Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств абамектина в томатном и яблочном соках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3275—15

Издание официальное

Москва • 2016

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 абамектина в томатном и яблочном соках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3275—15

ББК 51.23
О62

О62 **Определение** остаточных количеств абамектина в томатном и яблочном соках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1444—2

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Ж. А. Чистова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 мая 2015 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 24 июня 2015 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 18.02.16

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 11

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, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
24 июня 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств абамектина в томатном и яблочном соках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3275—15

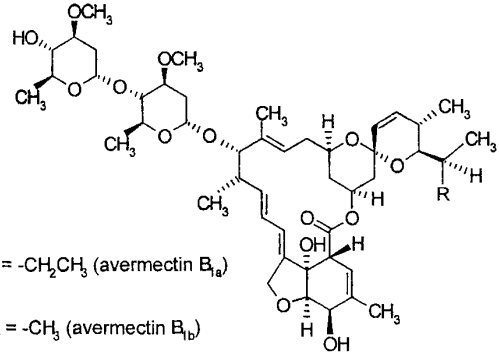
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.001.310430/0204.31.07.14.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации абамектина в томатном и яблочном соках в диапазоне 0,002—0,04 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Абамектин

Смесь 5-О-деметилавермектина А1а (авермектин В1а) и 5-О-деметил-25-де(1-метилпропил)-25-(1-метилэтил)авермектина А1а (авермектин В1b) в соотношении 4 : 1 (С.А.)



(i) R = -CH_2CH_3 (avermectin B_{1a})

(ii) R = -CH_3 (avermectin B_{1b})

Авермектин B1a – $C_{48}H_{72}O_{14}$, молекулярная масса – 873,1.

Авермектин B1b – $C_{47}H_{70}O_{14}$, молекулярная масса – 859,1.

Белый кристаллический порошок без запаха. Температура плавления 161,8—169,4 °С (с разложением). Давление паров при 25 °С – менее $3,7 \cdot 10^{-3}$ мПа. Хорошо растворим в хлористом метилене (470 г/дм^3), этилацетате (160 г/дм^3), ацетоне (72 г/дм^3), октаноле (83 г/дм^3), толуоле (23 г/дм^3), метаноле (13 г/дм^3); плохо растворим в гексане (110 мг/дм^3) и практически не растворим в воде (1,21 мг/дм^3).

Вещество стабильно при нормальных условиях хранения, не гидролизуется в водных растворах при pH 5—9. При облучении ультрафиолетовым светом абамектин превращается в 8,9-Z-изомер.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – 10,0 мг/кг и 13,6 мг/кг сответственно; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг.

Область применения препарата

Абамектин – инсектоакарицид широкого спектра действия, эффективно уничтожат членистоногих, включая клещей и насекомых, на овощных и декоративных культурах, семечковых плодовых, картофеле, сое, табаке и других в течение вегетационного периода.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Томатный сок	0,002—0,04	50	5,9	8,3	17	23
Яблочный сок	0,002—0,04	50	4,5	6,3	13	18

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	средняя полнота извлечения,%	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, %
Томатный сок	0,002	0,002—0,04	87,5	6,4	± 3,4
Яблочный сок	0,002	0,002—0,04	92,6	6,2	± 3,3

2. Метод измерений

Методика основана на определении абамектина с использованием обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектором после извлечения вещества из анализируемых проб томатного и яблочного соков ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, превращения абамектина во флуорогенное производное.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки

Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг — ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г, класс точности высокий (II) — ГОСТ Р 53228—08

Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Абаметин, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,1 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
1-N-метилимидазол, для синтеза, чистота ≥ 99 %	
Трифторуксусный ангидрид, чистота ≥ 98,0 %	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Аппарат для встряхивания, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные диаметром 36—40 мм и 56—60 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 150—250 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Мембраны микропористые капроновые, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические, вместимостью 100 и 400 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737—93
Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм; предколонка стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по

ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—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 – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на жидкостном хроматографе, и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление реактива для дериватизации, градуировочных растворов, раствора внесения, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

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

7.1.2. н-Гексан

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

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление 0,1 %-го раствора ортофосфорной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 250—300 $м^3$ деионизованной воды, вносят 0,5 $см^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 950 $см^3$ ацетонитрила и 50 $см^3$ 0,1 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

Подвижную фазу хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 30 дней.

7.3. Приготовление реактива для дериватизации

Смешивают трифторуксусный ангидрид и свежеперегнанный ацетонитрил в объемном соотношении 1 : 2. Реактив годен в течение рабочего дня.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2.) при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор абамектина для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0103 г абамектина (содержание основного компонента 97,4 %), растворяют в 50—60 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.5.2. Раствор № 1 абамектина для градуировки и внесения (концентрация 1 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают

1 см^3 исходного раствора абамектина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб томатного и яблочного соков с внесением абамектина при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.5.3. Рабочие растворы № 2—6 абамектина для градуировки (концентрация 0,01—0,2 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0; 10 и 20 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 1 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией абамектина 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

7.5.4. Рабочие растворы № 2а—6а флуорогенного производного абамектина для градуировки (соответствуют содержанию абамектина 0,01—0,2 мкг). В 5 градуированных пробирок вместимостью 5 см^3 вносят по 1 см^3 каждого из 5 рабочих растворов абамектина № 2—6 (п. 7.5.3), прибавляют по 0,1 см^3 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая пробирки в ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 см^3 реактива для дериватизации (приготовленного по п. 7.3), перемешивают и выдерживают 10—15 мин при комнатной температуре. Затем в каждую пробирку вносят ацетонитрил до объема 5 см^3, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2а—6а флуорогенного производного с содержанием абамектина 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в холодильнике (защищенном от света месте) при температуре (4 ± 2 °С) в течение недели. Срок хранения растворов при комнатной температуре в темноте – не более суток.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (единицы люминесценции – ЕЛ · с) от концентрации абамектина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам флуорогенного производного абамектина № 2а—6а для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 50 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб продуктов питания осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб», а также Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 3 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре ниже –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

К пробе образца томатного или яблочного сока массой 20 г, помещенной в колбу вместимостью 250 см^3, приливают 80 см^3 ацетонитрила, тщательно перемешивают путем встряхивания, помещают на встряхиватель на 30 мин.

Колбы с экстрактами помещают на 30 мин в морозильную камеру. Затем пробу фильтруют с помощью воронки Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности, остаток на фильтре промывают 20 см^3 ацетонитрила. Объединенные экстракт и промывку переносят в мерный цилиндр на 100 см^3, перемешивают, доводят объем раствора до 100 см^3. Аликвоту раствора объемом 50 см^3, эквивалентную 10 г пробы сока, переносят в делительную воронку на 250 см^3, очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта

В раствор в делительной воронке, полученный по п. 9.1, вносят 50 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Вносят в воронку 20 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После полного разделения фаз нижний слой сливают в коническую колбу на 150 см^3. Верхний органический слой собирают в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, фильтруя через слой безводного сульфата натрия толщиной 1—1,2 см, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке. Водно-ацетонитрильную

фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию экстракции дважды, используя 15 см^3 гексана.

Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой безводного сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не более 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила. Аликвоту раствора объемом 1 см^3, ($^1/_2$ часть пробы, эквивалентная 5 г сока) переносят в градуированную пробирку на 5 см^3 и подвергают дериватизации по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

К ацетонитрильному раствору прибавляют 0,1 см^3 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая колбу в ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 см^3 реактива для дериватизации (п. 7.3), перемешивают и выдерживают 10—15 мин при комнатной температуре. Затем в пробирку вносят ацетонитрил до объема 5 см^3, тщательно перемешивают.

Дериватизированные экстракты проб томатного и яблочного сока анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором с переменной длиной волны, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником, термостатом колонки.

Длина волны: возбуждение 365 нм;
эмиссия 470 нм.

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм, предколонка стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: 35 °С.

Скорость потока элюента: 1,5 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 50 мм^3.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 % ортофосфорная кислота (95 : 5, по объему).

Линейный диапазон детектирования 0,5—10 нг.

Пробу вводят в инжектор хроматографа. Устанавливают площадь пика флуорогенного производного абамектина.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор флуорогенного производного абамектина с содержанием абамектина 0,2 мкг, разбавляют ацетонитрилом (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание абамектина в пробах (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot B}{m}, \text{ где}$$

A – содержание абамектина, найденное по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика флуорогенного производного, мкг;

m – масса анализируемого образца, г;

B – коэффициент, учитывающий объем экстракта, взятого для анализа, $B = 4$.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«*содержание абамектина в пробах томатного и яблочного сока – менее 0,002 мг/кг*»*.

* – *0,002 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—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание абамектина в которых должно охватывать весь диапазон от 0,01 до 0,2 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (2)$$

X – содержание абамектина в пробе при контрольном измерении, мкг;

C – известное содержание абамектина в градуировочном растворе, взятом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг;

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

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов флуорогенного производного абамектина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.6.

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:

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

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

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения с последующим уточнением по мере накопления информации:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

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

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \text{, где} \qquad (4)$$

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

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

gost.e-ecolog.ru