

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**

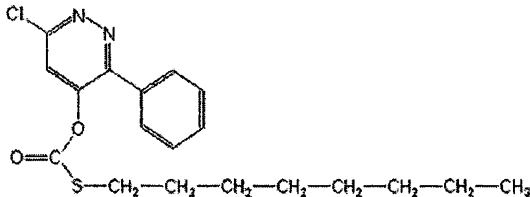
Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.225/  
01.00043/2015.

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/дм<sup>3</sup> (при 20 °С).

Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Стабильность к гидролизу при 20 °С: DT<sub>50</sub> = 89 часов (рН 5), 59 часов (рН 7), 6 часов (рН 9).

Период полураспада в почве: DT<sub>50</sub> = < 2,8 дня.

*Краткая токсикологическая характеристика.* Острая пероральная токсичность LD<sub>50</sub> 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.

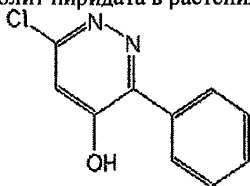
*Механизм действия:* ингибирование фотосинтеза.

Основным метаболитом пиридата является пиридафол.

### **Пиридафол**

3-фенил-6-хлорпиридазин-4-ол (ИЮПАК).

Основной метаболит пиридата в растениях.



C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>2</sub>O

Молекулярная масса: 206,6.

Химически чистое вещество; представляет собой бесцветные кристаллы.

Период полураспада в почве: DT<sub>50</sub> = 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), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	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), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	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 <sup>3</sup>	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 100 до 1 000 мм <sup>3</sup> и от 1 до 5 см <sup>3</sup>	
Цилиндры мерные на 50 и 100 см <sup>3</sup>	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 <sub>4</sub> + 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 <sub>4</sub> )	
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 см<sup>3</sup>

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 ( $20 \pm 5$ ) °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 см<sup>3</sup>/мин) до стабилизации нулевой линии.

### 7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *Раствор для экстракции – 1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле:* 10 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.2. *Фаза А – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле:* 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетонитрилом.

7.2.3. *Фаза В – 0,1 % раствор муравьиной кислоты в воде:* 1 см<sup>3</sup> муравьиной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>:* точную навеску пиридата (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

7.3.1.2. *Основной раствор пиридафола с концентрацией 1,0 мг/см<sup>3</sup>:* точную навеску пиридафола (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>:* в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,1 см<sup>3</sup> основного раствора пиридата и доводят до метки ацетонитрилом.

7.3.2.2. *Раствор № 2 с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,1 см<sup>3</sup> основного раствора пиридафола и доводят до метки ацетонитрилом.

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

7.3.2.4. *Раствор № 4 с концентрацией 50 нг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> раствора пиридата № 1 и 0,5 см<sup>3</sup> раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

7.3.2.5. *Раствор № 5 с концентрацией 20 нг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 0,2 см<sup>3</sup> раствора пиридата № 1 и 0,2 см<sup>3</sup> раствора пиридафола № 2, доводят объем до метки раствором контрольной пробы.

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

7.3.2.7. *Раствор № 7 с концентрацией 5 нг/см<sup>3</sup>*: в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> помещают 0,5 см<sup>3</sup> 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 мм<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> верхнего ацетонитрильного слоя и переносят во вторую полипропиленовую центрифужную пробирку из набора вместимостью 15 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>, добавляют 0,8 см<sup>3</sup> фазы А и 1 мм<sup>3</sup> 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 квадруполом.

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом С18 (100 × 2,1) мм, 2,2 мкм. Температура колонки (45 ± 1) °С. Скорость потока элюента 0,3 см<sup>3</sup>/мин. Объем вводимой пробы 1 мм<sup>3</sup>. 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 <sup>3</sup> /мин	20	
Скорость потока распыляющего газа, дм <sup>3</sup> /мин	40	
Температура осушающего газа, °C	250	
Скорость потока осушающего газа, дм <sup>3</sup> /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, мм<sup>2</sup> (AU);

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

$V$  – объем пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см<sup>3</sup> (1 см<sup>3</sup>);

$P$  – 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/см<sup>3</sup>, 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;

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

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

$\delta$  – 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:

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

$\Delta$  – 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), %.

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), %.