Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение вредных веществ в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2102—4.1.2116—06

Издание официальное

Москва • 2008

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение вредных веществ в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2102—4.1.2116—06

Определение вредных веществ в биологических средах: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—183 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 11.07.06 № 2).

2. Утверждены и введены в действие Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 9 августа 2006 г.

3. Введены впервые.

ББК 28.072

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение массовой концентрации селена в моче методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2102—06.....4
Определение массовой концентрации ванадия в пробах крови методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией: МУК 4.1.2103—06 14
Определение массовой концентрации меди, магния, кадмия в пробах мочи методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2104—06.....25
Определение массовой концентрации марганца, свинца, магния в пробах волос методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2105—06 37
Определение массовой концентрации марганца, свинца, магния в пробах крови методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2106—06.....50
Определение массовой концентрации фенола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2107—06.....63
Определение массовой концентрации фенола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2108—06.....74
Определение массовой концентрации 2-хлорфенола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2109—06.....85
Определение массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового альдегида, масляного альдегида и ацетона в пробах мочи методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2110—06.....96
Измерение массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового альдегида, масляного альдегида и ацетона в пробах крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2111—06.....110
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2112—06.....125
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (моча) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2113—06.....137
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2114—06.....149
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (кровь) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2115—06.....162
Определение массовой концентрации стирола в пробах крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2116—06.....174

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 августа 2006 г.
Дата введения: 1 сентября 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой концентрации марганца, свинца, магния в пробах волос методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.2105—06

1. Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в биологических средах предназначены для использования Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, лечебными и научными учреждениями, работающими в области профпатологии и экологии человека, научно-исследовательскими институтами, занимающимися вопросами гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля за содержанием металлов в биологических средах у населения, проживающего в районах с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «ГСОЕИ. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р 1.5—92 «ГСС. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов». Методика анализа обеспечивает определение марганца в диапазоне концентраций 0,20—2,00 мкг/г с погрешностью 35,6 % при доверительной вероятности 0,95, свинца в диапазоне концентраций 0,50—5,00 мкг/г с погрешностью 17,1 % при доверительной вероятности 0,95, магния в диапазоне концентраций

10,0—100,0 мкг/г с погрешностью 10,4 % при доверительной вероятности 0,95.

Марганец (Mn) Атомная масса 54,94

Марганец – серебристо-белый металл, $T_{пл.}$ – 1 245 °С, $T_{кип.}$ – 2 080 °С, плотность – 7,44 г/см^3. Медленно реагирует с холодной водой. Взаимодействует с кислотами. Относится ко 2 классу опасности [1].

Свинец (Pb) Атомная масса 207,00

Свинец – мягкий серый металл, $T_{пл.}$ – 327,4 °С, $T_{кип.}$ – 1 744 °С, плотность – 11,34 г/см^3. В разбавленных кислотах практически не растворим. Растворяется в азотной кислоте, в мягкой воде, особенно хорошо в присутствии кислорода воздуха и углекислого газа. При нагревании непосредственно соединяется с кислородом воздуха, галогенами, серой, теллуром. Относится к 1 классу опасности [1].

Магний (Mg) Атомная масса 24,32

Магний – легкий серебристо-белый металл, на воздухе покрывается пленкой окиси, $T_{пл.}$ – 651 °С, $T_{кип.}$ – 1 107 °С, плотность – 1,737 г/см^3, давление паров – 2,5 мм рт. ст. (651 °С). Нижний предел взрывоопасной концентрации магниевой пыли в воздухе – 10 г/м^3 , $T_{воспл.}$ – 520 °С. При 70 °С вступает в реакцию с водой с образованием $Mg(OH)_2$ и H_2. Химически активен.

Хлорид магния – бесцветные кристаллы, $T_{пл.}$ – 708 °С, $T_{кип.}$ – 1 412 °С, плотность – 2,316 г/см^3, растворимость в воде 54,6/100 г (20 °С).

Оксид магния – белый порошок, $T_{пл.}$ – 2 640—2 800 °С, $T_{кип.}$ – 3 600 °С, плотность – 3,6—3,9 г/см^3.

Легкая магнезия растворяется в кислотах, с водой образует $Mg(OH)_2$.

Тяжелая магнезия кислотостойка, в воде практически нерастворима.

Магний и его соединения относятся к 3 классу опасности [1].

2. Сущность метода

Методика основана на измерении содержания металлов в биологическом материале (волосы) после соответствующей подготовки проб биоматериала.

Определение марганца, свинца и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии основано на измерении величины поглощения света соответствующей длины волны исследуемого элемента в высокотемпературном пламени.

Для измерения используется величина поглощения с длиной волны соответствующей максимуму поглощения определяемого металла при прохождении через содержащий пары атомов металлов слой воздуха: марганца – 248,3 нм, свинца – 283,3 нм, магния – 285,2 нм.

Длительность анализа с учетом настройки прибора, построения градуировочных характеристик, выполнения пробоподготовки не менее 13 ч.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы и реактивы

При выполнении анализов применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы и реактивы или другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы с характеристиками не хуже представленных.

3.1. Средства измерений

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С115-М, 2.851.034-04ТО, Perkin Elmer 3110 либо спектрофотометры другого типа с характеристиками не хуже	
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Колбы мерные емкостью 100, 200, 250, 500, 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки емкостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Государственные стандартные образцы:	
марганец	ГСО 7266—96
свинец	ГСО 7252—96
магний	ГСО 7767—2000

3.2. Вспомогательные устройства

Редуктор ацетиленовый ДАП-1-65	ТУ 2605-463—76
Бидистиллятор стеклянный БС	ТУ 25-11.1592—81
Сушильный шкаф ШСС-80	ОСТ 16.0.801.397—87
Холодильник для хранения проб КШД-280/40 УХЛ 4,2	ГОСТ 16317—87
Прибор для получения особо чистой воды «Водолей», ЖНЛК 2.015.000.000 РЭ	
Муфельная печь, ПМ-1,0-7	

Компрессор для получения сжатого воздуха марки «GAST», производства USA, с характеристиками давления 100 psi, 7 bar или другой компрессор с характеристиками не хуже представленного	
Электроплитка с регулируемым диапазоном температуры типа ЭПТ 2-2,0/220	ГОСТ 14919—83
Пробирки с пришлифованными пробками П 4-5-14/23	ГОСТ 1770—74
Воронки диаметром 2 и 5 см	ГОСТ 1770—74
Тигли фарфоровые	ГОСТ 9147—80

3.3. Материалы

Баллон для ацетилена	ГОСТ 949—73
Фильтры обеззоленные, белая лента	ТУ 6-09-1678—95
Таблетки «Део-Хлор»	ТУ 9392-001-264333370—02
Моющее средство	ТУ 2381-034-04643752—04

3.4. Реактивы

Кислота азотная концентрированная, осч	ГОСТ 4461—77
Ацетилен	ГОСТ 19433—88
Перекись водорода	ГОСТ 177—88
Спирт этиловый, 95,6 %	ГОСТ Р 51652—00
Эфир диэтиловый, медицинский	ОСТ 84006—86
Сульфат аммония, хч	ГОСТ 3769—78

3.5. Растворы

Азотная кислота (HNO_3), 1 %-я
Очищенная бидистиллированная вода, (бидистиллированая вода, очищенная на приборе «Водолей»)
Смесь этилового спирта и диэтилового эфира в соотношении 1 : 1
Перекись водорода, 6 %-я

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении работ должны быть соблюдены меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004—91 и правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79.

4.2. При работе необходимо соблюдать «Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях» (Утверждены МЗ СССР 20.12.82) и «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (Утверждены Госгортехнадзором СССР 27.11.87).

4.3. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88.

4.4. При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в «Руководстве по правилам эксплуатации спектрофотометра».

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускается химик-аналитик, имеющий соответствующую квалификацию и опыт работы на атомно-абсорбционном спектрометре, освоивший метод анализа. Операции по подготовке проб волос к анализу на атомно-абсорбционном спектрометре может выполнять лаборант или техник, имеющий опыт работы в химической лаборатории. К обслуживанию атомно-абсорбционного спектрометра допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера КИП и А, прошедшие инструктаж по технике безопасности на рабочем месте и ознакомленные с правилами обслуживания атомно-абсорбционного спектрометра.

6. Условия измерений

6.1. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

- температура воздуха 15—25 °С;
- атмосферное давление 630—800 мм рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

6.2. Выполнение измерений проводят на атомно-абсорбционных спектрофотометрах в условиях, рекомендуемых технической документацией по прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка обеззараженной и химически чистой посуды, подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра, приготовление очищенной бидистиллированной воды, приготовление аттестованных стандартных смесей, построение градуировочных графиков.

7.1. Подготовка посуды

Проводится предварительное обеззараживание посуды, в которую производится отбор биологических проб с применением таблеток «Део-Хлор» согласно МУК № 11-3/355—99 от 27.09.02. Подготовка химически чистой посуды производится с применением 6 %-й перекиси водорода, моющего средства и многократного ополаскивания с использованием очищенной бидистиллированной воды.

7.2. Подготовка прибора к анализу

Атомно-абсорбционный спектрофотометр обеспечивают ацетиленом, сжатым воздухом, спектральными лампами для определения марганца, свинца и магния, растворами аттестованных смесей определяемых металлов. Включают необходимую для анализа спектральную лампу, прогревают не менее 20 мин и после соответствующей настройки прибора выводят на рабочий режим согласно инструкции. Для настройки прибора в качестве нулевого используют 1 %-й раствор HNO_3.

7.3. Приготовление аттестованных смесей для установки градуировочных характеристик

Для приготовления растворов заданных концентраций металлов аттестованных смесей используют 1 %-й раствор азотной кислоты, приготовленный на очищенной бидистиллированной воде.

7.3.1. *Приготовление 1 %-го раствора азотной кислоты*: 8 $см^3$ концентрированной азотной кислоты смешивают с 512 $см^3$ очищенной бидистиллированной воды.

7.3.2. *Приготовление аттестованной смеси с содержанием анализируемых металлов 100 мкг/см^3*. Смесь готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/$см^3$. В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ ГСО и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором HNO_3. Раствор устойчив при хранении в течение 1 месяца.

7.3.3. *Приготовление основного раствора аттестованной смеси определяемых металлов (марганца, магния или свинца) с концентрацией 5 мкг/см^3*. Смесь готовят из растворов с концентрацией 100 мкг/$см^3$. В мерную колбу емкостью 100 $см^3$ вносят 5 $см^3$ раствора анализируемого металла с концентрацией 100 мкг/$см^3$ и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором HNO_3. Раствор устойчив в течение 3 дней.

7.3.4. *Рабочие аттестованные смеси анализируемых металлов с концентрацией 5 мкг/см^3 используют для получения градуировочных растворов*: объем рабочей аттестованной смеси согласно табл. 1, 2, 3 вносят в мерную колбу на 100 $см^3$ и доводят до метки 1 %-м раствором HNO_3.

Таблица 1

Рабочие аттестованные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации свинца в пробах волос

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем основного стандартного раствора (5 мкг/см^3), см^3	0,4	0,2	3,0	4,0
Содержание свинца, мкг/см^3	0,02	0,10	0,15	0,20

Таблица 2

Рабочие стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации марганца в пробах волос

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем основного стандартного раствора (5 мкг/см^3), см^3	0,16	0,30	0,60	1,60
Содержание марганца, мкг/см^3	0,008	0,015	0,030	0,080

Таблица 3

Рабочие стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации магния в пробах волос

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем основного стандартного раствора (5 мкг/см^3), см^3	8,0	20,0	40,0	80,0
Содержание магния, мкг/см^3	0,40	1,00	2,00	4,00

7.4. Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной калибровки на рабочих аттестованных смесях растворов металлов. Она выражает зависимость величины абсорбции от концентрации (мкг/см^3) и строится по 4 сериям растворов аттестованных смесей. Каждую серию, состоящую из 4 рабочих растворов аттестованных смесей, готовят непосредственно перед использованием путем разведения основного стандартного раствора.

Градуировочный диапазон для определения марганца и свинца (табл. 1, 2) указан для измерения растворенных в 5 см^3 1 %-й азотной кислоты проб волос (п. 8). Градуировочная характеристика для определения магния в волосах приведена для проб, разбавленных в 10 раз 1 %-й азотной кислотой после общей подготовки проб волос для указанных металлов (аликвоту раствора зольного остатка, растворенного в 5 мл 1 %-го раствора HNO_3, разводят еще в 10 раз) (табл. 3).

8. Отбор и обработка проб волос

Пробы волос для анализа отбирают с затылочной части головы из зоны наиболее интенсивного роста. Волосы срезают от корней длиной не более 3 см. Оптимальная навеска волос для анализа – 200 мг. Волосы укладывают в маркированные бумажные пакеты. Пробы выдерживают длительное хранение.

Отобранные пробы волос выдерживают в смеси этилового спирта и диэтилового эфира в соотношении 1 : 1 с целью обеззараживания и очистки от внешнего загрязнения, промывают в другой порции смеси и высушивают. Очищенные пробы хранят в эксикаторе.

Навески волос (200 мг) помещают в тигель и высушивают в течение 1,5 ч при температуре 110 °С в сушильном шкафу, затем в течение 1,5 ч при температуре 250 °С. После чего к пробе добавляют на кончике шпателя сульфат аммония и при температуре 430—450 °С пробу озоляют в течение 2,5 ч в муфельной печи. После остывания в эксикаторе к пробе добавляют 0,3—0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, затем добавляют 0,1 $см^3$ концентрированной перекиси водорода и после постепенного нагревания в муфельной печи доозоляют при температуре 430—450 °С в течении 1,5 ч.

После остывания в эксикаторе к пробе добавляют 0,3—0,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты 0,1 $см^3$ и выпаривают до «влажных солей». Затем к охлажденному остатку приливают 5 $см^3$ 1 %-го раствора HNO_3 и оставляют на 30—40 мин, отфильтровывают и переносят в пробирку с пришлифованной пробкой и определяют в полученном растворе содержание марганца и свинца на атомно-абсорбционном спектрофотометре, подготовленном для анализа этих металлов.

Для определения содержания магния аликвоту полученного раствора разбавляют в 10 раз 1 %-й азотной кислотой и анализируют на приборе.

Параллельно для каждой серии анализов ставят 2 холостые пробы, для которых повторяется вся процедура подготовки пробы, т. е., начиная с момента озоления, в муфельную печь ставят чистые тигли из той же серии посуды, которая используется для анализа, и выполняют все этапы озоления и добавления реактивов, что и в анализируемых пробах, с целью выявления загрязнения пробы реактивами и посудой.

Измерение холостых проб проводят вместе с реальными пробами. Среднее значение концентрации холостой пробы учитывают в формуле расчета анализа каждой пробы (п. 10).

9. Выполнение измерений

Полученные после подготовки к анализу растворы проб волос и растворы холостых проб измеряют на атомно-абсорбционном спектрофотометре, подготовленном для определения исследуемого металла (марганца, свинца или магния).

9.1. Соответствующую определяемому металлу спектральную лампу устанавливают в прибор и прогревают 15—20 мин. Устанавливают монохроматор на нужную длину волны, выбирают ширину спектральной щели, ставят на распыление очищенную бидистиллированную воду, подбирают необходимое соотношение газов (ацетилен–воздух) для поддержания горения и поджигают пламя. Капилляр, подающий раствор в пламя, опускают в 1 %-й раствор HNO_3 и определяют нулевую линию.

9.2. Распыляют в пламя градуировочные аттестованные смеси для установки градуировочной характеристики анализируемого металла, затем вводят пробы и регистрируют значения концентраций исследуемых проб. Точность настройки прибора проверяют введением аттестованной смеси заданной концентрации через каждые пять проб. В случае необходимости осуществляют перекалибровку.

При высоком содержании определяемого компонента на верхней границе диапазона измерений аликвоту пробы разбавляют 1 %-м раствором HNO_3. Нормативы погрешности в этом случае не меняются. Коэффициент разбавления учитывают при расчете результата анализа. Уровень изменений концентраций магния при разбавлении учтен в диапазоне измерения МВИ.

10. Вычисление результатов измерений

Расчет содержания металлов в волосах проводят по формуле:

$$X = \frac{(C - C') \cdot V}{M}, \text{ где}$$

X – концентрация металла в пробе волос, мкг/г;

V – общий объем минерализованной анализируемой пробы, $см^3$;

M – навеска пробы волос, взятой для анализа, г;

C – концентрация металла, определяемая по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

C' – среднее значение концентрации холостой пробы, мкг/$см^3$.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_{max}, X_{min}, расхождение между которыми не должно превышать значения предела повторяемости r_n.

Результаты количественного анализа в документах, предусматривающих их использование, представляются в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta)\ \text{мкг/г, где}$$

$\overline{X}$ – средний результат анализа, $\overline{X} = \frac{X_{max} + X_{min}}{2}$, мкг/г;

Δ – характеристика погрешности, мкг/г, при $P = 0{,}95$;

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

δ – относительное значение характеристики погрешности, %.

11. Внутренний контроль качества результатов измерений

Внутренний контроль (ВКК) качества результатов измерений количественного химического анализа (повторяемость, внутрилабораторная воспроизводимость, точность) осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению в соответствии с нормативным документом МИ 2335—2003 «ГСОЕИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Методика выполнения измерений марганца, свинца, магния в волосах обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в табл. 4, 5.

Таблица 4

Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мкг/г	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0{,}95$), $\pm\delta$, %
Марганец, от 0,20 до 2,00 вкл.	7,40	10,56	35,6
Свинец, от 0,50 до 5,00 вкл.	2,24	7,80	17,1
Магний, от 10,00 до 100,00 вкл.	2,27	4,57	10,4

Таблица 5

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мкг/г	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r_n, %	Предел внутрилабораторной воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории, но в разных условиях), $R_{\overline{X}\ell}$, %
Марганец, от 0,20 до 2,00 вкл.	20,40	29,24
Свинец, от 0,50 до 5,00 вкл.	6,14	21,59
Магний, от 10,00 до 100,00 вкл.	6,28	12,65

11.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочного графика проводят через 5 проб в анализируемой серии измерений. Определяют содержание металла в градуировочном растворе, который соответствует середине градуировочного интервала. Градуировка признается стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значением концентраций не превышает 5 %.

11.2. Контроль повторяемости результатов измерений

Относительное расхождение между результатами двух определений, выполненных одним оператором при анализе одной и той же рабочей пробы, с использованием одних и тех же средств измерений и реактивов в течение возможно минимального интервала времени, не должно превышать предела повторяемости r_n (табл. 5).

Повторяемость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$X_{max} - X_{min} \le \frac{r_n}{100} \cdot \frac{X_{max} + X_{min}}{2}, \text{ где}$$

X_{max} – максимальный результат из 2-х параллельных определений;
X_{min} – минимальный результат из 2-х параллельных определений;

r_n – значение предела повторяемости, %.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.3. Контроль воспроизводимости

Для проведения контроля воспроизводимости используют рабочие пробы. Пробу делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, для получения 2 результатов анализа используют разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов или разные экземпляры ГСО для градуировки прибора, выполнение анализа возможно в разное время, двумя разными аналитиками.

Воспроизводимость результатов контрольных измерений признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le \frac{R_{\overline{X}\ell}}{100} \cdot \frac{\overline{X}_1 + \overline{X}_2}{2}, \text{ где}$$

$\overline{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, средний из двух параллельных измерений, мкг/г;

$\overline{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, средний из двух параллельных измерений, полученный в других условиях, мкг/г;

$R_{\overline{X}\ell}$ – значение предела внутрилабораторной воспроизводимости (табл. 5).

Расхождение между результатами измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$, полученных в разных условиях, не должно превышать значений показателя воспроизводимости $R_{\overline{X}\ell}$ при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, указанных в табл. 5.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.4. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности измерений с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры, равного разности между результатом контрольного измерения содержания анализируемого металла в пробе с известной добавкой ($\overline{X}'$), в рабочей пробе без добавки ($\overline{X}$) и величиной добавки $C_д$ (добавка должна составлять не

менее 40 % от содержания анализируемого металла в пробе) с нормативом точности K.

Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left|\overline{X}' - \overline{X} - C_д\right|, \text{ где}$$

$\overline{X}'$ – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе с известной добавкой, средний из двух параллельных измерений, мкг/г;

$\overline{X}$ – результат контрольного измерения содержания определяемого компонента в рабочей пробе, средний из двух параллельных измерений, мкг/г;

$C_д$ – величина добавки к пробе, мкг/г.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}84 \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta}{100} \cdot \overline{X}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{100} \cdot \overline{X}'\right)^2}$$

Значения δ приведены в табл. 4.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_K \le K$$

При невыполнении условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их. Периодичность ВКК регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

Литература

1. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей /Под ред. Н. В. Лазарева и И. Д. Гадаскиной. Л.: «Химия», 1977. Т. III. С. 350, 444, 507.

Методические указания разработаны Пермским научно-исследовательским клиническим институтом детской экопатологии (Т. С. Уланова, Г. Н. Суетина, Л. В. Плахова, Е. В. Стенно).

gost.e-ecolog.ru