

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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания

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

ББК 51.21

О60

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

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

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

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Верстка Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.02.11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 14,25
Заказ 46

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

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

© Роспотребнадзор, 2011

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

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

Содержание

Определение остаточных количеств клотианидина в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2668—10.....	4
Методика выполнения измерений остаточного содержания трифлуксистробина и его метаболита в ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2675—10	20
Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2676—10.....	37
Методика выполнения измерений остаточного содержания протиоконазола по метаболиту протиоконазол-дестию в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2677—10	53
Определение остаточных количеств Пеноксилама в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2678—10	70
Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты (малеинового гидразида) в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2679—10	89
Методика выполнения измерений остаточного содержания триадименола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2683—10	103
Методика выполнения измерений остаточного содержания тебуконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2684—10	117
Методика выполнения измерений остаточного содержания мезосульфурон-метила в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2687—10	131
Методика выполнения измерений остаточного содержания спирокарбама в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2690—10	149
Определение остаточных количеств эмаектина (эмаектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2706—10.....	163
Измерение концентраций пикоксистробина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2707—10	180
Определение остаточных количеств тирама в растительном масле методом газохроматографического парофазного анализа: МУК 4.1.2708—10.....	192
Измерение концентраций квинмерака в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2709—10.....	204
Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2768—10	216

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

2 августа 2010 г.

Дата введения: 2 августа 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств тирама
в растительном масле методом
газохроматографического парофазного анализа**

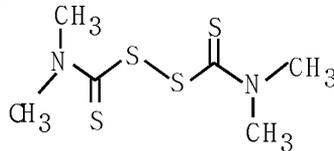
**Методические указания
МУК 4.1.2708—10**

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

Название действующего вещества по ИСО: Тирам.

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

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_{12}N_2S_4$

Молекулярная масса: 240,4

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

Растворимость: в воде 18 мг/дм³ (комн. темп.), этаноле – < 10, ацетоне – 80, хлороформе – 230 г/дм³ (комн. темп.), дихлорметане – 170,

толуоле – 18 г/дм³ (20 °С). Разлагается в кислых средах. DT₅₀ (22 °С): 128 дней (рН 4), 18 дней (рН 7), 9 часов (рН 9). В почве DT₅₀ 0,5 дня (песчаная почва, рН 6,7). LD₅₀ для крыс 2 600 мг/кг.

Гигиенические нормативы, установленные в России:

МДУ – во всех пищевых продуктах содержание тирама не допускается.

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

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры

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

Таблица 2

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

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

2. Метод измерения

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

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

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

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

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

шприц медицинский многоразового использования на 1 или 2 см³

ГОСТ 22967—82Е

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Бензол, чда

ГОСТ 5955—75

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709—72

Гидроксид натрия, хч

ГОСТ 4328—77

Насадка для хроматографической колонки – 5 % OV-101 на хроматоне N-Super(0,125—0,160 мм) или хромосорбе W,NAW (60—80 меш)

Олово двухлористое, ч

ГОСТ 36—78

Пленка фторопластовая.

Сероуглерод техн.

ГОСТ 19213—73Е

Соляная кислота, хч

ГОСТ 3118—77

Тетрахлорэтилен, ч

ТУ 6-09-4084—75

Тирам с содержанием основного компонента 95—99 %.

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Ванна ультразвуковая типа УЗВ-1/100 ТН

ТУ 3444-003-26285789—97

Колонка насадочная стеклянная длиной 200 см

(или 300 см) и внутренним диаметром 2—3 мм

Ультратермостат жидкостный типа U.4.

(Германия) или аналогичный

Флаконы стеклянные емкостью 20 см³ с

эластичными резиновыми пробками и

винтовыми крышками с отверстием или виалы

с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat.

№ Z27,702-9

Палочки стеклянные

ГОСТ 25336—82Е

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

4. Требования безопасности.

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

Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха 20 ± 5 °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки для ГЖХ

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

7.2. Приготовление растворов

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

15 г соли растворяют в 100 см³ концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 1 000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения в холодильнике – 2 недели в темной посуде.

7.2.2. 0,1н раствор гидроксида натрия.

Навеску 2 г гидроксида натрия помещают в мерную колбу на 500 см³, добавляют 200 см³ дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения. После охлаждения раствора доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают.

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

Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см³: 50 ± 0,5 мг тирама вносят в мерную колбу на 100 см³, растворяют навеску в 0,1н растворе гидроксида натрия при нагревании до 50 °С в ультразвуковой ванне в течение 5 мин.

Растворы с концентрацией тирама от 5 до 0,5 мкг/см³ готовят из основного раствора методом последовательного разбавления по объему:

7.2.4. *Раствор № 1.* Для получения раствора с концентрацией тирама 5 мкг/см³ 1 см³ основного раствора вносят градуированной пипеткой в мерную колбу на 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.5. *Раствор № 2* с концентрацией тирама 2,5 мкг/см³ готовят разбавлением раствора № 1 водой в 2 раза. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см³ вносят 50 см³ раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.6. *Раствор № 3* с концентрацией тирама 1 мкг/см³ готовят разбавлением раствора № 1 водой в 5 раз. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см³ вносят 20 см³ раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.7. *Раствор № 4* с концентрацией тирама см³ готовят разбавлением раствора № 1 водой в 10 раз. Для этого, используя мерный цилиндр, в мерную колбу на 100 см³ вносят 10 см³ раствора № 1 и доводят до метки дистиллированной водой.

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

7.3. Приготовление градуировочных образцов

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

20 см³ с 5 г (3 см³) тетрахлорэтилена и навеской контрольной пробы (5 ± 0,05) г микропипеткой или микрошприцем добавляют 50 мм³ приготовленного по п. 7.2.4 раствора № 1 – получают градуировочный образец масла с концентрацией тирама 0,05 мг/кг.

7.3.2. Для получения образцов масла с концентрацией тирама 0,025, 0,010 и 0,005 мг/кг используют растворы № 2—4. Процедура приготовления аналогична п. 7.3.1: во флакон объемом 20 см³ с 5 г тетрахлорэтилена помещают навеску контрольной пробы масла (5 ± 0,05) г добавляют 50 мм³ приготовленных по пп. 7.2.5—7.2.7 растворов № 2—4, соответственно. Каждый флакон с пробой герметично закрывают крышечкой с резиновой пробкой, энергично встряхивают в течение нескольких минут, после чего пробу подвергают гидролизу по п. 9.1.

7.4. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика зависимости площади или высоты пика CS₂ от концентрации тирама в образце масла в хроматограф вводят 1 см³ паровой фазы над гидролизованной пробой с известным содержанием тирама. Готовят не менее 2-х параллельных проб для каждой концентрации. Для построения графика используют средние значения высот или площадей пиков – не менее 4 точек по диапазону определяемых концентраций. Сначала хроматографируют пробы с минимальным содержанием тирама, последовательно переходя к более концентрированным пробам. Это необходимо для исключения эффекта «памяти» колонки, газовых коммуникаций и шприца, используемого для дозирования проб. После дозирования проб с относительно высоким содержанием сероуглерода нужно убедиться в отсутствии «памяти» путем дозирования в хроматограф воздуха из нагретого до 80 °С шприца. При наличии на хроматограмме пика сероуглерода, шприц следует промыть дистиллированной водой и высушить.

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

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

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

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

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

9. Проведение определения

9.1. Гидролиз тирама (дитиокарбаматов) до сероуглерода

Из лабораторной пробы масла отбирают в стеклянные флаконы емкостью 20 см³ (с внесенными в них заранее 3 см³ тетрахлорэтилена) навески по 5 г. При использовании флаконов большей емкости следует исходить из того, что соотношение объемов навески и добавляемого реактива для кислотного гидролиза должно быть 1 : 1. Соотношение объемов конденсированной и газовой фаз во флаконе также должно быть приблизительно 1 : 1.

После чего во флакон добавляют 5 см³ 1,5 % раствор двухлористого олова в соляной кислоте. Флаконы герметично закрывают резиновыми пробками и завинчивающимися крышками с отверстием и энергично встряхивают в течение 1 мин.

При приготовлении проб с внесением тирама до добавления солянокислого реактива во флакон с навеской контрольного образца микрошприцем или микродозатором вносят 50 мм³ соответствующего градуировочного раствора.

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

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

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

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

9.2. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Цвет 560» с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Колонка стеклянная 200 см × 3 мм, с 5 % OV-101 на хроматоне N-Super (0,125—0,160 мм). Температура колонки 50 °С. Температура испарителя 150 °С, детектора 200 °С. Расход газа-носителя (азот) 40 см³/мин, водорода 65 см³/мин, воздуха 100 см³/мин. Шкала электрометра 32 × 10⁸. Объем флакона для парофазного анализа образца 20 см³. Навеска масла 5 г. Дозируемый объем паровой фазы 1 см³. Регистрация хроматограмм производится с помощью самопишущего потенциометра с переменной шкалой чувствительности от 1 мВ до 0,5 В (например, TZ, производства Чехии). При комплектации прибора системой обработки данных «МультиХром» (или аналогичной) измерение параметров хроматографических пиков производится в автоматическом режиме одновременно с регистрацией хроматограмм.

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

Примечание: для определения времени удерживания сероуглерода на используемой колонке хроматографируют раствор сероуглерода в бензоле. Для этого каплю сероуглерода добавляют в колбу с 25—50 см³ бензола и перемешивают. В хроматограф вводят паровую фазу над полученным раствором. При получении на хроматограмме зашкаленного пика раствор разбавляют бензолом до получения на хроматограмме пика высотой не более 50 % шкалы самописца.

10. Обработка результатов анализа

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

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

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

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

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

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

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

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \frac{\check{D}}{100}, \text{ где}$$

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

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,005 мг/кг*, где *– 0,005 мг/кг – предел определения тирама в масле).

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки C_{δ} должна удовлетворять условию:

$$C_{\delta} = \Delta_{л,Х} + \Delta_{л,Х'}, \text{ где}$$

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \delta \frac{\check{D}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_K = X' - X - C_{\delta}, \text{ где}$$

X' , X , C_{δ} – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемому образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\theta, \theta'}^2 + \Delta_{\theta, \theta}^2}$$

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 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), %.

14. Разработчики

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