

خطوط إرشادية بشأن الممارسات المختبرية الجيدة في تحليل المخلفات

3, Rev.1-2003199-CAC/GL 40

المحتويات

1	تمهيد
2	1- المقدمة
3	2- المحلل
3	3- الموارد الأساسية
3	1-3 المختبر
4	2-3 المعدات والإمدادات
5	4- التحليل
5	1-4 تفادى التلوث
6	2-4 استلام وتخزين العينات
7	3-4 إجراءات التشغيل الموحدة
7	4-4 إقرار الأساليب
10	5-4 التحقق من الأداء
13	6-4 الاختبارات التوكيدية
14	7-4 القياس الطيفي للكتلة
15	8-4 الاشتقاق
16	9-4 مفهوم المستوى الأدنى للمعايرة
17	10-4 الإفصاح عن النتائج
43	مسرد المصطلحات

تمهيد

المقصود من هذه الخطوط الإرشادية هو تقديم المساعدة لضمان موثوقية النتائج التحليلية الرامية إلى التحقق من الامتثال للحدود القصوى لمخلفات الأغذية التي يتم الاتجار بها على المستوى الدولي. وتعتبر النتائج التحليلية الموثوق بها ضرورية لحماية صحة المستهلكين ولتسهيل التجارة الدولية.

وبالإضافة إلى هذه الخطوط الإرشادية، هناك توصيات أخرى ذات صلة صادرة عن هيئة الدستور الغذائي. وقامت لجنة الدستور الغذائي المعنية بمخلفات المبيدات ببلورتها في مجال إنفاذ الحدود القصوى المحددة بمعرفة هيئة الدستور الغذائي فيما يتعلق بمخلفات المبيدات، وهي على النحو التالي:

- 1- الأسلوب الموصى به لأخذ العينات لتحديد مخلفات مبيدات الآفات (CAC/GL 1999-33) المجلد 2 ألف، الجزء الأول، الطبعة الثانية، روما، 2000).
- 2- أجزاء السلع التي تنطبق عليها الحدود القصوى للمخلفات المحددة من قبل هيئة الدستور الغذائي والتي يتم تحليلها. (المجلد 2 ألف، الجزء الأول - الطبعة الثانية، CAC/GL.33-1999، روما، 2000).

- 3- قائمة هيئة الدستور الغذائي بالحدود القصوى لمخلفات المبيدات (هيئة الدستور الغذائي، المجلد الثاني، مخلفات المبيدات في الأغذية، روما، 1993).
- 4- الوسائل الموصى بها لتحليل مخلفات المبيدات (المجلد 2 ألف، الجزء الأول، الطبعة الثانية، روما 2000، CAC/GL.33-1999).
- 5- تصنيف هيئة الدستور الغذائي للأغذية والعلف الحيواني (هيئة الدستور الغذائي، المجلد الثاني، مخلفات المبيدات في الأغذية، روما، 1993).

1- المقدمة

من المفهوم أن الهدف النهائي للممارسات الجيدة في التجارة الدولية يعتمد، بين أشياء أخرى، على مصداقية النتائج التحليلية. وهذا بدوره، وبخاصة فيما يتعلق بتحليل مخلفات المبيدات، لا يعتمد فقط على توافر وسائل التحليل الموثوق بها، بل يعتمد أيضا على خبرة المحلل وعلى استمرار الممارسات الجيدة لتحليل المخلفات".

وتحدد هذه الخطوط الإرشادية الممارسات التحليلية الجيدة ويمكن أن تنقسم إلى ثلاثة أجزاء مترابطة.

- المحلل (القسم 2)
- الموارد الأساسية (القسم 3)
- التحليل (القسم 4)

أما الاحتياجات من التسهيلات، والإدارة، والموظفين، وضمان الجودة ومراقبة الجودة، وتوثيق النتائج والبيانات الأولية وغيرها من الموضوعات ذات الصلة K والتي تعتبر المتطلبات اللازمة للحصول على نتائج موثوق بها ويمكن تتبعها، فيرد وصف عام لها في ISO/IEC 17025 Standard (1999) وفي سلسلة الوثائق الإرشادية الصادرة عن الممارسات المختبرية الجيدة لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، وفي القوانين والتشريعات القطرية المناظرة. وتحدد الخطوط الإرشادية لهيئة الدستور الغذائي والتي لا تعتبر شاملة، أهم المبادئ والممارسات الضرورية التي ينبغي اتباعها عند تحليل مخلفات المبيدات.

2- المحلل

1-2 يشتمل تحليل المخلفات على سلسلة من الإجراءات معظمها معروف أو مفهوم جيدا لدى الكيميائي المدرب، ولكن بالنظر إلى أن تركيزات المادة التحليلية تكون فيما بين ug/kg إلى mg/kg، ولأن عمليات التحليل قد لا تكون سهلة، يصبح من الضروري الاهتمام بالتفاصيل. وينبغي أن يكون لدى المحلل المؤهلات المهنية كما يكون متمرسا ولديه الكفاءة على تحليل المخلفات. كما ينبغي تدريب الموظفين تدريباً كاملاً وأن تكون لديهم الخبرة على الاستخدام الصحيح للأجهزة إلى جانب المهارات المختبرية الملائمة. وبالإضافة إلى ذلك، ينبغي على المحلل الذي يتبع الأسلوب التحليلي للمرة الأولى أن يحرص على استكمال الاختبارات الواردة في الأقسام 4-4-5 من الجدول 4 وذلك للتأكد من أنه يستطيع اتباع الأسلوب التحليلي في إطار بارامترات الأداء المتوقعة والتي تم وضعها أثناء تثبيت الأسلوب التحليلي قبل تحليل العينات. وينبغي أن يكون لدى المحللين معرفة بمبادئ تحليل مخلفات المبيدات ومتطلبات نظم ضمان الجودة التحليلية. كما ينبغي عليهم تفهم الغرض من كل مرحلة من مراحل الأسلوب التحليلي، وأهمية الأساليب اللاحقة كما هي محددة تماما وملاحظة أي انحرافات لا يمكن تجنبها. كما ينبغي تدريبهم على كيفية تقييم وتفسير البيانات التي يتم إنتاجها. ويجب الاحتفاظ بسجل التدريب والخبرة بالنسبة لجميع موظفي المختبر.

2-2 عند إنشاء مختبر لتحليل المخلفات، ينبغي أن يقضى الموظفين جزءاً من فترة تدريبهم في مختبر موثوق به يتوافر به التدريب والمشورة القائمة على الخبرة. وإذا كان المختبر سيقوم بتحليل مجموعة كبيرة من مخلفات المبيدات، فقد يكون من الضروري أن يكون لدى الموظفين خبرة سابقة في أكثر من مختبر جيد.

3- الموارد الأساسية

1-3 المختبر

1-1-3 يجب أن يتم تصميم المختبر ومنشآته بطريقة تسمح بتوجيه المهام نحو مجالات محددة تحديداً جيداً مع توافر أقصى درجات الأمان وأدنى فرص تلوث العينات. وينبغي عند إنشاء المختبرات استخدام مواد مقاومة للكيمائيات التي يحتمل أن تستخدم داخلها والظروف المثالية هي تخصيص حجرات منفصلة لاستلام العينات وتخزينها، وإعداد العينات، والاستخلاص العينات وتنظيفها، وللأدوات المستخدمة في الخطوة التقريرية. ويجب أن يتوافر في الجزء المخصص لاستخلاص العينات وتنظيفها مواصفات الإذابة المختبرية، كما ينبغي أن تكون جميع مرافق استخلاص الأبخرة من نوعية جيدة. أما استلام العينات وتخزينها وإعدادها فيجب أن يتم في أجزاء مخصصة للعمل على مستوى المخلفات. ومن المتطلبات ذات الأولوية أيضاً الحفاظ على وحدة العينات واتخاذ كافة الإجراءات التي تضمن السلامة الشخصية.

2-1-3 يجب بحث عناصر الأمان في المختبر من منطلق ما هو ضروري وأفضل، إذ أنه من الضروري التسليم بأن ظروف العمل الصارمة التي تنفذ في مختبرات المخلفات في بعض أجزاء العالم يمكن أن تكون غير واقعية تماماً في أجزاء أخرى. ويجب عدم السماح بالتدخين أو تناول الطعام أو الشراب أو وضع مستحضرات التجميل في منطقة العمل. كما يجب الاحتفاظ بكميات قليلة فقط من المذيبات في منطقة العمل على أن يتم تخزين الجزء الأكبر من المذيبات في أماكن منفصلة بعيداً عن منطقة العمل الرئيسية. كما ينبغي استخدام أدنى حد ممكن من المذيبات عالية السمية والمتفاعلات. كما يجب تخزين جميع نفايات المذيبات بطريقة آمنة والتخلص منها بطريقة آمنة وبأسلوب صديق للبيئة مع الأخذ في الاعتبار ما قد يكون هناك من تشريعات قطرية محددة.

3-1-3 يجب أن تكون منطقة العمل الرئيسية مصممة ومجهزة بحيث تسمح باستخدام مجموعة مناسبة من المذيبات التحليلية. ومن الضروري أن تكون جميع التجهيزات مثل الإضاءة ومعدات التطرية بالنقع والمبردات "غير قابلة لتطاير الشطايا منها" أو "غير متفجرة". أما الخطوات المتعلقة بالاستخلاص والتنظيف واستخلاص المركبات فيجب أن تتم في مناطق جيدة التهوية ويفضل أن يكون ذلك في دواليب التعقيم بالتدخين.

4-1-3 يجب استخدام شبكات الأمان عند استخدام الأنية الزجاجية وتفرغ الهواء أو تعريضها للضغط. وينبغي توافر القدر المناسب من نظارات الأمان والقفازات، والملابس الأخرى الواقية، ومرافق الغسيل في حالات الطوارئ ومجموعة أدوات لمعالجة حالات التسرب. كما ينبغي وجود معدات كافية لمكافحة النيران. ويجب أن يكون الموظفين على دراية بأن كثيراً من المبيدات لها خصائص سمية حادة أو مزمنة، لذلك ينبغي توخي الحذر عند تداول المركبات المرجعية القياسية.

2-3 المعدات والإمدادات

1-2-3 يحتاج المختبر إلى قدر كاف ويعتمد عليه من الكهرباء والمياه. ومن الضروري توافر إمدادات كافية من الكاشفات والمذيبات، والغاز، والأنية الزجاجية، والمواد الكروماتوغرافية. الخ من نوعيات مناسبة.

2-2-3 ينبغي مداومة صيانة المعدات الكروماتوغرافية والموازين، وأدوات قياس الضوء. الخ مع الاحتفاظ بسجل لكافة عمليات الصيانة/الإصلاح لكل نوع من هذه المعدات. ومن الضروري أيضا معايرة قياسات أداء المعدات. ويمكن الاكتفاء بمنحنيات المعايرة والمقارنة مع المعايرة النمطية.

3-2-3 ينبغي أن تتم معايرة وإعادة معايرة معدات القياس بانتظام حيث أن أى تغيير محتمل فى القيمة الاسمية قد يساهم مساهمة كبيرة فى عدم دقة القياس. كما يجب أيضا المداومة على معايرة الموازين وأدوات التقطير/التوزيع الآلية. ومن الضروري أيضا مراقبة درجات تشغيل المبردات والمجمدات وفحصها فى أوقات محددة. مع الحرص على تحديث كافة السجلات والاحتفاظ بها.

4-2-3 يجب أن تكون المعدات المستخدمة صالحة لتحقيق الغرض منها.

5-2-3 تحتاج جميع المختبرات إلى معايير قياسية مرجعية من المبيدات على درجة عالية ومعروفة ومقبولة من النقاء. وينبغي أن تكون هناك معايير تحليلية لجميع المركبات الأصلية التى يقوم المختبر بمراقبة عيناتها، إلى جانب الأيض الذى تشتمل عليه الحدود القصوى للمخلفات.

6-2-3 يجب وضع البيانات على جميع المعايير القياسية التحليلية والمخزونات من المذيبات والكاشفات بما فى ذلك تاريخ الإعداد، وبيانات عن المحلل، والمذيب المستخدم، وظروف التخزين المستخدمة. وفيما يتعلق بالمركبات التى يمكن أن تتأثر وحدثها من جراء عمليات التحلل فيجب وضع بيانات واضحة عليها تشمل تاريخ انتهاء صلاحيتها مع تخزينها فى ظروف ملائمة. ويجب حفظ المعايير القياسية المرجعية فى ظروف تقلل من معدل تحللها، مثل درجات الحرارة المنخفضة، وحفظها بعيدا عن الرطوبة والضوء. كما يجب إيلاء اهتمام مماثل لضمان عدم تحلل المحاليل القياسية للمبيدات بفعل الضوء أو الحرارة أثناء التخزين أو أن تصبح أكثر تركيزا من جراء تبخر المادة المذيبة.

4- التحليل

يجب أن تلبى الأساليب المستخدمة فى تحديد مخلفات المبيدات المعايير الموضحة بالجدول 3 بوجه عام.

1-4 تفادى التلوث

1-1-4 أحد المجالات الهامة التى يظهر فيها الاختلاف الواضح بين تحليل مخلفات المبيدات والتحليل الشامل هى التلوث والتداخل. ويمكن لكميات التلوث التى يمكن اقتفاؤها فى العينات النهائية المستخدمة فى مرحلة تحديد الأسلوب أن تكون مصدرا لأخطاء مثل نتائج إيجابية زائفة أو نتائج سلبية زائفة، أو عدم وجود الحساسية التى قد تحول دون كشف المخلفات. ويمكن أن ينشأ التلوث عن استخدام أى شئ عند أخذ العينات، ونقل العينات وتخزينها وأثناء التحليلات. ويجب فحص جميع الأنوية الزجاجية، والكاشفات، والمذيبات العضوية والمياه للتأكد من عدم وجود ملوثات قبل الاستخدام وذلك عن طريق تحليل مادة الكاشف.

2-1-4 يمكن أن تودى مواد التلميع، ومواد التجميل، والصابون الذى يحتوى على مبيدات الجراثيم، ورشاشات الحشرات، والروائح ومستحضرات التجميل إلى إثارة مشاكل تتعلق بالتداخل وتصبح هذه المشاكل ملموسة عند استخدام أدوات إلكترونية للكشف عن النشاط الإشعاعى. ولا يوجد حل آخر لهذه المشكلة سوى منع الموظفين من استخدام مثل هذه الأدوات أثناء وجودهم فى المختبر.

3-1-4 يمكن أيضا أن تكون زيوت التشحيم، ومواد السدادات، والبيلاستيك، والمطاط الطبيعي والصناعي، والقزازات الواقية والزيت الذي يتسرب من خطوط ضغط الهواء، وما قد يكون هناك من شوائب تصنيع في الأنابيب المعدنية، وورق الترشيح والقطن الطبي مصادر للتلوث.

4-1-4 يمكن للكاشفات الكيميائية والمكثفات والمذيبات المختبرية العامة أن تحتوى أو تكثف أو تذيب مركبات تتداخل مع عمليات التحليل. وقد يكون من الضروري تنقية الكاشفات والمكثفات، كما أنه من الضروري استخدام المذيبات المعاد تطهيرها، كما أن المياه المعاد تأييدها غالبا ما تكون محل شكوك، ويفضل المياه المعاد تطهيرها، على الرغم من أنه في كثير من الحالات تكون مياه الصنبور أو مياه الآبار مرضية.

5-1-4 أما تلوث الآنية الزجاجية والسرناجات وأعمدة الغاز الكروماتوغرافية فيمكن أن ينشأ عن احتكاكها مع عينات سابقة أو مستخلصات. لذلك يتعين تنظيف جميع الأواني الزجاجية بالمحلول المطهر وتشطف شطفا جيدا بالماء المقطر (أو أى مياه أخرى نظيفة) ثم تشطف بالمذيب الذى سيتم استخدامه. ويجب حفظ الأواني الزجاجية المستخدمة فى التحليل الاستشفافى فى مكان منفصل مع عدم استخدامها لأى غرض آخر.

6-1-4 يجب حفظ المواصفات القياسية المرجعية للمبيدات فى درجة حرارة ملائمة وفى حجرة منفصلة عن مختبر المخلفات الرئيسى. ولا يجب حفظ المحاليل القياسية التحليلية المركزة والمستخلصات فى نفس منطقة التخزين.

7-1-4 ينبغى النظر إلى الأجهزة التى تحتوى على بولى فينيل الكلوريد بارتياح، وإذا ما تبين أنها مصدرا للتلوث فلا يجب السماح بدخولها إلى مختبر المخلفات، كما ينبغى الارتياح فى مواد أخرى تحتوى على الملوثات إلا أن بوليتترا فلوريد ايتيلين ومطاط السليكون عادة ما يكون مقبولا وهناك مواد أخرى قد تكون مقبولة فى ظروف معينة. ويمكن أن تكون حاويات تخزين العينات مصدرا للتلوث ويستحب استخدام الأواني الزجاجية المزودة بأداة إيقاف زجاجية. والوضع المثالى هو وضع الأدوات المستخدمة فى التحليل فى حجرة منفصلة. وتختلف طبيعة وأهمية التلوث حسب نوع تقنيات التحديد المستخدمة ومستوى مخلفات المبيدات الذى يتم تحديده. وعلى سبيل المثال فإن مشاكل التلوث التى تكون أكثر أهمية عند اتباع الأساليب القائمة على كروماتوغرافيا الغاز أو كروماتوغرافيا السائل عالية الأداء، قد تكون أقل وضوحا عند التحديد بواسطة السبكتروفوتوميتر والعكس صحيح. وبالنسبة للمستويات العالية نسبيا من المخلفات فإن التداخل الأساسى من جانب المذيبات والمواد الأخرى قد يكون غير ملموس مقارنة بكمية المخلفات الموجودة. ويمكن التغلب على مشاكل كثيرة باستخدام مواد الكشف البديلة. وإذا لم يتداخل التلوث مع تحديد المخلفات فإن وجوده قد يكون مقبولا.

8-1-4 يجب أن تكون هناك مرافق مختبرية منفصلة من أجل تحليل المخلفات والتشكيلات. وينبغى أن توضع العينات ويتم إعدادها بعيدا عن العمليات المختبرية للمخلفات للحيلولة دون حدوث تلوث.

2-4 استلام وتخزين العينات

1-2-4 ينبغى أن يصاحب كل عينة ترد إلى المختبر معلومات كاملة عن مصدر العينة، ونوع التحليل المطلوب، والمخاطر المحتملة عند تداول هذه العينة.

4-2-2 عند ورود العينة ينبغي أن يرافقها شفرة تعريف خاصة بها تلازمها أثناء جميع مراحل التحليل وحتى إبلاغ النتائج. ويجب أن تخضع العينات لنظام مراجعة ملائم مع الاحتفاظ بجميع السجلات اللازمة.

4-2-3 يجب عند تجهيز العينات والعينات الفرعية اتباع الإجراءات التي ثبت أنها توفر قدرا تحليليا نموذجيا ولا تؤثر على تركيز المخلفات الموجودة.

4-2-4 إذا لم يتسنى تحليل العينات على الفور، مع ضرورة تحليلها بسرعة فيجب تخزينها في درجة حرارة من 1 إلى 5 درجات بعيدا عن ضوء الشمس المباشر، على أن يتم تحليلها خلال بضعة أيام. أما العينات التي تسلم مجمدة فيجب حفظها في درجة حرارة أقل من 16 درجة مئوية لحين تحليلها. وفي بعض الحالات، تحتاج العينات إلى حفظها لفترة طويلة قبل إجراء التحليل. وفي هذه الحالة تكون درجة التخزين 20 درجة مئوية تقريبا، إذ أنه عند هذه الدرجة تنخفض تماما درجة تحلل أزيومات مخلفات المبيدات. أما إذا تطلب الأمر التخزين لفترة طويلة، فينبغي فحص آثار التخزين وذلك بتحليل عينات مقواة ومخزنة في ظروف مماثلة ولفترة مشابهة. ويمكن العثور على معلومات مفيدة عن ثبات عملية تخزين مخلفات المبيدات في المطبوعات السنوية التي تصدرها منظمة الأغذية والزراعة تحت عنوان: مخلفات المبيدات - تقييمات تم إعدادها بمعرفة الاجتماع المعنى بمخلفات مبيدات الآفات المشترك بين منظمة الأغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية، كما يمكن العثور عليها في المعلومات المقدمة من الجهات المصنعة لتأكيد تسجيل ما تنتجه من مبيدات.

4-2-5 عندما يتطلب الأمر تجميد العينات فيوصى بأن يؤخذ جزء من العينة لإجراء الاختبار التحليلي له قبل التجميد وذلك رغبة في تدنية الأثر المحتمل لانفصال المياه وتحولها إلى بلورات ثلجية أثناء التخزين. ويجب التأكد بأنه قد تم استخدام كامل الجزء الذي تم اختباره في التحليل.

4-2-6 يجب ألا يحدث تسرب من الحاويات. ولا يجب أن تسمح الحاويات المستخدمة في التخزين أو سداداتها أو أدوات تثبيتها بتسرب المادة موضوع التحليل إلى حجرة التخزين.

4-3 إجراءات التشغيل الموحدة

4-3-1 يجب اتباع إجراءات التشغيل الموحدة في جميع العمليات. ويجب أن تشمل إجراءات التشغيل الموحدة تعليمات تشغيل كاملة، وكذلك معلومات عن طريقة تطبيقها، والأداء المتوقع، ومتطلبات مراقبة الجودة الداخلية (التحقق من جودة الأداء) وحساب النتائج. كما ينبغي أن تشمل أيضا معلومات عن أي مخاطر تنشأ عن اتباع الأسلوب أو عن المعايير القياسية أو من الكاشفات.

4-3-2 يجب تسجيل أي انحراف عن إجراءات التشغيل الموحدة على أن يوافق عليه المحلل المسؤول.

4-4 إقرار الأساليب¹

¹ يستند هذا القسم إلى التوصيات التي تم بلورتها أثناء المشاورة التي عقدت في مسكول في المجر في 1999 والمشاركة بين رابطة أخصائيي التحليل الكيميائي المعتمدين/منظمة الأغذية والزراعة/الوكالة الدولية للطاقة الذرية. وتوجد الوثيقة الكاملة على العنوان الشبكي www.iaea.org/trc كما توجد في A. Fajgelj & A. مبادئ وممارسات أمبروس للتصريح باستخدام الأسلوب. الجمعية الملكية للكيمياء، 2000.

4-4-1 تم وضع الخطوط الإرشادية المتعلقة بإقرار الإجراءات التحليلية لعدة أغراض. وتعتبر المبادئ الموضحة في هذا القسم عملية ومناسبة لإقرار الأساليب التحليلية لمخلفات الآفات. وهذه الإرشادات ليست معيارية. إذ يجب على المحلل أن يحدد درجة الإقرار اللازمة كي يثبت أن الأسلوب مناسب للغرض المتوخى، كما يجب تبعا لذلك أن يقدم البيانات الضرورية المتعلقة بإقرار الاستخدام. وعلى سبيل المثال يمكن أن يكون هناك اختلاف كبير بين اختبار الامتثال للحدود القصوى للمخلفات وبين تقديم البيانات التقديرية.

4-4-2 الأسلوب التحليلي هو سلسلة الإجراءات التي تبدأ منذ استلام العينة حتى إعلان النتيجة النهائية. أما إقرار الاستخدام فهو عملية التحقق بأن الأسلوب مناسب للغرض المتوخى. ويمكن تطوير الأسلوب داخليا سواء بالاختصاص من الكتب أو بالحصول على معلومات من طرف ثالث. وحينئذ يمكن موازنة الأسلوب أو تعديله بما يتمشى مع متطلبات وقدرات المختبر و/أو الغرض الذي سيستخدم من أجله. وعلى نحو مماثل، يأتي إقرار الأسلوب عقب الانتهاء من تطوير الأسلوب. ومن المفترض أن يكون قد تم بطريقة مرضية استيفاء بعض المتطلبات مثل التقييم، ومدى ملاءمة النظام، وثبات المادة موضوع التحليل. وعند إقرار استخدام أسلوب للتحليل واستخدامه يجب إجراء القياسات اللازمة لنطاق معايرة نظام الكشف المستخدم. وعلى وجه العموم، فإن عملية إقرار الاستخدام تسبق التطبيق العملي للأسلوب على تحليل العينات، إلا أن ما يعقب ذلك من التحقق من الأداء يمثل جانبا مهما من العملية. وتعتبر المتطلبات من البيانات المتعلقة بالتحقق من الأداء هي متطلبات فرعية من تلك المتطلبات اللازمة من أجل إقرار استخدام الأسلوب.

ويعتبر اختبار البراعة في الأداء (أو الاختبارات الأخرى التي تتم داخل المختبر)، حيثما كان ملائما، أداة هامة للتحقق من دقة النتائج المتولدة عن الأسلوب المتبع، كما أنه يتيح معلومات عن الاختلافات بين النتائج في المختبر. ومع ذلك فإن اختبار البراعة في الأداء لا يستهدف ثبات المادة موضوع التحليل أو تجانسها أو قابليتها للاستخلاص في العينة التي يتم تجهيزها.

وعندما يتطلب الأمر الحصول على بيانات بسبب وجود بعض الشكوك، فيجب أن تشمل بيانات التحقق من الأداء ولا تعتمد فقط على بيانات إقرار استخدام الأسلوب.

4-4-3 عندما يقوم المختبر بوضع أسلوب و/أو تعديل أسلوب، فيتعين تدوين الاختلافات التحليلية وعلى سبيل المثال، باستخدام اختبارات الفظاظية قبل إقرار الاستخدام ويجب أن تكون هناك مراقبة صارمة لجميع جوانب الأسلوب والتي يمكن أن تؤثر على النتائج مثل حجم العينة، وأحجام الحواجز، والاختلاف في أداء نظام التنظيف المستخدم، وثبات المواد الكاشفة أو المشتقات المجهزة، وأثار الضوء، ودرجة الحرارة، وحالة الأجزاء المستخلصة من المادة موضوع التحليل في المذيب وأثناء التخزين، وأثر المذيب، والمحقنة، وأعمدة الفصل، وخصائص مرحلة النقل (التركيب ومعدل التدفق)، ودرجة الحرارة، ونظام الكشف، والمستخلصات الفرعية. الخ في نظام التحديد. ومن الضروري بمكان تدوين العلاقة الكمية والنوعية بين العلامة التي تم قياسها والمادة المتوخاة موضوع التحليل.

4-4-4 يجب أن تكون الأفضلية للأساليب التي تتعامل مع ملوثات متعددة، أو قابلية التطبيق على مصفوفة متعددة. ويعتبر استخدام نموذج من المادة التحليلية أو المصفوفات ضروري عند إقرار استخدام الأساليب. لذلك ينبغي التمييز بصورة كافية بين السلع ولكن ليس بشكل غير ضروري. وعلى سبيل المثال توجد بعض المنتجات في مجال واسع من متغيرات التصنيع الضئيلة، أو الأصناف أو السلالات التي يتم رعايتها. الخ. وعلى وجه العموم، ومع أنه غير ثابت، فإن متغيرا واحدا في سلعة معينة يمكن النظر إليه على أنه يمثل متغيرات أخرى لنفس السلعة، ولكن، وعلى

سبيل المثال، فإن نوعاً واحداً من الفاكهة أو الخضروات قد لا يؤخذ على أنه يمثل جميع أنواع الفاكهة أو الخضروات (الجدول 5). وينبغي النظر إلى كل حالة على أساس مزاياها، ولكن عندما يكون معروفاً أن متغيرات معينة داخل كل سلعة تختلف عن غيرها من حيث تأثيرها على أداء الأسلوب، فالأمر يتطلب حينئذ تحليل هذه المتغيرات. ويمكن أن تحدث اختلافات كبيرة في صحة ودقة الأساليب بين أصناف وأخرى وبخاصة فيما يتعلق بخطوة التحديد.

1-4-4-4 عندما تظهر التجربة تشابهاً في أداء عملية الاستخلاص والتنظيف بين سلع متشابهة/مصنوفات العينات فيمكن اتباع نهج مبسط فيما يتعلق بالتحقق من أسلوب الأداء. ويمكن اختيار سلعة نموذجية من الجدول 5 لتمثل كل مجموعة من السلع لها خصائص مشتركة، وتستخدم في مجال إقرار الإجراء أو الأسلوب. وفي الجدول 5 يتم تصنيف السلع طبقاً لتصنيف الدستور الغذائي².

- **الحبوب**، إقرار الاستخدام بالنسبة للحبوب الكاملة لا يمكن تطبيقه على النخالة أو الخبز ولكن إقرار الاستخدام بالنسبة لحبوب القمح يمكن أن ينطبق على حبوب الشعير أو دقيق القمح؛
- **المنتجات الحيوانية**، إقرار الاستخدام بالنسبة للفضلة لا يمكن أن ينطبق على الدهون أو الفضلات ولكن إقرار الاستخدام بالنسبة للدواجن يمكن أن ينطبق على دهون الماشية؛
- **الفاكهة والخضروات**، إقرار الاستخدام بالنسبة للمنتجات الطازجة الكاملة لا ينطبق على المنتجات المجففة، ولكن إقرار الاستخدام بالنسبة للكربن يمكن أن ينطبق على البراعم.

2-4-4-4 وعلى نحو مشابه يمكن أن تستخدم المادة التحليلية النموذجية لتقييم أداء الأسلوب. ويجوز اختيار المركبات لتغطية الخصائص المادية والكيميائية للمادة التحليلية المتوخاة من جانب الأسلوب. أما اختيار المواد التحليلية النموذجية فيعتمد على مجال التحليل والهدف منه مع أخذ العناصر التالية في الاعتبار.

- (أ) ينبغي في المادة التحليلية النموذجية المختارة
 - (1) أن يتوافر بها قدر عريض من الخصائص الكيميفيزيائية بما في ذلك المواد التحليلية النموذجية.
 - (2) أن تكون من المادة التي يمكن الكشف عنها بانتظام، أو تصدر بشأنها قرارات هامة استناداً إلى النتائج.
- (ب) ينبغي، كلما كان ملائماً، أن تكون جميع المواد التحليلية الواردة في العملية الأولية لإقرار الاستخدام من تلك المواد التي يتم اختبارها بانتظام ويمكن تحديدها في نفس الوقت عن طريق نظام التحديد المستخدم.
- (ج) أن يتم اختيار تركيز المواد التحليلية المستخدمة لتحديد الأسلوب بما يتيح تغطية الحدود المقبولة (الحدود المقبولة، انظر المسرد) لجميع المواد التحليلية المتوخاة في جميع السلع. لذلك ينبغي أن تشمل المواد التحليلية النموذجية المختارة بين جملة أمور، على الحدود المقبولة العليا والدنيا. ونتيجة لذلك فإن مستوى التقوية

² هيئة الدستور الغذائي، المجلد الثاني. مخلفات المبيدات في الأغذية. الصفحات من 147 إلى 365، منظمة الأغذية والزراعة، 1993.

المستخدم في اختبارات الأداء مع المواد التحليلية النموذجية/ السلع النموذجية لا ينبغي بالضرورة أن يتطابق مع الحدود المقبولة فعلياً.

4-4-5 عندما تكون البيانات الملائمة موجودة بالفعل، فقد لا يتعين على المحلل أداء جميع الاختبارات. بيد أنه ينبغي توافر جميع المعلومات المطلوبة في سجلات إقرار الاستخدام. ويقدم الجدول 1 صورة عامة للبارامترات التي يتم تقييمها في مجال إقرار الاستخدام طبقاً لحالة الأسلوب الذي سيتم التصريح باستخدامه. ويرد في الجدول 2 بارامترات ومعايير محددة لتقييمها. وينبغي أن تقتصر البارامترات التي يتم تقييمها على تلك البارامترات التي تناسب الأسلوب والغرض الذي سيستخدم من أجله. وفي كثير من الحالات، يمكن الحصول على خصائص الأداء المتعلقة بعدة بارامترات في الوقت ذاته وباستخدام تجربة واحدة. أما اختبارات التصميمات، حيث تتغير عوامل مختلفة في نفس الوقت (تصميمات تجارب تتعلق بالعوامل) فيمكن أن تساعد على الحد من الموارد اللازمة.

ويجب فحص أداء الأسلوب التحليلي سواء أثناء تطويره أو أثناء استخدامه فيما بعد كما هو موضح بالجدول 4-5 وذلك طبقاً للمعايير الواردة بالجدول 3.

4-4-6 ينبغي إقرار استخدام الأساليب الفرادية (التي تتعامل مع نوع واحد من المخلفات) بحيث تتعامل مع جميع المواد التحليلية والعينات من المواد التي تخدم نفس الغرض، أو باستخدام مصفوفات من العينات تكون نموذجية لتلك التي يتم اختبارها بالمختبر.

4-4-7 يتم إقرار استخدام الأساليب التي تتبع مع مجموعات معينة على أن يكون بصفة أولية مع سلعة واحدة أو أكثر من السلع النموذجية مع اختيار مادتين تحليليتين نموذجيتين من كل مجموعة على الأقل.

4-4-8 يمكن إقرار استخدام الحدود القصوى لمستوى المخلفات مع السلع النموذجية والمواد التحليلية النموذجية.

5-4 التحقق من الأداء

4-5-1 تتمثل الأهداف الرئيسية للتحقق من الأداء فيما يلي:

- رصد أداء الأسلوب في الأحوال الفعلية السائدة أثناء الاستخدام.
- ملاحظة أثر التغييرات التي لا مفر منها الناشئة على سبيل المثال عن تشكيل العينات، وأداء الأدوات، ونوعية الكيماويات، والأداء المتغير للمحللين والأحوال البيئية في المختبر؛
- إثبات أن خصائص الأداء المتعلقة بالأسلوب تشبه إلى حد كبير تلك الخصائص التي تم رصدها أثناء إقرار استخدام الأسلوب، مع توضيح أن الأسلوب لا يزال تحت "الرقابة الإحصائية"، كما أن دقة النتائج وعدم الاطمئنان لها يمكن مقارنتها بما ينتظر من اتباع هذا الأسلوب. لذلك، يمكن تحديث البيانات التي يتم الحصول عليها عند إقرار استخدام الأسلوب بمقارنتها مع البيانات التي تم جمعها عند التحقق من الأداء أثناء الاستخدام المنتظم للأسلوب.

نتيح نتائج مراقبة الجودة الداخلية معلومات ضرورية عن إمكانية الاستمرار في اتباع الأسلوب على المدى الطويل وعن خصائص أدائه الأخرى بما في ذلك المواد التحليلية والسلع التي تم إدخالها أثناء تمديد العمل بالأسلوب.

ويرد بالجدول 2 خصائص الأداء الأساسية التي يلزم اختبارها والاختبارات الملائمة التي يتم إجراؤها.

وللتحقق من الأداء الفعال، يلزم تحليل العينات في نفس الوقت مع التحليلات الملائمة لمراقبة الجودة (تحديد المواد المصنوعة بشكل نهائي والاستعادة، والمواد المرجعية.. الخ). ويمكن استخدام الرسوم البيانية عند مراقبة اتجاهات الأداء ولضمان استمرار الرقابة الإحصائية.

4-5-2 إنشاء واستخدام خرائط المراقبة والفحص

4-5-2-1 قد تكون خرائط المراقبة والفحص أداة مفيدة للتدليل على الأداء الجيد للأسلوب المتبع والعودة إلى استخدام البارامتر الذي تم اختياره. ومثال ذلك خريطة مراقبة وفحص المواد المستعادة. ويتوقف تطبيقها على المهام التي يقوم بها المختبر. وعندما يتم تحليل عدد كبير من نفس نوعية العينة لها ذات المكونات الفعالة تعتمد خريطة المراقبة والفحص على متوسط حالات الاستعادة وانحرافها النمطي أثناء الاستخدام المنتظم للأسلوب المتبع. أما عندما يتم تحليل أعداد قليلة من كل طائفة كبيرة من العينات باستخدام عدد كبير من المواد التحليلية ذات المتخلفات المتعددة فإن خرائط المراقبة والفحص لا يمكن تطبيقها للأسلوب المعتاد. وفي مثل هذه الحالات يتم مبدئياً إنشاء خريطة المراقبة والفحص على أساس متوسط حالات استرداد (Q) المواد التحليلية النموذجية في المصفوفات النموذجية ومعامل تغير التكاثر النمطي داخل المختبر (CV_{Atyp}) كما هو موضح أدناه. وعندما لا يكون هناك اختلاف إحصائي في بيانات متوسط الاستعادة ومعامل تغيرها المستخلص أثناء إقرار استخدام الأسلوب لحالات فردية من المواد التحليلية/عينة المصفوفات فيمكن اعتبار كل منها معلومات تقديرية للاستعادة الحقيقية وإحكام للأسلوب، وبإدماجها معا يمكن وضع معدل الاستعادة (Q_{typ}) ومعامل التغير (CV_{Atyp}) للأسلوب وإنشاء خريطة المراقبة والفحص المبدئية. أما حدود الإنذار والعمل فهي $Q_{typ} \pm 2 * CV_{Atyp} * Q$ and $Q_{typ} \pm 3 * CV_{Atyp} * Q$ على التوالي.

4-5-2-2 عندما يتم تطبيق الأسلوب على التحليل المنتظم لمجموعات من المواد التحليلية/المصفوفات سبق تمثيلها أثناء إقرار استخدام الأسلوب، توضع كل حالة من حالات الاستعادة على الخريطة. أما تكاثر الأسلوب أثناء الاستخدام العادي فقد يكون أكثر مما استبان عند إقرار الاستخدام. لذلك فإنه إذا ما جاءت بعض الاستعدادات خارج حدود الإنذار أو حدود العمل إلا أنها تندرج في المجالات التي تم احتسابها من قيم المعامل النمطي للتغير CV_A الموضحة بالجدول 3 ففي هذه الحالة لا يلزم اتخاذ إجراء معين.

4-5-2-3 استناداً إلى اختبارات الاستعادة الإضافية التي يبلغ عددها 15-20 والتي تم إجراؤها أثناء الاستخدام المنتظم للأسلوب كجزء من التحقق من دقة الأداء، يتم إعادة احتساب متوسط الاستعادة النمطية ومعامل التغير النموذجي وتنشأ خريطة جديدة للمراقبة والفحص تعكس تكاثر تطبيق الأسلوب على المدى البعيد. وينبغي أن تكون البارامترات الجديدة المنشأة في حدود المدى المقبول الموضح بالجدول 3.

4-5-2-4 إذا لم يتسنى تحقيق ذلك، مثلما يحدث في حالة المواد التحليلية التي تكتنفها المشاكل، يتم إبلاغ النتائج المستخلصة عن العينات على اعتبار أنها أقل دقة أو إحكاماً عن النتائج التي عادة ما ترتبط بعملية تحديد مخلفات المبيدات.

4-5-2-5 أثناء الاستخدام المنتظم للأسلوب، إذا جاء متوسط اختبارات الاستعادة العشرة الأولى لمادة تحليلية/عينة مصفوفية مختلفاً اختلافاً كبيراً ($p=0.05$) عن متوسط الاستعادة الذي تحقق عن المادة التحليلية/العينة المصفوفية النموذجية، ففي هذه الحالة لا ينطبق CV_{typ} and Q_{typ} . ولكن تحتسب

حدود إنذار وحدود عمل جديدة بالنسبة للمادة التحليلية/العينة المصفوفية. مع تطبيق القيم الجديدة لمتوسط عمليات الاستعادة ومعامل التغير التي تم قياسها.

4-5-2-6 إذا جاءت بيانات التحقق من دقة الأداء خارج حدود الإنذار (1 من كل 20 قياس خارج الحد يعتبر مقبولاً) ففي هذه الحالة يلزم فحص الأحوال التي يتم فيها تطبيق الأسلوب، وتحديد مصادر الخطأ، مع اتخاذ الإجراءات التصحيحية الضرورية قبل معاودة استخدام الأسلوب.

4-5-2-7 إذا جاءت بيانات التحقق من دقة الأداء خارج حدود العمل المنقحة والتي تم وضعها طبقاً للقسم 4-5-2-1 إلى القسم 4-5-2-3 فيجب تكرار العملية التحليلية (أو على الأقل عينات توجد بها مخلفات أكثر من 0.7 من الحد المقبول أو أكثر من 0.5 من الحد المقبول للمواد التحليلية التي يتم اكتشافها بانتظام أو من حين لآخر على التوالي).

4-5-2-8 تعتبر إعادة تحليل المقادير التحليلية للعينات الإيجابية وسيلة قوية أخرى للتحقق من دقة الأداء. ويمكن استخدام نتائج إعادة التحليل لاحتساب مدى قدرة الأسلوب على التكاثف داخل المختبر (معامل التغير CV_{Ltyp}) بوجه عام أو بالنسبة لمادة تحليلية/عينة مصفوفية معينة. وفي هذه الحالة سيشتمل معامل التغير CV_{Ltyp} على شكوك تتعلق بتجهيز العينة ولكنه لا يوضح ما إذا كانت المادة التحليلية قد فقدت أثناء العملية.

6-4 الاختبارات التوكيدية

6-4-1 إن من الضروري عند إجراء التحليلات بصفة خاصة لأغراض الرصد أو الإنفاذ، أن يتم توليد البيانات التوكيدية قبل الإبلاغ عن العينات التي تحتوى على مخلفات للمبيدات والتي لا ترتبط عادة بتلك السلعة، أو عندما يتم تجاوز الحدود القصوى للمخلفات. ويمكن أن تحتوى العينات على كيماويات متداخلة يمكن إساءة فهمها على أنها مبيدات. وتشمل الأمثلة فى كروماتوغرافيا الغاز استجابات كاشفات الموجات الكهربائية لاسترات حامض الافتاليت والكاشفات الفوسفورية للمركبات التي تحتوى على الكبريت والنروجين. وكخطوة أولى يجب تكرار التحليل باستخدام نفس الأسلوب، إذا كان قد سبق تحليل جزء واحد فقط فى البداية. وهذا من شأنه أن يقدم دليلا على تكرارية النتائج، إذا تم التأكد من وجود مخلفات. وينبغى ملاحظة أن الدليل الوحيد الذى يؤيد غياب المخلفات التي يمكن اكتشافها هو بيانات التحقق من دقة الأداء.

6-4-2 يمكن للاختبارات التوكيدية أن تكون نوعية و/أو كمية ولكن، فى معظم الحالات، يتطلب الأمر وجود هذين النوعين من المعلومات. وتحدث مشاكل معينة عندما يلزم تأكيد المخلفات سواء كانت عند حد التحديد أو قريبة منه، ومع أنه من الصعب قياس المخلفات عند هذا المستوى إلا أنه من الضروري تقديم تأكيدات كافية بشأن المستوى والهوية.

6-4-3 يعتمد الاحتياج إلى الاختبارات التوكيدية على نوعية العينة أو تاريخها المعروف. وفى بعض المحاصيل أو السلع عادة ما توجد بعض المخلفات. وبالنسبة لسلسلة من العينات ذات الأصل المتماثل، والتي تحتوى على مخلفات من نفس المبيد، فإنه يكفى تأكيد هوية المخلفات فى جزء صغير من العينات التي يتم اختيارها عشوائيا. كذلك، عندما يصبح معروفا أنه قد تم تطبيق مبيد معين على مادة العينة فقد لا تكون هناك حاجة كبيرة إلى تعزيز هويتها، على الرغم من أنه يتعين تأكيد النتائج التي يتم اختيارها بطريقة عشوائية. وعندما توجد عينات "غفل" فيجب استعمالها لفحص إمكانية وجود مواد متداخلة.

6-4-4 استنادا إلى تقنيات التحديد المبدئية، قد يكون من الضروري اتباع إجراء بديل وهو اتباع تقنية اكتشاف مختلفة بغرض التحقق من الكمية. أما بالنسبة للمعلومات النوعية (الهوية) فقد يكون من الأفضل استخدام مجموعة بيانات طيفية للكتلة أو مجموعة من التقنيات تستند إلى خصائص كيميائية مختلفة (الجدول 6).

6-4-5 أما الخطوات الضرورية التي تتخذ من أجل تحديد الهوية بشكل إيجابى فهي مسألة تخضع لتقدير المحلل ويجب إيلاء اهتمام خاص لاختبار أسلوب يقلل من آثار تداخل المركبات. وتعتمد التقنيات التي يتم اختيارها على مدى توافر الأجهزة المناسبة والخبرة داخل المختبر. ويرد فى الجدول 6 بعض الإجراءات البديلة التي تتخذ فى مجال التوكيد.

7-4 القياس الطيفي للكتلة

7-4-1 يمكن لبيانات المخلفات التي تستخرج باستخدام القياس الطيفي للكتلة أن تكون هي الدليل المؤكد، وعندما تتوافر المعدات المناسبة، تكون هي تقنية الاختيار التوكيدية. كما يمكن استخدام هذه التقنية لأغراض فرز وتصفية المخلفات. وعادة ما يتم تنفيذ أسلوب تحديد المخلفات باستخدام القياس الطيفي للكتلة إلى جانب تقنية الفصل الكروماتوغرافي وذلك لإتاحة الوقت للاستبقاء ولإظهار نسبة الكتلة/الشحنة والحصول على بيانات عن وفرة الأيونات على التوالي. وعادة ما يكون هناك ترابط بين تقنية الفصل، والقياس الطيفي للكتلة والتداخل بينهما وكمية المبيدات التي يتم تحليلها ولا يوجد مجموعة وحيدة تناسب تحليل جميع المركبات. وهناك مشاكل تكتنف النقل الكمي للمادة التحليلية المتغيرة عن طريق النظام الكروماتوغرافي والتداخل وهي مشاكل تشبه تلك التي تحدث من جراء المواد الكاشفة الأخرى. وأكثر ما يؤكد وجود مخلفات هو التحليل الطيفي للكتلة والتأين (وفي الواقع عادة ما يكون من $m/z50$ إلى ما بعد منطقة الأيون الجزيئي). وتعتبر الوفرة النسبية للأيونات في التحليل الطيفي وعدم وجود أيونات دخيلة من الاعتبارات الهامة عند تأكيد الهوية. وهذا الأسلوب من أساليب التحليل هو الأقل انتقائية حيث يجب تجنب التداخل من الملوثات التي تدخل أثناء إنتاج أو تخزين المستخلصات. وتسمح نظم بيانات المقياس الطيفي للكتلة بإزالة التداخل (مثل نزيغ العمود) عن طريق "الطرح الأساسي" إلا أنه يجب استخدام هذه التقنية بحرص. وعادة ما يمكن زيادة الحساسية عن طريق الفحص المحدود للكتلة أو عن طريق رصد الأيونات إلا أنه كلما انخفض عدد الأيونات التي يتم رصدها (وبخاصة إذا كانت من كتلة ضعيفة) كلما كانت البيانات أقل تأكيدا. ويمكن الوصول إلى تأكيد إضافي للهوية بالطرق التالية (1) استخدام العمود الكروماتوغرافي البديل؛ (2) استخدام تقنية تأين بديلة (مثل التأين الكيميائي)؛ (3) عن طريق رصد منتجات أخرى لأيونات مختارة بالقياس الطيفي المرادف (MS/MS or MS^n) أو (4) برصد أيونات مختارة مع زيادة الكتلة. ولأغراض القياس ينبغي أن تكون الأيونات المرصودة هي التي تكون لها أكثر خصائص المادة التحليلية، وتخضع لأقل تداخل ويمكن أن تستجيب للنسبة بين الإشارة والصوت. ويجب أن تستوفى عملية القياس الطيفي للكتلة معايير للجودة تماثل تلك المطبقة في أنظمة أخرى.

7-4-2 يثير موضوع تأكيد المخلفات المكتشفة عقب عملية الفصل اللوني للسوائل ذي القدرة التحليلية العالية مشاكل أكثر مما لو استخدم أسلوب كروماتوغرافيا الغاز. أما الأشعة فوق البنفسجية فلها قدرة تشخيصية ضئيلة، حيث أنها تشبه ما تنتجه كثير من المركبات الأخرى ذات المجموعات أو الهياكل الوظيفية المشابهة كما أن تملص المركبات المتداخلة يمكن أن يخلق مشاكل إضافية. ويمكن أن تؤدي بيانات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي يتم إنتاجها عن طريق موجات طويلة متعددة إلى تدعيم أو دحض تحديد الهوية، ولكنها بوجه عام ليس لها صفاتها الذاتية. ويمكن استخدام بيانات التفلور لتدعيم النتائج التي تم الحصول عليها من جراء امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. ويمكن أن يعطى الفصل اللوني للسوائل دليلا مؤيدا جيدا، ولكن بالنظر لأن الطيف الناشئ يكون بسيطا جدا بوجه عام ويظهر القليل من الجزيئات ذات الخصائص، فإن النتائج التي تتحقق عن ذلك LC-MS لا ينتظر أن تكون حاسمة. أما تقنية LC-MS/MS فهي أكثر قوة حيث تجمع بين الانتقائية والخصوصية، وعادة ما تعطي دليلا جيدا على الهوية. وعادة ما تخضع تقنيات الفصل اللوني للسوائل LC-MS للآثار المصفوفية، وبخاصة منع الانتشار، لذلك فإن تأكيد النوعية يحتاج إلى استخدام إضافة معيارية أو معايير نظائرية. كما يمكن أيضا استخدام المشتقات لتأكيد المخلفات التي يتم اكتشافها باستخدام الفصل اللوني للسوائل ذو القدرة التحليلية العالية.

7-4-3 في بعض الحالات يتم تعزيز نتائج التحليل الكروماتوغرافي للغاز باستخدام TLC. ويعتمد تحديد الهوية على معيارين هما RF value ورد الفعل التصوري. كما أن وسائل الكشف القائمة على تقنيات الاختبار الأحيائي (مثل الأنزيمية أو النمو الفطري أو كبح خلية الكلور) تعتبر مناسبة بصفة

خاصة للتوكيد النوعى حيث أنها تلائم نوعا معينا من المركبات، فضلا عن حساسيتها ولا تتأثر إلا بالقدر القليل جدا من جراء المستخلصات الفرعية. وتضم الكتب العلمية مراجع عديدة عن هذه التقنية، وكذلك تقرير الاتحاد الدولى للكيمياء البحتة والتطبيقية بشأن المبيدات (13). Batora, V., M.A.; Pure & Appl. Chem., 53, (1981) 1039-1049 Vitorovic, S.Y., Thier, H.-P. and Klisenko (1981) حيث يتم استعراض التقنية كما أنها بمثابة مقدمة ملائمة. أما الجوانب الكمية للتحليل الكروماتوغرافى فهي محدودة. ويحتاج التوسع فى هذه التقنية إلى إزالة المنطقة الموجودة على القرص المناظرة لـ RF فى المركب المرغوب فيه، ويعقب ذلك إبعادها عن مادة الطبقة ثم بعد ذلك التحليل التوكيدى الكيمائى أو المادى. ومن الضرورى ملاحظة محلول المبيد النمطى على القرص وكذلك العينة المستخلصة لتجنب أى مشاكل عدم تكرار RF. ويمكن أن تعطى مراقبة مستخلص المبيد النمطى معلومات جيدة. أما مزايا كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة فهي السرعة، وانخفاض التكلفة وإمكانية تطبيقها مع المواد الحساسة للحرارة. أما العيوب فتشمل (عادة) انخفاض قوة الحساسية والفصل عن تقنيات الكشف والحاجة إلى مزيد من التنظيف الفعال فى حالة استخدام كاشفات تعتمد على تفاعلات الألوان الكيمائية.

8-4 الاشتقاق

يمكن بحث هذا المجال من مجالات التوكيد تحت ثلاثة عناوين عريضة.

(أ) التفاعلات الكيمائية

عادة ما تستخدم التفاعلات الكيمائية صغيرة النطاق والناشئة عن تآكل أو تزايد أو تكسب منتجات المبيدات، ثم يعقب ذلك إعادة فحص للمنتجات باستخدام تقنيات الكروماتوغرافيا. وتنشأ التفاعلات عندما تختلف فترات الاستبقاء فى المنتجات و/أو استجابة جهاز الكشف عن مثيلاتها فى المركب الأسمى. وينبغى معالجة عينة المبيد النمطى جنبا إلى جنب مع المخلفات المشكوك فيها، حتى يتسنى إجراء مقارنة مباشرة للنتائج. كما ينبغى أيضا إدخال المستخلص المقوى لإثبات أن التفاعل قد جاء سابقا لوجود مادة العينة. وقد يحدث التداخل عندما يتم اكتشاف المشتقات عن طريق خواص كاشف الاشتقاق. وقد نشر استعراض للتفاعلات الكيمائية المستخدمة فى الأغراض التوكيدية بواسطة Cochrane, W.P (الاشتقاق الكيماوى فى تحليل المبيدات (1981) Plenum Press, NY). ومزايا التفاعلات هى السرعة وسهولة الحمل، ولكن الكاشفات المتخصصة قد يلزم شراؤها و/أو تنقيتها.

(ب) التفاعلات المادية

هناك تقنية مفيدة وهى التغيير الكيماوى الفوتوغرافى لمخلفات المبيد بحيث يعطى منتجا أو أكثر على نمط كروماتوغرافى متكاثر. وينبغى تطبيق نفس أسلوب المعالجة على عينة المبيد النمطى والمستخلص المقوى. أما العينات التى تحتوى على أكثر من مخلف للمبيد فيمكن أن تثير مشاكل عند تفسير النتائج. وفى هذه الحالة يتم الفصل المسبق لمخلفات محددة باستخدام أسلوب الفصل اللونى للسوائل ذى القدرة التحليلية العالمية أو تجزئة العمود قبل التفاعل.

(ج) وسائل أخرى

تتأثر كثير من المبيدات من جراء التآكل/التحول بواسطة الأنزيمية. وبخلاف التفاعلات الكيماوية العادية، فإن لهذه العمليات خصائص معينة وتتكون من الأكسدة والتميو، أو انعدام القلوية. أما منتجات التحويل فلها خصائص كروماتوغرافية مختلفة عن المبيد الأسمى ويمكن استخدامها للأغراض التوكيدية عند مقارنتها بمنتجات التفاعل التى تستخدم المبيدات النمطية.

9-4 مفهوم المستوى الأدنى للمعايرة

4-9-1 عندما يكون الغرض من التحليل هو الرصد والتحقق من الامتثال للحدود القصوى للمخلفات أو أى حدود أخرى فمن الضروري أن تكون الأساليب المستخدمة حساسة بدرجة كافية بحيث تستطيع تحديد المخلفات التي يحتمل أن تكون موجودة في أحد المحاصيل أو في عينة بيئية تكون قريبة من الحدود القصوى للمخلفات أو الحد المقبول. بيد أنه، ليس من الضروري استخدام أساليب ذات حساسية كافية تمكنها من تحديد المخلفات ذات الحجم الأقل تحقيقاً لهذا الغرض. وقد أصبحت الوسائل التي تم تطويرها لقياس المخلفات ذات المستويات المنخفضة جداً باهظة التكاليف كما يصعب استخدامها. ومن مزايا استخدام المستوى الأدنى للمعايرة (انظر المسرد) هو تخفيض الصعوبات التقنية أمام الحصول على البيانات فضلاً عن انخفاض تكلفته. ويمكن أن تكون المقترحات التالية للمستوى الأدنى للمعايرة لعدة عينات مفيدة حيث أنها تمكن الكيميائي المعنى بالمخلفات من ابتكار أساليب ملائمة.

4-9-2 بالنسبة للعناصر النشطة المستوفاة للحدود القصوى لمستوى المخلفات، يمكن أن يتعلق المستوى الأدنى للمعايرة بجزء من الحد الأقصى لمستوى المخلفات. وللأغراض التحليلية يمكن لهذا الجزء أن يتغير ويمكن أن يكون على النحو التالي:

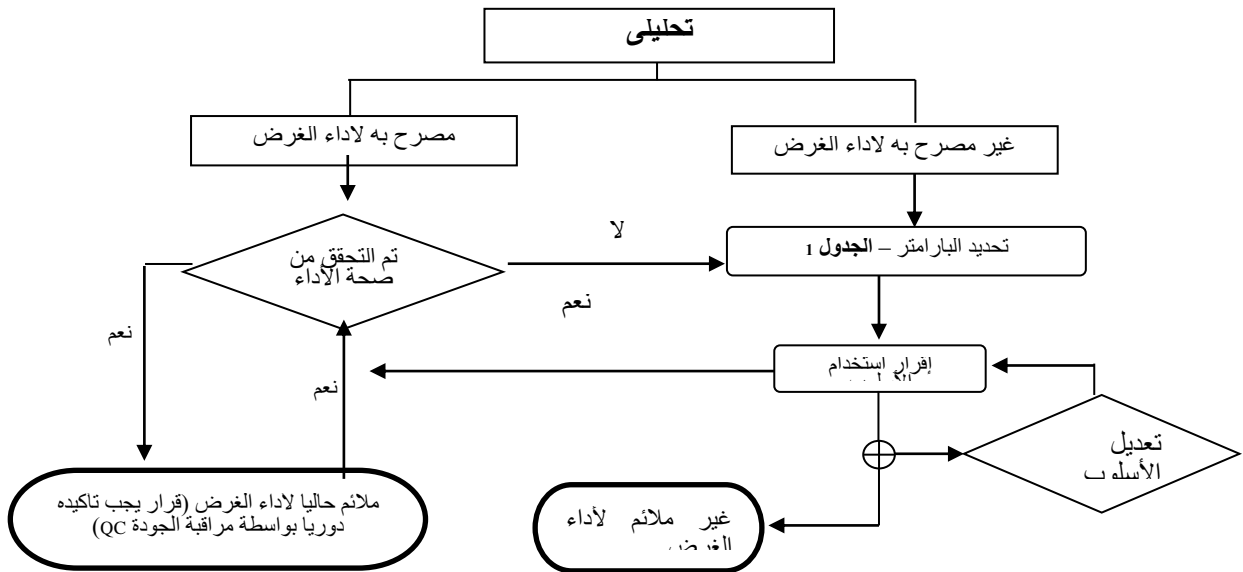
المستوى الأدنى للمعايرة (ملليجرام/كيلوغرام)	الحد الأقصى لمستوى المخلفات (ملليجرام/كيلوغرام)
0.5	5 أو أكثر
0.1 تزيد حتى 0.5	0.5 حتى 5
بالنسبة للحدود الأعلى لمستوى المخلفات	
0.2 تزيد إلى 0.1	0.05 حتى 0.5
بالنسبة للحدود القصوى لمستوى المخلفات	
0.5 x الحد الأقصى لمستوى المخلفات	أقل من 0.05

عندما يثبت الحد الأقصى لمستوى المخلفات وقت تحديد الأسلوب التحليلي يلزم أن يكون المستوى الأدنى للمعايرة عند ذلك الحد أيضاً.

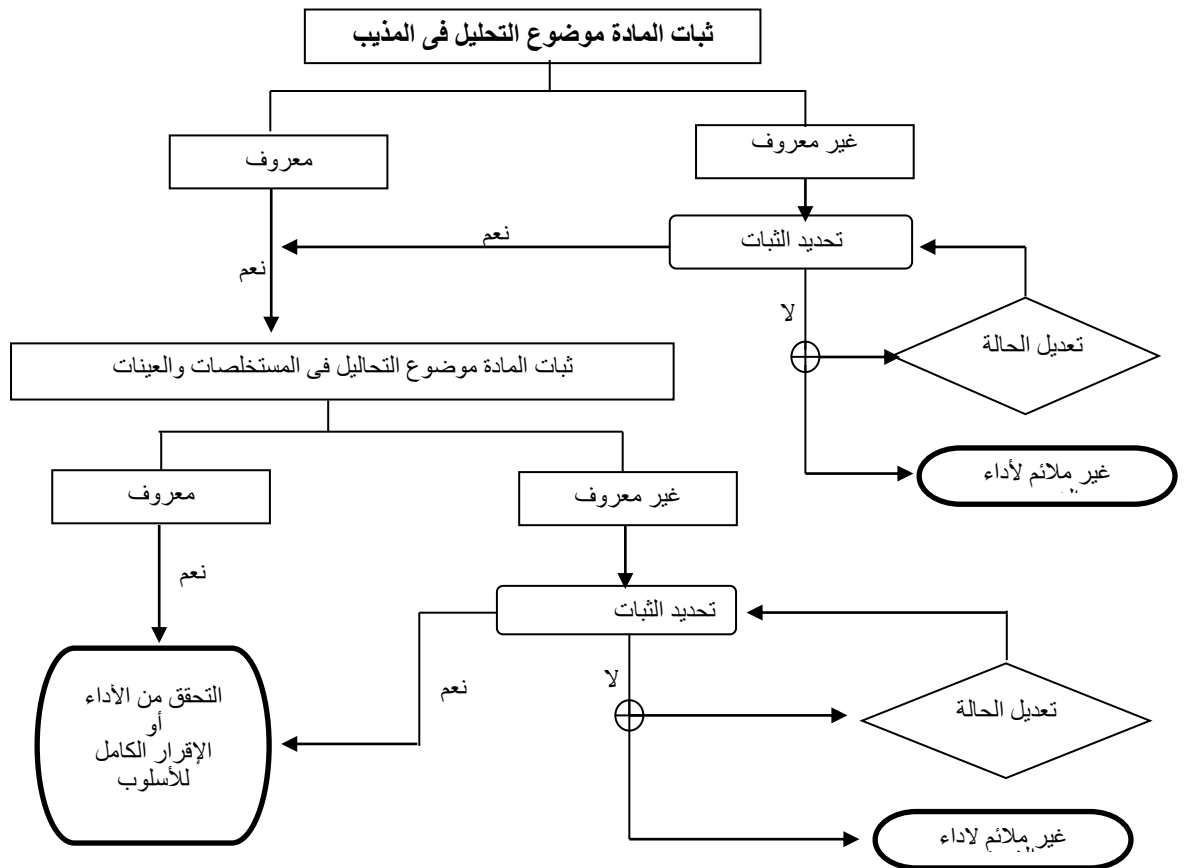
4-10 الإفصاح عن النتائج

لأغراض تنظيمية، يجب أن يتم إبلاغ البيانات المؤكدة فعلاً، ويعبر عنها بذات الأسلوب المتبع بالنسبة للحد الأقصى لمستوى المخلفات. ويتم الإبلاغ بأن القيم تعنى لا شئ إذا جاءت أقل من المستوى الأدنى للمعايرة. وليس أقل من المستوى الذي يتم احتسابه عن طريق الاستقراء. وعلى وجه العموم لا يتم تصحيح النتائج عند الاستعادة، ويمكن تصحيحها فقط إذا جاءت الاستعادة مختلفة عن 100 في المائة. وإذا تم إبلاغ النتائج وتصحيحها من أجل الاستعادة ففي هذه الحالة يلزم الإفصاح عن القيم التي تم قياسها وتصحيحها. كما ينبغي أيضاً إبلاغ الأساس الذي يتخذ للتصحيح. وإذا ما تحققت نتائج إيجابية بعد تكرار عمليات التحديد (مثل اختلاف الأعمدة GC، باستخدام أجهزة كشف مختلفة أو استناداً إلى أيونات مختلفة لطيف الكتلة) لعينة مختبرية واحدة (عينة فرعية) فيجب إبلاغ أقل قيمة سارية تم تحقيقها. وعندما تؤخذ نتائج إيجابية من تحليل عدة مقادير مختبرية فيتم إبلاغ المتوسط الحسابي لأدنى القيم الصحيحة المأخوذة من كل جزء مختبري. مع الأخذ في الاعتبار نسبة دقة وإحكام تتراوح بين 20 إلى 30 في المائة. ويجب أن تحمل النتائج رقمين (مثل $0.11, 1.1, 11$ and 1.1×10^2). ونظراً لأن نسبة الدقة والإحكام في المركبات المنخفضة تصل إلى 50 في المائة فإن قيم المخلفات التي تقل عن 0.1 يمكن أن تحمل رقماً واحداً.

الشكل ثانيا - 1 نظرة عامة على إقرار استخدام الأسلوب



الشكل ثانيا - 2 - التحقق من ثبات المادة موضوع التحليل



الجدول 1 – موجز البارامترات التي يتم تقييمها من أجل إقرار استخدام الأسلوب

أنواع التجارب التي يمكن توحيدها	أسلوب جديد، لم يتم بعد إقرار استخدامه	تعديل أسلوب قائم	الأسلوب التحليلي الموجود، والذي أظهرت التحليلات السابقة للبارامترات أنه صالح لواحد أو أكثر من المجموعات التحليلية/المصفوفية				بارامترات يلزم اختبارها	
			مختبر آخر	التركيز المنخفض للمادة التحليلية	المادة التحليلية الإضافية	المصفوفة الإضافية		التحقق من الأداء*
	نعم، قد تكون فحوص الصلابة ضرورية إذا كان نظام التحديد مختلفا أو عندما تكون نسبة التداخلات من المصفوفة غير مؤكدة مقارنة بالأساليب القائمة	نعم أو لا. قد تكون فحوص الصلابة ضرورية إذا كان نظام التحديد مختلفا أو عندما تكون نسبة التداخلات من المصفوفة غير مؤكدة	لا يلزم إجراء فحص الصلابة إذا كان أداء نظام التحديد متشابها أو أفضل	نعم، إذا كان التداخل من المصفوفة واضح في المركز الكمي	نعم	نعم، إذا كان التداخل من المصفوفة واضح في المركز الكمي	لا، بشرط استيفاء المعايير المتعلقة بفراغات المصفوفة وتوكيد المادة التحليلية	الخصوصية النوعية (توضح أن العلامة المكتشفة تتعلق بالمادة التحليلية وليس بأي مركب آخر)
نطاق المعايرة النطاق التحليلي حد الكشف/ حد قياس الكمية أثر المصفوفة	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	النطاق التحليلي، الاستعادة عن طريق الاستخلاص والتنظيف والاشتقاق والقياس
الخطية، والتكاثر نسبة التفاعل بين العلامة/الصوت	نعم، للمادة التحليلية النموذجية	نعم، للمادة التحليلية النموذجية	نعم، للمادة التحليلية النموذجية	نعم	نعم	لا	لا	نطاق المعايرة لتحديد المادة التحليلية
المستوى الأدنى للمعايرة المستوى المنخفض لاستعادة البيانات	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم، جزئيا للمواد التحليلية النموذجية	نعم، جزئيا إذا كانت المصفوفة من فئة نموذجية	لا	حد الكشف وحد قياس الكمية
	لا	لا	لا	لا	لا	لا	نعم	حد الإبلاغ، المستوى الأدنى للمعايرة
	نعم، إذا كان هناك	لا في حالة عدم	لا	نعم	نعم، ما لم	نعم، ما لم	لا	ثبات المادة التحليلية

أنواع التجارب التي يمكن توحيدها	أسلوب جديد، لم يتم بعد إقرار استخدامه	تعديل أسلوب قائم	الأسلوب التحليلي الموجود، والذي أظهرت التحليلات السابقة للبارامترات أنه صالح لواحد أو أكثر من المجموعات التحليلية/المصفوفية				بارامترات يلزم اختبارها	
			مختبر آخر	التركيز المنخفض للمادة التحليلية	المادة التحليلية الإضافية	المصفوفة الإضافية		التحقق من الأداء*
	اختلاف في المادة المستخلصة/المذيب النهائي عما هو مستخدم في الأسلوب القائم، أو يكون التنظيم أقل صرامة، مقارنة بالأساليب القائمة المستخدمة	وجود اختلاف في المادة المستخلصة/المذيب النهائي أو عندما يكون التنظيف أقل صرامة			تكن المادة التحليلية نموذجية	تكن المادة التحليلية نموذجية	في مستخلصات العينة	
	لا	لا	لا	وضع مثالي	نعم	نعم	نعم	ثبات المادة التحليلية أثناء تخزين العينة
	نعم، ما لم يستخدم إجراء الاستخلاص الذي سبق اختياره	لا، ما لم تكن هناك ظروف استخلاص مختلفة	لا	وضع مثالي	وضع مثالي	وضع مثالي	لا	كفاءة الاستخلاص
انظر أدناه	نعم، ما لم يستخدم تجهيز العينة المختبرة من قبل	لا، ما لم يتم تغيير المعدات	لا، ما لم يتم تغيير المعدات	لا	لا	لا، ما لم تكن المصفوفة مختلفة اختلافا كبيرا	نعم	تجانس العينات التحليلية
القدرة على التكرار القدرة على التكاثر	لا، ما لم يصاحب الإجراء ارتفاع في درجة الحرارة وزيادة في الوقت، وعمليات سحق ناعم، الخ تزيد عما هو متبع في الإجراءات المصرح باستخدامها	لا، ما لم يصاحب الإجراء ارتفاع في درجة الحرارة وزيادة في الوقت وعمليات سحق خشن، الخ	لا	وضع مثالي	نعم، ما لم تكن المادة التحليلية نموذجية	نعم، ما لم تكن المصفوفة ممثلة	لا	ثبات المادة التحليلية عند تجهيز العينة

* استمرار مراقبة الجودة

- ⊘ إذا لم تتوافر المعلومات ذات الصلة
- = يمكن اختيار مواد تحليلية نموذجية على أساس خصائص التميؤ والأكسدة والتحلل الضوئي
- 9 ينبغي أن تتيح بيانات الثبات في/على السلع النموذجية معلومات كافية. ويتطلب الأمر إجراء اختبارات إضافية ومثال ذلك عندما
- (أ) تخزن العينات إلى ما بعد فترة الاختبار (مثل يختبر الثبات حتى 4 أسابيع، حيث يحدث انخفاض في قياس المادة التحليلية خلال تلك الفترة، عينات لم يتم تحليلها حتى 6 أسابيع)
- (ب) تم إجراء اختبارات الثبات عن أقل من 18 درجة مئوية، ولكن العينات تخزن بالمختبر عند أقل من 5 درجات مئوية
- (ج) عادة ما تخزن العينات عند أقل من 15 درجة مئوية، ولكن درجة حرارة التخزين ترتفع إلى + 5 درجات مئوية
- ٧ يمكن إتاحة معلومات عن كفاءة الاستخلاص من الجهة المصنعة أو الشركة التي تقوم بتسجيل المركب
- ≅ أحيانا مع تكرار تحليل المقادير التي سبق اختبارها من العينات الإيجابية.

الجدول 2- بارامترات يلزم تقييمها في مجال إقرار استخدام أحد الأساليب في عدة ظروف

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التنقية	
			الأسلوب الكمي	
1- الأداء داخل المختبر (مختبر واحد) لأسلوب كامل الفعالية				
1-1 ثبات المادة التحليلية في الخلاصات والمحاليل القياسية	عند أقل من الحد المقبول أو مع المخلفات التي يمكن اكتشافها جيدا	أكثر من خمس أضعاف عند كل نقطة زمنية مناسبة (بما في ذلك الصفر) ولكل مادة تحليلية/سلعة نموذجية تقوية خلاصات العينة الغفل لاختبار مدى ثبات المخلفات مقارنة تركيز المادة التحليلية في المحاليل القياسية المخزنة أو المجهزة حديثا	لا يوجد تغيير جوهري في تركيز المادة التحليلية في الخلاصات المحفوظة والمعايير التحليلية (P = 0.05)	في نهاية فترة التخزين، عندما تكون المخلفات المضافة قابلة للاكتشاف عند المستوى الأدنى للمعايرة
2-1 وظيفة المعايرة تأثير المصفوفة	المستوى الأدنى للمعايرة حتى ضعفين (3 أضعاف) من الحد المقبول	اختبار درجات استجابة جميع المواد التحليلية المستخدمة في الأسلوب عند أكثر من الضعف وعند أكثر من ثلاث أضعاف مستوى المادة التحليلية بالإضافة إلى عينة غفل. وفيما يتعلق بالاستجابة غير الخطية، يحدد منحني الاستجابة عند أكثر من 7 مستويات وأكثر من ثلاثة أضعاف يختبر تأثير المصفوفة مع جميع المواد التحليلية النموذجية والمصفوفات. تطبق المعايير التي تم إعدادها في المذيب وخالصة العينة عشوائيا	للمعايرة الخطية: معامل الارتجاع للمحاليل النمطية التحليلية أكثر من 0.99, (r) الانحراف القياسي للمخلفات أقل من 0.1 (S _{y/x}) وللوظيفة متعددة الحدود أكثر من 0.98 (r) يتأكد الأثر المصفوفي إذا كان الاختلاف ملحوظا عند P = 0.05.	يمكن وضع بارامترات المعايرة عند بلوغ حد اكتمال فعالية الإجراء، وتحديد درجة الدقة أو القدرة الاكتشافية، إعداد محاليل المعايرة من مراكز مختلفة. بالنسبة لأسلوب تعدد المخلفات تتم عملية المعايرة بخليط من المواد التحليلية "خليط نمطي" يمكن فصله عن طريق النظام الكروماتوغرافي. تستخدم المعايير التحليلية المصفوفية لإجراء المزيد من الاختبارات إذا كان تأثير المصفوفة واضحا. قد لا يعطى أسلوب إقرار استخدام الأسلوب معلومات مؤكدة تتعلق بتأثير المصفوفة لأن تأثير المصفوفة يتغير مع الوقت، مع العينة (أحيانا) ومع العمود الخ
3-1 النطاق	المستوى الأدنى	تحليل مجموعات نموذجية من مصفوفة المادة التحليلية: أكثر من	يلزم أن يكون حد قياس الكمية مناسباً للغرض. يمكن اكتشافها عند الحد	يجب أن يقوم المحلل بإثبات أن الأسلوب مناسب لتحديد وجود المادة التحليلية عند الحد المقبول

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التفتيش	
التحليلي والصحة والدقة والإحكام. حد الكشف، وحد قياس الكمية	للمعايرة حتى ضعفين (ثلاثة) أضعاف الحد المقبول	خمس مقادير تحليلية ممزوجة عند الصفر، والمستوى الأدنى للمعايرة، والحد المقبول، مع التكرار لأكثر من ثلاث مرات عند 2-3 من مستوى الحد المقبول. ويجب تقسيم اختبارات الاسترداد بين المحللين، الذين يستخدمون الأسلوب والأدوات التي تستخدم في التحليل	الأسلوب الكمي متوسط الاستعادة ومعامل التغير CV_A ، انظر الجدول 3. متوسط المخلفات التي تم قياسها في المادة المرجعية لا يختلف كثيرا عن القيمة التوافقية ($P = 0.05$)	المناسب مع إمكانية تحديد الأخطاء (سلبية زائفة وإيجابية زائفة). بالنسبة للأسلوب متعدد المخلفات يجب أن يغطي مستوى تقوية العينات الغفل الحدود المقبولة للمواد التحليلية النموذجية. ونتيجة لذلك فهي قد لا تتوافق مع الحد المقبول الفعلي بالنسبة للمادة التحليلية النموذجية تقوية المقادير التحليلية بالخليط بالمزائج القياسية. يمكن أن يكون النطاق المحدد لصحة وإحكام المجموعات النموذجية من المادة التحليلية/المصفوفة متلائما مع الأسلوب، ويستخدم كمعيار تطبيقي في حالة تمديد استخدامه مع مواد تحليلية و سلع جديدة، كما يكون بمثابة توجيه أولى لمراقبة الجودة الداخلية للأسلوب. إبلاغ النتائج التي لم يتم تصحيحها، ومتوسط حالات الاستعادة ومعامل تغير النسخ المطابقة CV_A . ومعامل التغير CV_A يعادل ما يتم داخل المختبر من كثرة تحليل العينات. تصحیح نتائج متوسط الاستعادة إذا كانت مختلفة عن 100 في المائة عندما لا يسمح الأسلوب بتقدير الاستعادة، يستعان بمقاييس صحة وإحكام المعايرة.
4-1 الخصوصية النوعية وانتقائية اكتشاف المادة	عند المستوى الأدنى للمعايرة	يتم التحديد، بالمقياس الطيفي للكتلة، أو باتباع تقنية مشابهة محددة أو باتباع تقنيات الفصل والاكتشاف. يتم تحليل أكثر من خمس مواد	يقتصر قياس الاستجابة على المادة التحليلية. أما المخلفات التي يتم قياسها على عمودين مختلفين فيجب أن تكون داخل	ينطبق فقط على مجموعة محددة من تقنيات الفصل والكشف. ويمكن استخدام العينات ذات التاريخ المعروف بدلا من العينات غير المعالجة، بالنسبة للمواد التحليلية وذلك بدلا من التقنيات المطبقة أثناء المعالجة.

البارامترات	المستوى (المستوى ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
		الأسلوب الكمي	أسلوب التنقية	
التحليلية		غفل من كل سلعة نموذجية يفضل أن يتم الحصول عليها من مصادر مختلفة ويتم إبلاغ المعادل التحليلي لاستجابة المادة الغفل. تحديد وإبلاغ انتقائية مادة الكشف وعوامل الاستجابة النسبية للمواد التحليلية النموذجية مع مواد الكشف المحددة المستخدمة.	المجال الحرج للتحديدات الكروماتوغرافية التكرارية.	ويمكن أن يؤثر نضج مادة المصفوفة على استجابة المادة الغفل. وتفحص القيم الغفل بانتظام أثناء التحقق من الأداء (انظر القسم 4 أدناه). وتبلغ الذروات النمطية الموجودة في مستخلصات عينات المعالجة يفضل أن يكون المستوى الأدنى للمعايرة أقل من 0.3 من الحد المقبول، فيما عدا الحالات التي يكون فيه الحد المقبول قد تم ضبطه عند أو في حدود حد قياس الكمية. يمكن إجراء الاختبار بالتعاون مع حد اتخاذ القرار والقدرة الاكتشافية، كما أنه يقدم معلومات عن عوامل استجابة المركبات وقيمة الاستبقاء النسبية للذروة وعوامل الاستجابة النسبية يتم تغيير الظروف الكروماتوغرافية إذا تداخلت استجابة المادة الغفل مع المادة التحليلية أو عند استخدام نظام كشف بديل. يؤدي الترابط المناسب للكاشفات الانتقائية إلى زيادة الخصوصية النوعية، بسبب زيادة المعلومات بشأن المادة التحليلية.
5-1 انتقائية الفصل	عند الحد المقبول	تحديد قيم الاستبقاء النسبية للذروة بالنسبة لجميع المواد التحليلية التي يتم اختبارها باتباع الأسلوب (ليس فقط المركبات المرجعية). وعندما تستخدم التقنيات الكروماتوغرافية دون تصوير طيفي، تطبق مبادئ الفصل المختلفة و/أو تحديد عوامل الاستجابة النسبية وعوامل الاستبقاء النسبية للذروة على أعمدة القطبية المختلفة. تحديد وإبلاغ القرار	يجب فصل أقرب وأعلى. ذروة عن المادة التحليلية المعنية بنسبة 10 في المائة من عرض الذروة الطولي أو بالاكشاف الانتقائي لجميع المواد التحليلية المطلوبة.	ما لم يستخدم الفصل الكروماتوغرافي والتصوير الطيفي معاً، يتم الإبلاغ عن قيم الاستبقاء النسبية للذروة على الأعمدة القطبية المختلفة. وهو ما يتيح إمكانية فصل (بحد أدنى $R \geq 1.2$) لجميع المواد التحليلية التي تم اختبارها. وقد يرافق الاختبار تحديد مهمة المعايرة وأثر المصفوفة (انظر 7-1).

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
		والعوامل المتعلقة بحالات الذروة الحرجة	أسلوب الكمي	أسلوب التنقية
6-1 تجانس المادة التحليلية في العينة التحلية	عند الحد المقبول تقريبا أو المخلفات التي يمكن اكتشافها جيدا	تجرى اختبارات تحليلية أكثر من خمس مرات على مقادير نموذجية من سلعة نموذجية من كل مجموعة (الجدول 5) فيما بعد التحليل الاختلاف يجب فحص تجانس المادة التحليلية مع المواد التحليلية المعروفة بثباتها.	معامل تغير المخلفات في المقادير التحليلية، أقل من 10 في المائة	يفضل استخدام سلع ذات مخلفات سطحية ثابتة أو معالجة سطح مقدار صغير من الوحدات الطبيعية (أقل من 20 في المائة) من عينة المختبر قبل عمليات والتقطيع إلى شرائح وذلك لتمثيل أسوأ سيناريو لتجهيز العينة. وإقرار استخدام المادة المجهزة باتباع أى أسلوب لاحق. ويطبق إقرار الاستخدام على سلع أخرى لها خصائص مادية مشابهة، وتكون مستقلة عن المادة التحليلية. ويمكن أن يرافق الاختبار إجراء اختبار ثبات المادة التحليلية. (انظر القسم 7-1 من هذا الجدول)
7-1 ثبات المادة التحليلية أثناء تجهيز العينة	عند الحد المقبول تقريبا	تقوية السلع بكميات معروفة من المواد التحليلية قبل تجهيز العينة. وتحليل السلع أكثر من خمس مرات بعد التجهيز. استخدام مركب له علامة ثابتة إلى جانب المادة التحليلية المختبرة. أما	ليس هناك ما يدعو إلى تحديد ثبات المادة التحليلية إذا كان متوسط استعادة المادة التحليلية المضافة قبل تجهيز العينة (بما في ذلك الاستعادة الإجرائية)	تحديد العامل الثابت ³ في العينة لاحتساب حجم المقدار التحليلي المطلوب لتلبية المعايير النوعية لمعامل تغير المخلفات في المقادير التحليلية المحددة بأقل من 10 في المائة. وقد لا يحتاج معامل التغير إلى تحديد بشكل منفصل إذا كان معامل التغير في المخلفات غير المقبولة يقترب من الحدود المحددة في الجدول 2
			المادة التحليلية التي تضاف عند المستوى الأدنى للمعايرة تظل قابلة للاكتشاف بعد التجهيز	يمكن أن تكون درجة حرارة العينة أثناء التجهيز حرجة. يتم إقرار استخدام التجهيز مع أى إجراء لاحق. يمكن أن يقتصر إقرار الاستخدام على مادة تحليلية و/أو مصفوفة عينات من أجل معرفة ثبات الاختبار يتم تحديد متوسط

³ Wallace, D. and Kratochvil, B., Analytical Chemistry, 59, 1987, 226

⁴ Ambrus, A., Solymosné, E.M. and Korsós, I., J. Environ. Sci. and Health, B31, 1996, 443

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التنقية	
			الأسلوب الكمي	
			ومعامل التغير في نطاق ما هو وارد بالجدول 3. قياس الثبات إذا كان معدل الاستعادة الشاملة والاستعادة الإجرائية مختلفا اختلافا كبيرا (P=0.05)	الاستعادة ومعامل التغير للمركبات ذات العلامات الثابتة والمتغيرة. تستخدم هذه المركبات من أجل الاختبارات الداخلية لضمان الجودة (انظر القسم 4) يتم الإعلان عن نسبة متوسط تركيز المركبات الثابتة والمتغيرة لتحديد مدى ثبات المخلفات. ويوضح معامل تغير المركبات الثابتة إمكانية التكرار المختبري.
8-1 كفاءة الاستخلاص	في حدود الحد المقبول أو المخلفات جاهزة القياس	تحليل أكثر من 5 مقادير من العينات أو المادة المرجعية ذات المخلفات. مقارنة الإجراء المرجعي (أو المختلف) مع الإجراء محل الاختبار. بالنسبة لأسلوب تعدد المخلفات يفضل أن يكون للمواد التحليلية نطاق واسع من القيم. على أن يتم تحديدها باستخدام المخلفات الموجودة بها.	متوسط المخلفات غير المقبولة التي يمكن أن تكون موجودة عند أو قرب حد قياس الكمية أو المستوى الأدنى للمعايرة يتم اكتشافها في العينات.	يمكن أن تؤثر درجة حرارة الخلاصة، وسرعة المزج أو Ultra Turrax أو وقت الاستخلاص ونسبة المذيب/المياه/ المصفوفة على كفاءة الاستخلاص. ويمكن فحص أثر هذه البارامترات باختبار الفظاظة ويجب الحفاظ على الأموال المثلثي بقدر الإمكان. عادة ما يكون إقرار الاستخدام قابلا للتطبيق بالنسبة للسلع داخل المجموعة الواحدة وكذلك المواد التحليلية النموذجية ذات الخصائص المادية والكيميائية المتشابهة. ويكون إقرار الاستخدام مستقلا عن الإجراءات اللاحقة في الأسلوب. ويتحدد متوسط الاستعادة من كل أسلوب على أساس المقادير التحليلية الممزوجة. يتم تصحيح النتائج مع متوسط استعادة التحليل إذا جاء مختلفا عن 100 في المائة. وطبقا لبعض التنظيمات يجب اختبار قدرة أدوات التنقية لبلوغ نسبة 95 في المائة.
			بالنسبة للعينات ذات المخلفات غير المقبولة، يجب ألا يختلف متوسط النتائج المتحققة مع الإجراء المرجعي والاختبار المختبري اختلافا كبيرا عن مستوى P=0.05 مع تطبيق معامل التغير عند الحساب. أو عدم وجود اختلاف بين القيمة التوافقية للمادة المرجعية ومتوسط المخلفات عن مستوى P=0.05 عند احتسابه بمعامل تغير الأسلوب المختبري. وعندما يكون معامل تغير الأسلوب أكبر من 10 في المائة فينبغي زيادة مرات التحليل للحفاظ على نسبة الخطأ النمطي النسبي والذي يبلغ متوسطه أقل من 5 في المائة.	

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التكمية	
			الأسلوب الكمي	
			وإلا يتم قياس وإبلاغ كفاءة الاستخلاص (باستثناء استعادة المرحلة التحليلية التي تعقب الاستخلاص).	
9-1	عند الحد المقبول تقريبا	تحلل العينات التي تم تحقيق التجانس بينها مؤخرا والتي تحتوي على مخلفات غير مقبولة، أو مجانسة ومزج العينات الغفل (الزمن صفر) ثم تحليل العينات المخزنة طبقا للإجراءات المخبرية المعتادة (عادة أقل من 18 درجة مئوية). وينبغي أن تكون فترة التخزين أكبر من الفترة الفاصلة بين أخذ العينات والتحليل. ويتم تكرار العملية أكثر من خمس مرات كل نقطة زمنية. وعندما يتم تحليل المقادير المخزنة أكثر من 4 مرات، تختبر المقادير الممزوجة أكثر من مرتين والمقادير الغفل أكثر من مرة وقت التحليل. ويجب إذابة المقادير التحليلية قبل أو أثناء الاستخلاص.	المادة التحليلية المضافة عند المستوى الأدنى للمعايرة تظل قابلة للاكتشاف بعد التخزين. (P = 0.05)	التخزين مصرح باستخدامه مع أى إجراء لاحق. ويقتصر إقرار الاستخدام على المادة التحليلية. ويمكن اعتبار بيانات ثبات التخزين التي يتم الحصول عليها من مصفوفات العينات النموذجية صالحة للاستخدام مع مصفوفات مماثلة. ويتم اختيار المصفوفات مع الأخذ فى الاعتبار الثبات الكيميائى مثل تميؤ المادة التحليلية والاستخدام المتوخى للمادة. ويمكن الحصول على معلومات وفيرة عن الثبات أثناء التخزين من تقييمات الاجتماع المعنى بمخلفات مبيدات الآفات المشترك بين منظمة الأغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية ⁵ . أو الملفات التي تقدم للتسجيل. إعداد تقرير عن التركيز المبدئى للمخلفات، والتركيز المتبقى للمخلفات والاستعادة الإجرائية للمادة التحليلية. يمكن تجنب تخزين العينات وذلك عن طريق التخطيط لأخذ العينات والتحليل اللاحق عن طريق ترتيبات إدارية لا تعتبر جزءا من الأسلوب التحليلي.
2- تمديد الأسلوب المصرح به				
1-2	انظر 1-			إذا لم تكن هناك معلومات متاحة بالفعل بشأن

⁵ منظمة الأغذية والزراعة، مخلفات المبيدات فى الأغذية - تقييمات، تنشر سنويا فى سلسلة مطبوعات المنظمة المتعلقة بإنتاج النباتات وحمايتها.

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التنقية	
ثبات المادة التحليلية أثناء تخزين العينة وتجهيزها وفي الخلاصات والمحاليل القياسية	و 2-1 و 9-1		أسلوب الكمي	الثبات في ظل ظروف التجهيز وبشأن المصفوفة النموذجية
2-2 وظيفة المعايرة	المستوى الأدنى للمعايرة ضعيفين إلى (3 أضعاف) من الحد المقبول	ثلاث درجات للمعايرة تشمل الحد المقبول بالمصفوفة وبدونها وباستخدام المعايير التحليلية المتماثلة.	للمعايرة الخطية: معامل الارتجاع للمحاليل النمطية التحليلية أكثر من 0.99 (r) الانحراف القياسي للمخلفات النسبية أقل من 0.1 (S _{y/x}) وللوظيفة متعددة الحدود أكثر من 0.98 (r)	إقرار استخدام الأسلوب قد لا يعطي معلومات مؤكدة عن أثر المصفوفة لأن أثر المصفوفة يتغير مع الوقت (أحيانا) ومع المادة، ومع العمود الخ.
3-2 دقة وإحكام حد الاكتشاف حد قياس الكمية	عند الحد المقبول	يتم التخطيط مقدما لما يلي: (أ) تحليل ثلاث مقادير تحليلية من مصفوفات العينات النموذجية المعنية والمقواة حتى الحد المقبول. عند الاكتشاف دونما توقع: تقوية 2 ويفضل 3 مقادير إضافية من العينة التحليلية لتصل إلى مستوى المادة التحليلية الجديدة تقريبا. تحتسب عملية استعادة المادة التحليلية المضافة. تستخدم مصفوفة عينات مشابهة لإجراء	المواد التحليلية المضافة إلى العينات الغفل يجب أن تكون قابلة للقياس أثناء جميع الاختبارات، وذلك طبقاً لمستوى الإبلاغ المستهدف. $3.3CV_{Atyp}Q C_{max} - C_{min} \leq$ مقداران $2.8 * CV_{Atyp}Q C_{max} - C_{min} \leq$ هو معامل التغير التكراري للأسلوب المتبع $Q =$ متوسط استعادة المادة التحليلية الجديدة. وهو يتمشى مع الجدول 3.	يستخدم معامل تغير المخلفات المحددة في مقدار تحليلي واحد والذي تم إنشاؤه أثناء قرار الأسلوب. يختبر الأسلوب مع السلع الممثلة للاستخدام المتوخى للمادة التحليلية (مع احتمال سوء الاستخدام).

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
		اختبار الاستعادة إذا لم تكن هناك كمية مناسبة من العينة التحليلية	أسلوب التثقيف	
4-2 الخصوصية النوعية والانتقائية في عملية كشف المادة التحليلية	عند المستوى الأدنى للمعايرة	التحديد بالقياس الطيفي للكتلة أو عن طريق التزاوج المناسب بين تقنيات الفصل وتقنيات الاكتشاف المتاحة. (أ) تحليل عينة غفل نموذجية من كل مجموعة من مجموعات السلع موضوع الاهتمام (يحتمل أن توجد فيها المادة التحليلية الجديدة). تحليل مصفوفة جديدة مع مركبات نموذجية. إذا وجد شيء غير متوقع: (ب) تفحص استجابة العينة الغفل (إن وجدت) أو التدايل على أن الاستجابة التي تم قياسها تتوافق مع المادة التحليلية، مع استخدام أفضل تقنية متاحة في المختبر. تفحص δ ومعامل الاستجابة النسبي للاكتشاف وقيمة الاستبقاء النسبية لذروة المواد التحليلية النموذجية . ومقارنة نسبة الاستبقاء النسبية للذروة واستجابة المادة التحليلية الجديدة مع مواد تحليلية أخرى مختبرة أثناء التحقق من الأسلوب. ومع استجابة العينة الغفل التي تم الحصول عليها أثناء تمديد العمل بالأسلوب والتحقق السابق من الأسلوب.	تعزيز الاستجابة التي يتم قياسها إلى المادة التحليلية. يجب أن يتمتع نظام الاكتشاف بأداء مساو أو أفضل مما سبق تطبيقه أثناء إقرار الأسلوب. ويجب أن تكون المخلفات التي تم قياسها على عمودين مختلفين في نطاق المدى الحرج للتكرار الكروماتوغرافي لعمليات التحديد. نسبة الاستبقاء النسبية للمواد التحليلية النموذجية التي تم الحصول عليها أثناء إقرار الأسلوب والتي تم قياسها يجب أن تكون في حدود 2 في المائة من GLC و 5 في المائة لعمليات الفصل اللوني للسوائل.	نسبة العينات السلبية الزائفة (أخطاء العينات) تكون عند الحد المقبول. يجب أن تكون أقل من 5 في المائة. عندما يتخذ قرار بتمديد العمل بمادة تحليلية جديدة، يجب فحص مدى انطباق الأسلوب على جميع مصفوفات العينات النموذجية التي تنشأ منها المواد التحليلية. وعندما يتم اكتشاف مادة تحليلية على نحو غير متوقع، يمكن إجراء فحص للأداء على المصفوفة الفعلية فقط. انظر أيضا 1-4 يجب ألا تتداخل استجابات العينات الغفل مع المواد التحليلية التي يمكن قياسها في العينة. إبلاغ الذروات النمطية الموجودة في المستخلصات الغفل. ينبغي أن يكون الصوت الخلفي لمستخلص مصفوفى جديد في إطار النطاق المتحقق بالنسبة للمصفوفات النموذجية للسلعة/العينة. إذا لم تؤدي انتقائية الاكتشاف إلى القضاء على الاستجابة المصفوفية، يستخدم تزاوج ملائم من الأعمدة الكروماتوغرافية التي تسهل فصل المادة التحليلية عن الذروات المصفوفية. انظر خيارات أخرى في الجدول 6.

البارامترات	المستوى (المستوى (ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التقييم	
5-2 انتقائية الفصل	انظر 5-1	انظر 5-1	انظر 5-1	انظر 5-1 إذا لم تكن المعلومات متاحة.
6-2 كفاءة الاستخلاص	انظر 8-1	انظر 8-1	انظر 8-1	انظر 8-1 إذا لم تكن المعلومات متاحة
3- مواعمة الأسلوب الذي تم إقراره في مختبر آخر				
1-3 نقاء وملاءمة المواد الكيميائية والكاشفات والمكثفات والمذيبات		تختبر المادة الكاشفة، ومدى ملاءمة المذيبات والمكثفات والكاشفات. يتم القيام بعملية الاشتقاق سواء باستخدام عينة أو بدونها	عدم وجود استجابة متداخلة تزيد عن 0.3 من المستوى الأدنى للمعايرة	تتطوى بعض المشاكل الأكثر شيوعاً في نقل الأسلوب على اختلافات في اختيار الكاشفات والمذيبات، والنظام الكروماتوغرافي أو في قدرات المعدات. ويلزم، إن أمكن، محاولة تعزيز المواد الفعلية والمعدات المستخدمة عن طريق الشخص الذي يضع الأسلوب، إذا لم تكن هذه المعلومات قد وردت مع الأسلوب أو المطبوع. ويمكن محاولة تجربة بدائل بعد العمل بالأسلوب داخل المختبر.
2-3 ثبات المادة التحليلية في الخلاصات والمحاليل القياسية	انظر 1-1	انظر 10-1	انظر 1-1	هذا الاختبار يمكن إلغاؤه إذا أتاحت معلومات كاملة عن ثبات المادة التحليلية مع الأسلوب، أو إذا كان الأسلوب يستخدم بدلاً من أسلوب سبق استخدامه مع المادة التحليلية، وأنه قد سبق استخراج معلومات عن الثبات مع الأسلوب السابق.
3-3 وظيفة المعايرة أثر المصفوفة	يصل المستوى الأدنى للمعايرة من ضعف إلى ثلاثة أضعاف	تختبر وظائف استجابة المواد التحليلية النموذجية الواردة في الأسلوب مع أكثر من ثلاثة مستويات من المادة التحليلية بالإضافة إلى المادة الغفل. وبالنسبة للاستجابة غير الخطية تحدد الاستجابة عند منحنى يزيد عن 7 مستويات مع التكرار لأكثر	للمعايرة الخطية: معامل الارتجاع للمحاليل النمطية التحليلية أكثر من (r) 0.99 الانحراف القياسي للمخلفات: أقل من 0.2 وللوظيفة متعددة الحدود أكثر من (r) 0.95	انظر 2-1

البارامترات	المستوى (المستوى ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			أسلوب التنقية	
	الحد المقبول	من 3 مرات. يختبر أثر المصفوفة مع المادة التحليلية النموذجية والمصفوفات.	الأسلوب الكمي	
4-3 دقة وإحكام المجال التحليلي، وحد الاكتشاف، وحد قياس الكمية	خلاصة غفل و/أو الحد المقبول	تحلل المجموعات النموذجية للعينة/ المصفوفة: باستخدام أكثر من خمس مقادير من المقادير التحليلية الممزوجة عند صفر وعند الحد المقبول. وثلاثة مقادير ممزوجة عند ضعف الحد المقبول. يجب توزيع اختبارات الاستعادة بين المحللين الذين يستخدمون نفس الأسلوب ونفس الأدوات في التحليل	يجب أن يكون متوسط الاستعادة ومعامل التغير في حدود النطاقات الموضحة بالجدول 3	انظر التعليقات في 1-3
5-3 الخصوصية النوعية وانتقائية المادة التحليلية المكتشفة	عند الحد المقبول	تفحص خصائص أداء أجهزة الكشف المستخدمة وتقرن بتلك المحددة في الأسلوب. تفحص استجابة نوع واحد من كل سلعة نموذجية. وإلا فيتم الاختبار كما هو موضح في القسم 4-1	الاستجابات التي يتم قياسها أي تقتصر فقط على المادة التحليلية. أما أداء جهاز الكشف (الحساسية والانتقائية) فيجب أن يكون مماثلاً أو أفضل مما هو محدد بالأسلوب. انظر القسم 4-1	يمكن أن تختلف الاستجابة النسبية لمواد الكشف من نموذج إلى نموذج. ويعتبر الفحص المناسب للخصوصية النوعية للكشف أمراً ضرورياً للحصول على نتائج يمكن الاعتماد عليها. تقارن استجابة المادة الغفل مع الذروة النموذجية المبلغة عن الخلاصة الغفل. انظر تعليقات أخرى تحت القسم 4-1
6-3 تجانس المادة التحليلية	عند الحد المقبول أو المخلفات التي يتم اكتشافها جيداً	يتم اختيار سلعتين نموذجيتين ذات طبيعة مختلفة	معامل تغير المخلفات في المقادير التحليلية أقل من 10 في المائة	يتم إجراء التجارب للتأكد من تشابه ظروف التطبيق ومدى انطباق البارامترات التي تم الحصول عليها من المختبر الذي تحقق من الأسلوب. وعندما تعلن نتائج الاختبار في معامل مشابه لتغير المخلفات في المقادير التحليلية، يمكن اعتبار ظروف تجهيز العينة مشابهة، ولا يتطلب الأمر إجراء اختبارات أخرى للتحقق من صحة الأسلوب.

تعليقات	المعايير	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المستوى (المستوى ت)	البارامترات
	أسلوب التنقية	الأسلوب الكمي		
	تحقيق التجانس فقد لا يكون ضروريا			
يمكن حذف هذا الاختبار إذا توافرت معلومات كاملة عن ثبات المادة التحليلية مع الأسلوب أو إذا كان الأسلوب يستخدم بدلا من أسلوب سبق استخدامه مع المادة التحليلية وأنه قد تم الحصول من الأسلوب السابق على معلومات بشأن الثبات.	انظر 1-1	انظر 1-1	انظر 1-1	7-3 ثبات المادة التحليلية في الخلاصات والمحاليل القياسية

الجدول 3 المعايير التي تتبع داخل المختبر لإقرار الأسلوب الذي يستخدم لتحليل مبيدات الآفات

الصدق (2)	التكاثر		التكرارية		التركيز
	معامل التغير $CV_L\%^4$	معامل التغير $CV_A\%^3$	معامل التغير $CV_L\%^4$	معامل التغير $CV_A\%^3$	
متوسط نطاق النسبة المئوية للاستعادة					
120-50	54	53	36	35	$\mu\text{g/kg}$
120-60	46	45	32	30	0.01 mg/kg
120-70	34	32	22	20	$\leq 0.01\text{ mg/kg}$
110-70	25	23	18	15	1 mg/kg
110-70	19	16	14	10	$\leq 0.1\text{ mg/kg}$
					$> 1\text{ mg/kg}$

1- باتباع أسلوب تعدد المخلفات قد تكون هناك مواد تحليلية معينة لا يتسنى استيفاء معايير الأداء الكمية لها. ويعتمد مدى قبول البيانات التي يتم إنتاجها في هذه الظروف على الغرض من التحليل مع ضرورة استيفاء المعايير المشار إليها إلى أبعد درجة تقنية ممكنة مثلما عند إجراء الفحص لمعرفة مدى الامتثال للحد الأقصى للمخلفات، في حين أن أي بيانات تقل عن الحد الأقصى للمخلفات ربما تكون مقبول مع درجة أعلى من عدم اليقين.

2- تعتبر نطاقات الاستعادة هذه ملائمة لأسلوب تعدد المخلفات. وقد يكون من الضروري اتباع معايير أكثر صرامة لبعض الأغراض مثل أساليب المواد التحليلية الفرادية أو مخلفات العقاقير البيطرية (انظر Codex V3, 1996).

3- معامل التغير A: هو معامل التغير في التحليل الذي يستبعد تجهيز العينة. ويمكن تقدير البارامتر من الاختبارات التي تجرى بمواد مرجعية أو مقادير تحليلية ممزوجة قبل الاستخلاص. ويمكن استخدام المادة المرجعية التي تم إعدادها في المختبر في غيبة مادة مرجعية معتمدة.

4- معامل التغير L: معامل التغير الشامل لنتائج المختبر، وتصل نسبة تغير المخلفات إلى 10 في المائة بين المقادير التحليلية (معامل تغير المخلفات في المقادير التحليلية) (CV_{sp}) ملاحظة: يمكن احتساب معامل تغير المخلفات بين المقادير التحليلية عند وجود شكوك في قياس المقادير التكرارية للعينات (CV_L) التي تحتوى على مخلفات؛ $CV_L^2 = CV_{sp}^2 + CV_A^2$.

الجدول 4 - متطلبات التحقق من صحة الأداء

بارامتر	المستوى (المستوى ت)	رقم التحليل أو نوع الاختبار المطلوب	المعايير	تعليقات
			الأسلوب الكمي	أسلوب التنقية
4- مراقبة الجودة (التحقق من صحة الأداء)				
1-4 الأساليب التي تستخدم بانتظام				
1-1-4 ملاءمة المواد الكيماوية والمكثفات والكاشفات		لكل مجموعة جديدة، تختبر المواد الكاشفة ومدى إمكانية استخدام المذيبات والمكثفات والكاشفات. يتم إجراء عملية الاشتقاق بدون عينة	لا توجد استجابة تداخلية تزيد عن 0.3 من المستوى الأدنى للمعايرة	بالتناوب، إذا كانت مادة العينة والمعايرة والاستعادة مرضية فهذا معناه التأكد من ملاءمة المادة الكاشفة..الخ.
2-1-4 المعايرة والنطاق التحليلي		يمكن استخدام درجة واحدة للمعايرة مع عدد من المزائج القياسية، إذا جاء تقاطع أداء المعايرة قريبا من الصفر. تطبق المعايرة متعددة النقاط في (3x2) للتأكيد الكمي	يمكن اعتبار المجموعة التحليلية تحت الرقابة الإحصائية إذا تم حقن المقاييس التحليلية وخلصات العينة بالتناوب. ويكون حساب الانحراف القياسي من المخلفات النسبية هو أقل من 0.1	تحقن المحاليل والعينات القياسية بالتناوب. يمكن أن يؤدي الحقن القياسي المناسب إلى إتاحة بديل يوفر الوقت للمعايرة متعددة النقاط وبخاصة إذا لم تتوفر العينات الآلية. مع حدوث تغيرات في استجابة النظام، يتم إجراء المعايرة متعددة النقاط بانتظام للتأكد من أن التقاطع قريب من الصفر. لا تعد المعايرة متعددة النقاط ضرورية من أجل التأكد الكمي إذا كان معامل المعايرة قريبا من العينة من حيث التركيز
3-1-4 الدقة والإحكام	داخل النطاق التحليلي	يتم في كل كمية تحليلية إدخال أكثر من عينة سواء كانت مقواة أو مع مزيج قياسي. أو إعادة تحليل المقدار المكرر من العينة الإيجابية	يكون أداء المادة الكاشفة والعمود الكروماتوغرافي مساويا أو أفضل مما هو موضح بالأسلوب. ويفضل أن تكون جميع المواد المستعادة في حدود حد الإنذار الصادر عن خريطة المراقبة المنشأة طبقا للقسم 4-2-5. وعلى المدى الطويل يمكن أن تخرج عينة من كل 20 أو 100 عينة عن حد العمل وحد الإنذار على التوالي. ويجب تكرار الكمية التحليلية إذا جاءت المواد المستعادة خارج نطاق حدود العمل أو تجاوزت نتائج التحليلات المكررة للعينة الإيجابية النطاق الحرج. $2.8 * CV_{Typ} Q C_{max} - C_{min} >$ و Q هو متوسط المخلفات الذي تم الحصول عليه من	يتم تقوية المقدار التحليلي بمزائج قياسية. ويتم تغيير المزائج القياسية في كميات مختلفة لاستعادة جميع المواد التحليلية المطلوبة على فترات منتظمة، وأن يتم بالتناوب إجراء دراسات للاستعادة عند الحد المقبول وكذلك عند المستوى الأدنى للمعايرة وعند ضعف الحد المقبول، حيثما يكون مناسباً، لتأكيد انطباق الأسلوب داخل النطاق التحليلي. أما تكرار دراسة عمليات الاستعادة عند الحد المقبول فيجب أن يكون ضعف أو ثلاثة أضعاف ما هو متبع في المستويات الأخرى.

<p>يمكن أن يحل تكرار التحليل للنتائج الإيجابية محل اختبار الاستعادة في كمية معينة. فيما يتعلق بأسلوب تعدد المخلفات، يتم إعداد مزائج قياسية لسلعة/عينة معينة للوصول إلى المادة التحليلية التي يمكن أن تنشأ في عينة معينة. ويجب عند اختيار مزيج واحد للمواد التحليلية التأكد من إمكانية الفصل/الاكتشاف بدون مشاكل لتحديد الهوية بصفة مبدئية، يتم إعداد الكميات التحليلية التي تشتمل على المزيج الملائم لاختبار الكشف والعينات.</p> <p>من أجل الوصول إلى التحديد/التوكيد الكمي يجب أن تشتمل الكمية التحليلية على مزيج اختبار الكشف، وعدد مناسب من مزائج المعايرة، وعينات مقواة أو عينة واحدة إيجابية مكررة والعينات الإيجابية الجديدة. يتم حقن المعايير القياسية والعينات بالتناوب.</p>	<p>القياسات التكرارية، أما CV_{Typ} فهو درجة التكاثر المختبرية التي تشمل عدم التأكد من تجهيز العينة والتحليل.</p>				
<p>يشار أحيانا إلى ذلك بأنه اختبار "مدى ملاءمة النظام". يتم إعداد مزيج اختبار الكشف عند اتباع كل أسلوب من أساليب الكشف. يتم اختيار مكونات المزيج بما يدل على البارامترات المميزة للفصل الكروماتوغرافي والكشف. يتم ضبط قاعدة بيانات قيمة الاستبقاء النسبية للذروة بالنسبة لمركبات مزيج اختبار الكشف والمواد التحليلية المستخدمة في المعايرة. ويحدد معامل الاستجابة النسبي لنظام الكشف. يتم أداء التأكد الكمي مع المعايير التحليلية المعدة في خلاصة مادة المصروفة إذا كان أثر المصروفة واضحا.</p>	<p>يجب أن تكون أداة مادة الكشف في حدود النطاق المحدد. ينبغي أن تكون المادة التحليلية فوق المستوى الأدنى للمعايرة أو حد اتخاذ القرار بالنسبة للمركبات المحظورة</p>	<p>يجب أن تكون T_f و R_s في المركبات المختبرية وعوامل الاستجابة النسبية وحد الكشف في حدود النطاق المحدد. ويجب أن يكون الاستبقاء النسبي في حدود 2 في المائة بالنسبة لـ GLC و 5 في المائة بالنسبة للفصل اللوني للسوائل. ويجب أن يكون أداة مادة الكشف في حدود النطاق المحدد. أما المستخلصات الفرعية من العينات التي تتداخل مع المادة التحليلية فيجب ألا تزيد عن 0.3 من المستوى الأدنى للمعايرة. ويجب أن يكون مقياس الاستعادة</p>	<p>يتم إدخال مزيج لاختبار عملية الكشف في كل كمية كروماتوغرافية. وإدخال سلعة غير معالجة (في حالة توافرها) في الكمية التحليلية. تستخدم الإضافة القياسية إذا لم توجد عينة غير معالجة (تشبه العينات التي تم تحليلها في الكمية). تأكيد هوية وكمية كل مادة تحليلية موجودة لتكون أكثر من 0.7 من مستوى الحد المقبول.</p>	<p>4-1-4 انتقائية الفصل، وخصوصية الكشف، وأداء المواد الكاشفة</p>	

		المضاف في حدود نطاق استعادة المادة التحليلية.		
5-1-4	تجانس المادة التحليلية في العينة المجهزة	يتم اختيار عينة إيجابية عشوائية. يكرر تحليل مقدار تحليلي أو مقدارين	عند تركيز للمادة التحليلية يسهل كشفه	المخلفات التي تم قياسها في يومين مختلفين يجب أن تكون في حدود حد التكاثر للمقادير التحليلية التكرارية $2.8 * CV_{Ltyp} Q C_{max} - C_{min} \leq Q$ هو متوسط المخلفات الناشئة عن القياسات التكرارية. CV_{Ltyp} هو عدم التأكد من تجهيز العينة والتحليل الناشئ المتحقق أثناء إقرار صحة الأسلوب.
6-1-4	كفاءة الاستخلاص			لا يمكن التحكم في كفاءة الاستخلاص أثناء التحليل. ولضمان الكفاءة المناسبة يجب تنفيذ إجراء الاستخلاص الذي تم التصديق عليه دون أى تغيير.
7-1-4	مدة التحليل			لا يجب تخزين العينات، والخلاصات الخ، لمدة أكثر من المدة التي اختبر فيها ثبات التخزين أثناء إقرار الأسلوب. ويجب مراقبة ظروف التخزين وتسجيلها بصفة منتظمة
2-4 الكشف على المادة التحليلية من وقت لآخر				
تأتى الاستثناءات التالية عقب الاختبارات الواردة في 1-4				
1-2-4	الدقة والإحكام	إعادة تحليل مقدار تحليلي آخر، تستخدم الإضافة القياسية عند مستوى المادة التحليلية التي يتم قياسها	في حدود الحد المقبول	المخلفات التي تم قياسها في يومين مختلفين يجب أن تكون داخل النطاق الحرج $2.8 * CV_{Ltyp} Q C_{max} - C_{min} \leq Q$ هو متوسط المخلفات المتحصلة عن تكرار القياسات. يتم الحصول على CV_{Ltyp} أثناء إقرار الأسلوب. تكون الاستعادة عقب الإضافة القياسية في نطاق حدود العمل
3-4 أساليب تستخدم على فترات غير منتظمة				
تأتى الاستثناءات التالية عقب الاختبارات الواردة في 1-4				
1-3-4	الدقة والأحكام (التكرارية)	يتم إدخال عينة مقواة عند المستوى الأدنى للمعايرة وعينتان عند الحد المقبول في كل مجموعة تحليلية. وتستخدم الإضافة القياسية إذا لم تتوافر العينة غير المعالجة (المشابهة للعينة التي تم تحليلها في المجموعة.	عند الحد المقبول والمستوى الأدنى للمعايرة	يجب أن تكون هناك مادتان مستعدتان على الأقل عند حدود الإنذار، ويمكن أن تكون عينة واحدة في نطاق حد العمل. المخلفات التي تم قياسها في المقادير التكرارية داخل النطاق الحرج $f(n) * CV_{Ltyp} Q 2.8 * CV_{Ltyp} Q \text{ or } C_{max} - C_{min} \leq C_{max} - C_{min} \leq Q$ هو متوسط المخلفات المتحصلة عن تكرار القياسات.

		يجرى تحليل لأكثر من مقدارين تحليليين	CV _{Typ} هو ما يتم الحصول عليه أثناء إقرار الأسلوب. f _(n) هي عامل حساب النطاق الأقصى، اعتمادا على عدد من العينات التكرارية.
4-4 التغييرات في تنفيذ الأسلوب			
التغيير	بارامترات يلزم اختبارها	لاختبار الأساليب ومعايير القبول انظر الأقسام الملائمة في الملحق الأول	
1-4-4 العمود الكروماتوغرافي	تختبر انتقائية الفصل، والتحلل وعدم القدرة على إحداث الأثر المطلوب وقيم الاستبقاء النسبية للذروة.	يجب ألا تتأثر خصائص الأداء	يطبق أى اختبار مناسب للمزيج للحصول على معلومات بشأن أداء العمود
2-4-4 المعدات اللازمة لتجهيز العينة	تجانس العينة المجهزة. ثبات المواد التحليلية	يتم إجراء الاختبار الوارد في 6-1 و 7-1 ويجب أن يعطيا نتائج تتماشى مع المعايير ذات الصلة.	يكون اختبار التجانس ضروريا إذا كانت درجة السحق و/أو المزج أقل مما تؤديه المعدات الأصلية. ويتطلب الأمر اختبار ثبات المواد التحليلية عند زيادة فترة التجهيز والحرارة زيادة كبيرة.
3-4-4 معدات الاستخلاص	تقارن مستويات المخلفات التي تحدث ميدانيا والتي تم كشفها بالمعدات القديمة والجديدة في أكثر من خمس حالات	يجب ألا يكون متوسط المخلفات مختلفا عن مستوى p=0.05	يعتبر الاختبار ضروريا عند استخدام نوع جديد من المعدات.
4-4-4 الكشف	يجرى اختبار على انتقائية الفصل وانتقائية وحساسية الكشف	يجب أن تكون خصائص الأداء مساوية أو أفضل من الخصائص الموضحة في وصف الأسلوب	تختبر القدرة على الكشف بشكل منفصل باستخدام معدات الكشف الجديدة.
5-4-4 المحلل	يجرى أكثر من 5 اختبارات للاستعادة في كل مستوى (المستوى الأدنى للمعايرة، والحد المقبول وعند ضعف وثلاثة أضعاف الحد المقبول). إعادة تحليل مادة غفل واحدة، ومادتين إيجابيتين (غير معروفتين للمحلل)	يجب أن تكون جميع النتائج داخل حدود الإنذار الموضحة بالنسبة للأسلوب في المختبر. يكون التحليل التكراري للعينة داخل النطاق الحرج	هناك حد أدنى من المتطلبات. هناك مختبرات في بعض مناطق العمل في مجال المخلفات تستخدم أسلوبا أكثر تفصيلا يشمل: (1) إنشاء منحني قياسى داخل المعايير المقبولة؛ (2) إجراء محاولتين تحليليتين على الأقل على كل مصفوفة تحتوى على مواد تحليلية نموذجية تم تقويتها بواسطة المحلل على ثلاث مستويات مزدوجة على الأقل؛ (3) محاولة تجريبية واحدة على الأقل تحتوى على عينات مقواة، 3 مستويات مزدوجة تقدم على أنها غير معروفة للمحلل. يجب أن تكون جميع النتائج مستوفاة لمعايير القبول، أو يتم تكرارها.
6-4-4 المختبر	قياس الدقة والإحكام بإجراء أكثر من ثلاثة اختبارات عند كل مستوى (المستوى الأدنى للمعايرة، والحد المقبول وعند ضعف أو ثلاثة	يجب أن تكون جميع النتائج داخل حدود الإنذار الموضحة عند إقرار الأسلوب.	يجب إرساء القدرة التكرارية للأسلوب في ظل الظروف الجديدة، ويجب أن يتم ذلك بواسطة أكثر من محلل إن أمكن.

		أضعاف الحد المقبول بواسطة محللين مختلفين وعلى أيام مختلفة.	
--	--	---	--

الجدول 5 – سلع/عينات نموذجية تستخدم للإقرار بصحة الإجراءات التحليلية لمخلفات المبيدات

المجموعة السلعية	الخصائص المشتركة	فئة السلعة ⁶	العينات النموذجية
المنتجات النباتية			
أولاً -	زيادة المحتوى من المياه والكلوروفيل	الخضروات الورقية خضروات براسيكا الورقية الخضروات البقولية	السيانخ أو الخس والقرنبيط والكرنب واللفت، والفاصوليا الخضراء
ثانياً -	محتوى عال من المياه ومحتوى منخفض من الكلوروفيل أو بدون كلوروفيل	الفواكه التفاحية، الفواكه المنواة، الثمرات اللببية، الفواكه الصغيرة، الخضروات المثمرة، الخضروات الجذرية	التفاح، الكمثرى الخوخ، الكرز الفاولة، العنب الطماطم، الفلفل، البطيخ المشروم، البطاطس، الجزر، البقدونس
ثالثاً -	محتوى عال من الحمض	الفواكه الحمضية	البرتقال والليمون
رابعاً -	محتوى عال من السكر		العنب والبلح
خامساً -	محتوى عال من الزيوت أو الدهون	البذور الزيتية - جوز الهند	الأفوكادو، وحبوب عباد الشمس، الجوز، والجوز الأمريكى، الفسق
سادساً -	مواد جافة	حبوب منتجات الحبوب	القمح، والأرز أو الذرة نخالة القمح، دقيق القمح
	سلع تحتاج إلى اختبارات فرادية		مثل الثوم، الأفيون، الشاي، التوابل، التوت البرى
منتجات من أصل حيوانى			
	اللحوم		لحوم الماشية
	فضلات الذبيحة التى تستخدم فى الطعام		الكبد - الكلى
	الدهون		دهون اللحوم
	اللبن		لبن الأبقار
	البيض		بيض الدواجن

⁶ الدستور الغذائى، المجلد الثانى - مخلفات المبيدات فى الأغذية. الصفحات 147-365، منظمة الأغذية والزراعة. 1999.

الجدول 6- أمثلة لأساليب الكشف التي تناسب التحليل التوكيدي للمواد

المعيار	أسلوب الكشف
إذا أمكن رصد عدد كاف من الأيونات التشخيصية	LC or GC and Mass spectrometry
إذا كان التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية مميزا	UV LC-DAD or scanning
إلى جانب تقنيات أخرى	LC – fluorescence
إلى جانب تقنيات أخرى	2-D TLC – (spectrophotometry)
إذا تزاوج مع اثنين أو أكثر من تقنيات الفصل (1)	GC-ECD, NPD, FPD
إذا لم يكن الأسلوب الذي تم اختياره أو لا	Derivatisation
إلى جانب تقنيات أخرى	LC-immunogram
إلى جانب تقنيات أخرى	LC-UV/VIS (single wavelength)

(1) نظم كروماتوغرافية أخرى (تطبق جوانب ثابتة و/أو متحركة من الأساليب المختلفة للانتقائية) أو تقنيات أخرى.

مسرد المصطلحات

الحد المقبول	قيمة تركيز المادة التحليلية بما يتوافق مع الحد التنظيمي أو قيمة الخط الإرشادي الذي يشكل الغرض من التحليل. مثل الحد الأقصى لمستوى المخلفات والحد الأقصى لمستوى المبيد، والمعياري التجاري، وحد التركيز المستهدف. (تقدير الشكل الغذائي)، مستوى القبول (البيئة) الخ. ولا يمكن أن يكون هناك حد مقبول لمادة بدون حد أقصى لمستوى المخلفات أو مادة محظورة (وفي الواقع فهي تكون عند درجة الصفر أو لا يكون هناك حد لها) أو ربما تكون هي التركيز المستهدف الذي ينبغي التأكد من اكتشاف المخلفات به (حد العمل أو الحد الإداري).
الضبط	اقتراب التوافق بين نتيجة الاختبار والقيمة المرجعية المقبولة.
الخطا الأولى	احتمال ان يكون التركيز الحقيقي للمادة التحليلية في العينة المختبرية اقل من قيمة معينة (مثل الحد المقبول) عندما تشير القياسات التي تجرى على جزء أو أكثر من الأجزاء التحليلية/الاختبارية أن التركيز يتجاوز تلك القيمة (إيجابية زائفة). وعادة ما تكون القيم المقبولة لهذا الاحتمال بين 1 إلى 5 في المائة.
المادة التحليلية	المادة الكيميائية المتوخاة أو المحددة في العينة
تجانس المادة التحليلية (في عينة)	انتظام انتشار المادة التحليلية في مصفوفة. وتعتمد المتغيرية في النتائج التحليلية الناشئة عن تجهيز العينة على حجم الجزء التحليلي. ويصف العامل الثابت 7 في أخذ العينة العلاقة بين حجم الجزء التحليلي والتغير المتوقع في عينة تحليلية تم مزجها مزجا جيدا. $(KS = w (CV_{sp}))$ حيث تكون 8 هي المقدار التحليلي للكتلة، ويكون معامل تغير المخلفات في المقادير التحليلية CV_{sp} هو معامل تغير تركيز المادة التحليلية في المقادير التحليلية المكررة $w [g]$ التي تسحب من العينة التحليلية.
المقدار التحليلي	كمية نموذجية للمادة المستخلصة من العينة التحليلية، ذات حجم مناسب يتيح إمكانية قياس تركيز المخلفات.
العينة التحليلية	المادة المُعدة للتحليل والماخوذة من العينة المختبرية، وذلك عن طريق فصل مقدار من المنتج الذي سيتم تحليله، ثم بعد ذلك يتم مزجه وطحنه وتقطيعه. الخ بحيث يتم أخذ المقادير التحليلية بأقل نسبة من الأخطاء.
التطبيق والملاءمة	المواد التحليلية، والمصفوفات والمركبات التي وجد ان هناك اسلوب تحليل يلائمها
الخطا المتجازئ خطأ بيتا:	احتمال ان يكون التركيز الحقيقي للمادة التحليلية في العينة المختبرية اكثر من قيمة معينة (مثل الحد المقبول). عندما يظهر القياس الذي تم إجراؤه على واحد أو أكثر من المقادير التحليلية أن المركز لا يتجاوز تلك القيمة (سلبى زائف). عادة ما تكون القيم المقبولة بالنسبة لهذه الاحتمالية من 1 إلى 5 في المائة.
الانحراف	الاختلاف بين متوسط القيمة التي تم قياسها لمادة معينة والقيمة المرجعية المقبولة. والانحراف هو الخطأ الإجمالي المنتظم إذا ما قورن بالخطأ العشوائي. ويمكن أن يساهم عنصر نظامي أو أكثر في الانحراف. ويشار إلى الاختلاف النظامي الكبير عن القيمة المرجعية المقبولة بأنه القيمة الانحرافية الكبيرة.
مجموعه سلعية	مجموعة من الاغذية او الاعلاف الحيوانية تشترك في قدر كاف من الخصائص الكيميائية بحيث تصبح متشابهة عند استخدامها لأغراض التحليل بواسطة أسلوب من الأساليب. ويمكن أن تستند الخصائص إلى مكونات رئيسية (مثل المياه، والدهون، والسكر، والحمض) أو إلى علاقات بيولوجية، ويمكن تحديدها عن طريق التشريعات.
الاسلوب التوكيدي	اساليب تتيح معلومات كاملة أو تكملية تمكن من التعرف على المادة التحليلية بدرجة مقبولة من اليقين [عند الحد المقبول أو المستوى المرغوب]. وتتيح الأساليب التوكيدية، بقدر المستطاع، معلومات عن الخصائص الكيميائية للمادة التحليلية، ويفضل أن يكون ذلك باستخدام تقنيات سبكترومترية. وإذا كانت هناك تقنية واحدة تفنق إلى القدر الكافي من الخصوصية النوعية، حينئذ يمكن التأكد باتباع إجراءات إضافية تضم مجموعة مناسبة من عمليات التنظيف والفصل الكروماتوغرافي، والكشف الانتقائي. ويمكن أن تتيح الاختبارات الأحيائية بعض البيانات التوكيدية. وبالإضافة إلى تأكيد هوية المادة التحليلية، تحتاج نسبة تركيزها أيضا إلى تأكيد. ويمكن أن يتحقق ذلك بتحليل مقدار مختبري ثانٍ و/أو إعادة تحليل المقدار المختبري الأولي باتباع أسلوب مناسب بديل (مثل عمود مختلف و/أو كاشف). ويمكن إجراء التوكيد النوعي والكمي باتباع نفس الأسلوب، عندما يكون ذلك ملائما.
حد اتخاذ القرار	الحد الذي يقرر عنده ان تركيز المادة التحليلية الموجودة في عينة يتجاوز فعلا حد احتمالية الخطأ. وفي حالة المواد التي تحصل على حد مقبول يساوى صفر يكون حد اتخاذ القرار هو المستوى الأدنى للتركيز، وهو الذي يتمكن الأسلوب المتبع عنده من التمييز إحصائيا ما إذا كانت المادة

التحليلية حاضرة. والمستوى الأدنى من التركيز هو حد الكشف طبقا لبعض التعريفات (عادة ما تكون $\alpha = 1\%$). وفي حالة المواد التي يكون الحد المقبول لها مستقرا، يكون المستوى الأدنى للتركيز هو مستوى التركيز الذي يتم قياسه، والذي في حالة تجاوزه، يمكن اتخاذ قرار باحتمالية إحصائية 1-a يقرر ما إذا كان المحتوى التحليلي الذي تم التعرف عليه يتجاوز الحد المقبول فعلا.	
أقل تركيز حقيقي في المادة التحليلية يمكن كشفه والتعرف عليه وقياسه في عينة بها خطأ بيتا (سلبية زائفة). وفي حالة المواد المحظورة يكون مصطلح CCB هو الحد الأدنى للتركيز الذي يتمكن فيه أسلوب التحليل من تحديد المادة التحليلية في العينات الملوثة باحتمالية إحصائية 1 - β . وفي حالة المواد التي يوجد بها نسبة مستقرة من الحد الأقصى للمخلفات، يكون الحد الأدنى للتركيز هو نسبة التركيز الذي يتمكن عنده الأسلوب من كشف العينات التي تتجاوز الحد الأقصى للمخلفات باحتمالية إحصائية 1 - β . عندما يطبق ذلك على أدنى تركيز يمكن كشفه فإن البارامتر يكون الهدف منه هو تقديم معلومات تعادل حد قياس الكمية، ولكن الحد الأدنى للتركيز عادة ما يرتبط بالاحتمالية الإحصائية المحددة للكشف، ولذلك يفضل أن تكون أعلى من حد قياس الكمية.	القدرة على الكشف (الحد الأدنى للتركيز)
مزيج من المقاييس التحليلية التي تستخدم لفحص احوال الفصل والكشف الكروماتوغرافي. ومن الضروري أن يحتوي مزيج اختبار الكشف على مواد تحليلية تتيح معلومات عن الانتقائية وعوامل استجابة الكاشفات وفقدان النشاط الكيميائي (مثل التي توصف بعامل التبعية) وقوة فصل العمود (مثل التحلل) وإكثار قيم الاستبقاء النسبية للدروة. ويمكن أن يكون مزيج اختبار الكشف في عمود أو كاشف.	مزيج اختبار الكشف
انظر خطأ بيتا	نتيجة سلبية زائفة
انظر الخطا الاولى	نتيجة سلبية إيجابية
اسلوب مصمم لكشف المواد التي يوجد لها شطر مشترك او هيكل كيميائي متشابه. مثل حمض الخل، وثنائي كبريت الكرباميد، وميثيل الكرباميك	اسلوب المجموعات المحددة
مخلفات مادة تحليلية في مصفوفة نشأت دونما توقع والتي يمكن ان تستخدمها مستويات التتبع، بخلاف المخلفات التي تنشأ عن التقوية المخبرية للعينات. وكذلك المخلفات المتحللة.	المخلفات العرضية
اسلوب يكون مناسباً لتحديد واحد أو أكثر من المركبات المحددة. وقد يتطلب الأمر استخدام اسلوب فردي منفصل، وعلى سبيل المثال لتحديد بعض الأيض الذي يدخل في تحديد مخلفات مبيدات فنادية أو عقاقير بيطرية.	اسلوب فردي
العينة كما يتم استلامها في المختبر (لا تشمل التعبئة)	عينة المختبر
أقل درجة من المركز تتيح إمكانية التعرف على المادة التحليلية وتعرف عموماً بحد التركيز الأدنى للمادة التحليلية في عينة الاختبار، والتي يمكن قياسها على احتمال أن المادة التحليلية موجودة في تركيز يزيد عما هو في العينة الغفل. وقد أوصى الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية والمنظمة الدولية للتوحيد القياسي باستخدام التعبير المختصر LD (حد الكشف)، انظر أيضاً حد اتخاذ القرار.	حد الكشف
الحد الأدنى من تركيز المادة التحليلية الذي يمكن قياسه. ويعرف عموماً بأنه الحد الأدنى لتركيز المادة التحليلية في عينة الاختبار والذي يمكن تحديده بالإحكام والدقة المقبولين (التكرارية) في ظل الظروف المعروفة للاختبار. انظر أيضاً القدرة على الكشف.	حد قياس الكمية
الحد الأدنى من تركيز المادة التحليلية التي تم كشفها وقياسها بالمعايرة مع نظام الكشف. ويمكن ان يطلق عليه محلول مركز في عينة الاختبار أو كتلة، ولا يجب أن يدخل فيها شيء من العينة الغفل.	المستوى الأدنى للمعايرة
مادة أو مركب ماخوذ كعينة من أجل الدراسات التحليلية، باستثناء المادة التحليلية	مصفوفة
مادة عينة لا تحتوي على أي مستوى يمكن اكتشافه من المادة التحليلية المرغوب فيها.	مصفوفة غفل
معايرة باستخدام معايير تم إعدادها في الخلاصة المأخوذة من السلعة التي تم تحليلها (أو السلعة النموذجية). والغرض من ذلك هو تعويض آثار المستخلصات الفرعية على نظام التحديد. وغالباً ما تكون هذه الآثار غير متوقعة، ولكن المعايرة المصفوفية قد لا تكون ضرورية عندما لا يكون للمستخلصات الفرعية تأثير يذكر.	معايرة مصفوفية
سلسلة الإجراءات التي تتبع ابتداءً من استلام العينة من أجل إجراء التحليل حتى ظهور النتيجة النهائية.	الاسلوب
عملية التحقق بان الاسلوب مناسب للغرض المعد من اجله.	التحقق من الاسلوب
اسلوب يناسب تحديد وقياس مجموعة من المواد التحليلية وعادة ما تكون في عدد من المصفوفات المختلفة	اسلوب تعدد المخلفات

نتيجة سلبية	نتيجة تشير إلى ان المادة التحليلية ليست موجودة عند الحد الأدنى للمعايرة او أكثر منه (انظر ايضا حد الكشف)
التحقق من الاداء	مجموعة من بيانات مراقبة الجودة متولدة اثناء تحليل مجموعات من العينات لتدعيم صحة التحليلات الجارية. يمكن استخدام البيانات لتحسين بارامترات أداء الأسلوب
نتيجة إيجابية	نتيجة تشير إلى وجود المادة التحليلية بتركيز عند المستوى الأدنى للمعايرة او يزيد عليه
إحكام	دنو الأنسجام بين نتائج الاختبار المستقلة والتي تم الحصول عليها في ظروف معروفة
الأسلوب الكمي	اسلوب قادر على إظهار نتائج، معبرا عنها بالقيم العددية في وحدات مناسبة، بدرجة من الدقة والإحكام تلائم الغرض. ويجب أن تتمشى درجة الإحكام والصدق مع المعايير المحددة في الجدول 3
الاستعادة	جزء او نسبة مئوية من المادة التحليلية تم استعادتها عقب استخلاص وتحليل العينة الغفل اضيفت إليها المادة التحليلية بنسبة تركيز معروفة (عينة ممزوجة أو مادة مرجعية)
مادة المتفاعل	تحليل كامل تم إجراؤه دون إدخال اي مواد كعينة لأغراض مراقبة الجودة
مادة مرجعية	مادة تكون واحدة او أكثر من تركيزات مادتها التحليلية متجانسة بالقدر الكافي وراسخة كي تستخدم في تقدير قياس أسلوب من الأساليب، أو تحديد قيم لمواد أخرى. وفي سياق هذه الوثيقة لا يستخدم تعبير "مادة مرجعية" للإشارة إلى مواد تستخدم في معايرة جهاز
الاسلوب المرجعي	اسلوب تحليلي كمي ذو مصداقية مؤكدة يتميز بالصدق، والخصوصية النوعية، والإحكام والقدرة على الكشف. وتدرس هذه الأساليب بشكل تعاوني بوجه عام وعادة ما تعتمد على التحليل الطيفي الجزيئي. ويكون وضع الأسلوب المرجعي جيدا إذا ما تم تنفيذ الأسلوب طبقا لنظام مناسب لضمان الجودة.
الإجراء المرجعي	إجراء ذو كفاءة راسخة وإذا لم يتيسر ذلك، يمكن ان يكون الإجراء المرجعي إجراء ذو كفاءة عالية من الناحية النظرية ويختلف عن الإجراء محل الاختبار.
القابلية للتكرار	الإحكام في ظروف التكرار. اي الظروف التي يتم فيها الخروج بنتائج مستقلة باستخدام ذات الأسلوب مع مقادير تحليلية تكرارية في نفس المختبر بواسطة نفس المشغل وباستخدام ذات المعدات خلال فترات زمنية قصيرة. (المنظمة الدولية للتوحيد القياسي 1-3534).
المادة التحليلية النموذجية	مادة تحليلية يتم اختيارها لتمثيل مجموعة من المواد التحليلية يمكن ان تكون متشابهة في ادائها باستخدام أسلوب تعدد المخلفات التحليلية، ويكون لها نفس الخصائص الكيميزيائية مثل الهيكل، والتحلل بالماء K_{ow} والاستقطابية، والقابلية للتطاير، والثبات الهيدروولوجي pK_a etc
المادة التحليلية النموذجية	مادة تحليلية لها نفس الخصائص الكيميزيائية وتدخل في نطاق خصائص المواد التحليلية النموذجية.
القدرة على التكاثر	دنو التوافق بين النتائج المتحققة عن نفس الأسلوب باستخدام مقادير تحليلية تكرارية بمشغلات مختلفة وباستخدام معدات مختلفة (القدرة على التكاثر داخل المختبر). وكذلك يكون لها نفس القدرة على التكاثر عندما تجرى التجارب في مختبرات مختلفة.
سلعه نموذجيه	غذاء او علف فردي يستخدم لتمثيل مجموعة سلعية من اجل إقرار صحة الأسلوب. ويمكن اعتبار السلعة نموذجية على أساس تقارب عناصر السلعة مثل الماء، والدهون/الزيوت، والحامض، والسكر، والكوروفيل، أو الأنسجة البيولوجية المتشابهة، الخ.
الفظاظه	قدرة اي عمليات قياس كيميائية على مقاومة التغيرات في النتائج المخبرية عندما تتعرض لتغيرات طفيفة في المتغيرات الإجرائية للأسلوب، وفي المختبرات، وفي الموظفين، الخ.
إعداد العينه	الأسلوب المستخدم، إذا لزم الأمر، لتحويل العينة المخبرية إلى عينة تحليلية، عن طريق استبعاد الأجزاء التي لا تدخل في التحليل (التربة، والنواة، والعظام، الخ).
تجهيز العينه	الإجراء (الإجراءات) المستخدمة (مثل القطع والطحن والمزج) حتى تصبح العينة التحليلية مقبولة ومتجانسة من حيث توزيع المادة التحليلية، قبل استبعاد القدر التحليلي. ويجب أن يكون عنصر التجهيز مصمما بحيث يمكن تجنب التغيرات في تركيز المادة التحليلية.
اسلوب التثقيه	اسلوب يستخدم لكشف وجود المادة التحليلية او مجموعة المواد التحليلية عند الحد الأدنى للتركيز المرغوب فيه ويجب تصميمه بحيث يمكن تجنب النتائج السلبية الزائفة عند احتمالية محددة ($\beta = 5\%$ generally). ويمكن تأكيد النتائج الإيجابية الكمية باستخدام الأساليب التوكيدية أو المرجعية. انظر حد اتخاذ القرار والقدرة على الكشف.
الانتقائيه	قياس الدرجة التي يمكن عندها تمييز المادة التحليلية عن العناصر الأخرى في العينة، سواء بالفصل (التصوير الكروماتوغرافي) أو بالاستجابة النسبية في نظام الكشف
الخصوصيه الحصريه	الدرجة التي يتمكن فيها الأسلوب من الاستجابة في نظام الكشف وهو امر يعتبر من الخصائص الحصرية للمادة التحليلية
إضافة قياسيه	إجراء يتم بموجبه إضافة كميات معروفة من المادة التحليلية إلى نسبة من خلاصة عينة تحتوي على المادة التحليلية (يكون القياس الأولي لتركيزها X) بغرض إنتاج مركزات نظرية جديدة (مثل 1.5X and 2X). ويتم قياس استجابات المادة التحليلية الناشئة عن عملية المزج وكذلك الخلاصة الأصلية. ويتحدد تركيز المادة التحليلية في الخلاصة الأصلية (إضافة صفرية للمادة التحليلية) من واقع اتجاه وتقاطع منحنى الاستجابة. وعندما يكون المنحنى غير خطي ينبغي تفسير قيمة x

بحرص	
قياس الذروة الكروماتوغرافية اللاتماثلية؛ عند 10 في المائة من الحد الأقصى لارتفاع الذروة، وكذلك نسبة الأجزاء الموجودة في مقدمة الذروة وفي مؤخرتها. وعندما يتم الفصل بينها بخط رأسي يمر بقيمة الذروة	عامل التلازم
انظر "القدر التحليلي"	المقدار المستخدم في الاختبار
انظر "العينة التحليلية"	العينة المستخدمة في الاختبار
دنو التوافق بين متوسط القيمة المستخرجة من سلسلة طويلة من نتائج الاختبار والقيم المرجعية المقبولة.	التمائل
بارامتر واحد (عادة ما يكون انحراف قياسي أو فاصل ثقة) يعبر عن النطاق الممكن للقيم التي تدور حول النتيجة التي تم قياسها، وفيه ينتظر أن تكون القيمة الحقيقية بدرجة احتمالية معلنة. ويجب أن يأخذ في الاعتبار جميع الآثار المسلم بها والتي تؤثر على النتيجة، بما في ذلك الأحكام طويل المدى (في نطاق القدرة على التكاثر داخل المختبر) للأسلوب الكامل، وانحراف الأسلوب، وأخذ العينات الفرعية والشكوك التي تحوم حول عملية المعايرة، وأي مصادر أخرى معروفة تؤدي إلى حدوث تغيير في النتائج.	عموض القياس