Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12;
4.1.2996—12; 4.1.3006—12**

Издание официальное

Москва • 2012

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 действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12; 4.1.2996—12; 4.1.3006—12

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1157—1

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 21.12.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 4.5

Тираж 200 экз. Заказ 80

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, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств кломазона в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2986—12 4
Определение остаточных количеств ципродинила в томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2989—12 15
Определение остаточных количеств клофентезина в цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2993—12 27
Определение остаточных количеств флуопирама в плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос, вишня, слива), ягодах (клубника), томатах, перце, огурцах, бананах, винограде, виноградном соке, орехах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2996—12 41
Определение остаточных количеств ципродинила в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3006—12 59

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ципродинила в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3006—12

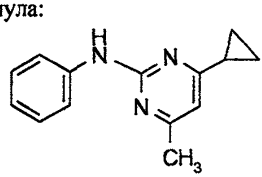
Свидетельство об аттестации МВИ от 25.11.2011 № 0107.25.11.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярного газохроматографического анализа для определения массовых концентраций ципродинила в моркови в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название вещества по ИСО: ципродинил.

Название вещества по ИЮПАК: 4-циклопропил-6-метил-N-фенилпиридин-2-амин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}N_3$.

Молекулярная масса 225,3.

Представляет собой бежевый порошок со слабым запахом. $T_{пл.}$ 75,9 °С. Давление паров $5{,}1 \times 10^{-1}$ мПа (25 °С; кристаллическая модификация А); $4{,}7 \times 10^{-1}$ мПа (25 °С; кристаллическая модификация В). Растворимость (мг/дм^3) в воде при 25 °С: 20 (pH 5); 13 (pH 7); 15 (pH 9). Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/дм^3) гексан – 30; ацетон – 610; этанол – 160; толуол – 460; октанол – 140. Стабиль-

ность в водных растворах: $ДТ_{50}$ при pH 4—9 и 25 °С – более года; плотность при 20 °С: 1,21 г/см^3.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) крысы, мыши > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) крысы > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}, 4 ч) для крыс > 1 200 мг/дм^3.

Ципродинил является среднестойким соединением в растениях и почве с периодом разложения в почве 20—60 дней. В растениях метаболизируется посредством гидроксилирования 6-метильной группы, а также пиримидинового и фенильного ядра.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения 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 (граница относительной погрешности), $\pm \delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Морковь	от 0.01 до 0.1 вкл.	50	4,0	11	16

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	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Морковь	0.01	0,01—0,1	97,9	3,0	1,6

2. Метод измерений

Измерения концентраций ципродинила выполняют методом газовой хроматографии (ГХ) с применением термоионного детектора (ТИД) после извлечения вещества из исследуемой пробы органическим растворителем, очистки экстрактов путем перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и дополнительной очистки на колонке с флоризилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—08
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Колбы мерные вместимостью 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц SGE-Cromatek, вместимостью 10 $мм^3$	Номер в Госреестре СИ 39206—08

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

3.2. Реактивы

Ципродинил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 % ± 0,5 %; CAS № 121552-61-2

Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, чда	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
Метилен хлористый, хч	ГОСТ 19433—88
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60—100 меш, фирма «Serva»	

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	
Баня (ванна) ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 и ценой деления 0,1 кПа, типа М-98	ТУ 25-11-1316—76
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка делительная вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %, типа ВИТ-2	ТУ 25-11-1645—84
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	

Ротационный ваккумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стеклянные палочки	
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений и устройств иных поизводителей, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

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 газовый 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.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: приготовление растворов, градуировочных растворов, растворов внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с флоризилом, проверка хроматографического поведения ципродинила на колонке с флоризилом.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством марганцевокислого калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. 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 натрия.

7.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Колонку капиллярную (VF-5ms) кондиционируют в токе азота при температуре 250 °С, не подсоединяя к детектору в течение 8—10 ч.

7.3. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.3.1. Исходный раствор ципродинила для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г аналитического стандарта ципродинила, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С около 4 месяцев.

7.3.1.1. Рабочий раствор № 1 для градуировки (концентрация 25,0 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 см³ исходного раствора для градуировки с концентрацией 250 мкг/см³ (п. 7.3.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочий раствор № 1 для градуировки с концентрацией ципродинила 25 мкг/см³. Раствор хранится в холодильнике в течение 2 месяцев.

7.3.1.2. Рабочие растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,25—2,5 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 см³ исходного раствора № 1 для градуировки с концентрацией 25 мкг/см³ (п. 7.3.1.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочие растворы № 2—5 для градуировки и внесения с концентрацией ципродинила 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см³.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 30 дней.

Эти растворы ципродинила используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено–найдено».

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (S, мВ · с) от концентрации ципродинила в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В испаритель газового хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора, приготовленного по п. 7.3.1.2 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.5. Приготовление смеси гексан–ацетон (объемное соотношение 9 : 1) для очистки экстрактов на колонке с флоризилом

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 90 см³ гексана и 10 см³ ацетона, перемешивают.

7.6. Подготовка хроматографирующей колонки, заполненной флоризилом, для очистки проб

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в ко-

лонку (при открытом кране) суспензию 5 г флоризила в 15 см^3 ацетона. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонку промывают 15 см^3 гексана, смывы отбрасывают, не допуская полного высыхания колонки и оставляют ее для насыщения на 2 часа.

7.7. Проверка хроматографического поведения ципродинила на колонке с флоризилом

В стакан емкостью 50 см^3 помещают 1 см^3 стандартного раствора в гексане № 5 с концентрацией 2,5 мкг/см^3, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку. Пропускают через колонку 30 см^3 смеси гексан–ацетон (9 : 1) со скоростью 1—2 капли в секунду, отбирая последовательно по 5 см^3 элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в колбы для упаривания и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 см^3 ацетона и анализируют содержание ципродинила в элюатах по п. 9.4. По результатам обнаружения ципродинила в каждой фракции определяют объем смеси гексан–ацетон (9 : 1), необходимый для полного вымывания ципродинила.

Примечание. При отработке методики или поступления новой партии флоризила проверку хроматографического поведения ципродинила на колонке следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании нового флоризила и растворителей.

7.8. Приготовление раствора сульфата натрия с массовой долей 2 % (2 %-й раствор)

Навеску 2 г безводного сульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, добавляют 600—700 см^3 дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ: ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая заготавливаемая и поставляемая. Технические условия»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79).

Отобранные пробы моркови хранят в полиэтиленовой таре в холодильнике не более 1 недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Измельченный образец моркови массой 25 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 см^3, вносят 80 см^3 ацетонитрила, устанавливают на механический встряхиватель на 30 мин. Полученный экстракт осторожно декантируют и фильтруют через фильтр «красная лента» в делительную воронку емкостью 500 см^3. Экстракцию повторяют дважды, используя каждый раз по 80 см^3 ацетонитрила и встряхивая по 15 мин. Экстракты отфильтровывают в ту же делительную воронку.

К объединенному экстракту в делительную воронку приливают 50 см^3 гексана и встряхивают в течение минуты. После разделения слоев нижний слой сливают в стакан емкостью 200 см^3, а гексан отбрасывают. Экстракт возвращают в делительную воронку и промывают еще раз 50 см^3 гексана.

Промытый экстракт переносят в колбу для упаривания емкостью 250 см^3, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40 °С и очищают перераспределением в системе жидкость–жидкость по п. 9.2, затем на хроматографической колонке, заполненной флоризилом по п. 9.3.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе жидкость–жидкость

Водный остаток в колбе, полученный по п. 9.1, разбавляют 50 см^3 2 %-го раствора сульфата натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают колбу 50 см^3 раствора сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Вносят в воронку 50 см^3 хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения нижний органический слой фильтруют через помещенный в химическую воронку с бумажным фильтром безводный сульфат натрия в колбу для упаривания вместимостью 150 см^3. Экстракцию повторяют дважды, используя каждый раз по 50 см^3 хлористого метилена. Объединенные экстракты объединяют и концентрируют на вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 40 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонке с флоризилом по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта в колонке с флоризилом

Сухой остаток в колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 5 $см^3$ гексана и наносят на колонку с флоризилом, подготовленную по п. 7.5. Промывают колонку 5 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1), предварительно обмыв ею колбу, в которой находится проба, элюат отбрасывают. Пропускают через колонку 20 $см^3$ указанной смеси, собирая элюат в круглодонную колбу для упаривания емкостью 150 $см^3$.

Содержимое концентратора упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С.

Остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и анализируют содержание ципродинила методом ГЖХ по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», оснащенный термоионным детектором.

Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 °С в минуту до температуры 260 °С.

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 230 °С.

Скорость газа 1 (азот): давление 80 кПа; 34,403 $см^3/с$, поток 1.530 $см^3/мин$.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 4,2.

Скорость потока водорода 11,5 $см^3/мин$; скорость потока воздуха 200 $см^3/мин$.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Ориентировочное время удерживания ципродинила: 8,075—8,103 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,25—2,5 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф не менее 2 раз. Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 $мкг/см^3$, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ где}$$

C – концентрация ципродинила, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

δ – граница расширенной неопределенности (табл. 1), %.

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

«содержание ципродинила в пробе моркови менее 0,01 мг/кг».*

** – 0,01 мг/кг – предел обнаружения ципродинила в моркови.*

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. 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 трех образцов концентраций для градуировки, содержание ципродинила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,5 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 6, \text{ где}$$

X – концентрация ципродинила в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора ципродинила, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

6 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 6 %, 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 ципродинила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.4.

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, 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, табл. 1), %.

Контрольный параметр 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 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 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 предел 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, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Ларькина М. В. (ФБУН «Федеральный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru