуксапироксада в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) 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:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации флуксапироксада в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации флуксапироксада в градуировочном растворе;

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

7.6. Проверка хроматографического поведения флуксапироксада на патроне

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 стандартного раствора флуксапироксада с концентрацией 1 мкг/см^3. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 гексана и пере-

носят на подготовленный патрон. Колбу обмывают 1 см^3 гексана и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 6 см^3 смеси № 1, элюат отбрасывают. Затем элюируют флуксапироксад смесью № 2 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 см^3, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (ацетонитрил–0,005М H_3PO_4, 40 : 60) и анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие флуксапироксад, объединяют и вновь анализируют.

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

Примечание. Проверку хроматографического поведения флуксапироксада следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться 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» (от 21.08.79 № 2051—79), а также отбор проб винограда производят в соответствии с ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия». Пробы ягод винограда хранят до анализа в герметично закрытом двойном полиэтиленовом пакете в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 6 месяцев. Отбор проб яблок производят в соответствии с ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки». Пробы виноградного и яблочного сока хранят до анализа в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца, в холодильнике при температуре 0—4 °С в стеклянной таре с притертой пробкой в течение недели.

Отбор проб картофеля производится в соответствии с ГОСТ 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания». Пробы клубней и ботвы картофеля для определения остатков в урожае хранят в морозильной камере при –18 °С.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция флуксапироксада из зеленой массы и клубней картофеля, яблок и винограда

Навеску измельченной культуры (10 г – зеленая масса, 20 г – клубни картофеля, яблоки, виноград) помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 40 см^3 смеси № 3 и колбу помещают в ультразвуковую ванну на 10 мин. Водно-ацетоновый экстракт деканти-

руют в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, пропуская через бумажный фильтр к остатку в колбе добавляют 30 см^3 смеси № 3 и повторяют экстракцию. Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка, доводят объем до 100 см^3 20 %-м водным раствором хлорида натрия и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 хлористого метилена и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 см^3 хлористого метилена и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции дважды промывают в делительной воронке 20 см^3 0,0025 М раствора гидроксида натрия, пропускают через воронку, содержащую безводный сульфат натрия, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 и растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.3.

9.2. Экстракция флуксапироксада из яблочного и виноградного соков

Навеску 10 г сока помещают в стакан вместимостью 150 см^3, доводят объем до 100 см^3 20 %-м водным раствором хлорида натрия и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 хлористого метилена и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз, нижний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 см^3 хлористого метилена и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции промывают в делительной воронке два раза по 20 см^3 0,0025 М раствора гидроксида натрия, пропускают через воронку, содержащую безводный сульфат натрия, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 и растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.3.

9.3. Очистка на патроне для твердофазной экстракции

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1 или 9.2, растворяют в 1 см^3 гексана, наносят на предварительно кондиционированный патрон, колбу ополаскивают 1 см^3 гексана и так же наносят на патрон. Патрон промывают 6 см^3 смеси № 1, элюат отбрасывают. Флуксапироксад элюируют 5 см^3 смеси № 2, элюат собирают, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе, остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы и 10 мм^3 вводят в хроматограф.

9.4. Условия хроматографирования

Ультраэффективный жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка (2,1 × 100) мм, 1,7 мкм, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 40 : 60. Скорость потока элюента: 0,2 $см^3$/мин. Рабочая длина волны ультрафиолетового детектора 230 нм. Объем вводимой пробы 10 $мм^3$.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание флуксапироксада 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 флуксапироксада на хроматограмме испытуемого образца, $мм^2$ (AU);

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

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения флуксапироксада, приведенная в табл. 2, %.

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор флуксапироксада с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq r, \text{ где} \qquad (1)$$

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

δ – 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 0,005 мг/кг*, где * – 0,005 мг/кг – предел обнаружения флуксапироксада в клубнях картофеля).

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 $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm \Delta_{л,X}$ ($\pm \Delta_{л,X}'$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\ddot{y} - \bar{O} - C_\partial, \text{ где}$$

$\bar{O}\ddot{y}$, $\bar{O}$, C_∂ – 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:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{O}\ddot{y}} + D^2_{\ddot{e},\bar{O}}}$$

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 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 предел воспроизводимости (R):

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

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

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

gost.e-ecolog.ru