

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
действующих веществ пестицидов  
в овощах, citrusовых, 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

**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, citrusовых, 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

Тираж 200 экз.

Печ. л. 4,5

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

МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12;  
4.1.2996—12; 4.1.3006—12

## 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 citrusовых 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 томатах методом капиллярной газожидкостной  
хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2989—12**

---

Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011  
№ 0094.02.08.11.

**Введение**

Ципродинил – системный фунгицид из класса анилинопиримидинов. Эффективен против возбудителей парши, альтернариоза, мучнистой росы, кластероспориоза, коккомикоза, плодовой гнили, монилиального ожога на зерновых злаках, винограде, семечковых и косточковых культурах, землянике, овощных и декоративных культурах. Подавляет рост мицелия различных патогенов, в том числе устойчивых к фунгицидам из групп триазолов, карбаматов, имидазолов, стробилуринов и др. Хорошо проникает в растения через листья и передвигается преимущественно по ксилеме.

Применяется в России в качестве фунгицида для борьбы с болезнями семечковых и косточковых плодовых культур при норме расхода от 150 до 260 г д.в./га и двукратной обработке за сезон.

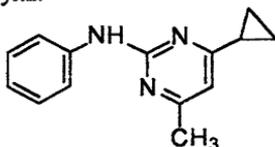
**1. Общие положения**

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой концентрации ципродинила в томатах в диапазоне 0,5—5,0 мг/кг методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: ципродинил.

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

Структурная формула:



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

Молекулярная масса: 225,3.

Кремовое кристаллическое вещество со слабым запахом. Температура плавления:  $75,9^{\circ}\text{C}$ . Давление паров при  $25^{\circ}\text{C}$ :  $5,1 \times 10^{-4}$  Па (модификация А) и  $4,7 \times 10^{-4}$  Па (модификация В). Коэффициент распределения н-октанол/вода:  $K_{OW} \log P = 3,9$  (рН 5), 4,0 (рН 7 и 9). Растворимость ( $\text{г/дм}^3$ ) при  $25^{\circ}\text{C}$ : ацетон – 610, толуол – 460, этанол – 160, гексан – 30, вода – 0,02 (рН 5). Величина  $pK_a$  4,44.

Вещество устойчиво к гидролизу ( $DT_{50} > 1$  года при рН 4—9), фотолитически быстро разрушается в воде ( $DT_{50} = 0,4$ —13,5 дней).

В биологически активных почвах в аэробных условиях ципродинил достаточно быстро исчезает, переходя главным образом в прочносвязанное состояние:  $DT_{50} = 20$ —60 дней.

MRL ципродинила в томатах, установленный в странах ЕС, составляет 1,0 мг/кг.

## 2. Метрологические характеристики метода

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

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

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$ , %	Стандартное отклонение повторяемости $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости $r$ , %	Предел воспроизводимости $R$ , %
Томаты	от 0,5 до 5,0 мг/кг вкл.	25	1,5	4	6

Таблица 2

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, $\pm, \%$
Томаты	0,5	0,5—5,0	90,4	3,1	1,45

### 3. Метод измерений

Методика основана на экстракции ципродинила из томатов ацетоном, очистке экстракта, содержащего фунгицид, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей с последующим измерением содержания ципродинила в очищенном экстракте методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с термоионным детектором (ТИД) и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки. Идентификация вещества проводится по времени удерживания.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

### 4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы\*

#### 4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф Varian CP-3800 с ТИД (США) (номер Госреестра 16499-06)

Весы лабораторные аналитические Sartorius 6110 2-го класса точности (ГОСТ 24104—2001), погрешность взвешивания 0,0001 г

Весы лабораторные Metler P-160 2-го класса точности (ГОСТ 24104-2001), погрешность взвешивания 0,005 г

Набор гирь

ГОСТ 7328—01

Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2

ГОСТ 1770—74

Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10

ГОСТ 29227—91

\* Допускается применение средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов иных производителей с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, приведенными в разделе 4.

Пробирки градуированные с притшлифованной пробкой П-2-5-0, 1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Шприц МШ-1А	ТУ 64-1-2850

#### 4.2. Реактивы

Ципродинил (CAS 121552-61-2) с содержанием основного вещества не менее 99,9 %, аналитический стандарт (Сингента, Швейцария)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709—72
Гелий газообразный, очищенный марки «А»	ТУ 0271-135-31323949—05
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, квалификации ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 83—79
Натрия сульфат безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), квалификации ч	ГОСТ 22300—76

#### 4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Гомогенизатор «Omni-mixer» (Sorvall, США) или гомогенизатор МРТУ 42-1505	
Генератор водорода, мод. SPE (фирма General Electric, США) или аналогичный	
Дистиллятор Cyclon III, мод. 4 BD (Fistreem, Великобритания)	
Компрессор (СКБ «Хроматэк», Россия)	
Установка Elgastat В 114 с патроном Elgacan В 114 для получения деионизованной воды (Elga, Великобритания)	
Воронки делительные вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737—93

Колбы плоскодонные вместимостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая VF-5ms (типа SE-52), длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, фирма «Varian» (США) или аналогичная	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75)
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77

## 5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, ГОСТ 12.1.005—88.

5.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019—2009 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

## 6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

## 7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

**7.1. Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу**

Температура воздуха	(20 ± 5) °С
Атмосферное давление	(84—106) кПа
Относительная влажность воздуха	не более 80 %

**7.2. Условия хроматографического анализа**

Температура термостата испарителя	260 °С
Температура термостата детектора	280 °С
Режим программирования температуры колонки:	
– начальная температура	170 °С
– изотермический режим при 170 °С	2 мин
– скорость подъема температуры в диапазоне от 170 до 220 °С	20 °С/мин
– изотермический режим при 220 °С	0 мин
– скорость подъема температуры в диапазоне от 220 до 240 °С	5 °С/мин
– изотермический режим при 240 °С	3 мин
– скорость подъема температуры в диапазоне от 240 до 280 °С	20 °С/мин
– изотермический режим при 280 °С	5 мин
Расход газов:	
– газа-носителя (гелий)	2,0 см <sup>3</sup> /мин
– водорода	4,3 см <sup>3</sup> /мин
– воздуха	175 см <sup>3</sup> /мин
Объем вводимой пробы	1 мм <sup>3</sup>
Время удерживания ципродинила	(8,82 ± 0,2) мин
Линейный диапазон детектирования	(0,1—1,0) нг

**8. Подготовка к выполнению измерений**

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

**8.1. Очистка органических растворителей****8.1.1. Очистка n-гексана**

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом. Срок хранения – 1 неделя.

### 8.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 дм<sup>3</sup> ацетона 10 г  $KMnO_4$  и 2 г  $K_2CO_3$ ). Срок хранения — 1 неделя.

### 8.1.3. Очистка этилацетата

*Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %.*

Навеску ( $5 \pm 0,1$ ) г натрия углекислого в конической колбе растворяют в (40—60) см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора — 1 неделя.

Этилацетат промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения — 1 неделя.

## 8.2. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку VF-5ms (типа SE-52) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 280 °С и скорости газа-носителя 2 см<sup>3</sup>/мин в течение 8—10 ч.

## 8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. *Исходный градуировочный раствор ципродинила с массовой концентрацией 200 мкг/см<sup>3</sup>.* В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают ( $0,010 \pm 0,0001$ ) г ципродинила, растворяют в 20—30 см<sup>3</sup> этилацетата, доводят объем раствора этим же растворителем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение 3 месяцев.

8.3.2. *Градуировочный раствор ципродинила с массовой концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (раствор № 1).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> исходного градуировочного раствора ципродинила с концентрацией 200 мкг/см<sup>3</sup> (п. 8.3.1), разбавляют смесью гексан-этилацетат (8 : 2, по объему) до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

При оценке полноты извлечения ципродинила для внесения в образцы используют ацетоновые растворы вещества с концентрациями 10 и 50 мкг/см<sup>3</sup>.

Градуировочный раствор № 1 и ацетоновые растворы ципродинила хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

8.3.3. *Градуировочный раствор ципродинила с массовой концентрацией (0,1—1,0) мкг/см<sup>3</sup> (растворы № 2—5).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 8.3.2), доводят объем раствора до метки смесью гексан—этилацетат (8 : 2, по объему), тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией ципродинила 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см<sup>3</sup> соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

#### **8.4. Градуировка хроматографа**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ) от концентрации ципродинила в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам (п. 8.3.3).

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора (п. 8.3.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

### **9. Отбор, хранение и подготовка проб**

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051-79) и правилами, определенными ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Требования при заготовках и поставках».

Образцы томатов хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше минус 18 °С. Перед проведением анализа плоды измельчают.

#### **9.1. Экстракция и очистка**

Навеску измельченного растительного материала массой 25 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> ацетона и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об./мин. Гомогенат

фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена. Осадок на фильтре промывают 50 см<sup>3</sup> ацетона. Экстракт и промывную жидкость объединяют в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора. Отбирают  $\frac{1}{25}$  объема экстракта (эквивалентную 1 г образца), переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и добавляют 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С до водной фазы объемом 15—20 см<sup>3</sup>. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>, круглодонную колбу обмывают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, которые также вносят в воронку. В воронку приливают 30 см<sup>3</sup> смеси гексан—этилацетат (8 : 2, по объему) и содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см<sup>3</sup> смеси гексан—этилацетат (8 : 2, по объему). Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстракта томатов растворяют в 5 см<sup>3</sup> смеси гексан—этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание ципродинила по п. 10.

## 10. Выполнение измерений

10.1. В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> очищенного экстракта анализируемой пробы (п. 9.1), анализируют при условиях п. 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца томатов повторяют операции по пп. 9.1 и 10.1.

## 11. Обработка результатов измерений

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Galaxie» версия 1.9.3.2.

### *Альтернативная обработка результатов*

Содержание ципродинила рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V}{H_0 \cdot m}, \text{ где}$$

X — содержание ципродинила в пробе, мг/кг;

$H_1$  — площадь пика образца, мкВ;

$H_0$  — площадь пика стандарта, мкВ;

$A$  — концентрация стандартного раствора ципродинила, мкг/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки и последующего хроматографического определения, г.

## 12. 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 (табл. 1), при этом  $r = 2,8\sigma$ .

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

## 13. 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;

$\Delta$  — граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

$\delta$  — граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание вещества в пробе менее 0,5 мг/кг»\**.

\* — 0,5 мг/кг — предел обнаружения ципродинила в анализируемом объекте.

#### 14. 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».

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

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

Величина добавки  $C_o$  должна удовлетворять условию:

$$C_o = \Delta_{\lambda, \bar{X}} + \Delta_{\lambda, \bar{X}'}, \text{ где}$$

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

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_o, \text{ где}$$

$\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_o$  – 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:

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, \bar{X}'}^2 + \Delta_{\lambda, \bar{X}}^2}$$

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 по их устранению.

14.3. 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 ( $R$ ):

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

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

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

## 15. Разработчики

Дубовая Л. В., Талалакина Т. Н., Макеев А. М. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии Россельхозакадемии).

Полнота определения ципродинила в модельной матрице ( $n = 5$ )

Матрица	Внесено ципродинила. мг/кг	Открыто ципродинила. %	Стандартное отклонение. S. %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Томаты	0,5	87,6	1,41	1,76
	1,0	88,9	1,84	2,28
	2,5	90,8	1,70	2,12
	5,0	94,1	1,20	1,50