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 массовых концентраций винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в пробах крови методом газохроматографического анализа равновесного пара

Методические указания
МУК 4.1.3056—13

Свидетельство о метрологической аттестации методики
№ 224.0036/01.00258/2010 от 13.08.2010 г.

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газохроматографического анализа равновесного пара для измерений массовых концентраций винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в пробах крови в диапазоне от 0,07 до 5 мкг/см³ для винилхлорида и в диапазоне от 0,05 до 2 мкг/см³ для 1,2-дихлорэтана.

Методические указания предназначены для использования лечебными и научными учреждениями, работающими в области профпатологии и экологии человека.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля содержания винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в пробах крови у рабочих, трудящихся на производстве винилхлорида и поливинилхлорида.

Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Характеристика веществ

Винилхлорид (хлорэтен)

Винилхлорид – бесцветный газ со слегка сладковатым запахом, наркотик.

Формула	C_2H_3Cl
Молекулярная масса	62,5
Температура кипения	13,4 °С
Температура плавления	153,8 °С

Хорошо растворим в органических растворителях, мало растворим в воде.

1,2-Дихлорэтан

1,2-дихлорэтан – бесцветная жидкость. Является токсичным соединением.

Формула	$C_2H_4Cl_2$
Молекулярная масса	98,97
Температура кипения	83,5 °С
Температура плавления	35,3 °С

Растворим в органических растворителях и мало растворим в воде.

3. Требования к показателям точности измерений

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

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности

Диапазон измерений, мкг/см^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), sr, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), sRл, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности P = 0,95), ± dc, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95), ± dл, %
1	2	3	4	5
Винилхлорид				
От 0,07 до 0,5 вкл.	10	12	9	25

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	6	11	8	23
Св. 1,0 до 5,0 вкл.	4	7	6	15
1,2-дихлорэтан				
От 0,05 до 0,5 вкл.	13	14	12	30
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	6	9	8	19
Св. 1,0 до 2,0 вкл.	4	5	4	11
* 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 лаборатории на качество проведения измерений.

4. Метод измерений

Метод измерений массовых концентраций винилхлорида и 1,2-дихлорэтана основан на предварительном выделении определяемых компонентов из биологического материала путём термостатирования биопробы и последующего газохроматографического анализа парогазовой пробы.

Выполнение измерений массовых концентраций винилхлорида и 1,2-дихлорэтана проводят методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Определению не мешают хлороформ, четырёххлористый углерод.

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 пламенно-ионизационным детектором и программой сбора и обработки данных	
Термостат водяной	
Аттестованная смесь винилхлорида в метаноле с концентрацией (217,6 ± 0,5 %) мкг/см³	
Стандартный образец 1,2-дихлорэтана с содержанием основного вещества (99,8 ± 0,1) %	
Секундомер, цена деления секундной шкалы 0,2 с	ГОСТ 5072—79
Шприцы медицинские стеклянные вместимостью 2 см³	ТУ 64-1-378—83
Колбы мерные вместимостью 100 см³ 2-го класса точности	ГОСТ 1770—74
Пробирки мерные со шлифом 10 см³ с погрешностью 0,1 см³	ГОСТ 1770—74
Весы аналитические	ГОСТ 24104—01
Разновесы	ГОСТ 7328—01
Дозаторы вместимостью 2—50 мкл с погрешностью 2 %; вместимостью 0,1—1,0 см³ с погрешностью ± 0,5 %; вместимостью 1—5 см³ с погрешностью ± 0,5 %	ГОСТ 29227—91

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

5.2. Реактивы

Ацетон, осч	ТУ 2633-039--44493179—00
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
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

Аналитическая колонка с неполярной фазой (15 % по массе), заполненная сорбентом фракции 0,20—0,25 мм, стеклянная, длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм	
Пенициллиновые флаконы вместимостью 14 см³ с резиновыми пробками	
Металлический зажим для герметизации резиновых пробок на флаконах	
Вакуумные пробирки для забора крови с голубой крышкой для *in vitro* диагностики	
Генератор водорода для питания пламенных детекторов хроматографа	
Бидистиллятор стеклянный	ТУ 25-11.1592—81
Компрессор для питания воздухом пламенных детекторов хроматографа	
Сушильный шкаф	
Стекловата	
Азот сжатый в баллоне	ГОСТ 9293—74

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 12.1.019—2009 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

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

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией на прибор.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:
– подготовка посуды;
– подготовка хроматографической колонки;
– приготовление градуировочных растворов;
– установление градуировочной характеристики;
– отбор проб.

9.1. Подготовка посуды

Используемую посуду необходимо замочить на 1 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе дихромата калия в серной кислоте (3 г дихромата калия на 100 см³ концентрированной серной кислоты),

отмыть в проточной водопроводной воде, ополоснуть дистиллированной водой и просушить при температуре 120 °С.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, высушивают в токе азота. Заполнение хроматографической колонки сорбентом проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой, устанавливают в хроматограф и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 30 см³/мин при температуре 200 °С в течение 24 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

9.3. Приготовление градуировочных растворов

Для построения градуировочного графика готовят серию градуировочных растворов винилхлорида и 1,2-дихлорэтана в крови. Для приготовления градуировочных растворов используют основные градуировочные растворы: аттестованную смесь винилхлорида в метаноле (с массовой концентрацией 217,6 мкг/см³), свежеприготовленный раствор 1,2-дихлорэтана в воде (с массовой концентрацией 200,08 мкг/см³) и кровь, не содержащую определяемых компонентов.

9.3.1. Приготовление основного градуировочного раствора 1,2-дихлорэтана

В мерную колбу вместимостью 100 см³, содержащую дистиллированную воду в объёме 50 см³, дозатором вводят 16 мм³ 1,2-дихлорэтана, заполняют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация дихлорэтана в основном градуировочном растворе составляет (с учётом плотности вещества — 1,253 г/см³ и весового содержания – 99,8 %) – 200,08 мкг/см³.

Срок хранения основного градуировочного раствора – 24 ч.

9.3.2. Приготовление градуировочных растворов

Серию образцов для градуировки, состоящую из 5 аттестованных смесей, готовят в мерных пробирках объёмом 10 см³. Для этого в каждую пробирку добавляют основной градуировочный раствор в соответствии с табл. 2 и доводят до метки кровью.

Срок хранения градуировочных растворов – 12 ч.

Таблица 2

Приготовление градуировочных растворов

Номер образца для градуировки	1	2	3	4	5
Объем основного градуировочного раствора винилхлорида (с массовой концентрацией 217,6 мкг/см^3), мм^3	3,2	23	50	100	230
Массовая концентрация винилхлорида в образце для градуировки, мкг/см^3	0,07	0,50	1,09	2,18	5,00
Объем основного градуировочного раствора 1,2-дихлорэтана (с массовой концентрацией 200,48 мкг/см^3), мм^3	2,5	35	50	70	100
Массовая концентрация 1,2-дихлорэтана в образце для градуировки, мкг/см^3	0,05	0,70	1,00	1,40	2,00

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика (мВ) от массовой концентрации компонента в крови (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по 6 сериям измерений по 5 концентрациям вещества в каждой серии.

В два пенициллиновых флакона помещают по 1 см^3 градуировочного раствора, флаконы закрывают резиновой пробкой и герметизируют металлическим зажимом. Первый герметизированный флакон погружают в термостатируемую водяную баню при температуре 60 °С. По истечении 3 мин отбирают нагретым в термостате при температуре 60 °С шприцем из флакона 2 см^3 парогазовой фазы и вводят её в хроматографическую колонку через инжектор. Процедуру повторяют аналогично для каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях:

– температура термостата колонок – 90 °С;
– температура инжектора – 170 °С;
– температура детектора – 250 °С;
– расход газа-носителя (азота) – 30 см^3/мин;
– расход водорода – 30 см^3/мин;
– расход воздуха – 300 см^3/мин.

На полученной хроматограмме с помощью программы проводят идентификацию определяемых компонентов по абсолютным временам удерживания и измеряют высоту пиков определяемых компонентов. По средним результатам параллельных определений серии образцов для градуировки строят градуировочную характеристику.

9.5. Отбор проб

Отбор проб венозной крови в объёме не менее 5 см³ производится в вакуумные пробирки для забора крови с голубой крышкой. Анализ крови можно проводить сразу или допускается ее хранение в морозильной камере не более 5 дней.

10. Выполнение измерений

В два пенициллиновых флакона помещают по 1 см³ пробы крови, флаконы закрывают резиновой пробкой и герметизируют металлическим зажимом. Первый герметизированный флакон погружают в термостатируемую водяную баню при температуре 60 °С. По истечении 3 мин отбирают нагретым в термостате при температуре 60 °С шприцем из флакона 2 см³ парогазовой фазы, вводят её в хроматографическую колонку через инжектор и записывают хроматограмму. Процедуру повторяют аналогично для второго образца (проводят два параллельных определения).

Анализ проводят в условиях в соответствии с п. 9.4. Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

11. Обработка и оформление результатов измерений

11.1. На хроматограмме с помощью программы рассчитывают высоту пика и по градуировочной характеристике определяют массовую концентрацию определяемого компонента в крови.

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:

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

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006.

Результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента $\overline{X}$, мкг/см³, представляют в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л) \text{ либо } \overline{X} = U, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученный в соответствии с процедурами раздела 12;

$\Delta_л$ – абсолютная погрешность измерений массовой концентрации определяемого компонента, мкг/см³, вычисляемая по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot \overline{X}, \text{ где}$$

δ – относительная погрешность измерения массовой концентрации определяемого компонента, по табл. 1, %;

$U_л$ – расширенная неопределенность при k = 2, мкг/см³, вычисляемая по формуле:

$$U_л = 0{,}01 \cdot U_{отн.} \cdot \overline{X}, \text{ где}$$

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

Примечание. При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, разд. 5.2) для результата измерений указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

12. Внутренний контроль качества результатов измерений

Внутренний контроль качества (ВКК) результатов измерений – повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, точность – осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве измерений 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 обеспечивает получение результатов измерений, не превышающих значений, приведенных в табл. 3.

12.1. 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. 8.3.2) с массовыми концентрациями определяемых компонентов, соответствующими нижней границе диапазона измерений, середине диапазона и верхней границе диапазона измерений.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если для каждого образца для градуировки полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от

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), CR0,95 (4),%	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности), Rл, %
Винилхлорид			
От 0,07 до 0,5 вкл.	28	36	33
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	17	22	30
Св. 1,0 до 5,0 вкл.	11	15	19
1,2-дихлорэтан			
От 0,05 до 0,5 вкл.	36	47	39
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	17	22	25
Св. 1,0 до 2,0 вкл.	11	15	14

аттестованного значения градуировочного раствора не более, чем на 5 %.

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.

12.2. Контроль повторяемости

Расхождение между результатами двух измерений, выполненных в соответствии с методикой одним оператором при измерении образцов 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 значение предела повторяемости r (табл. 3).

Повторяемость результатов параллельных измерений признают удовлетворительной, если выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad \text{где} \qquad (1)$$

r – значение предела повторяемости;

X_1 и X_2 – результаты двух параллельных определений.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При невыполнении условия 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 $CR_{0,95}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значение критического диапазона для четырех результатов параллельных определений приведено в табл. 3 и рассчитано по формуле:

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

$Q(0{,}95;4)$ – 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 $CR_{0,95}$, 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.

12.3. Контроль внутрилабораторной прецизионности

Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности ($R_л$), выраженного в единицах измеряемых содержаний:

$$\left|\bar{X}_1 - \bar{X}_2\right| \le 0{,}01 \cdot R_л \cdot \bar{\bar{X}}, \text{ где} \qquad (2)$$

$\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ – результаты измерений массовой концентрации определяемого компонента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/см³;

$\bar{\bar{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/см³;

$R_л$ – значение предела внутрилабораторной прецизионности, мкг/см³.

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

12.4. Контроль точности с использованием образцов для контроля (ОК)

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

$$K_к = \bar{X} - C$$

$\bar{X}$ – массовая концентрация определяемого компонента в ОК – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (2), мкг/см³;

C – аттестованное значение ОК (массовая концентрация определяемого компонента в аттестованной смеси), мкг/см³.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ где}$$

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

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C$$

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|K_к| \le C$$

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

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

gost.e-ecolog.ru