CODEX ALIMENTARIUS
INTERNATIONAL FOOD STANDARDS

A

منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة
منظمة الصحة العالمية

E-mail: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

خطوط توجيهية بشأن معايير أداء طرائق التحليل لتحديد مخلّفات مبيدات الآفات في الأغذية والأعلاف

CAC/GL 90-2017

اعتُمِدَت في 2017

الهدف

1- الغرض من هذه الخطوط التوجيهية هو تحديد وصف معايير الأداء التي ينبغي أن تلتَزم بها طرائق تحليل مخلّفات المبيدات في الأغذية والأعلاف (المشار إليها في ما يلي باسم "الأغذية"). وتتناول هذه الخطوط التوجيهية الخصائص/البارامترات اللازمة لتوفير ثقة مقبولة علمياً في طريقة التحليل الملائم للاستخدام المقصود ويمكن استخدامها لتقييم مخلّفات مبيدات الآفات سواء في الرصد المحلي و/أو في التجارة الدولية.

2- وتنطبق هذه الوثيقة على الطرائق التي تتعامَل مع نوع واحدٍ من المخلّفات والطرائق التي تتعامَل مع أنواع متعددة من المخلفات لتحليل المكوّنات المستهدَفة في كل السلع الغذائية حسب تعريف المخلّفات.

3- وتغطي هذه الخطوط التوجيهية التحليلات النوعية والكمّية، ولكل منها معايير الأداء الخاصة بها. وتتناول أيضاً معايير أداء طرائق تحديد المادة المراد تحليلها وتأكيدها.

مبادئ اختيار الطرائق والتحقُّق من صحتها

ألف – تحديد الغرض من الطريقة والنطاق

4- يوصَف في العادة الغرض المقصود من الطريقة في بيان النطاق الذي يحدِّد المادة (المخلّفات) المراد تحليلها، والمصفوفات، ونطاقات التركيز. ويحدِّد أيضاً ما إذا كان المقصود من الطريقة هو استخدامها في الفحص أو التقدير الكمّي أو تحديد الهوية، و/أو تأكيد النتائج.

5- ويُعَبَّر في التطبيقات التنظيمية عن الحد الأقصى لمستوى المخلّفات من حيث تعريف المخلّفات. وينبغي أن تكون طرائق تحليل المخلفات قادرة على قياس كل المكوّنات المشمولة في تعريف المخلّفات.

6- *الملاءمة للغرض* هي مدى تلبية أداء الطريقة لاحتياجات المستعمِل النهائي ومطابقته للمعايير (أهداف جودة البيانات) المتفق عليها بين المختبَر والمستعمِل النهائي (أو العميل) الذي يستخدم البيانات ضمن الحدود التقنية وحدود الموارد. ويمكن أن تستند معايير *الملاءمة للغرض المنشود* إلى بعض الخصائص المبيَّنة في هذه الوثيقة، ولكن يُعَبَّر عنها في نهاية المطاف من حيث المستوى الموحَّد المقبول لعدم التيقُّن[1].

7- ويعتمد اختيار الطرائق على المواد المراد تحليلها والغرض المقصود من التحليلات[2].

باء – استكمال الخطوط التوجيهية الأخرى الصادرة عن هيئة الدستور الغذائي

8- أصدرت هيئة الدستور الغذائي خطوطاً توجيهية[3] للمختبرات المعنية باختبار الواردات والصادرات الغذائية والتي توصي بأن تقوم تلك المختبرات بما يلي:

---

[1] الخطوط التوجيهية المنسَّقة للتحقق من طرائق التحليل لمختبَر واحدٍ، الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، 74(5)، 2002؛ 835–855.

[2] الوثيقة التوجيهية الصادرة عن منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن طرائق تحليل مخلفات المبيدات، الوثيقة ENV/JM/MONO (2007) 17.

[3] *الخطوط التوجيهية لتقدير مدى كفاءة مختبرات الاختبار المعنية بالرقابة على الواردات والصادرات الغذائية* (الوثيقة CAC/GL 27-1997).

(أ) استخدام إجراءات لمراقبة الجودة الداخلية، من قبيل الإجراءات الموصوفة في "الخطوط التوجيهية المنسّقة لمراقبة الجودة الداخلية في مختبرات الكيمياء التحليلية"؛

(ب) الاشتراك في نُظم اختبار للكفاءة تكون ملائمة ومطابقة للشرط المنصوص عليه في البروتوكول المنسَّق الدولي لاختبار كفاءة المختبرات التحليلية (الكيميائية) "(الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، المجلّد 78، رقم (1)، الصفحات 145–186، 2006)"؛

(ج) واستخدام الطرق التي تم التحقق من صحتها وفقاً للمبادئ التي وضعتها هيئة الدستور الغذائي، إن وجدت.

9- وينبغي أن تُستخدَم طرائق التحليل ضمن نظام إدارة جودة المختبرات المقبول والمعتمد والمعتَرف به دولياً[4] كي تكون متسقة مع المبادئ الواردة في الوثيقة المتعلقة بضمان الجودة ومراقبة الجودة المشار إليها أعلاه.

جيم – التحقق من صحة الطريقة

10- تهدف عملية التحقق من صحة الطريقة إلى إثبات ملاءمة الطريقة للغرض المنشود منها. ويعني ذلك أنه عندما يُجري أخصائي تحليل مدرب تدريباً سليماً اختباراً باستخدام المعدات والمواد المحدَّدة وباتّباع بروتوكول الطريقة بحذافيره، يمكن الحصول على نتائج دقيقة وموثوقة ومتسقة ضمن الحدود الإحصائية المحدّدة لتحليل العينة. وينبغي أن تُثبِت عملية التحقق هوية المادة المراد تحليلها وتركيزها، مع مراعاة تأثيرات المصفوفة، وينبغي أن توفِّر توصيفاً للخصائص الإحصائية لنتائج الاسترداد، وأن تشير إلى ما إذا كان تكرار النتائج الإيجابية والنتائج السلبية الزائفة مقبولاً. وعند اتّباع الطريقة باستخدام المعايير التحليلية المناسبة، يُتوقّع الحصول على نتائج ضمن معايير الأداء المحدَّدة من نفس مادة العيّنة أو من مادة عيِّنة تعادلها على يد محلّل مدرب في أي مختبر لديه خبرة في فحص المخلّفات. وضماناً لبقاء أداء الطريقة مناسباً على مر الزمن، ينبغي تقييم عملية التحقق من صحة الطريقة باستمرار (وذلك مثلاً من خلال إضافات التقوية والاسترداد).

بارامترات أداء طرائق التحليل

11- في ما يلي أدناه المتطلّبات العامة للمعايير الفردية لأداء الطريقة.[1، 5]

ألف – توثيق الطريقة

12- ينبغي بعد التحقق أن توفر وثائق الطريقة، بالإضافة إلى معايير الأداء (أهداف جودة البيانات)، المعلومات التالية:

(أ) هوية المواد المراد تحليلها المشمولة في تعريف المخلّفات؛

(ب) نطاق التركيز الذي تغطّيه عملية التحقق؛

(ج) المصفوفات المستخدمة في التحقق (فئات السلع الممثلة، مثل المنتجات الزراعية المماثلة بالاستناد إلى خصائص تشمل الرطوبة، والدهون، ومحتوى السكّر، ودرجة الحموضة)؛

---

[4] المتطلّبات العامة لكفاءة مختبرات الاختبار والمعايرة، المعيار الدولي 17025 من معايير المنظمة الدولية لتوحيد المقاييس (ISO/IEC 17025) (2005).

[5] الوثيقة التوجيهية الصادرة عن منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لتحقُّق المختبر الواحد من توجيهات طرائق التحليل الكمّي المستخدَمة لدعم طلبات بيانات التسجيل السابق واللاحق من أجل وقاية النباتات ومنتجات المبيدات الحيوية، الوثيقة ENV/JM/MONO(2014)20.

(د) بروتوكول يصف المعدات، والمواد الكاشفة، والإجراءات التفصيلية خطوة خطوة، بما يشمل الفروق المسموح بها (مثل "حرارة عند 100 ± 5 درجات مئوية لمدة 30 ±5 دقائق")، وإجراءات المعايرة والجودة، واحتياطات السلامة الخاصة المطلوبة، ومتطلبات التطبيق المقصود وعدم التيقُّن الحَرِج؛

(هـ) ينبغي حساب النتيجة الكمّية الناشئة عن عدم التيقُّن الموسَّع في القياس بالنسبة للطريقة المتّبعة في إجراءات التحقق وينبغي الإبلاغ عنها، عند اللزوم.

باء – الانتقائية

13- من المثالي تقييم الانتقائية لإثبات عدم حدوث أي تداخلات تؤثّر تأثيراً ملموساً على التحليل. ومن غير العملي اختبار الطريقة على أساس كل تداخل محتمل، ولكن يلزم فحص التداخلات الشائعة عن طريق تحليل عينة (عملية) لا تحتوي إلا على المادة الكاشفة في كل مجموعة من المواد الكاشفة. وعندما تتغيَّر المواد الكاشفة و/أو المذيبات بين مجموعات العيِّنات، يمكن إجراء تقييمات إضافية للعينات التي لا تحتوي إلا على المادة الكاشفة. وتميل مستويات الخلفية من المَلَدِّنات، والتسربات الحاجزية، ومواد التنظيف، وشوائب المواد الكاشفة، وتلوُّث المختبرات، والترحيل، وما إلى ذلك، إلى الظهور في العينات التي لا تحتوي إلا على المادة الكاشفة، ويجب أن يسلم بها أخصائي التحليل عندما تظهر. ويجب أيضاً معرفة التداخلات بين المواد المراد تحليلها عن طريق فحص كل مادة من المواد المراد تحليلها على حدة في المحاليل المعيارية المخلوطة. وتُقَيَّم تداخلات المصفوفات عن طريق تحليل العيّنات التي يكون معلوماً أنها لا تحتوي على المواد المراد تحليلها، ويلزم استخدام مصفوفات خالية مع كل مجموعة عيّنات أو اتباع نهج الإضافة المعيارية في التحديد الكمي (انظر القسم هاء).

14- وكمبدأ عام، ينبغي إجراء الانتقائية بحيث لا تؤثِّر على أداء الطريقة. ويشمل الاختبار النهائي للانتقائية معدلات النتائج الإيجابية والنتائج السلبية الزائفة في التحليلات. ولتقدير معدلات هذه النتائج الإيجابية والنتائج السلبية الزائفة أثناء التحقق من صحة الطريقة، ينبغي تحليل عدد كافٍ من العينات الخالية لكل مصفوفة [بحيث لا تكون من نفس المصدر] إلى جانب المصفوفات المقواة عند مستوى الإبلاغ عن المواد المراد تحليلها.

جيم – المعايرة

15- وباستثناء الأخطاء التي تشوب تحضير مواد المعايرة، تمثِّل أخطاء المعايرة في العادة مكوِّناً ثانوياً من عدم التيقُّن الكلي، ويمكن إسنادها بأمان لفئات أخرى. من ذلك على سبيل المثال أن الأخطاء العشوائية الناشئة عن المعايرة تشكِّل جزءاً من عدم التيقُّن، في حين أن الأخطاء النظامية تسبِّب تحيُّزاً تحليلياً، ويُقَيَّم كل منها ككل أثناء التحقُّق والمراقبة المستمرة للجودة. ومع ذلك، هناك بعض خصائص المعايرة التي من المفيد معرفتها في بداية التحقق من صحة الطريقة لأنها تؤثِّر على تحقيق المستوى الأمثل للبروتوكول النهائي. ويجب مثلاً أن يكون من المعلوم مُسبّقاً ما إذا كان منحنى المعايرة خطّياً أم تربيعياً، وما إذا كان يمر عبر الأصل، وما إذا كان متأثّراً بمصفوفة العيّنة. والخطوط التوجيهية المبيّنة في هذه الوثيقة مرتبطة أكثر بالتحقق، وهو ما يمكن أن يكون مستفيضاً أكثر من المعايرة التي يتم إجراؤها أثناء التحليل الروتيني.

16- ويلزم إجراء قياسات متكررة للحصول على تقدير تجريبي لعدم التيقن. ويوصى بإجراءات المعايرة التالية من أجل التحقق الأوَّلي من الطريقة:

(أ) ينبغي إجراء تحديدات باستخدام خمسة تركيزات أو أكثر (يُراعى استخدام عدة حقنات لكل تركيز)؛

(ب) ينبغي أن تكون المعايير المرجعية متباعدة بشكل متساوٍ في نطاق التركيزات محل الاهتمام، وينبغي أن يشمل نطاق المعايرة كامل نطاق التركيز المرجح؛

(ج) ينبغي أن تكون المعايير المرجعية مشتتة بين كل أجزاء المتوالية، أو ينبغي أن تشمل بداية النطاق ونهايته لإثبات الحفاظ على سلامة المعايرة في المتوالية بأسرها؛ ويجب رسم مدى مطابقة دالة المعايرة والتحقق من صحتها بصرياً و/أو عن طريق حساب المخلفات (الفروق بين تركيزات المعايير الفعلية والمحسوبة)، مع تلافي الاعتماد بصورة مفرطة على معاملات الارتباط. وإذا انحرفت مخلفات منحنى المعايرة بأكثر من ± 20 – 30% (30% لتركيزات المعايرة التي تكون قريبة من حد التقدير الكمي في الجهاز)، ينبغي أن تراعى إحصائياً القيم الشاذة، وهو ما يمكن أن يفضي إلى إعادة تحليل المتوالية في حال عدم الوفاء بمعايير مراقبة الجودة.

دال – الخطية

17- يمكن اختبار الخطية عن طريق فحص مخطط المخلفات الناشئ عن التحليل الانحداري الخطي للاستجابات على التركيزات في مجموعة معايرة ملائمة. ويشير أي نمط منحن عن *عدم مطابقة* ناشئة عن دالة معايرة غير خطية. وينبغي في هذه الحالة أن تختبر وتُطبَّق دالة أخرى، مثل الدالة التربيعية، باستخدام ما لا يقل عن خمسة مستويات للتركيز. وعلى الرغم من أن معامل التحديد (R^2) يستخدم حالياً على نطاق واسع كمؤشر لجودة المطابقة فإنه قد يكون مضللاً لأنه يركز أكثر على المعايير ذات التركيزات الأعلى. وينبغي في هذه الحالة النظر في استخدام عامل ترجيحي ملائم، مثل $x/1$ أو $x^2/1$ للتقليل إلى أدنى حد من الأثر المحتمل لنطاق التركيز النسبي.

18- ويوصى عموماً باستخدام الانحدار الخطي المرجح أو الدالة التربيعية المرجحة بدلاً من الانحدار الخطي لتحديد التركيزات المنخفضة الأجزاء لكل بليون (ميكروغرام/كغم). ومن المثالي أن تكون قيمة الاعتراض قريبة من الصفر لتقليل الأخطاء في حساب تركيزات المخلفات عند المستويات المنخفضة، على الرغم من أن منحى المعايرة ينبغي ألاّ يمر عنوة عبر الأصل دون مبرر.

هاء – تأثيرات المصفوفة

19- يشيع استخدام المعايرة بأسلوب المصفوفات المتماثلة للتعويض عن تأثيرات المصفوفة. وينبغي استخدام مستخرجات من مصفوفة خالية يُفضَّل أن تكون من نفس النوع أو من نوع يماثل العينة لإجراء المعايرة. والنهج العملي البديل هو التعويض عن تأثيرات المصفوفة في تحليلات استشراب الغاز هو استخدام المكونات الكيميائية (واقيات المادة المراد تحليلها) التي تضاف إلى كل من مستخرجات العينة ومحاليل المعايرة لتحقيق المستوى الأقصى (الأمثل) بالتساوي في استجابة مبيدات الآفات في مواد المعايرة الموجودة في مستخرجات المذيبات والعينات. وتشمل الطرائق البديلة للتعويض عن تأثيرات المصفوفة استخدام الإضافة المعيارية أو المعايير الداخلية الموسومة بالنظائر، أو المواد الكيميائية التناظرية. ومع ذلك، غالباً ما يكون من الصعب استخدام هذه النُهج في الطرائق التي تتعامل مع أنواع متعددة من المخلفات بسبب العدد الكبير للمخلفات في مختلف المصفوفات عند مختلف المستويات بما لا يسمح باستنباط الإجراءات الروتينية، والافتقار إلى معايير موسومة نظيرياً لكثير جداً من المواد المراد تحليلها. ومن المثالي في حالة توفُّر معايير موسومة نظيرياً أن تمثل تلك المعايير نطاق المركبات المستهدفة، وينبغي ألاّ يخرج الاسترداد عن نطاق معايير العينات الممزوجة بمعايير غير موسومة نظيرياً. وفي حالة المعايرة باستخدام المذيبات وحدها، يجب قياس تأثيرات المصفوفة لإثبات تكافؤ النتائج عن طريق مقارنة استجابات معايير المعايرة بأسلوب المصفوفات المتماثلة مع معايير المعايرة باستخدام المذيبات وحدها.

واو – الصدق والاسترداد

20- الصدق هو مدى اقتراب التوافق بين نتيجة اختبار والقيمة المرجعية المقبولة للخاصية المراد قياسها. ويُحدَّد الصدق كمياً من حيث "التحيُّز"، حيث التحيُّز الأصغر يشير إلى قدر أكبر من الصدق. ويُحدد التحيُّز في العادة عن طريق مقارنة استجابة طريقة لمادة مرجعية معتمدة (إن وجدت) مع قيمة معلومة محددة للمادة. ومن المثالي إجراء الفحص في مختبرات متعددة. وفي الحالات التي لا يكون فيها عدم التيقن من القيمة المرجعية ضئيلاً، ينبغي أن يراعى في تقييم النتائج عدم التيقن من المادة المرجعية وكذلك التغيّر الإحصائي عن تحليل المادة المرجعية. وفي حال عدم وجود مواد مرجعية معتمدة[15]، توصي الخطوط التوجيهية باستخدام مادة مرجعية متاحة موصَّفة توصيفاً جيداً لأغراض التحقق.

21- ويشير الاسترداد إلى نسبة المادة المراد تحليلها المحددة في النتيجة النهائية بالمقارنة مع المقدار المضاف (في العادة إلى عينة خالية) قبل الاستخلاص، ويُعبر عنه عموماً كنسبة مئوية. وستفضي أخطاء القياس إلى تحيُّز في الأرقام المستردة التي ستحيد عن الاسترداد الفعلي في المستخلص النهائي. ويشير الاسترداد الروتيني إلى التحديد (التحديدات) التي يتم إجراؤها في إضافات التقوية المستخدمة لأغراض مراقبة الجودة في تحليل كل مجموعة من العينات.

زاي – الدقة

22- الدقة هي قرب التوافق بين نتائج الاختبارات المستقلة (المتكررة) التي يتم الحصول عليها وفقاً للشروط المحددة. وعادة ما تُحدَّد من حيث الانحراف المعياري أو الانحراف المعياري النسبي، وهو ما يُعرف أيضاً باسم معامل الاختلاف. ويعتمد التمييز بين الدقة والتحيُّز على المستوى الذي ينظر عنده إلى النظام التحليلي. وهكذا فإن أي انحراف يؤثر على المعايرة المستخدمة في التحليل سيُعتبر تحيُّزاً من وجهة نظر عملية تحديدية واحدة. ومن وجهة نظر أخصائي التحليل الذي يراجع أعمال السنة، سيكون التحيُّز التحليلي مختلفاً كل يوم، وينبغي أن يتصرف كمتغيِّر عشوائي وما يرتبط به من دقة، بما يشمل أي شروط محددة لتقدير هذه الدقة.

23- وفي ما يتعلق بالتحقق الأحادي المختبر، هناك نوعان من مجموعات شروط الدقة ذات الصلة: (أ) التكرار، وتغيُّر القياسات في نفس المتوالية التحليلية، (ب) قابلية الاستنساخ داخل المختبر، وهو تغيُّر النتائج بين مجموعات متعددة من نفس العينة. ومن المهم أن تكون قيم الدقة ممثلة لشروط الاختبار المرجحة. والأهم من ذلك أن اختلاف الشروط بين الاختبارات ينبغي أن يمثل ما سيحدث في العادة في المختبر أثناء الاستخدام الروتيني للطريقة. ويمكن تحقيق ذلك عن طريق التحقق/التثبت باستمرار من أداء الطريقة. من ذلك على سبيل المثال أنه ينبغي قياس التغيُّرات في مجموعات المواد الكاشفة، والمحللين، والأجهزة، من خلال المراقبة المستمرة للجودة. وثانياً، ينبغي ألا تختلف المواد المستخدمة في الاختبار، من حيث المصفوفة و(من الناحية المثالية) حالة التفتت، عن المواد المرجح مصادفتها في التطبيقات الحقيقية.

24- وفي عمليات التحقق الأحادية المختبر، تتباين الدقة في كثير من الأحيان بتباين تركيز المادة المراد تحليلها. وتتمثَّل الافتراضات النموذجية في الآتي: (أ) عدم حدوث أي تغير في الدقة على مستوى المادة المراد تحليلها، أو (ب) تناسب الانحراف المعياري مع مستوى المادة المراد تحليلها أو اعتماده عليها خطياً. وفي كلتا الحالتين، لا بد من التحقق من صحة الافتراض إذا كان من المتوقع أن يتباين مستوى المادة المراد تحليلها تبايناً كبيراً (أي عندما يقترب مستوى تلك المادة من حد التقدير الكمي).

25- ويمكن الحصول على بيانات دقيقة وعدد كبير من مجموعات الظروف المختلفة بالإضافة إلى الحد الأدنى للتكرارية والظروف في ما بين الخطوات المتلاحقة المشار إليها هنا، وقد يكون من الملائم الحصول على معلومات إضافية. من ذلك على سبيل المثال أنه قد يكون من المفيد لتقييم النتائج أو لتحسين القياس وجود إشارة إلى مشغِّل منفصل وتأثيرات التلاحق في ما بين الأيام أو في نفس اليوم، أو وجود إشارة لمستوى الدقة المتحقق باستخدام جهاز أو عدة أجهزة. وتتاح مجموعة من التصاميم المختلفة وتقنيات التحليل الإحصائي، ويوصى بقوة بإجراء تصميم تجريبي دقيق في كل تلك الدراسات. وينبغي إجراء التحقق الأوَّلي عند حد التقدير الكمي المستهدف أو حد الإبلاغ المستهدف للطريقة، وكذلك مستوى أعلى واحد آخر على الأقل، مثل 2-10x من حد التقدير الكمي المستهدف أو الحد الأقصى لمستوى المخلفات.

حاء – حد التقدير الكمي

26- من خلال تعريف تم وضعه منذ فترة طويلة بين المختصين بالكيمياء التحليلية، يعني حد التقدير الكمي التركيز الذي يساوي عنده متوسط نسبة الإشارة/الضوضاء 10 في التحليل. ولا يمكن في الواقع العملي سوى تقدير هذا الحد لأن التحديد الدقيق لحد التقدير الكمي الفعلي يتطلب تحليلات كثيرة لعينات مقواة ومصفوفات خالية، ولكن حد التقدير الكمي يمكن أن يتغيَّر من يوم إلى آخر بسبب حالة أداء الجهاز، إلى جانب عوامل أخرى كثيرة. وتقتضي بعض الخطوط التوجيهية بشأن التحقق أن يتم التحقق من صحة حد التقدير الكمي للوفاء بمعايير أداء الطريقة من خلال إجراء تجارب إضافات التقوية عند حد التقدير الكمي، غير أن الاختلافات التي تحدث من يوم إلى آخر في حد التقدير الكمي تدفع أخصائي التحليل في العادة إلى المبالغة في تقدير الحد الكمي الفعلي للطريقة، وقد يتعذَّر تطبيق التعريف الدقيق لحد التقدير الكمي (نسبة الإشارة/الضوضاء = 10). وهكذا فإن التقوية عند أدنى مستوى متحقق منه هي النهج السليم والوصفي الأنسب. وعلاوة على ذلك، ينبغي ألاّ يقل التحديد الكمي للمواد المراد تحليلها عن أقل مستوى يتم التحقق من صحته في نفس المتوالية التحليلية. وعند أدنى مستوى معاير، يجب أن تكون نسبة الإشارة/الضوضاء $\geq$ 10 (التركيز $\geq$)، ويمكن تعيين ذلك باعتباره اختبار ملاءمة النظام المطلوب لكل متوالية تحليلية. ويمكن أيضاً إدراج تقوية للمصفوفة من أجل مراقبة الجودة في كل متوالية للتحقق من أن حد الإبلاغ قد تحقق في التحليل (المستوى الموجب للتدخل، وهو عموماً $\leq$ أدنى مستوى معاير). والواقع أن الغرض من التحقق ليس تحديد حد التقدير الكمي، بل إثبات أن أقل تركيز مُبلغ عنه يفي بحاجة التحليل. وفي حين أن حد الكشف ليس مفيداً في التحديد الكمي فإن بعض المحللين قد يرغبون في حسابه (نسبة الإشارة/الضوضاء = 3) للاستدلال على وجود المادة المراد تحليلها في التركيزات المنخفضة بالقدر الذي لا يسمح بتقدير تركيز تلك المادة.

طاء – النطاق التحليلي

27- النطاق المتحقق منه هو المدة الزمنية لتركيز المادة المراد تحليلها والتي يمكن خلالها أن تعتبر الطريقة قد تم التحقق من صحتها. وأدنى مستوى متحقق منه هو أقل تركيز يتم تقديره أثناء التحقق الذي يفي بمعايير أداء الطريقة. ومن المهم إدراك أن النطاق المتحقق منه ليس متطابقاً بالضرورة مع النطاق المفيد المستخدم في معايرة الأجهزة. وفي حين أن المعايرة يمكن أن تغطي نطاقاً تركيزياً واسعاً، فإن النطاق المتحقق منه (وهو في العادة أهم من حيث عدم التيقن) سيغطي في العادة نطاقاً أضيق. ويتم التحقق في الواقع العملي من معظم الطرائق باستخدام ما لا يقل عن مستويين من مستويات التركيز. ويمكن اعتبار النطاق المتحقق منه استقراءً معقولاً بين نقاط التركيز، ولكن كثيراً من المختبرات تختار التحقق عند مستوى ثالث لإثبات الخطية. ولأغراض رصد تركيزات المخلفات في سياق مواصفات الدستور الغذائي، يجب أن تكون طريقة التحليل حساسة بالقدر الكافي الذي يجعل أدنى مستوى متحقق منه في كل مادة مراد تحليلها مساوياً للحد الأقصى للمخلفات المحدد حالياً في الدستور الغذائي أو أقل من ذلك الحد. وينبغي أن يغطي نطاق التحقق الحد الأقصى الحالي للمخلفات المحدد في الدستور الغذائي. وعندما لا يُحدِّد الدستور

الغذائي حداً أقصى للمخلفات، يمكن أن يكون المستوى الأدنى هو الحد الأقصى لمستوى المخلفات الذي تقرره السلطة التنظيمية الوطنية. وإذا لم يُحدِّد الدستور الغذائي حداً أقصى أو إذا لم يوجد حد أقصى لمستوى المخلفات لزوج معيَّن من المادة التحليلية/المصفوفة، يستصوب أن يكون المستوى الأدنى المتحقق منه حينئذ هو 0.01 ملليغرام/كغم أو حد التقدير الكمي (أيهما أكبر). وفي الطرائق التي تتعامل مع أنواع متعددة من المخلفات، ينصب هدف التحليل عموماً على تحديد أدنى مستوى متحقق منه (ومستوى الإبلاغ) عند 0.01 ملليغرام/كغم في السلع المتنوعة ولكن الممثلة.

ياء – الثبات

28- ثبات طريقة التحليل (الذي غالباً ما يكون مرادفا للمتانة) هو قدرة النتائج المتولدة عن طريقة التحليل على مقاومة التغيير عند حدوث انحرافات عن الشروط التجريبية المبيَّنة في الإجراءات. وينبغي وصف حدود البارامترات التجريبية في بروتوكول الطريقة (على الرغم من عدم القيام بذلك في كل الحالات في الماضي)، وينبغي ألا تؤدي تلك الانحرافات المسموح بها، سواءً على حدة أو في مجموعات، عن أي تغيير ملموس في النتائج المتولدة. ويعني "التغيير الملموس" هنا أن الطريقة لا تفي بأهداف جودة البيانات التي تحددها "*الملاءمة للغرض المنشود*". وينبغي تحديد جوانب الطريقة التي من المرجح أن تؤثر على النتائج، وينبغي تقييم تأثيرها على أداء الطريقة باستخدام اختبارات الثبات.

29- ومن أمثلة العوامل التي يمكن أن يعالجها اختبار الثبات ما يلي: التغييرات الطفيفة في الجهاز، والعلامة التجارية/مجموعة المواد الكاشفة أو التغييرات في المشغِّل؛ وتركيز المادة الكاشفة؛ ودرجة حموضة المحلول؛ ودرجة حرارة التفاعل؛ والمدة المسموح بها لإنهاء العملية، و/أو العوامل الأخرى ذات الصلة.

كاف – عدم التيقن في القياس

30- النهج الرسمي لتقدير عدم التيقن في القياس هو تقدير محسوب من معادلة أو نموذج رياضي يتوقع من خلاله أن تقع القيمة الحقيقية ضمن مستوى محدَّد من الاحتمالات. وتهدف الإجراءات المبيَّنة في عملية التحقق من صحة الطريقة إلى ضمان أن تعبر المعادلة المستخدمة *لتقدير النتيجة* تعبيراً صحيحاً يُجسِّد جميع التأثيرات المعترف بها والمعنوية على النتيجة، مع المراعاة الواجبة لكل أنواع الأخطاء العشوائية. وترد في "الخطوط التوجيهية بشأن تقدير عدم التيقن من النتائج"[6] اعتبارات أخرى ووصف لعدم التيقن الذي يشوب القياس.

31- ويُفضل التعبير عن عدم التيقن في القياس كدالة للتركيز ومقارنة تلك الدالة بمعيار *الملاءمة للغرض* المتفق عليه بين المختبر والعميل أو المستعمل النهائي للبيانات. ويمكن حساب عدم التيقن في القياس من بيانات اختبارات الكفاءة[6].

معايير أداء طرائق الفحص

32- عادة ما تكون طرائق الفحص ذات طبيعة نوعية أو شبه كمية، بهدف التمييز بين العينات التي لا تحتوي على أي مخلفات تتجاوز القيمة الحدية ("القيم السلبية") والعينات التي يمكن أن تحتوي على مخلفات تزيد على تلك القيمة ("القيم الموجبة المشار إليها"). ولذلك تركز استراتيجية التحقق على تحديد التركيز الحدي الذي إذا تجاوزته النتائج فإنها يمكن أن تكون "إيجابية"، عن طريق تحديد معدل إحصائي للكشف الكاذب (الإيجابي أو السلبي)، واختبار وجود تداخلات، وتحديد ظروف

[6] الخطوط التوجيهية بشأن تقدير عدم التيقن من النتائج (*Guidelines on Estimation of Uncertainty of Results*) (الوثيقة CAC/GL 59-2006).

الاستخدام الملائمة. ويتيح مفهوم الفحص للمختبرات وسيلة فعالة لتوسيع نطاقها التحليلي ليشمل المواد المراد تحليلها التي من المحتمل بصورة ضعيفة أن توجد في العينات. وينبغي الاستمرار في رصد المواد المراد تحليلها التي تظهر بشكل أكثر تواتراً، وذلك باستخدام الطرائق الكمية المتحقق من صحتها في التعامل مع أنواع متعددة من المخلفات. ومثلما في الطرائق الكمية، ينبغي التحقق أيضاً من انتقائية طرائق الفحص وحساسيتها. وفي بعض التطبيقات، قد تكون مجموعات أدوات الاختبار التجارية مفيدة، ولكن التقنيات الحالية قلما تفي باحتياجات فحص المخلفات المتعددة من الناحية الاقتصادية في الواقع العملي. وغالباً ما يتحسَّن مستوى الانتقائية والنطاق التحليلي عندما يستخدم الاستشراب أو أي شكل آخر من أشكل الفصل قبل الكشف. وهناك نهج آخر، وهو استخدام طرائق الفحص التي تشمل الكشف باستخدام قياس طيف الكتلة الذي يمكنه تمييز مواد كيميائية معيَّنة كل منها عن الآخر.

33- ويجب أن تكون انتقائية طرائق الفحص قادرة على التمييز بين وجود المركب المستهدف أو مجموعة المركبات المستهدفة، وبين المواد الأخرى التي يمكن أن تكون موجودة في مادة العينة. وعادة ما تكون انتقائية طرائق الفحص أقل من انتقائية الطريقة الكمية. ويمكن لطرائق الفحص أن تستفيد من السمة البنيوية المشتركة بين مجموعة أو طبقة من المركبات، ويمكن أن تستند إلى الفحوص المناعية أو الاستجابات الطيفية الضوئية التي لا يمكنها أن تحدِّد هوية مركب ما تحديداً واضحاً لا لبس فيه.

34- ويمكن أن يركز التحقق من صحة طريقة الفحص بالاستناد إلى حد كشف الفحص على إمكانية الكشف. وفي ما يتعلق بكل نوع من أنواع المصفوفات ذات الشمول التمثيلي (مجموعة السلع)[7]، ينبغي أن يشمل الحد الأدنى من التحقق تحليل ما يقل عن خمس عينات عند حد التقدير الكمي لكشف الفحص. وتستخدم العينات وما لا يقل عن 5 مصفوفات خالية من مصادر مختلفة (يتم الحصول عليها مثلاً من أسواق مختلفة أو حقول زراعية مختلفة، وما إلى ذلك). وكلما ازداد عدد النُسخ المتماثلة ذات التنوع الأكبر كلما تحسَّنت عملية التحقق. وكحد أدنى فإن استخدام عينتين مختلفتين لكل نوع من أنواع المصفوفات سيكون مناسباً للنطاق المقصود للمختبر. ويمكن جمع بيانات التحقق الإضافية من بيانات المراقبة المستمرة للجودة وبيانات أداء طريقة التحقق أثناء التحليل الروتيني. ويمثل حد الكشف في طريقة الفحص الكمي أدنى مستوى تُكتشف عنده المادة التحليلية (دون الوفاء بالضرورة بمعايير التحديد باستخدام قياس طيف الكتلة) في ما لا يقل عن 95 في المائة من العينات (معدل مقبول للنتائج السلبية الزائفة نسبته 5 في المائة على سبيل المثال).

معايير أداء الطرائق الكمية

35- تتسم الانتقائية بأهمية خاصة في تحديد معايير أداء الطرائق الكمية المستخدمة في برامج المراقبة التنظيمية لمخلفات مبيدات الآفات في الأغذية. ومن المثالي أن تعطي الطريقة إشارة استجابة خالية من أي تداخلات من المواد الأخرى المراد تحليلها ومركبات المصفوفات التي يمكن أن تكون موجودة في عينة أو مستخلص من عينة. وتوفِّر تحليلات الاستشراب المستندة إلى الذُرى التي لم تحسم تماماً، نتائج كمية أقل موثوقية. ويمكن تحسين انتقائية الطرائق الكمية باستخدام أجهزة الكشف المحددة العناصر، أو أطوال الموجات الكشفية المختلفة، أو أجهزة الكشف باستخدام القياس الطيفي للكتلة الأقدر على تمييز مركب أو هيكل معين، بالاقتران مع الفصل اللوني.

[7] الجدول 5، *خطوط إرشادية بشأن الممارسات المختبرية الجيدة في تحليل المخلفات* (الوثيقة CAC/GL 40-1993).

36- ويؤدي اشتراط استرداد مجموعة من مخلفات مبيدات الآفات المختلفة في عملية استخلاص واحدة إلى زيادة إمكانية تقويض الانتقائية في الطرائق التي تتعامل مع أنواع متعددة من المخلفات مقارنة بالطرائق التي تتعامل مع نوع واحد. ومن المرجح أن يؤدي استخدام إجراءات استخلاص وتنظيف أقل انتقائية إلى زيادة مادة المصفوفة المستخلصة بصورة مشتركة في المستخلص النهائي. ويمكن أن تتباين طبيعة وكميات المادة المستخلصة بصورة مشتركة تبايناً ملحوظاً تبعاً للمصفوفة والطريقة والمواد المراد تحليلها محل الاهتمام. ولذلك يلزم توخي العناية عند تحديد معايير الدقة والصدق في الطرائق التي تتعامل مع أنواع متعددة من المخلفات من أجل ضمان عدم تأثر التحديد الكمي بالتداخلات الكيميائية.

37- وبالإضافة إلى انتقائية طريقة ما، يجب إثبات قدرة الطريقة على توفير نتائج كمية موثوقة (أي الصدق – انظر القسم واو، والدقة – انظر القسم زاي). ومن المثالي أن يقل الانحراف المعياري النسبي بين العيِّنة الأصلية والعينات المتكررة عن 20 في المائة.

38- وينبغي البرهنة في مراحل التحقق الأوَّلية والمستمرة على أن معايير قبول طريقة التحليل الكمي قادرة على توفير قيم استرداد متوسطة مقبولة في كل مستوى من مستويات التقوية. وفي ما يتعلق بالتحقق، يوصى بتكرار التحليل ما لا يقل عن 5 مرات (للتحقق من الاسترداد والدقة) عند أدنى مستوى مستهدف يتم التحقق من صحته، وعند حد التقدير الكمي، أو حد الإبلاغ المتعلق بالطريقة، ومستوى أعلى إضافي واحد على الأقل، مثل 10x-2 من أدنى مستوى متحقق منه أو الحد الأقصى لمستوى المخلفات. وفي حال استخدام طريقة لاختبار الامتثال (أي اختبار ما إذا كانت السلعة ممتثلة للحدود القصوى المحددة لمستوى المخلفات)، ينبغي أن يكون الحد الأقصى لمستوى المخلفات (أو الحد الأقصى للمخلفات المحدَّد في الدستور الغذائي) في حدود نطاق التركيز المتحقق منه. وعندما يشمل تعريف المخلفات مادتين أو أكثر من المواد المراد تحليلها، ينبغي التحقق من صحة الطريقة بالنسبة لكل تلك المواد.

39- ويمكن تحديد صدق الطريقة عن طريق تحليل مادة مرجعية معتمدة من خلال مقارنة النتائج مع النتائج التي يتم الحصول عليها باستخدام طريقة أخرى من الطرائق التي حُدِّدت من قبل معايير أدائها بدقة (في العادة طريقة خضعت لدراسة مشتركة)، وعن طريق تحديد استرداد المادة المراد تحليلها بعد تقويتها في مادة عينة خالية معلومة. وينبغي أن يتراوح المتوسط المقبول لعمليات الاسترداد لأغراض التنفيذ في العادة ما بين 70 و120 في المائة، على أن يكون الانحراف المعياري النسبي $\leq$ 20 في المائة. وفي ما يتعلق بالتركيزات الشديدة الانخفاض (مثل التركيزات التي تقل عن 0.01 ملليغرام/كغم)، قد تقبل بعض المختبرات معايير أداء الطريقة التي تخرج عن نطاق هذه المعايير (مثل ما يتراوح بين 60 و120 في المائة وانحراف معياري نسبي أقل من 30 في المائة). وفي حالات معيَّنة (عادة ما تكون في طرائق الأنواع المتعددة من المخلفات)، يمكن أن تكون عمليات الاسترداد الخارجة عن هذا النطاق مقبولة، مثل الاسترداد الأقل ولكن المتسق (مثل إثبات مستوى جيد من الدقة). ويكون ذلك أكثر قابلية للتبرير إذا كان سبب انخفاض التحيُّز المنتظم محدَّداً بشكل جيد في الكيمياء (مثل التوزيع المعروف للمواد المراد تحليلها بين الأطوار في مراحل التقسيم). ومع ذلك، ينبغي استخدام طريقة أدق إذا تسنى ذلك عملياً. ومن المرجح إسناد عمليات الاسترداد التي تزيد على 120 في المائة إلى تداخل إيجابي أو تحيُّز ينبغي التحقيق فيه.

40- ويشجَّع على تحليل المصفوفة المستهدفة لدعم التحقق من صحة الطريقة. وفي ما يتعلق بتفسير الاستردادات، من الضروري الاعتراف بأن المادة المراد تحليلها المضافة إلى العينة لتقويتها قد لا يكون سلوكها مماثلاً لسلوك نفس المادة المستهدفة بيولوجياً المراد تحليلها (مخلفات مبيدات الآفات). وفي حالات كثيرة، تكون كمية المخلفات المستهدفة المستخلصة أقل من المخلفات الإجمالية المستهدفة الموجودة بالفعل. ويمكن أن يكون ذلك راجعاً إلى الفواقد التي تحدث أثناء الاستخلاص، والتحام

المخلفات خلوياً، ووجود تزاوجات، أو بسبب عوامل أخرى لا تصورها تصويراً كاملاً تجارب الاسترداد التي تجري باستخدام مصفوفات خالية مقواة بالمادة المراد تحليلها. وغالباً ما يلزم استخدام مخلفات مستهدفة موسومة إشعاعياً أو مواد مرجعية معيارية لتقييم استردادات المخلفات المستهدفة.

41- ومن المتوقع أن تصل الاستردادات التحليلية في حالة التركيزات العالية نسبياً إلى نسبة مائة في المائة. وعندما تكون التركيزات أقل، لا سيما في الطرائق التي تشمل خطوات موسَّعة للاستخلاص والعزل والتركيز، يمكن أن تكون الاستردادات أقل عند التركيزات الأعلى. وبصرف النظر عن متوسط الاستردادات الملحوظة، يستصوب الاسترداد المنخفض التغير حتى يتسنى إجراء تصحيح موثوق للاسترداد في النتيجة النهائية عند الاقتضاء.

42- وبوجه عام، لا يتعيَّن تعديل بيانات المخلفات لأغراض الاسترداد عندما يتراوح متوسط الاسترداد بين 70 و120 في المائة. وينبغي إجراء تصحيحات الاسترداد وفقاً للخطوط التوجيهية الواردة في الوثيقة CAC/GL 37-2001[8]. ومن شأن ذلك أن ييسِّر المقارنة المباشرة بين مجموعات البيانات. وينبغي تحديد دوال التصحيح على أساس الاعتبارات الإحصائية الملائمة، وينبغي للبيانات (أ) أن تحدد بوضوح ما إذا كان قد تم تطبيق تصحيح الاسترداد، و(ب) أن تشمل، إن أمكن عملياً، مقدار التصحيح وطريقة اشتقاقه. وسوف يُعزز ذلك قابلية المقارنة المباشرة لمجموعات البيانات. وينبغي تحديد دوال التصحيح على أساس الاعتبارات الإحصائية الملائمة، وينبغي توثيقها وحفظها وإتاحتها للعميل.

43- ووفقاً للمعيار IEC17025 للمنظمة الدولية لتوحيد المقاييس[4]، ينبغي المشاركة في برنامج اختبار الكفاءة. ويتاح كثير من مخططات اختبارات الكفاءة للمختبرات التي تُجري رصداً لمخلفات مبيدات الآفات في جميع أنحاء العالم. ويمكن أيضاً إجراء اختبار مشترك بين المختبرات.

معايير أداء طرائق تحديد المادة المراد تحليلها وتأكيدها

44- لا تزال الأخطاء الجسيمة (الأخطاء الزائفة التي تحدث أثناء تحضير العينات) تمثل أكبر مصدر لأخطاء تحديد الهوية في الطرائق التي تعتمد على القياس الطيفي للكتلة. ولهذا السبب، تتطلب جميع إجراءات الإنفاذ التنظيمي (في الحالات التي تتجاوز الحد الأقصى لمستوى المخلفات أو التي لا يفرض فيها على السلعة حد أقصى لمستوى المخلفات) تأكيد النتيجة من خلال إعادة استخلاص جزء اختبار مكرر للعينة الأصلية وإعادة تحليله، ومن المثالي تحضير العينة و/أو إجراء التحليل بطريقة مختلفة.

45- وتمثل الانتقائية الاعتبار الرئيسي لطرائق تحديد الهوية. وينبغي أن تكون الطريقة انتقائية بالقدر الكافي لتحديد الهوية دون أي التباس. ويمثل القياس الطيفي للكتلة بالاقتران مع الاستشراب توليفة قوية للغاية لتحديد المادة المراد تحليلها في مستخلص العينة. وتوفر هذه الطريقة معلومات عن هيكل المادة المراد تحليلها يتعذر الحصول عليها باستخدام الاستشراب وحده. وتوفِّر طرائق الاستشراب الغازي المترافق بالقياس الطيفي للكتلة والاستشراب الغازي المترافق بحد التقدير الكمي (المسح الكامل، وطريقة الأيون المختار، والاستبانة العالية، والقياس الطيفي الترادفي للكتلة، والنُظم الهجينة، إلى جانب تقنيات متقدمة أخرى) كثيراً من البارامترات القابلة للقياس، مثل أزمنة الاستبقاء، وأشكال ذُرى الاستشراب، وكثافات الأيونات، والوفرات النسبية/النسب، ومستويات دقة الكتلة، وغير ذلك من الجوانب المفيدة التي تساعد على تحديد هوية المادة المراد تحليلها. ومع ذلك، يمكن

[8] الخطوط التوجيهية المنسقة للاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية لاستخدام المعلومات المسترجعة في القياسات التحليلية. الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية، 71، 1999؛ 337–348. الوثيقة CAC/GL 37-2001.

استحداث طرائق ناجحة وتطبيقها باستخدام تقنيات غير قائمة على القياس الطيفي للكتلة (مثل الاستشراب السائلي المرتفع الضغط بالاقتران مع الكشف باستخدام صفيفة الصمام الثنائي المستقطب للضوء، والاستشراب الغازي بالاقتران مع الكشف الانتقائي للعناصر)، خاصة إذا كان تأكيد نتيجة الاختبار يتم باستخدام كيمياء الأعمدة البديلة[9].

ألف – التحديد باستخدام القياس الطيفي للكتلة

46- لا توجد أي معايير مقبولة عالمياً لتحديد الهوية. وترد في الجدول 1 أمثلة للمعايير المستخدمة.

47- وتشمل الممارسات الحالية المتبعة في التحليل النوعي والكمي لمخلفات مبيدات الآفات في العادة استخدام جهاز استشراب بالإضافة إلى تقنيات رصد الأيون المختار القياس الطيفي الترادفي للكتلة. ويمثل أيضاً القياس الطيفي للكتلة في الطيف الكامل أداة مقبولة تستخدم فيها عوامل مضاهاة المكتبات الطيفية و/أو الوفرات النسبية للأيونات الرئيسية داخل الأطياف الكاملة. ويمكن معالجة الحالة الأخيرة كنسب أيونية في المعايير الواردة أدناه باستخدام ما لا يقل عن 3 أيونات. وفي الحالة السابقة، ينبغي استخدام عوامل المضاهاة لأغراض التحديد التنظيمي، وينبغي الحصول على الأطياف المرجعية للمكتبات من معايير النقاوة العالية المطروحة الخلفية في نفس الجهاز باستخدام نفس الظروف المستخدمة في تحليل العينة. وينبغي الوفاء بمعايير التحديد التالية:

(أ) ينبغي تحديد القيم المرجعية لزمن استبقاء المادة المراد تحليلها من خلال المعايير المستخدمة في معايرة التركيزات العالية بأسلوب المصفوفات المتماثلة التي تحلل في آن واحد (داخل نفس المجموعة). وأما إذا كان معلوماً أنه لا توجد تداخلات فيمكن استخدام محاليل قياسية قائمة على المذيبات.

(ب) تحديد القيم المرجعية لنسبة الأيونات بنفس الطريقة الواردة في الفقرة 47 (أ). ويجب أن تكون الأيونات المختلفة المستخدمة في تحديد الهوية مستخلصة معاً بطريقة الشطف وأن تكون متماثلة في أشكال الذُرى. ويُستخدم الأيون المستخلص من معيار المعايرة ذي الكثافة المتوسطة الأعلى كمقام في نسبة الأيونات ويُعبَّر عنه كنسبة مئوية (بسبب تغيرات الإشارة، وتأثيرات المصفوفة، وغيرها، ويمكن قبول انحرافات في حدود 30 في المائة في نسب الأيونات).

(ج) يجب أن تكون نسبة الإشارة إلى الضوضاء في الذُرى المقاسة أكبر من 3 و/أو ينبغي أن تكون الإشارة أكبر من شدة العتبة بالمقارنة مع إشارة من معيار معايرة مناسب أو مراقبة بما يشمل المستوى محل الاهتمام.

(د) ينبغي أن تكون التحوُّلات الأيونية المختارة لأغراض تحديد الهوية ذات مغزى كيميائي/بنيوي (ينبغي التأكد من أن الأيونات المختارة غير ناشئة عن انحلال أو شوائب أو تشوش مع مادة كيميائية مختلفة عن المادة المراد تحليلها).

(هـ) ينبغي أن تكون جميع عينات الكواشف والمصفوفات الفارغة خالية من أي ترحيل و/أو تلوث و/أو تداخل مع استجابة أكثر من 20 في المائة من حد التقدير الكمي. ويمكن أن تكون نسبة 30 في المائة من حد التقدير الكمي مقبولة في عينات المصفوفات الخالية.

(و) في ما يتعلق بتحليل القياس الطيفي للكتلة، يُفضل رصد الأيونات التي تزيد نسبة كتلتها إلى شحنتها على 100.

[9] خطوط إرشادية بشأن الممارسات المختبرية الجيدة في تحليل المخلفات (الوثيقة CAC/GL 40-1993).

48- وينبغي أن يكون الحد الأدنى المقبول لزمن استبقاء المادة (المواد) المراد تحليلها أطول بما لا يقل عن الضعف عن زمن الاستبقاء المقابل لحجم العمود الفارغ (الميت). وينبغي أن يكون زمن استبقاء المادة المراد تحليلها في المستخلص متوافقاً مع زمن استبقاء القيمة المرجعية (47أ) في غضون ± 0.2 دقيقة أو 0.2% من زمن الاستبقاء النسبي سواءً في الاستشراب الغازي أو السائلي (يفضل أن يكون ± 0.1 دقيقة إن أمكن).

49- ويعتقد أن الطرائق المستندة إلى القياس الطيفي للكتلة باستبانة عالية توفِّر موثوقية أفضل من خلال القياس الدقيق لنسبة كتلة الأيون إلى شحنته، مما لا يمكن الحصول عليه بطريقة أخرى باستخدام تقنيات القياس الطيفي للكتلة التي تستعمل استبانة الوحدة. وتتيح مختلف أنواع ونماذج أجهزة القياس الطيفي للكتلة درجات مختلفة من الانتقائية، ويرتبط ذلك بالثقة في عملية التحديد. وينبغي النظر إلى أمثلة المعايير المستخدمة في التحديد الوارد في الجدول 1 باعتبارها مجرد خطوط توجيهية للتحديد وليست معايير مطلقة لإثبات وجود أو عدم وجود مركب ما.

باء – التأكيد

50- إذا لم يوفِّر التحليل الأوَّلي تحديداً لا يشوبه أي التباس أو إذا كان ذلك التحليل لا يفي بمتطلبات التحليل الكمي، يلزم في هذه الحالة إجراء تحليل توكيدي. وقد يشمل ذلك إعادة تحليل المستخلص أو العينة. وفي حال تجاوز الحد الأقصى للمخلفات المحدد في الدستور الغذائي/الحد الأقصى لمستوى المخلفات، يلزم في هذه الحالة إجراء تحليل لجزء آخر من العينة. وبالنسبة لمجموعات المبيدات/المصفوفات غير العادية، يوصى أيضاً بإجراء تحليل توكيدي.

51- وإذا كانت الطريقة التوكيدية الأوَّلية غير مستندة إلى تقنية من تقنيات القياس الطيفي للكتلة، ينبغي أن تشمل الطريقة التوكيدية تحديد هوية المادة المراد تحليلها باستخدام القياس الطيفي للكتلة. وعلاوة على ذلك، ينبغي أن تستخدم الطرائق التوكيدية نهجاً مستقلاً معتمداً على آليات كيميائية مختلفة (مثل الفصل بالاستشراب السائلي والفصل بالاستشراب الغازي). وفي بعض الحالات، قد يكون من الملائم إجراء تأكيد من خلال مختبرات مستقلة. ويرد في الجدول 2 ملخص يوجز أمثلة تقنيات التحليل التي يمكن أن تكون مناسبة لتلبية معايير طرائق التحليل التوكيدية.

الجدول 1 – معايير التحديد في مختلف تقنيات قياس طيف الكتلة

جهاز / خصائص الكشف باستخدام القياس الطيفي للكتلة	النُظم النمطية (أمثلة)	الاقتناء	متطلبات التحديد	
			الحد الأدنى لعدد الأيونات	متطلبات أخرى
استبانة كتلة الوحدة	نظام رباعي الأقطاب، مصيدة أيونات، زمن الطيران	مسح كامل، ونطاق محدود لنسبة الكتلة إلى الشحنة، ورصد أيونات مختارة.	3 أيونات	نسبة الإشارة إلى الضوضاء ≤ 3[هـ] ذروات المادة التحليلية في عمليات الفصل اللوني للأيون المستخلص يجب أن تكون متداخلة تماماً. نسبة الأيونات في حدود **± 30% (نسبية)** من متوسط معايير المعايرة في نفس المتوالية [و]
قياس طيف الكتلة الترادفي	نظام ثلاثي رباعي الأقطاب مصيدة أيونات، مصيدة رباعية الأقطاب، زمن طيران رباعي الأقطاب، مصيدة أيونات دوارة رباعية الأقطاب من الطراز Q-Orbitrap	رصد تفاعلات مختارة أو متعددة، واستبانة الكتلة لعزل سلائف الأيونات بما يُعادل أو يزيد على استبانة كتلة الوحدة	2 من أيونات المنتجات	
القياس الدقيق للكتلة	قياس طيفي للكتلة باستبانة عالية: زمن الطيران أو زمن الطيران الرباعي مصيدة أيونات دوارة من الطراز Orbitrap أو مصيدة رباعية الأقطاب من الطرازQ-Orbitrap القياس الطيفي للكتلة باستخدام رنين سيكلترون أيونات تحويل فوريه القياس الطيفي لكتلة القطاع	مسح كامل، ونطاق محدود لنسبة الكتلة إلى الشحنة، ورصد أيونات مختارة، مع أو بدون اختيار سلائف أيونية، أو الجمع بينهما.	2 من الأيونات مع دقة الكتلة ≥ 5 أجزاء في المليون [أ، ب، ج]	
		الجمع بين التصوير الطيفي للكتلة للمرحلة الواحدة والتصوير الطيفي الترادفي للكتلة باستخدام استبانة الكتلة لعزل سلائف الأيونات بما يعادل أو يزيد على استبانة كتلة الوحدة.	2 من الأيونات: أيون جزئي و1 أو جزيء يحتوي على (منزوع) البروتون أو أيون إضافي بمعجل كتلي ≥ 5 أجزاء في المليون [أ، ج] بالإضافة إلى: أيون واحد من منتجات القياس الطيفي الترادفي للكتلة [د]	

[أ] يفضل أن يشمل ذلك أيون جزيئي أو جزيء يحتوي على البروتون (منزوع البروتون) أو أيون إضافي.

[ب] بما في ذلك ما لا يقل عن شظية أيونية واحدة.

[ج] أقل من 1 مللي دالتون إذا كانت نسبة الكتلة إلى الشحنة أقل من 200.

[د] ≥ 5 أجزاء في المليون.

[هـ] في حال عدم وجود ضوضاء، ينبغي أن توجد الإشارة في ما لا يقل عن 5 مسوحات متعاقبة.

[و] إذا كانت دقة الكتلة في السلائف ونواتجها الأيوني ≥ 5 أجزاء في المليون، فإن نسبة الأيونات المسموح بها تكون مثالية.

الجدول 2 – أمثلة من طرائق الكشف المناسبة للتحليل التوكيدي للمواد

طريقة الكشف	المعيار
الاستشراب السائلي أو الاستشراب الغازي والقياس الطيفي للكتلة	إذا رصد عدد كافٍ من شظايا الأيونات
الاستشراب السائلي بالاقتران مع كشف صفيفة الصمام الثنائي المستقطب للضوء	إذا كان طيف الأشعة فوق البنفسجية مميزاً
الاستشراب السائلي – الفلورة	بالاقتران مع تقنيات أخرى
الاستشراب الثنائي الأبعاد على طبقة رقيقة – (قياس الطيف الضوئي)	بالاقتران مع تقنيات أخرى
الاستشراب الغازي – جهاز كشف أسر الإلكترونات، وجهاز الكشف باستخدام الفسفور والنيتروجين، وجهاز الكشف الضوئي باستخدام اللهب	فقط إذا كان مقترناً بتقنيتين أو أكثر من تقنيات الفصل
الاستشراب السائلي – الألفة المناعية	بالاقتران مع تقنيات أخرى
الاستشراب السائلي – الأشعة فوق البنفسجية/المرئية (طول موجي وحيد)	بالاقتران مع تقنيات أخرى

الملحق

التعاريف

مـادة تحليليـة: المـادة الكيميـائيـة المتوخـاة أو المحـددة في عينـة، *خطوط توجيهيـة بشـــأن المصـــطلحـات التحليليـة* (الوثيقة CAC/GL 72-2009)

واقي مادة مراد تحليلها: مركبات تتفاعل بقوة لشغل المواقع النشطة في نظام الاستشراب الغازي وبالتالي تقليص تفاعلات المادة المراد تحليلها مع المواقع النشطة لتقليل تكون نفايات أو حدوث فواقد في الذُرى، وبالتالي زيادة استجابة المادة المراد تحليلها.

إمكانية التطبيق: المواد المراد تحليلها والمصـفوفات والتركيزات التي يمكن أن تُسـتخدَم معها طريقة تحليل بصـورة مرضـية، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009).

معامل اختلاف: غالباً ما يشار إليه باعتباره الانحراف المعياري النسبي. ويقيس هذا المعامل مدى دقّة الدراسات الكمّية التي تقارِن الاختلافات بين المجموعات باستخدام طرائق مختلفة.

تأكيد: الجمع بين تحليلين أو أكثر من التحليلات التي يتفق كل منها مع الآخر، ويفي واحد منها على الأقل بمعايير تحديد الهوية.

طريقة توكيدية: طريقة قادرة على توفير معلومات تكميلية متوافقة مع نتيجة سـابقة. ومن المثالي أن تحلِّل عيّنة فرعية مختلفة بطريقة تشـمل آلية كيميائية مختلفة عن الآلية المسـتخدَمة في التحليل الأول، ومن المثالي أن تفي إحدى الطرائق بمعايير تحديد هوية المادة المراد تحليلها بدرجة مقبولة من التيقُّن عند المستوى محل الاهتمام.

انحلال (منحل، ناتج انحلال): مكوّن من مكونات نوع من مخلّفات مبيدات الآفات يظهر في سـلعة نتيجة للتحوُّل الذي يعتري المبيد جراء عوامل غير أحيائية (مثل الحرارة أو الضوء أو الرطوبة أو درجة الحموضة، أو غيرها).

نتيجة إيجابية زائفة: نتيجة تشير خطأً إلى أن المادة التحليلية موجودة أو أنها تتجاوز تركيزاً محدَّداً (مثل الحد الأقصى للمخلّفات المحدَّد في الدستور الغذائي/الحد الأقصى لمستوى المخلّفات، أو مستوى الإبلاغ).

نتيجة سـلبية زائفة: نتيجة تشـير خطأً إلى أن المادة التحليلية غير موجودة أو أنها لا تتجاوز تركيزاً محدَّداً (مثل الحد الأقصـى للمخلّفات المحدَّد في الدستور الغذائي/الحد الأقصى لمستوى المخلّفات، أو مستوى الإبلاغ).

تقوية: إضافة مادة مراد تحليلها لأغراض تحديد النسبة المستردة من المادة المراد تحليلها (يُعرف ذلك أيضاً باسم "زيادة التركيز")

تحديد هوية: عملية التحديد القطعي للهوية الكيميائية لكل المكوّنات المشمولة في تعريف المخلّفات أو لأي منها.

مخلفات مستهدفة: المخلّفات التي تظهر في سلعة نتيجة لاستخدام مبيد آفات استخداماً محدَّداً أو نتيجة لاستهلاك السلعة من جانب حيوان أو نتيجة لتلوُّث بيئي في الميدان، وهي تختلف بذلك عن المخلّفات الموجودة بسبب التقوية المختبرية للعيّنات.

تداخل: الاسـتجابة الداخلية أو الخارجية غير المرتبطة بمادة تحليلية (مثل الضـوضـاء) الناجمة عن عوامل إلكترونية أو كيميائية أو غيرها من العوامل المرتبطة بالأجهزة أو البيئة أو الطريقة أو العيِّنة.

متداخل: مادة كيميائية أو عامل آخر يسبّب تداخلاً.

معيار داخلي: مادة كيميائية تضـاف بمقدار معلوم إلى العيّنات و/أو المعايير المسـتخدَمة في التحليل الكيميائي، بما في ذلك العيّنات الخالية ومعايير المعايرة. ويمكن أن تُستخدَم تلك المادة بعد ذلك في المعايرة عن طريق تحديد نسبة إشارة المادة المراد تحليلها مقابل الإشارة المعيارية الداخلية كدالة للتركيزات. وتستخدَم بعد ذلك هذه النسبة للحصول على تركيزات المادة التحليلية. ويتعيّن

أن يوفِّر المعيار الداخلي المستخدَم إشارة مماثلة لإشارة المادة التحليلية في معظم الطرائق، وإن كانت مختلفة بالقدر الكافي الذي يمكن معه تمييز كل إشارة عن الأخرى بسهولة.

حدّ الكشف: أدنى مستوى للتركيز أو كتلة المادة التحليلية الذي يمكن كشفه (من دون تحديد كميته) في عيّنة ما. وعادة ما يكون ذلك في الواقع العملي هو تركيز المادة المراد تحليلها التي يساوي عندها متوسط الإشارة/الضوضاء 3.

حد التقدير الكمي: أصغر تركيز للمادة التحليلية يمكن قياسه كمّياً. ويُعَرَّف ذلك في العادة بأنه أدنى تركيز للمادة المراد تحليلها في عيّنة الاختبار والذي يمكن تحديده بمستوى مقبول من الدقة (قابلية التكرار) والدقّة في الظروف المحدَّدة للاختبار. ولأغراض نطاق هذه الوثيقة، يمثّل ذلك في العادة تركيز المادة المراد تحليلها ويساوي عندها متوسط الإشارة/الضوضاء 10. [انظر أيضاً الفقرة 26].

الخطّية: قدرة طريقة التحليل، في حدود نطاق معيَّن، على تقديم استجابة أو نتائج من الأجهزة، بما يتناسب مع كمية المادة المراد تحديدها في العيّنة المختبرية، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009).

أدنى مستوى معايَر: أقل تركيز (أو كتلة) لمعايرة النظام بنجاح من خلال مجموعة التحليل.

أدنى مستوى متحقق منه: أدنى مستوى للزيادة التي يتم التحقق من صحتها على نحو يفي بمعايير أداء الطريقة.

المصفوفة: المادة أو المكوِّن (مثل الغذاء) الذي تؤخذ منه عيّنة لدراسة مخلّفات مبيدات الآفات.

مصفوفة خالية: مادة عيّنة أو جزء من عيّنة لا يحتوي على أي تركيز يمكن كشفه من المواد المراد تحليلها محل الاهتمام.

تأثير المصفوفة: تأثير واحدٍ أو أكثر من المكوِّنات غير المكتَشفة من العيّنة على قياس تركيز أو كتلة المادة المراد تحليلها.

معايير متماثلة المصفوفات: محاليل معيارية يتم تحضيرها في المستخلصات النهائية للمصفوفات الخالية المماثلة لمحلول العيّنة.

مُستَقلَب: مكوِّن من مكوِّنات مخلّفات المبيدات يظهر في سلعة نتيجة لتحوُّل (استقلاب) في مبيد الآفات نتيجة لعوامل أحيائية في النظام البيولوجي (مثل النباتات أو الحيوانات).

طريقة المخلّفات المتعددة: طريقة يمكن أن تحدد عدداً كبيراً من المكوِّنات وذلك في العادة من فئات كيميائية مختلفة.

الدقة: درجة التغيُّر القياسي حول متوسط.

طريقة كمّية: طريقة قادرة على توليد نتائج (محدِّدة) لتركيز المادة المراد تحليلها بمستوى الصدق والدقة الذي يمتثل للمعايير المحدَّدة.

استرداد: المقدار المقاس كنسبة مئوية من مقدار المادة (المواد) المراد تحليلها (وفقاً لتعريف المخلّفات) الذي يضاف أصلاً إلى عيّنة في مصفوفة ملائمة ويحتوي إمّا على مستوى يمكن كشفه من المادة المراد تحليلها أو مستوى معلوم يمكن كشفه. وتوفِّر تجارب الاسترداد معلومات عن مستوى الدقة والصدق وبالتالي صحة الطريقة.

انحراف معياري نسبي: الانحراف المعياري مقسوماً على القيمة المطلقة للمتوسط الرياضي ويُعَبَّر عنه بالنسبة المئوية. ويشير إلى دقة الطريقة (ويُعرَف أيضاً بمعامِل الاختلاف).

قابلية التكرار: الدقة مُعَبراً عنها في العادة كانحراف معياري نسبي ويتم الحصول عليه من نفس إجراءات القياس أو إجراءات الاختبار؛ ونفس المشغِّل؛ ونفس معدات القياس أو الاختبار المستخدَمة في نفس الظروف؛ ونفس الموقع والتكرار خلال فترة زمنية قصيرة، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009).

إمكانية النَسخ: الدقة (مُعَبَّراً عنه في العادة كانحراف معياري نسبي) المستمدة من ظروف الملاحظة حيث يتم الحصول على نتائج الاختلاف/القياسات باستخدام نفس الطريقة على مواد اختبار/قياس متماثلة في مرافق اختبار أو قياس مختلفة وعن طريق مشغِّلين مختلفين باستخدام معدات مختلفة، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (CAC/GL 72-2009).

تعريف المخلّفات: طيف المركَّبات المراد تحليلها والتي يمكن أن تشمل المركَّب الأصلي، والمستقلبات، والمركّبات المتجازئة ومنتجات التفاعل و/أو نواتج الانحلال. وتحدَّد في العادة تعريف المخلّفات من قِبَل جهاز تنظيمي.

الثبات: مقياس لقدرة إجراء تحليلي على البقاء دون تأثُّر بالأخطاء الصغيرة ولكن العديدة المتعمّدة في بارامترات الطريقة، ويوفِّر ذلك إشارة إلى موثوقية الطريقة أثناء الاستخدام العادي، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (CAC/GL 72-2009).

تحضير العيّنة: يشمل استخلاص جزء العيّنة المستخدَم في الاختبار، وتنظيفه وغير ذلك من الخطوات المفضية إلى محلول العيّنة لتحليله.

حدّ كشف الفحص: أدنى مستوى للتقوية يكشف عن درجة من التيقُّن بمستوى ثقة نسبته 95 في المائة.

طريقة الفحص: طريقة تفي بمعايير محدَّدة سلفاً للكشف عن وجود أو عدم وجود مادة يُراد تحليلها أو مجموعة من المواد المراد تحليلها عند الحدّ الأدنى لمستوى التركيز محل الاهتمام أو بما يتجاوز ذلك المستوى.

انتقائية: مدى قدرة طريقة ما على أن تحدِّد مادة (مواد) معينة مراد تحليلها في خليط (خلائط) أو مصفوفة (مصفوفات) من دون تداخلات من المكوِّنات الأخرى المتماثلة في سلوكها، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009).

الحساسية: نسبة التغيير في مؤشرات نظام القياس وما يقابل ذلك من تغيير في قيمة الكمّية المقاسة، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009)

رصد أيون مختار: تقنية للكشف باستخدام القياس الطيفي للكتلة.

طريقة النوع الواحد من المخلفات: طريقة تحدِّد مادة تحليلية وحيدة أو مجموعة صغيرة من المواد المراد تحليلها المتشابهة في خواصها الفيزيائية – الكيميائية.

إضافة معيارية: طريقة الإضافة المعيارية هي نوع من التحليل الكمّي الذي يُستخدَم في بعض الأحيان في الكيمياء التحليلية ويتم فيها إضافة كمّ معلوم من المادة التحليلية مباشرة إلى أجزاء من المستخلصات النهائية.

زمن الطيران: هو منهجية للكشف تُستخدَم في القياس الطيفي للكتلة.

الصدق: اقتراب التوافق بين متوسط عدد لا نهائي من قيمة كمّية متكررة مقاسة وقيمة كمّية مرجعية، *خطوط توجيهية بشأن المصطلحات التحليلية* (الوثيقة CAC/GL 72-2009)

عدم التيقُّن: معيار مرتبط بنتيجة قياس يصف تشتُّت القِيَم التي يمكن أن تُعزى بشكل معقول إلى القياس.