

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3360—16

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Методические указания
МУК 4.1.3360—16**

ББК 51.23
О-62

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

ISBN 978—5—7508—1531—9

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 1 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 31.01.17

Формат 60x88/16

Тираж 125 экз.

Печ. л. 1,0
Заказ 5

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

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора

117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

А. Ю. Попова

1 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Методические указания
МУК 4.1.3360—16**

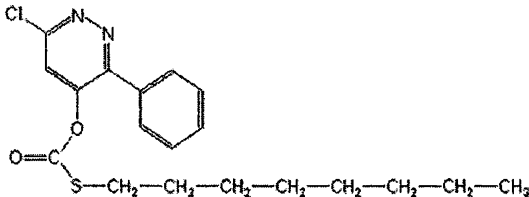
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.225/
01.00043/2015.

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

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пиридат

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



$C_{19}H_{23}ClN_2O_2S$

Молекулярная масса: 378,9.

Химически чистое вещество; представляет собой бесцветные кристаллы.

Температура плавления: 27 °С.

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

Растворимость в воде: 1,5 мг/дм³ (при 20 °С).

Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT₅₀ = 89 часов (рН 5), 59 часов (рН 7), 6 часов (рН 9).

Период полураспада в почве: DT₅₀ = < 2,8 дня.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность LD₅₀ для млекопитающих и для крыс > 10 000 мг/кг. Оказывает раздражающее действие на кожу, не раздражает слизистую глаз.

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

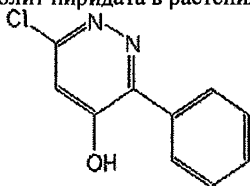
Механизм действия: ингибирование фотосинтеза.

Основным метаболитом пиридата является пиридафол.

Пиридафол

3-фенил-6-хлорпиридазин-4-ол (ИЮПАК).

Основной метаболит пиридата в растениях.



C₁₀H₇ClN₂O

Молекулярная масса: 206,6.

Химически чистое вещество; представляет собой бесцветные кристаллы.

Период полураспада в почве: DT₅₀ = 15—35 дней.

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

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 и 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры для пиридата

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности* (границы относительной погрешности ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %) | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % ($P = 0,95$) |
|----------------------|---|--|--|--|--|---|
| Зерно кукурузы | 0,025—0,25 | 22 | 6 | 10 | 17 | 28 |
| Масло кукурузы | 0,025—0,25 | 22 | 6 | 10 | 17 | 28 |

* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$

Таблица 2

Метрологические параметры для пиридафола

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности* (границы относительной погрешности ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %) | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , % ($P = 0,95$) |
|----------------------|---|--|--|--|--|---|
| Зерно кукурузы | 0,025—0,25 | 23 | 8 | 12 | 22 | 34 |
| Масло кукурузы | 0,025—0,25 | 23 | 8 | 12 | 22 | 34 |

* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$

Таблица 3

**Полнота извлечения пиридата, стандартное отклонение,
доверительный интервал среднего результата**

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

Таблица 4

**Полнота извлечения пиридафола, стандартное отклонение,
доверительный интервал среднего результата**

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

2. Метод измерений

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

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

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

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

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

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

3.2. Реактивы

| | |
|---|-------------------------|
| Ацетонитрил, осч | ТУ 2634-002-54260861—13 |
| Ацетонитрил для масс-спектрометрии | |
| Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная) | ГОСТ Р 52501—05 |
| Метиловый спирт (метанол), хч | ГОСТ 6995—77 |
| Набор для пробоподготовки (1 пробирка – 4 г MgSO ₄ + 1 г NaCl + 1 г цитрата натрия + 0,5 г динатрия цитрата шестиводного; 2 пробирка – 150 мг сорбента для ТФЭ (смесь первичных и вторичных аминов) + 150 мг С18ЕС (сорбент С18 с эндкэппингом) + 900 мг MgSO ₄) | |
| Пиридат, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,4 % | |
| Пиридафол, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99 % | |
| Кислота муравьиная для масс-спектрометрии | |

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

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом С18 (100 × 2,1) мм, 2,2 мкм

Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 50 и 15 см³

Устройство перемешивающее (50—200 колебаний в минуту)

ТУ 4389-007-44330709—11

Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. Выполняя измерения, необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

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

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа хроматографическую колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 см³/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *Раствор для экстракции* – 1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле: 10 см³ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.2. *Фаза А* – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле: 1 см³ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.3. *Фаза В* – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в воде: 1 см³ муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.3. Приготовление основных и градуировочных растворов

7.3.1. Приготовление основных растворов пиридата и пиридафола

7.3.1.1. *Основной раствор пиридата с концентрацией 1,0 мг/см³*: точную навеску пиридата (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

7.3.1.2. *Основной раствор пиридафола с концентрацией 1,0 мг/см³*: точную навеску пиридафола (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в метаноле и доводят объем до метки тем же растворителем.

7.3.2. Приготовление градуировочных растворов пиридата и пиридафола

Градуировочные растворы с концентрациями 5, 10, 20, 50, 100 нг/см³ готовят методом последовательного разбавления по объему, используя в качестве растворителя контрольную пробу, приготовленную по п. 9.1.

7.3.2.1. *Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,1 см³ основного раствора пиридата и доводят до метки ацетонитрилом.

7.3.2.2. *Раствор № 2 с концентрацией 1,0 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,1 см³ основного раствора пиридафола и доводят до метки ацетонитрилом.

7.3.2.3. *Раствор № 3 с концентрацией 100 нг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 1,0 см³ раствора пиридата № 1 и 1,0 см³ раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.4. *Раствор № 4 с концентрацией 50 нг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,5 см³ раствора пиридата № 1 и 0,5 см³ раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.5. *Раствор № 5 с концентрацией 20 нг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,2 см³ раствора пиридата № 1 и 0,2 см³ раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.6. *Раствор № 6 с концентрацией 10 нг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 1,0 см³ раствора № 3 и доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.7. *Раствор № 7 с концентрацией 5 нг/см³*: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,5 см³ раствора № 3 и доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

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

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

7.4. Построение градуировочного графика

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

Для построения градуировочного графика (площадь пика — концентрация пиридата или пиридафола в растворе) в хроматограф вводят по 1 мм³ градуировочных растворов (не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых

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

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

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

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

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

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

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

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микрочисел пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 13634—90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках» и с ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. ТУ». Зерно кукурузы хранят в полотняных мешочках при комнатной температуре. Перед анализом зерно доводят до стандартной влажности и измельчают. Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб измельченного зерна методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше 40 °С. Пробы масла хранят при 4 °С в герметично закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

9. Проведение определения

9.1. Определение пиридата и пиридафола в зерне и масле кукурузы

Пробу измельченного зерна или масла (10 г) помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку объемом 50 см³, добавляют 10 см³ воды, 10 см³ раствора для экстракции (п. 7.2.1) и содержимое влагонепроницаемого пакета из «Набора для пробоподготовки для фруктов и овощей с маслом и воском». Пробирку плотно закрывают, помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, затем центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 об./мин. Отбирают 5 см³ верхнего ацетонитрильного слоя и переносят во вторую полипропиленовую центрифужную пробирку из набора вместимостью 15 см³, содержащую сорбент. Пробирку плотно закрывают, помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, центрифугируют при скорости 4 000 об./мин в течение 5 мин. В вials для хроматографирования отбирают 0,2 см³, добавляют 0,8 см³ фазы А и 1 мм³ вводят в жидкостной хроматограф.

9.2. Условия измерений пиридата и пиридафола

9.2.1. Хроматографические условия измерений

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

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом С18 (100 × 2,1) мм, 2,2 мкм. Температура колонки (45 ± 1) °С. Скорость потока элюента 0,3 см³/мин. Объем вводимой пробы 1 мм³. Время удерживания пиридата – (5,1 ± 0,1) мин; пиридафола – (1,3 ± 0,1) мин.

Режим элюирования: градиентный:

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

9.2.2. Масс-спектрометрические условия измерений

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

S_x – площадь пика определяемого вещества на хроматограмме испытуемого образца, мм² (AU);

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

V – объем пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см³ (1 см³);

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

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

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

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

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

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

Образцы, дающие пики большие, чем стандартные растворы с концентрацией 100 нг/см³, разбавляют контрольной пробой, приготовленной по п. 9.1.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

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

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки C_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 \geq \Delta_{n,\bar{X}} + \Delta_{n,\bar{X}'}, \text{ где}$$

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_0 – 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:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,\bar{X}'}^2 + \Delta_{n,\bar{X}}^2} \quad (1)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_K) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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