Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений и элементов в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3056—13, 4.1.3057—13
МУК 4.1.3158—4.1.3161—14
МУК 4.1.3230—4.1.3233—14

Издание официальное

Москва • 2015

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.3056—13, 4.1.3057—13
МУК 4.1.3158—4.1.3161—14
МУК 4.1.3230—4.1.3233—14

ББК 28.072
О62

О62 **Определение** химических соединений и элементов в биологических средах: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—168 с.

ISBN 978—5—7508—1415—2

1. Сборник подготовлен творческим коллективом авторов в составе: д.б.н., проф. А. Г. Малышева (руководитель), к.б.н. А. А. Ермаков, В. А. Шохин (ФГБУ «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина» Минздрава России).

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

3. Методические указания утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой.

4. Введены впервые.

ББК 28.072

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 17.12.15

Формат 60x84/16 Печ. л. 10,5
Тираж 125 экз. Заказ 87

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

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

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

Содержание

Введение 4

Измерение массовых концентраций винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в пробах крови методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.3056—13 5

Измерение массовой концентрации хлорэтанола в пробах крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3057—13 18

Измерение массовой концентрации акролеина в крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3158—14 31

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3159—14 45

Измерение массовых концентраций фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, дибутилфталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата) в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3160—14 60

Измерение массовых концентраций свинца, кадмия, мышьяка в крови методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3161—14 76

Измерение массовых концентраций химических элементов в биосредах (кровь, моча) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: МУК 4.1.3230—14 96

Измерение массовых концентраций N-нитрозоаминов (N-нитрозодиметиламин, N-нитрозодиэтиламин) в моче методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3231—14 123

Измерение массовой концентрации акролеина в моче методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3232—14 137

Измерение массовых концентраций 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенола в крови методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3233—14 151

МУК 4.1.3056—13, 4.1.3057—13, 4.1.3158—4.1.3161—14,
4.1.3230—4.1.3233—14

Введение

Включенные в сборник 10 методических указаний по определению химических соединений в биологических средах 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 15 органических соединений и 15 тяжелых металлов и элементов в биологических средах, в том числе 9 веществ и 15 элементов – в крови, 3 вещества и 12 элементов – в моче и 5 веществ – в молоке. Определение токсичных веществ и элементов основано на использовании современных высокочувствительных методов физико-химического анализа – капиллярной газовой хроматографии и газохроматографическом анализе равновесного пара, высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Методические указания одобрены и рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека и утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека – Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации хлорэтанола в пробах крови методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3057—13

Свидетельство о метрологической аттестации № 224.0516/01.00258/2011 от 15.12.2011.

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для измерения массовой концентрации хлорэтанола в пробах крови в диапазоне 0,05—10 мкг/см^3.

Методика предназначена 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

Хлорэтанол (2-хлорэтанол)

Хлорэтанол – бесцветная жидкость с эфирным запахом.

Регистрационный номер CAS	107-07-3
Формула	$HO–CH_2–CH_2–Cl$
Молекулярная масса	80,51
Плотность	1,202 г/см^3
Температура кипения	128 °С
Температура плавления	89 °С
Хорошо растворим	в органических растворителях, в воде

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 71 мг/кг, мышей – 81 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для мышей 385 мг/м^3, для крыс (LC_{50}) – 290 мг/м^3; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс 293 мг/кг, для мышей – 18 мг/кг.

3. Требования к показателям точности измерений

3.1. Нормы погрешности измерений

Нормы погрешности измерений массовой концентрации хлорэтанола в пробах крови в нормативной документации не регламентированы.

3.2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мкг/см^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости[1] (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности[2] (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
От 0,05 до 0,5 вкл.	11	17	11	35
Св. 0,5 до 10,0 вкл.	8	12	9	25

[1] Оценен по результатам межлабораторного эксперимента ($L = 2$).
[2] Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$

Значения показателя точности используют:

- при оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- при оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- при оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации хлорэтанола в экстракте пробы крови проводят методом капиллярной газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием. Извлечение и концентрирование хлорэтанола из проб крови проводят методом жидкостно-жидкостной микроэкстракции диэтиловым эфиром с применением высаливания хлоридом натрия с последующим центрифугированием.

Определению не мешают диэтиловый эфир, винилхлорид, 1,2-дихлорэтан, хлороформ.

5. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

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

5.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с микроэлектронно-захватным детектором, автоинжектором и программой сбора и обработки данных	
Секундомер, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ТУ 25-1894.003—90
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 500 $см^3$ и пробирки мерные вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Дозаторы вместимостью 10—100 мкл с погрешностью 2 %; вместимостью 0,1—1 $см^3$ с погрешностью ± 0,5 %; вместимостью 1—5 $см^3$ с погрешностью ± 0,5 %.	ГОСТ 29227—91
Весы лабораторные аналитические высокого класса точности с минимальным пределом взвешивания 0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Гири	ГОСТ 7328—01

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

5.2. Реактивы

Сжатый азот, осч 99,9995 %	ГОСТ 9293—74
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Хлорэтанол с содержанием основного вещества не менее 98 %	МРТУ 6-09-4878-674
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

Эфир диэтиловый, хч или эфир для наркоза стабилизированный	ТУ 2600-001-43852015—05
Калий двухромовый кислый, чда	ГОСТ 4220—75
Серная кислота, чда	ГОСТ 4204—77

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

5.3. Вспомогательные устройства и 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 $см^3$
Вакуумные пробирки для забора крови с голубой крышкой. Для *in vitro* диагностики
Мульти-вортекс для пробирок вместимостью 2 $см^3$
Центрифуга со скоростью 3 000 об./мин для пробирок вместимостью 2 $см^3$
Сушильный шкаф

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

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 инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с газовыми баллонами соблюдают правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением по ПБ 03-576-03.

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

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

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика и опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие метод в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности.

8. Условия измерений

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.);
– относительная влажность воздуха	не более 80 %;
– напряжение в сети	(220 ± 10) В;
– частота переменного тока	(50 ± 10) Гц.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:
– подготовка хроматографа;
– подготовка посуды;
– приготовление 3 %-го раствора дихромата калия;
– 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 дихромата калия в серной кислоте, отмыть в проточной водопроводной воде, ополоснуть дистиллированной водой и просушить при температуре 120 °С.

9.3. Приготовление 3 %-го раствора дихромата калия

В термостойкий стакан вместимостью 2 $дм^3$ помещают 50 г дихромата калия, осторожно приливают по палочке частями, тщательно пере-

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

9.4. 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.

9.5. Приготовление градуировочных растворов

Для построения градуировочного графика готовят серию градуировочных растворов хлорэтанола в крови. Для приготовления градуировочных растворов используют свежеприготовленный раствор хлорэтанола в воде (с массовой концентрацией 23 мкг/см^3) и кровь, не содержащую определяемых компонентов.

9.5.1. Приготовление основного раствора

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды, дозатором вводят 10 мм^3 (эквивалентно 11,85 мг) хлорэтанола, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Массовую концентрацию хлорэтанола в основном растворе рассчитывают по формуле:

$$C_{осн} = \frac{m_{хэ} \cdot P \cdot 1\,000}{V_{мк}}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{осн}$ – концентрация хлорэтанола в основном растворе, мкг/см^3;

$m_{хэ}$ – масса хлорэтанола, мг;

P – содержание основного вещества в хлорэтаноле;

$V_{мк}$ – объём мерной колбы, см^3.

Концентрация хлорэтанола в основном растворе составляет 23 мкг/см^3. Срок хранения основного раствора хлорэтанола – 24 ч.

9.5.2. Приготовление градуировочных растворов

Серию образцов для градуировки, состоящую из 5 аттестованных смесей, готовят в мерных пробирках вместимостью 5 см^3. Для этого в каждую мерную пробирку дозатором вводят основной раствор хлорэтанола в соответствии с табл. 2 и доводят до метки 5 см^3 кровью, не содержащей определяемый компонент.

Срок хранения градуировочных растворов – 24 ч.

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов

Номер образца для градуировки	1	2	3	4	5
Объем основного раствора хлорэтанола (с массовой концентрацией 23 мкг/см^3), мм^3	10	108	216	1 000	2 170
Массовая концентрация хлорэтанола в образце для градуировки, мкг/см^3	0,05	0,50	1	5	10

9.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика (Гц · с) от массовой концентрации хлорэтанола (мкг/см^3) в крови, устанавливают по 6 сериям измерений по 5 концентрациям вещества в каждой серии для каждого диапазона в соответствии с табл. 3.

В две стеклянные хроматографические виалы вместимостью 1,5 см^3 помещают 0,36 г хлористого натрия, 1 см^3 градуировочного раствора, 0,5 см^3 диэтилового эфира. Виалы закрывают пластмассовой завинчивающей пробкой с тефлонированной мембраной (септой), затем помещают в мульти-вортекс и интенсивно перемешивают в течение 5 мин. После перемешивания виалы центрифугируют при 3 000 об./мин в течение 10 мин. После центрифугирования виалы помещают в автоинжектор, который отбирает из виалы 5 мкл верхнего органического эфирного слоя на определённой глубине и вводит в испаритель хроматографа.

Процедуру повторяют аналогично для каждого градуировочного раствора, растворы хроматографируют в условиях:

– температурный режим термостата колонки: 90 °С с выдержкой 1 мин, подъём со скоростью 5 °С/мин до 130° с выдержкой 1 мин;

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

– режим испарителя: температура 160 °С; импульсный ввод 40 p.s.i. 0,75 мин; деление потока 1 : 5;

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

– время удерживания хлорэтанола: 8.850—8.900 мин.

На полученных хроматограммах проводят идентификацию определяемого компонента по абсолютному времени удерживания и измеряют площади пика определяемого компонента. Каждую виалу хроматографируют 1 раз. По средним результатам параллельных определений (между двумя виалами) серии образцов для градуировки строят градуировочную характеристику.

9.7. 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 2 образцов из приведенных в п. 9.5.2).

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

$$\left|\bar{X} - C\right| \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (2)$$

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

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

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

$$K_{гр} = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C, \text{ где} \qquad (3)$$

δ – границы относительной погрешности.

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.

10. Отбор проб

Отбор проб крови в объёме не менее 5 см^3 производится в вакуумные пробирки для забора крови с голубой крышкой. Анализ проб крови проводят непосредственно после отбора проб. Допускается хранение проб в морозильной камере не более 5 дней.

11. Порядок выполнения измерений

В две стеклянные хроматографические виалы вместимостью 1,5 см^3 помещают по 0,36 г хлористого натрия, 1 см^3 анализируемой пробы крови, 0,5 см^3 диэтилового эфира. Виалу закрывают пластмассовой завинчивающей пробкой с тефлонированной мембраной (септой), затем помещают в мульти-вортекс и интенсивно перемешивают в течение 5 мин. После перемешивания виалу помещают в центрифугу и центрифугиру-

ют при 3 000 об./мин в течение 10 мин. После центрифугирования виалу помещают в автоинжектор, который отбирает из виалы 5 мкл верхнего органического эфирного слоя на определённой глубине и вводит в испаритель хроматографа. Процедуру повторяют аналогично для второго образца (проводят два параллельных определения).

Хроматографирование проводят в условиях в соответствии с п. 9.6. Определяемый компонент идентифицируют по абсолютному времени удерживания. Абсолютное время удерживания определяемого компонента приведено в п. 9.6.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

12. Обработка результатов измерений

12.1. На хроматограмме с помощью программы измеряют площадь пика и по градуировочному графику определяют массовую концентрацию хлорэтанола (X, мкг/см^3).

12.2. За результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе ($\bar{X}$, мкг/см^3) принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости:

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (4)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$X_1 - X_2 \leq 0{,}01 \cdot r \cdot \bar{X}\text{, где} \qquad (5)$$

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 в относительных единицах приведено в табл. 3 и рассчитано по формуле:

$$CR_{0,95}(4) = Q(0,95;4) \cdot \sigma_r\text{, где} \qquad (6)$$

$Q(0,95;4)$ – 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, воспроизводимости 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 воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
От 0,05 до 0,5 вкл.	30	40	47
Св. 0,5 до 10,0 вкл.	22	29	33

12.3. Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в табл. 3.

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

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений массовой концентрации хлорэтанола $\overline{X}$, мкг/см^3, представляют в виде:

$\overline{X} \pm \Delta$ либо $\overline{X} \pm U$, где

$\bar{X}$ – результат измерений массовой концентрации хлорэтанола, полученный в соответствии с процедурами раздела 12, мкг/см^3;

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

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

δ – относительная погрешность измерений массовой концентрации хлорэтанола, по табл. 1, %.

U – расширенная неопределенность при $k = 2$, мкг/см^3, вычисляемая по формуле:

$$U = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot \bar{X}, \text{ где} \quad (8)$$

$U_{отн}$ – расширенная неопределенность (в относительных единицах) при $k = 2$ (табл. 1), %.

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

Допустимо результат измерений представлять в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_л, \text{ мкг/см}^3,$$

при условии $\Delta_л < \Delta$, где $\Delta_л$ – значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$\bar{X} \pm U_л, \text{ мкг/см}^3,$$

при условии $U_л < U$, где $U_л$ – значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Примечание. При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, раздел 5.2) для результата измерений $\bar{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

14. Контроль качества результатов измерений

14.1. Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости,

среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.2. Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности.

14.2.1. Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности ($R_л$), выраженного в единицах измеряемых содержаний:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot R_л \cdot \overline{\overline{X}}, \text{ где} \qquad (9)$$

$\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/см^3;

$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/см^3;

$R_л$ – значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

Значение $R_л$ может быть приведено в протоколе установленных показателей качества результатов анализа 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.

14.2.2. Контроль погрешности с использованием образцов для контроля (ОК).

В качестве ОК используют аттестованные смеси по РМГ 60—2003. Контроль погрешности осуществляют путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X} - C, \text{ где} \qquad (10)$$

$\overline{X}$ – массовая концентрация определяемого компонента в ОК – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4), мкг/см^3;

C – аттестованное значение ОК (массовая концентрация определяемого компонента в аттестованной смеси), мкг/см^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ где} \quad (11)$$

$\Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, соответствующее массовой концентрации определяемого компонента в аттестованной смеси, рассчитанное по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C \quad (12)$$

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|K_к| \leq K \quad (13)$$

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

14.3. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Методические указания разработаны Ангарским филиалом ФГБУ «ВСНЦ ЭЧ» СО РАМН (авторы: О. М. Журба, А. Н. Алексеенко).

gost.e-ecolog.ru