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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Методические указания
МУК 4.1.2668—10, 4.1.2675—4.1.2679—10, 4.1.2683—4.1.2684—10, 4.1.2687—10, 4.1.2690—10, 4.1.2706—4.1.2709—10, 4.1.2768—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—228 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 1).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Верстка Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.02.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 14,25

Тираж 200 экз. Заказ 46

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

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

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Определение остаточных количеств клотианидина в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2668—10 4

Методика выполнения измерений остаточного содержания трифлоксистро-бина и его метаболита в ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2675—10 20

Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2676—10 37

Методика выполнения измерений остаточного содержания протиоконазола по метаболиту протиоконазол-дестио в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2677—10 53

Определение остаточных количеств Пеноксулама в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2678—10 70

Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты (малеинового гидразида) в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2679—10 89

Методика выполнения измерений остаточного содержания триадименола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2683—10 103

Методика выполнения измерений остаточного содержания тебуконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2684—10 117

Методика выполнения измерений остаточного содержания мезосульфурон-метила в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2687—10 131

Методика выполнения измерений остаточного содержания спироксамина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2690—10 149

Определение остаточных количеств эмамектина (эмамектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2706—10 163

Измерение концентраций пикоксистробина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2707—10 180

Определение остаточных количеств тирама в растительном масле методом газохроматографического парофазного анализа: МУК 4.1.2708—10 192

Измерение концентраций квинмерака в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2709—10 204

Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2768—10 216

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 августа 2010 г.
Дата введения: 2 августа 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств тирама в растительном масле методом газохроматографического парофазного анализа

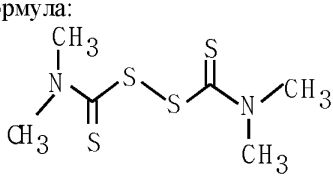
Методические указания МУК 4.1.2708—10

Настоящие методические указания устанавливают метод парофазного газохроматографического анализа для определения в растительном масле массовой концентрации тирама в диапазоне концентраций 0,005—0,05 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: Тирам.

Tetramethyithiuram disulfide; bis(dimethylthiocarbamoyl) disulfid (IUPAC).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_{12}N_2S_4$

Молекулярная масса: 240,4

Тирам представляет собой бесцветный кристаллический порошок. Температура плавления 155—156 °С, давление паров 2,3 mPa (25 °С). K_{ow}lg P = 1,73.

Растворимость: в воде 18 мг/дм^3 (комн. темп.), этаноле – < 10, ацетоне – 80, хлороформе – 230 г/дм^3 (комн. темп.), дихлорметане – 170,

толуоле – 18 г/дм^3 (20 °С). Разлагается в кислых средах. DT_{50} (22 °С): 128 дней (pH 4), 18 дней (pH 7), 9 часов (pH 9). В почве DT_{50} 0,5 дня (песчаная почва, pH 6,7). LD_{50} для крыс 2 600 мг/кг.

Гигиенические нормативы, установленные в России:

МДУ – во всех пищевых продуктах содержание тирама не допускается.

Область применения: фунгицид для опрыскивания в период вегетации в борьбе с различными грибковыми болезнями семечковых и косточковых плодовых, виноградной лозы, овощных и зерновых культур, в качестве составного компонента для протравливания семян.

1. Метрологическая характеристика метода

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	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %	Стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости), R, %
Масло кукурузы	0,005—0,01	100	5,8	16,8	26,0
Масло кукурузы	0,01—0,05	50	4,9	16,2	25,1
Масло сои	0,005—0,01	100	6,0	16,2	25,1
Масло сои	0,01—0,05	50,	5,8	13,7	21,3

Таблица 2

Полнота извлечения, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$, $P = 0,95$)

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Масло кукурузы	0,005	0,005—0,05	94,7	4,5	4,1
Масло сои	0,005	0,005—0,05	85,6	4,8	4,4

2. Метод измерения

Методика основана на газохроматографическом определении сероуглерода, выделившегося в парогазовую фазу в результате кислотного гидролиза пробы масла, растворенного в тетрахлорэтилене, помещенной в герметически закрытый сосуд при 80 °С. Используется пламенно-фотометрический детектор (ПФД). Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по зависимости высоты (площади) пика сероуглерода от концентрации тирама, внесенного в контрольную пробу растительного масла.

Высокая селективность определения CS_2 обеспечивается использованием ПФД, фильтр с $\lambda = 394$ нм (чувствительность к серосодержащим соединениям в 10^4—10^7 раз выше, чем к углеводородам).

Пестициды других групп не мешают определению. Внутри группы дитиокарбаматов метод неселективен.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 24104—2001
Весы технические ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—80
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозатор пипеточный с варьируемым объемом дозирования, BIOHIT (Финляндия) или микрошприц на 100 $мм^3$, ф. Гамильтон	
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый серии «Цвет 500» с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) или газовый хроматограф с ПФД и приставкой для пневматического дозирования газовой фазы	
Самописец с переменной шкалой измерения от 1 мв до 5 в (типа Line Recorder TZ 4620, Чехия) или компьютерная система для обработки хроматографических данных типа «Мультихром» или аналогичные	
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Шприц для дозирования газов на 2 или 5 $см^3$, (ф. Гамильтон) или	

шприц медицинский многоразового использования на 1 или 2 $см^3$	ГОСТ 22967—82Е

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Бензол, чда	ГОСТ 5955—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гидроксид натрия, хч	ГОСТ 4328—77
Насадка для хроматографической колонки – 5 % OV-101 на хроматоне N-Super(0,125—0,160 мм) или хромосорбе W,NAW (60—80 меш)	
Олово двухлористое, ч	ГОСТ 36—78
Пленка фторопластовая.	
Сероуглерод техн.	ГОСТ 19213—73Е
Соляная кислота, хч	ГОСТ 3118—77
Тетрахлорэтилен, ч	ТУ 6-09-4084—75
Тирам с содержанием основного компонента 95—99 %.	

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая типа УЗВ-1/100 ТН	ТУ 3444-003-26285789—97
Колонка насадочная стеклянная длиной 200 см (или 300 см) и внутренним диаметром 2—3 мм	
Ультратермостат жидкостный типа U.4. (Германия) или аналогичный	
Флаконы стеклянные емкостью 20 $см^3$ с эластичными резиновыми пробками и винтовыми крышками с отверстием или виалы с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat. № Z27,702-9	
Палочки стеклянные	ГОСТ 25336—82Е

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

4. Требования безопасности.

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007).

Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

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. 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».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки для ГЖХ

Готовую насадку 5 % OV-101 на хроматоне N-Super (0,125—0,160 мм) засыпают в стеклянную колонку, закрепив с двух сторон тампонами из стекловаты, устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе инертного газа при температуре 260 °С в течение 8—10 часов.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. 1,5 %-ый раствор двухлористого олова в 1,2 н соляной кислоте.

15 г соли растворяют в 100 см^3 концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 1 000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения в холодильнике – 2 недели в темной посуде.

7.2.2. 0,1н раствор гидроксида натрия.

Навеску 2 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу на 500 см^3, добавляют 200 см^3 дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения. После охлаждения раствора доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают.

7.2.3. Приготовление растворов для внесения в контрольные образцы растительного масла.

Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см: 50 ± 0,5 мг тирама вносят в мерную колбу на 100 см^3, растворяют навеску в 0,1н растворе гидроксида натрия при нагревании до 50 °С в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

Растворы с концентрацией тирама от 5 до 0,5 мкг/см^3 готовят из основного раствора методом последовательного разбавления по объему:

7.2.4. *Раствор № 1.* Для получения раствора с концентрацией тирама 5 мкг/см^3 1 см^3 основного раствора вносят градуированной пипеткой в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.5. *Раствор № 2* с концентрацией тирама 2,5 мкг/см^3 готовят разбавлением раствора № 1 водой в 2 раза. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см^3 вносят 50 см^3 раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.6. *Раствор № 3* с концентрацией тирама 1 мкг/см^3 готовят разбавлением раствора № 1 водой в 5 раз. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см^3 вносят 20 см^3 раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.7. *Раствор № 4* с концентрацией тирама см^3 готовят разбавлением раствора № 1 водой в 10 раз. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

Растворы № 1—5 готовят в день анализа и используют при внесении в контрольные образцы растительного масла для получения градуировочных образцов по п. 7.3.

7.3. Приготовление градуировочных образцов

7.3.1. Для приготовления градуировочных образцов растительного масла, содержащих известное количество тирама, во флакон объемом

20 $см^3$ с 5 г (3 $см^3$) тетрахлорэтилена и навеской контрольной пробы (5 ± 0,05) г микропипеткой или микрошприцем добавляют 50 $мм^3$ приготовленного по п. 7.2.4 раствора № 1 – получают градуировочный образец масла с концентрацией тирама 0,05 мг/кг.

7.3.2. Для получения образцов масла с концентрацией тирама 0,025, 0,010 и 0,005 мг/кг используют растворы № 2—4. Процедура приготовления аналогична п. 7.3.1: во флакон объемом 20 $см^3$ с 5 г тетрахлорэтилена помещают навеску контрольной пробы масла (5 ± 0,05) г добавляют 50 $мм^3$ приготовленных по пп. 7.2.5—7.2.7 растворов № 2—4, соответственно. Каждый флакон с пробой герметично закрывают крышкой с резиновой пробкой, энергично встряхивают в течение нескольких минут, после чего пробу подвергают гидролизу по п. 9.1.

7.4. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика зависимости площади или высоты пика CS_2 от концентрации тирама в образце масла в хроматограф вводят 1 $см^3$ паровой фазы над гидролизованной пробой с известным содержанием тирама. Готовят не менее 2-х параллельных проб для каждой концентрации. Для построения графика используют средние значения высот или площадей пиков – не менее 4 точек по диапазону определяемых концентраций. Сначала хроматографируют пробы с минимальным содержанием тирама, последовательно переходя к более концентрированным пробам. Это необходимо для исключения эффекта «памяти» колонки, газовых коммуникаций и шприца, используемого для дозирования проб. После дозирования проб с относительно высоким содержанием сероуглерода нужно убедиться в отсутствии «памяти» путем дозирования в хроматограф воздуха из нагретого до 80 °С шприца. При наличии на хроматограмме пика сероуглерода, шприц следует промыть дистиллированной водой и высушить.

При выполнении количественных анализов с ПФД следует иметь в виду, что для серосодержащих соединений зависимость сигнала от потока вещества через детектор носит логарифмический характер. При обработке хроматограмм вручную по высотам пиков градуировочный график строят в координатах lg H – C (мг/кг), при использовании для регистрации сигнала логарифмического самописца – в координатах H (мм) – C (мг/кг), при использовании программного обеспечения системы «Мультихром» расчет производится автоматически.

Внимание! В процессе выполнения всех экспериментов необходимо тщательно контролировать постоянство всех параметров работы прибора (температура колонки, расход газа-носителя и вспомогательных газов), а также температуру и время термостатирования проб.

Следует иметь в виду, что до начала использования медицинского шприца для дозирования газов в хроматограф, его следует проверить на герметичность соединения иглы с канюлей шприца. Для этого на острие иглы накалывают силиконовую прокладку для испарителя хроматографа и нижнюю часть шприца погружают в стакан с водой. При попытке выдавливания воздуха из цилиндра шприца штоком не должны появляться пузырьки воздуха из проверяемых соединений.

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 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы масла хранят в холодильнике при 0—4 °С в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

9. Проведение определения

9.1. Гидролиз тирама (дитиокарбаматов) до сероуглерода

Из лабораторной пробы масла отбирают в стеклянные флаконы емкостью 20 $см^3$ (с внесенными в них заранее 3 $см^3$ тетрахлорэтилена) навески по 5 г. При использовании флаконов большей емкости следует исходить из того, что соотношение объемов навески и добавляемого реактива для кислотного гидролиза должно быть 1 : 1. Соотношение объемов конденсированной и газовой фаз во флаконе также должно быть приблизительно 1 : 1.

После чего во флакон добавляют 5 $см^3$ 1,5 % раствор двухлористого олова в соляной кислоте. Флаконы герметично закрывают резиновыми пробками и завинчивающимися крышками с отверстием и энергично встряхивают в течение 1 мин.

При приготовлении проб с внесением тирама до добавления солянокислого реактива во флакон с навеской контрольного образца микрошприцем или микродозатором вносят 50 $мм^3$ соответствующего градуировочного раствора.

Внимание! Обязательно поверхность резиновой пробки изолировать от пробы с помощью прокладки из фторопластовой пленки – для устранения сорбции сероуглерода резиной в процессе термостатирования флаконов с пробами.

Герметизированные флаконы помещают в жидкостной ультратермостат или, при наличии свободного хроматографа, в термостат колонок прибора, разогретый до 80 °С (хроматографические колонки из него должны быть убраны).

Пробы периодически через 10 мин энергично встряхивают в течение 2 мин или помещают в ультразвуковую ванну на 1—2 мин. Гидролиз проводят в течение 40—60 мин (при анализе всех образцов время должно быть одинаковым).

Дозирование паровой фазы в хроматограф осуществляют с помощью специального пневматического дозатора (при наличии приставки для парофазного анализа) или шприцем в испаритель хроматографа. При введении паровой фазы шприцем во избежание конденсации паров пробы на стенках шприца, он должен быть нагрет до температуры на несколько градусов выше температуры термостатирования флакона с пробой (85—90 °С).

9.2. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет 560» с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Колонка стеклянная 200 см × 3 мм, с 5 % OV-101 на хроматоне N-Super (0,125—0,160 мм). Температура колонки 50 °С. Температура испарителя 150 °С, детектора 200 °С. Расход газа-носителя (азот) 40 $см^3$/мин, водорода 65 $см^3$/мин, воздуха 100 $см^3$/мин. Шкала электрометра 32 × 10^8. Объем флакона для парофазного анализа образца 20 $см^3$. Навеска масла 5 г. Дозируемый объем паровой фазы 1 $см^3$. Регистрация хроматограмм производится с помощью самопишущего потенциометра с переменной шкалой чувствительности от 1 мв до 0,5 в (например, TZ, производства Чехии). При комплектации прибора системой обработки данных «МультиХром» (или аналогичной) измерение параметров хроматографических пиков производится в автоматическом режиме одновременно с регистрацией хроматограмм.

Время удерживания сероуглерода в указанных условиях (75 ± 5) с.

Примечание: для определения времени удерживания сероуглерода на используемой колонке хроматографируют раствор сероуглерода в бензоле. Для этого каплю сероуглерода добавляют в колбу с 25—50 $см^3$ бензола и перемешивают. В хроматограф вводят паровую фазу над полученным раствором. При получении на хроматограмме зашкаленного пика раствор разбавляют бензолом до получения на хроматограмме пика высотой не более 50 % шкалы самописца.

10. Обработка результатов анализа

Градуировка хроматографа производится по внесению градуировочных растворов в анализируемую матрицу с последующим гидролизом тирама до сероуглерода в условиях идентичных анализу исследуемой пробы. Таким образом, градуировка учитывает влияние матрицы на установление равновесия в системе конденсированная фаза – газовая фаза, полноту гидролиза, сорбционные потери сероуглерода в процессе анализа. Поэтому расчет содержания тирама в исследуемом объекте проводится непосредственно по градуировочному графику (lgS – концентрация тирама в пробе, мг/кг) или по соотношению площадей (высот) пиков сероуглерода в исследуемом и градуировочном образце, обязательно с близким содержанием определяемого компонента:

$$C_x = \frac{\tilde{N}_{ñò} \cdot S_x}{S_{ñò}}, \text{ где}$$

C_x – концентрация тирама в исследуемом объекте, мг/кг;

$C_{ст}$ – концентрация тирама в градуировочном образце, мг/кг;

S_x – площадь (или высота) пика сероуглерода, образовавшегося в результате гидролиза исследуемой пробы;

$S_{ст.}$ – площадь (или высота) пика сероуглерода, образовавшегося при гидролизе контрольной пробы с внесением точно известного количества тирама (градуировочного образца).

Результат вычисляют как среднее из 2-х результатов анализа параллельно приготовленных образцов.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

($\overline{C}$ ± Δ) мг/кг при вероятности P = 0,95, где

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 определения тирама в масле).

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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 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 в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Корольков Д. Н. (ГНУ ВИЗР, Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru