Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний МУК 4.1.3474—4.1.3482—17

Выпуск 2

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3474—4.1.3482—17

Выпуск 2

ББК 28.072
О62

О62 **Определение** химических соединений и элементов в биологических средах, молочной продукции и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. Вып. 2.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—144 с.

ISBN 978–5–7508–1631–6

1. Подготовлены коллективом авторов ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», Федеральным бюджетным учреждением науки ФНЦ «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», ФБУН «Нижегородский НИИ гигиены и профпатологии» Роспотребнадзора, ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 15 июня 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 28.072

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 29.05.18

Формат 60x84/16 Печ. л. 9,0

Тираж 100 экз. Заказ 30

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

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

Содержание

Введение 4
Измерение массовой концентрации тиодигликолевой кислоты в моче методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3474—17 5
Измерение массовой концентрации тиодиуксусной кислоты в моче методом газовой хромато-масс-спектрометрии: МУК 4.1.3475—17 18
Измерение массовой концентрации фторид-ионов в пробах волос потенциометрическим методом с применением ионоселективного электрода: МУК 4.1.3476—17 31
Измерение массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробах мочи методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3477—17 43
Измерение содержания летучих N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в молочной продукции (детские каши) хромато-масс-спектрометрическим методом: МУК 4.1.3478—17 55
Измерение массовых концентраций N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3479—17 71
Измерение массовых концентраций химических элементов (кадмий, свинец, мышьяк, ртуть) в молоке и молочных продуктах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3480—17 84
Измерение массовых концентраций химических элементов в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3481—17 106
Измерение массовой концентрации витамина К1 в сыворотке крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ): МУК 4.1.3482—17 132

Введение

Включенные в сборник 9 методических указаний по определению химических соединений в биологических средах, объектах окружающей среды и молочной продукции предназначены для использования в химико-аналитических исследованиях при проведении биомониторинга состояния здоровья населения, для практического использования в рамках социально-гигиенического мониторинга на территориях с высокой антропогенной нагрузкой, а также могут быть использованы для диагностических целей в рамках осуществления государственного санитарного надзора, контроля, экспертизы, расследований. Методические указания предназначены для специалистов химико-аналитических лабораторий системы Роспотребнадзора, научно-исследовательских институтов, работающих в области экологии человека, гигиены окружающей среды и защиты прав потребителей.

Методические указания, включенные в сборник, разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р 1.5—92 «ГСС. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов», МИ 2335—95 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», МИ 2336—95 «Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритм оценивания».

Все методики измерения прошли метрологическую аттестацию в соответствии с правилами ПР 50.2.002—94 «ГСИ. Порядок осуществления государственного метрологического надзора за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованными методиками выполнения измерений, эталонами и соблюдением метрологических правил и норм».

В методических указаниях, включенных в сборник, приведены методы определения 6 органических соединений в биологических средах (моча, кровь) и молочной продукции, 4 тяжелых металлов в молочной продукции и 20 тяжелых металлов и элементов в атмосферном воздухе. Определение токсичных веществ и элементов основано на использовании современных высокочувствительных методов физико-химического анализа – капиллярной газожидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, потенциометрии с применением ионселективного электрода.

Методические указания рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
15 июня 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробах мочи методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3477—17

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16374-135-01.00076-2013 от 30.12.2013.

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для измерения массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробах мочи в диапазоне от 0,01 до 10 мкг/см^3.

Методические указания предназначены для применения в санитарно-гигиенических, экологических, лечебных и научных организациях, осуществляющих деятельность в области профпатологии и экологии человека.

Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Характеристика вещества

Монохлоруксусная кислота

Структурная формула $Cl—CH_2—COOH$

Молекулярная масса 94,5

Регистрационный номер CAS 79–11–8

Монохлоруксусная кислота – белое кристаллическое вещество с резким неприятным запахом. Температура кипения: 189 °С, температура

плавления: 60 °С. Монохлоруксусная кислота хорошо растворима в полярных органических растворителях и в воде.

Острая токсичность LD_{50} для крыс внутрижелудочно: 55 мг/кг, LD_{50} ингаляционно для крыс: 180 мг/м^3.

3. Метрологические характеристики методики измерений

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

Таблица 1

Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, мкг/см^3	Показатели прецизионности, % (относительные значения)		Показатель точности (границы, в которых находится относительная погрешность при $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение промежуточной прецизионности, $\sigma_{I(IO)}$	
От 0,01 до 0,1 вкл.	10	12	24
Св. 0,1 до 10 вкл.	5	10	20

Значения показателя точности используют:

– при оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– при оценке деятельности лабораторий по вопросу качества проведения измерений;

– при оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты проводят методом капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием. Дериватизацию и извлечение монохлоруксусной кислоты из биологического материала проводят этерификацией метанолом в присутствии концентрированной серной кислоты в метиловый эфир с последующей жидкостно-жидкостной микроэкстракцией этилацетатом с высаливанием сульфатом натрия.

Определению не мешают этилацетат, метанол и другие сопутствующие компоненты.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

5.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с микроэлектронно-захватным детектором, с автоинжектором и с программой сбора и обработки данных	
Микрошприц вместимостью 10 мм^3	ГОСТ 8043—74
Секундомер, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ТУ 25-1894.003—90
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 1 000 и 25 см^3	ГОСТ 1770—74
Дозаторы вместимостью: 10—100 мм^3 с погрешностью 2 %; 0,1—1,0 см^3 с погрешностью ± 0,5 %; 1—5 см^3 с погрешностью ± 0,5 %	ГОСТ 29227—91
Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ 7328—01

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

5.2. Вспомогательные устройства, материалы

Капиллярная колонка длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм с толщиной фазы 0,5 мкм

Виалы стеклянные с пластмассовой завинчивающейся пробкой и тефлонированной полимерной мембраной (септой) вместимостью 1,5 см^3

Полипропиленовые емкости вместимостью 100 см^3 с закручивающимися крышками для забора проб мочи

Нагревательный блок для виал диаметром 12 мм

Мультивортекс для пробирок вместимостью 1,5 см^3

Наконечники для дозаторов вместимостью 10—100 мм^3; 0,1—1,0 см^3; 1—5 см^3

Сушильный шкаф

Примечание. Допускается использование вспомогательного оборудования и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

5.3. Реактивы

Сжатый азот осч 99,9995 %	ГОСТ 9293—74
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Монохлоруксусная кислота с чистотой не менее 99 %	
Метилхлорацетат, осч с чистотой не менее 99 %	ТУ 6-09-11-1455
Натрий сернокислый, хч	ТУ 6-09-1832—79
Этилацетат, осч	ТУ 6-09-667—76
Метанол, осч с чистотой не менее 99,8 %	ТУ 6-09-14-2192
Моча, не содержащая монохлоруксусную кислоту	
Калий двухромовый кислый, чда	ГОСТ 4220—75
Серная кислота, хч	ГОСТ 4204—77

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

6. Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1. При выполнении работ необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019 и инструкцию по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с газовыми баллонами соблюдают правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

6.6. Организуют обучение работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

7. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей инструкцией может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соот-

ветствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

8. Требования к условиям измерений

8.1. При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

– температура воздуха: (20 ± 5) °С;

– атмосферное давление: 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);

– влажность воздуха: не более 80 % при температуре 25 °С;

– напряжение в сети: (220 ± 10) В;

– частота переменного тока: (50 ± 10) Гц.

8.2. При выполнении измерений соблюдают следующие условия хроматографического анализа:

– температурный режим термостата колонки: 45 °С с выдержкой 2 мин, подъем со скоростью 10 °С/мин до 135 °С с выдержкой 1 мин;

– режим расхода газа-носителя (азота): постоянный поток – 2 $см^3$/мин;

– режим испарителя: температура 150 °С; *splitless* 0,3 мин 40 $см^3$/мин;

– режим детектора: температура 350 °С, поддув азота 60 $см^3$/мин;

– время удерживания метилового эфира монохлоруксусной кислоты: 10,8 мин.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка посуды, подготовка хроматографической колонки, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики.

9.1. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

9.2. Подготовка посуды

Используемую посуду необходимо замочить на 1 ч в свежеприготовленном 3%-м растворе калия двухромового кислого в серной кислоте, отмыть в проточной водопроводной воде, ополоснуть дистиллированной водой и просушить при температуре 120 °С.

Приготовление 3%-го раствора калия двухромового кислого в серной кислоте. В термостойкий стакан вместимостью 2 $дм^3$ помещают 50 г дихромата калия, осторожно приливают по палочке частями, тщательно

перемешивая, 1 дм^3 концентрированной серной кислоты. Срок хранения 1 год.

9.3. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед эксплуатацией устанавливают в хроматограф и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 4 см^3/мин при температуре 240 °С в течение 2 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

9.4. Приготовление градуировочных растворов

Для построения градуировочного графика готовят серию градуировочных растворов монохлоруксусной кислоты в моче. Для приготовления градуировочных растворов используют раствор монохлоруксусной кислоты в воде с массовой концентрацией 25 мкг/см^3 и мочу, не содержащую определяемого компонента.

9.4.1. Приготовление водного раствора монохлоруксусной кислоты с массовой концентрацией 25 мкг/см^3. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 25,3 мг монохлоруксусной кислоты, 100 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Массовая концентрация монохлоруксусной кислоты в водном растворе составляет (при содержании основного вещества 99 %) 25 мкг/см^3. Срок хранения водного раствора монохлоруксусной кислоты неограничен.

9.4.2. Приготовление градуировочных растворов. Серию образцов для градуировки, состоящую из 5 аттестованных смесей, готовят в мерных колбах вместимостью 25 см^3. Для этого в каждую мерную пробирку дозатором вводят водный раствор монохлоруксусной кислоты в соответствии с табл. 2 и доводят до метки 25 см^3 мочой, не содержащей определяемого компонента.

Срок хранения градуировочных растворов – 1 неделя.

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов

Номер образца для градуировки	1	2	3	4	5
Отбираемый объем водного раствора монохлоруксусной кислоты (с массовой концентрацией 25 мкг/см^3), мм^3	10	100	1 000	5 000	10 000
Массовая концентрация монохлоруксусной кислоты в образце для градуировки, мкг/см^3	0,01	0,1	1,0	5,0	10,0

9.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика (Гц · с) от массовой концентрации определяемого компонента (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки, используя серию градуировочных растворов разных концентраций, проводя не менее пяти определений для каждого градуировочного раствора.

В стеклянную хроматографическую виалу вместимостью 1,5 см^3 помещают 0,36 г натрия сернокислого, 0,1 см^3 градуировочного раствора, 0,02 см^3 концентрированной серной кислоты, 0,1 см^3 метанола. Виалу закрывают пластмассовой завинчивающейся крышкой с септой и выдерживают 15 мин при температуре 80 °С. Затем после охлаждения откручивают пробку с септой, добавляют 0,5 см^3 этилацетата, 0,9 см^3 дистиллированной воды, снова закручивают виалу крышкой с септой и проводят экстракцию на мультивортексе в течение 5 мин. После разделения фаз виалу помещают в автоинжектор газового хроматографа, который отбирает из виалы 2 мм^3 верхнего органического слоя на определенной глубине и вводит в испаритель хроматографа. Процедуру повторяют аналогично для каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях согласно п. 9.2.

На полученной хроматограмме с помощью программы обработки данных проводят идентификацию определяемого компонента по абсолютному времени удерживания и измеряют площадь пика определяемого компонента. Данные пяти определений для каждого градуировочного раствора усредняют. По средним результатам определений серии образцов для градуировки строят градуировочный график.

9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал или при смене партии реактивов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п. 9.4.2) с массовыми концентрациями монохлоруксусной кислоты, соответствующими нижней границе, середине и верхней границе диапазона измерений.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$\left| \bar{X} - C \right| \le K_{гр.}, \text{ где} \qquad (1)$$

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в образце для градуировки, мкг/см^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в образце для градуировки, мкг/см^3;

$K_{гр}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3:

$$K_{гр} = 0{,}01 \cdot \delta_{гр} \cdot C, \text{ где} \quad (2)$$

$\delta_{гр}$ – относительная погрешность построения градуировочного графика, равная 15 %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9.7. Отбор проб

Отбор проб суточной мочи в объеме не менее 50 см^3 производится в полипропиленовые емкости вместимостью 100 см^3 с закручивающимися крышками. Анализ проб мочи можно проводить сразу или допускается ее хранение в морозильной камере в течение неограниченного времени.

10. Порядок выполнения измерений

В стеклянную хроматографическую виалу вместимостью 1,5 см^3 помещают 0,36 г натрия серноксислого, 0,1 см^3 градуировочного раствора, 0,02 см^3 концентрированной серной кислоты, 0,1 см^3 метанола. Виалу закрывают пластмассовой завинчивающейся крышкой с септой и выдерживают 15 мин при температуре 80 °С. Затем после охлаждения откручивают пробку с септой, добавляют 0,5 см^3 этилацетата, 0,9 см^3 дистиллированной воды, снова закручивают виалу крышкой с септой и проводят экстракцию на мультивортексе в течение 5 мин. Далее после разделения фаз, виалу помещают в автоинжектор газового хроматографа, который отбирает из виалы 2 мм^3 верхнего органического слоя на определенной глубине и вводит в испаритель хроматографа. Процедуру отбора и ввода из виалы 2 мм^3 верхнего органического слоя повторяют (проводят два параллельных определения).

Анализ проводят в условиях, изложенных в п. 8.2. Определяемый компонент (монохлоруксусная кислота) идентифицируют по абсолют-

ному времени удерживания. Абсолютное время удерживания метилового эфира монохлоруксусной кислоты приведено в п. 8.2.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

11. Обработка результатов измерений

11.1. На хроматограмме с помощью программы обработки данных измеряют площадь пика и по градуировочному графику определяют массовую концентрацию монохлоруксусной кислоты в моче.

11.2. За результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе ($\overline{X}$) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X}, \text{ где} \quad (4)$$

r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (табл. 3).

При невыполнении условия (4) необходимо дополнительно получить еще два результата параллельных определений. Если при этом расхождение ($X_{max} - X_{min}$) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значение критического диапазона для четырех результатов параллельных определений рассчитано по формуле (5) и приведено в табл. 3:

$$CR_{0,95}(4) = Q(0,95;4) \cdot \sigma_r, \text{ где} \quad (5)$$

Q(0,95;4) – коэффициент, зависящий от числа результатов единичных определений, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности 0,95; Q(0,95;4) = 3,63;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости, % (табл. 1).

Если расхождение ($X_{max} - X_{min}$) больше $CR_{0,95}(4)$, в качестве окончательного результата измерений может быть принята медиана четырех результатов параллельных определений. Кроме того, целесообразно выяснить причины появления неприемлемых результатов параллельных определений и устранить их.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и критического диапазона при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мкг/см^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения для четырех результатов параллельных определений), $CR_{0,95}(4)$, %	Предел промежуточной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности), $R_{I(TO)}$, %
От 0,01 до 0,1 вкл.	28	36	34
Св. 0,1 до 10 вкл.	14	18	28

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025—09.

Результаты измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты $\bar{X}$, мкг/см^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего документа):

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad P = 0,95, \text{ где}$$

$\bar{X}$ – результат измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты, мкг/см^3;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты, мкг/см^3, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \text{ где}$$

δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты, % (табл. 1).

Примечание. При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6—02, раздел 5.2) для результата измерений $\bar{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений (среднее арифметическое или медиана результатов измерений).

13. Контроль точности результатов измерений

13.1. Контроль точности результатов измерений в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль процедуры измерений;

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.2. Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела промежуточной прецизионности ($R_{I(TO)}$), выраженного в единицах измеряемых содержаний:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \le 0{,}01 \cdot R_{I(TO)} \cdot \bar{\bar{X}}, \text{ где} \qquad (6)$$

$\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты, полученные в условиях промежуточной прецизионности (при вариации факторов «оператор» и «время»), мкг/см^3;

$\bar{\bar{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности (при вариации факторов «оператор» и «время»), мкг/см^3;

$R_{I(TO)}$ – значение предела промежуточной прецизионности, %.

Значение $R_{I(TO)}$ может быть приведено в Протоколе установленных показателей качества результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

При невыполнении условия (6) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок.

Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |\bar{X}' - \bar{X} - C_д|, \text{ где}$$

$\bar{X}'$ – результат измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробе мочи с известной добавкой – среднее арифметичес-

кое двух результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$\bar{X}$ – результат измерений массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в исходной пробе мочи – среднее арифметическое двух результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{I(TO),\bar{X}'} + \Delta^2_{I(TO),\bar{X}}}$$, где

$\Delta_{I(TO),\bar{X}'}$, $\Delta_{I(TO),\bar{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики измерений, соответствующие массовой концентрации монохлоруксусной кислоты в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.4. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Методические указания разработаны ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований» (Журба О. М., Алексеенко А. Н.).

gost.e-ecolog.ru