Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цифлуфенамида в винограде и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3243—14

Издание официальное

Москва • 2015

текст чистовой/обрезан

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цифлуфенамида в винограде и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3243—14

ББК 51.23
О62

О62 **Определение** остаточных количеств цифлуфенамида в винограде и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1397—1

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М.В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 6 ноября 2014 г. № 2).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина
Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 8.12.15

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,0
Тираж 125 экз. Заказ 77

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, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цифлуфенамида в винограде и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3243—14

Свидетельство об аттестации МВИ № РОСС RU.0001.310430/0199.14.07.14 от 14.07.14.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации цифлуфенамида в винограде (ягоды, сок) в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

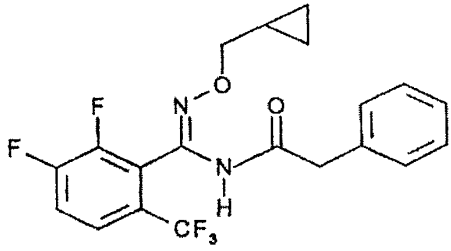
Методические указания носят рекомендательный характер.

Цифлуфенамид

Химический класс: амиды.

(Z)-N-[α-(циклопропилметоксиимино)-2,3-дифтор-6-(трифторметил)бензил]-2-фенилацетамид (IUPAC).

Структурная формула:



Брутто формула: $C_{20}H_{17}F_5N_2O_2$.

Молекулярная масса: 412,4.

Белый порошок со слабым сладковатым запахом. Температура плавления 61,5—62,5 °С. Давление паров $1,2 \cdot 10^{-8}$ Па (при 20 °С). Растворимость в воде 3,3 мг/дм^3 (при 25 °С). Коэффициент распределения н-октан/вода KowlogP = 4,7 (при 20 °С). Стабильность в водных растворах: при pH 3—5, 7, 10, при 20 °С, в том числе при низких концентрациях (менее 1 мг/дм^3). Стабилен при pH 3—5, 7.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): дихлорметан – > 331, хлороформ – > 372, ацетон – >198 (при 20 °С).

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 4,76 мг/дм^3.

Область применения. Цифлуфенамид – системный фунгицид с длительным профилактическим и выраженным лечебным действием против широкого спектра патогенов грибной этиологии.

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), $+\delta$ %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Виноград	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,6	3,6	8	10
Виноградный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,9	5,0	9	12

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

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, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Виноград	0,01	0,01—0,1	88,5	2,55	1,36
Виноградный сок	0,01	0,01—0,1	87,4	3,17	1,69

2. Метод измерений

Метод основан на определении цифлуфенамида с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором и/или масс-селективным детекторами после извлечения вещества из анализируемых образцов ацетонитрилом, очистки экстрактов на патроне для твердофазной экстракции с привитой октадецильной фазой.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по Линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. ТУ 2504-1799—75

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 420 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 200, 250 см^3	ГОСТ 1770-74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 мм^3	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 см^3	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Цифлуфенамид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,1 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78

Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) с привитой октадецильной фазой, масса сорбента 360 мг	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

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

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на 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 на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 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 операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной

характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на концентрирующем патроне, подготовка концентрирующего патрона, проверка хроматографического поведения цифлуфенамида на нем.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Этилацетат

7.1.2.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают. Раствор хранят в стеклянной посуде в течение 3 месяцев.

7.1.2.2. Очистка растворителя. Этилацетат промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30. Растворитель хранят в стеклянной посуде в течение 1 месяца.

7.1.2. Ацетонитрил

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

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор цифлуфенамида для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г цифлуфенамида, растворяют в 50—60 см^3 этилацетата, доводят им до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.2. Рабочий раствор № 1 цифлуфенамида для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочий растворы № 1 с концентрацией цифлуфенамида 1,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 цифлуфенамида для градуировки (концентрация 0,005—0,05 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 см^3 рабочего раствора № 1 для градуировки и внесения раствора с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями цифлуфенамида 0,005; 0,01, 0,025 и 0,05 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочой характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации цифлуфенамида в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков цифлуфенамида.

7.4. Подготовка концентрирующего патрона

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума и промывают последовательно 10 см^3 этилацетата, 10 см^3 метанола и 10 см^3 бидистиллированной воды. Скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 2 см^3/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона. Патрон готовят непосредственно перед использованием.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными: ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия»; «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окру-

жающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы винограда хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 7 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом пробы измельчают с помощью гомогенизатора.

Пробы сока анализируют в день изготовления.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Виноград

Образец измельченных ягод винограда массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 деионизованной воды, интенсивно встряхивают 2—3 минуты, затем добавляют 80 см^3 ацетонитрила и выдерживают на аппарате для встряхивания 30 мин. Смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр средней плотности. Растительный остаток промывают 40 см^3 ацетонитрила. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр объемом 250 см^3 и доводят до метки 150 см^3 ацетонитрилом. Переносят аликвоту, равную $^1/_{10}$ части экстракта (15 см^3) в колбу для упаривания и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

К сухому остатку добавляют 1 см^3 метанола, помещая его на ультразвуковую баню на 30 с, затем добавляют 9 см^3 деионизованной воды. После повторного смешивания на ультразвуковой бане экстракт подвергают очистке на концентрирующем патроне по п. 9.2.

9.1.2. Виноградный сок

К образцу сока с мякотью массой 10 г, находящемуся в конической колбе (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3, добавляют 10 см^3 деионизованной воды, интенсивно встряхивают в течение 5 мин, добавляют 70 см^3 ацетонитрила, еще раз встряхивают и помещают в холодильник (4 °С) на 1—2 часа. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом, промывая остаток на фильтре 10 см^3 ацетонитрила.

Экстракты объединяют и помещают в мерный цилиндр объем 100 см^3. Доводят объем объединенного отфильтрованного экстракта до

метки, отбирают 10 см^3 ($^1/_{10}$ часть) экстракта и переносят в колбу для упаривания, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. К сухому остатку добавляют 1 см^3 метанола, помещая его на ультразвуковую баню на 30 с, затем добавляют 9 см^3 деионизованной воды. После повторного смешивания на ультразвуковой бане экстракт подвергают очистке на концентрирующем патроне по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне

Экстракт, полученный по п. 9.1.1 или 9.1.2 (1 см^3 метанола и 9 см^3 воды) наносят на подготовленный по п. 7.4 концентрирующий патрон со скоростью не более 2 см^3/мин, элюат отбрасывают. Действующее вещество смывают 10 см^3 метанола, собирают элюат в колбу для упаривания, упаривают досуха при температуре не выше 40 °С, сухой остаток растворяют в 2 см^3 этилацетата и хроматографируют в условиях, изложенных в п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

9.3.1. Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 300 °С;
испарителя: 280 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 2 мин, затем нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (азот): давление 85 кПа, скорость 38,123 см/с, поток 1,85 см^3/мин.
Газ 2: деление потока 1 : 3; сброс 5,5 см^3/мин, с 1 мин – 20,0 см^3/мин.
Хроматографируемый объем: 1 мм^3.
Линейный диапазон детектирования: 0,005—0,05 нг.

9.3.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения)

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполи-

силоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С; переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 280 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 190 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 $см^3$/мин.

Давление – 106,9 кПа.

Средняя линейная скорость – 39 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – SIM, m/z: 91, 223, 294, 321.

Линейный диапазон детектирования: 0,005—0,05 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор цифлуфенамида с концентрацией 0,05 мкг/$см^3$, разбавляют смесью гексан–ацетон (2 : 8, по объему), не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{A \cdot V}{m} \times 10, \text{ где}$$

X – содержание цифлуфенамида в пробе, мг/кг;

A – концентрация цифлуфенамида, 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;

10 – коэффициент, учитывающий долю экстракта, отобранного для пробоподготовки.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

* 0,01 мг/кг – предел обнаружения цифлуфенамида в винограде и виноградном соке.

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание цифлуфенамида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,005 до 0,05 мкг/см^3.

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

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

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

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

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

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов цифлуфенамида, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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 в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Результат контроля 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

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

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

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

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

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