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 фторид-ионов в пробах волос потенциометрическим методом с применением ионоселективного электрода

Методические указания МУК 4.1.3476—17

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16374-136-01-00076-2013 от 30.12.2013.

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения ионоселективного метода для измерений массовой концентрации фторид-иона в пробах волос с использованием ионоселективного электрода в диапазоне от 0,003 до 6,0 мг/г.

Методика предназначена для применения в санитарно-гигиенических, экологических, лечебных и научных организациях, осуществляющих деятельность в области профпатологии и экологии.

Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Характеристика вещества

Ионы фтора F^-

Регистрационный номер: CAS 7664-39

Молекулярная масса: 19,01.

Ионы фтора F^-, имеющие небольшую по объему и замкнутую электронную оболочку, легко делят свои электронные пары с другими атомами, образуя разнообразные комплексные соединения. Ионы фтора образуют с некоторыми катионами малодиссоциированные комплексные соединения, а с катионами щелочноземельных металлов – малорастворимые фториды.

Ионы фтора постоянно входят в состав животных и растительных тканей. В виде неорганических соединений содержатся главным образом в костях человека – 100—300 мг/кг; особенно много в зубах. При недостатке фторидов у человека развивается кариес зубов, при повышенном поступлении – флюороз. Высокие концентрации ионов фтора опасны ввиду их способности к ингибированию ряда ферментативных реакций, а также к связыванию важных в биологическом отношении элементов (P, Ca, Mg и др.), нарушающему их баланс в организме.

3. Метрологические характеристики

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 для соответствующего диапазона концентрации.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения повторяемости, воспроизводимости и точности методики

Объект измерения	Диапазон измерений, массовая доля (%), что соответствует, мг/г	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 воспроизводимости, σ_R, %	
Пробы волос	От 0,0003 до 0,6 вкл.	7	14	28
* Соответствуют числовым значениям расширенной неопределённости $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

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 доли фторид-иона в пробах волос проводят ионоселективным методом. Пробоподготовку проводят сжиганием пробы с последующей обработкой ионообменной смолой.

Определению мешают ионы OH^-.

Длительность анализа серии из 5 проб с пробоподготовкой составляет 7 часов.

5. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам

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

5.1 Средства измерений

Средство измерения постоянного электрического напряжения и электродвижущей силы (иономер)	ГОСТ 8.027—01
Электрод фторид-селективный	ГОСТ 22261—94
Электрод сравнения	ГОСТ 22261—94
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетка градуированная вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Весы лабораторные аналитические 2-го класса точности	ГОСТ 24104—08
Меры массы	ГОСТ 7328

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

5.2 Стандартные образцы

Стандартный образец состава раствора фторид-ионов (I) Материал стандартного образца представляет собой водный раствор натрия фтористого. Аттестованная характеристика – массовая концентрация 1,00 $г/дм^3$, молярная концентрация 19 $моль/дм^3$. Границы относительной погрешности аттестованного значения ± 1 %	ГСО 8125—02

5.3 Вспомогательные устройства

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С с погрешностью ± 5 °С	ТУ 31-021-11317779—98
Дистиллятор	ГОСТ Р 50444
Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до 1 100 °С с погрешностью ± 20 °С	ТУ 16-681139—86
Аппарат для встряхивания	

Мешалка магнитная для перемешивания жидкостей в лабораторных условиях 0—600 об./мин	ПС-11 НПКД.421529.008
Стаканы химические стеклянные вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Стаканы химические полиэтиленовые вместимостью 50 $см^3$	
Стаканчики для взвешивания (бюксы)	ГОСТ 23932—90
Тигли платиновые	ГОСТ 6563—75

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

5.4. Реактивы

Ацетон, хч	ТУ 6-09-1707
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Натрий хлорида, чда	ГОСТ 4233—77
Ионообменная смола катионит	ГОСТ 20298—74
Кислота уксусная ледяная, чда	ГОСТ 61—75
Натрий уксуснокислый 3-водный, чда	ГОСТ 199—78
Натрий лимоннокислый, трехзамещенный, 5,5-водный, чда	ГОСТ 22280—76
Калий хлорида, хч	ГОСТ 4234—77
Трилон Б, 2-водный, чда	ГОСТ 10652—73
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—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—76.

6.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

6.3. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09 и инструкцию по эксплуатации прибора.

6.4. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005—88.

6.5. Организуют обучение работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

6.6. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.7. При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в Руководстве по правилам эксплуатации иономера.

7. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на ионометре, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие 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. Выполнение измерений на иономере проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией по прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов и реактивов, подготовка иономера к работе, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб.

9.1. Приготовление растворов и реактивов

Буферный раствор (pH 5,0—5,5). Переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 58,5 г натрия хлорида, 0,36 г натрия лимоннокислого, 102 г натрия уксуснокислого трехводного, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и добавляют 14,3 см^3 уксусной кислоты. В отдельной посуде растворяют 18,61 г трилона Б. Оба раствора смешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 месяца.

Насыщенный раствор калия хлорида. Растворяют 60 г калия хлорида в 200 см^3 дистиллированной воды при температуре 50—60 °С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

Раствор натрия хлорида 2М. Растворяют 117 г натрия хлорида в 1 000 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор соляной кислоты 2М. Растворяют 193 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (d = 1,19) в 1 000 $см^3$ дистиллированной воды.

Градуировочные растворы. Градуировочные растворы готовят из исходного раствора фторид-ионов с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$.

Приготовление исходного раствора фторид-иона с молярной *концентрацией 0,1 моль/дм³.* Исходный раствор готовят из стандартного образца фторид-ионов. Переносят в мерную колбу на 100 $см^3$ 0,5 мл стандартного образца и доводят дистиллированной водой до метки. Остальные градуировочные растворы готовят из исходного раствора последовательным десятикратным разбавлением дистиллированной водой.

Раствор фторид-иона с молярной концентрацией 2×10^{-2} моль/дм³ (pF = 2,699): 10 $см^3$ раствора с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор фторид-иона с молярной концентрацией 1×10^{-3} моль/дм³ (pF = 3): 10 $см^3$ раствора с молярной концентрацией 2×10^{-2} $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор фторид-иона с молярной *концентрацией 1×10^{-4} моль/дм³ (pF = 4):* 10 $см^3$ раствора с концентрацией 1×10^{-3} $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор фторид-иона с молярной *концентрацией 6×10^{-5} моль/дм³ (pF = 4,222):* 60 $см^3$ раствора с молярной концентрацией 1×10^{-4} $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор фторид-иона с молярной *концентрацией 2×10^{-5} моль/дм³ (pF = 4,699):* 20 $см^3$ раствора с молярной концентрацией 1×10^{-4} $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор фторид-иона с молярной *концентрацией 1×10^{-5} моль/дм³ (pF = 5):* 10 $см^3$ раствора с молярной концентрацией 1×10^{-4} $моль/дм^3$ переносят в мерную колбу емкостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Все градуировочные растворы следует хранить в полиэтиленовой посуде. Градуировочные растворы с молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$ и 1×10^{-2} $моль/дм^3$ хранят не более 1 месяца, растворы с молярной концентрацией 1×10^{-3}—1×10^{-5} $моль/дм^3$ готовят непосредственно перед использованием.

9.2. Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе

Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.3. Подготовка катионита

Заливают катионит 2 М раствором хлорида натрия на сутки, затем сливают и заливают 1 М раствором гидроксида натрия на 3—4 часа, снова сливают и промывают щелочью до исчезновения окраски раствора, затем промывают 2 М раствором соляной кислоты, отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

9.4. Установление градуировочной характеристики

В полиэтиленовые стаканы вносят растворы фторид-ионов с молярной концентрацией 1×10^{-5}, 1×10^{-4}, 1×10^{-3}, 1×10^{-2} моль/дм^3 и добавляют буферный раствор в соотношении 4 : 1. Полученный раствор имеет условную молярную концентрацию фторид-ионов. Действительная молярная концентрация этих растворов из-за разбавления фоновым раствором ниже указанной. Однако поскольку в анализируемый раствор также добавляется буферный раствор, происходит «автоматический» учет этого разбавления. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерения в градуировочных растворах от меньшей концентрации к большей. Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должна быть одинаковая во всех измерениях.

Градуировка электродной системы проводится в соответствии с инструкцией к прибору. Градуировочную зависимость проверяют 1 раз в месяц, при замене измерительного или вспомогательного электродов устанавливают новую градуировочную зависимость.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц или при смене партии реактивов, при замене измерительного или вспомогательного электродов устанавливают новую градуировочную зависимость.

Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в п. 9.1 с молярными концентрациями фторид-ионов, соответствующими нижней границе, середине и верхней границе диапазона измерений.

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

$$| \bar{X} - C | \leq K_{гр.}, \text{ где}$$

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки, мг/см^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации фторид-ионов в образце для градуировки, мг/см^3;

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

$$K_{гр.} = 0{,}15 \cdot C$$

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.

9.5. Отбор и хранение проб

Пробы волос отбирают с затылочной части головы. Волосы срезают ножницами от корней, длиной до 5 см. Оптимальная навеска волос для анализа 0,5—1,0 г. Волосы укладывают в маркированные бумажные пакеты. Пробы выдерживают длительное хранение.

9.6. Подготовка проб

Отобранные пробы волос выдерживают в ацетоне в течение 15 минут с целью очистки, промывают трижды дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре. Очищенные пробы хранят в эксикаторе. Навески волос помещают в платиновые тигли и сжигают в муфельной печи при температуре 600 °С.

Полученную золу растворяют в растворе соляной кислоты (1 : 1), доводят объем пробы до 15 см^3, раствор нейтрализуют 0,1 М раствором гидроксида натрия. Величина pH анализируемого раствора должна быть в пределах от 4,5 до 8. Добавляют 5 г ионообменной смолы и встряхивают в течение 1 часа. Затем отделяют смолу. Проводят измерение на иономере.

10. Выполнение измерений

Анализируемую пробу вносят в полиэтиленовый стакан, приливают буферный раствор в соотношении 4 : 1, перемешивают и выдерживают 15 минут. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погру-

жают в раствор электроды, ожидают установления значения потенциала. После окончания измерения потенциала в анализируемой пробе электроды отмывают дистиллированной водой до восстановления первоначальных значений.

11. Обработка (вычисление) результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию фторид-ионов в пробе *C* (мг/г) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot b}{c}, \text{ где} \qquad (1)$$

a – массовая концентрация фторид-ионов в анализируемом объеме раствора пробы, найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

b – общий объем раствора пробы, см^3;

c – навеска пробы волос, г.

11.2. За результат измерений массовой концентрации фторид-ионов в пробе волос принимают результат среднего арифметического значения $\overline{X}$ результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 полученных в условиях повторяемости:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{X}, \text{ где} \qquad (2)$$

r – значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений, % (табл. 2).

При невыполнении условия (2) получают дополнительно еще два результата измерений. За результат измерений принимают среднее арифметическое четырех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие:

$$|X_{max,4} - X_{min,4}| \le 0{,}01 \cdot \mathrm{CR}_{0,95}(4) \cdot \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}, \text{ где} \qquad (3)$$

$CR_{0,95}(4)$ – критический диапазон. Значения критического диапазона приведены в табл. 2.

При невыполнении условия (3) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану четырех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений). Дополнительно выявляют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условий (2) и (3).

Таблица 2

Диапазон измерений, значения предела повторяемости, воспроизводимости, критического диапазона и критической разности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/г	Пределы (относительные значения), %		Критический диапазон (относительные значения), $CR_{0,95}(4)$, %	Критическая разность (относительные значения), $CD_{0,95}$, %
	повторяемости, r	воспроизводимости, R		
От 0,0003 до 0,6 вкл.	20	39	25	36

11.3. Расхождение между результатами единичных измерений массовой концентрации фторид-ионов, полученных в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$\left|X_1 - X_2\right| \le 0,01 \cdot R \cdot \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ где} \qquad (4)$$

X_1 и X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации фторид-ионов, полученные в разных лабораториях;

R – предел воспроизводимости. Значение R приведено в табл. 2.

11.4. Расхождение между двумя средними арифметическими результатов единичных измерений массовой концентрации фторид-ионов, полученных в двух лабораториях, не должно превышать критической разности:

$$\left|\bar{X}_1 - \bar{X}_2\right| \le 0,01 \cdot CD_{0,95} \cdot \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}, \text{ где} \qquad (5)$$

$\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации фторид-ионов, полученные в разных лабораториях – средние арифметические двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений), для которых выполняется условие (2);

$CD_{0,95}$ – критическая разность. Значения $CD_{0,95}$ приведены в табл. 2.

При выполнении условия (4) или (5) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

При превышении предела воспроизводимости или выходе из диапазона измерений могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6—02 и МИ 2881—04.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ где} \qquad (6)$$

$\bar{X}$ – значение результата измерений, мг/г;

Δ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации фторид-ионов, вычисляемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \text{ где} \qquad (7)$$

δ – границы относительной погрешности измерений массовой концентрации фторид-ионов, приведенные в табл. 1, мг/г.

Примечание. Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой доли определяемого компонента).

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 промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, правильности).

13.2. Оперативный контроль 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

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

$\bar{X}'$ – результат измерений массовой концентрации фторид-ионов в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (2).

$\bar{X}$ – результат измерений массовой концентрации фторид-ионов в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости, расхождение между которыми удовлетворяет условию (2).

$C_д$ – величина добавки, мкг/см^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

$\Delta_{\text{I(ТО)},\bar{X}'}$, $\Delta_{\text{I(ТО)},\bar{X}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики

измерений, соответствующие массовой концентрации фторид-ионов в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики измерений в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{I(TO)} = 0{,}84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (8)$$

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Контроль промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой концентрации фторид-ионов в пробе, полученных в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности (например, разными операторами в разные дни). Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела промежуточной прецизионности ($R_{I(TO)}$), выраженного в единицах измеряемых содержаний:

$$\left|\bar{X}_1 - \bar{X}_2\right| \leq 0{,}01 \cdot R_{I(TO)} \cdot \bar{\bar{X}}, \text{ где} \qquad (9)$$

$\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации фторид-ионов, полученные в условиях промежуточной прецизионности, мг/г;

$\bar{\bar{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, мг/г;

$R_{I(TO)}$ – 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 (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.4. Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, контроля промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Методические указания разработаны ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований» (Лисецкая Л. Г., Меринов А. В., Шаяхметов С. Ф.).

gost.e-ecolog.ru