Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в крови методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3159—14

Издание официальное

Москва • 2014

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в крови методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3159—14

ББК 51.20
И37

И37 **Измерение** массовой концентрации акрилонитрила в крови методом капиллярной газовой хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1348—3

1. Разработаны ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (Т. С. Уланова, Н. В. Зайцева, Т. В. Нурисламова, Н. А. Попова, У. С. Бакулина, Г. И. Терентьев); ГБОУ ДПО «Российская медицинская академия последипломного образования» Минздрава России (М. С. Орлов).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 декабря 2013 г. № 4).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 24 февраля 2014 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.20

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 01.12.14

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 0,93

Тираж 200 экз. Заказ 82

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2014
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

УТВЕРЖДАЮ
Врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации
А. Ю. Попова
24 февраля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в крови методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3159—14

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16374-241-01.00076—2012 от 26.11.2012.

1. Назначение и область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для измерения массовой концентрации акрилонитрила в пробах крови в диапазоне от 0,007 до 1 мг/дм^3.

1.2. Методические указания по измерению массовой концентрации акрилонитрила в пробах крови предназначены для использования в санитарно-гигиенических, экологических, лечебных и научных организациях, осуществляющих деятельность в области профпатологии и экологии человека.

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Физико-химические и токсикологические свойства

Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты, 2-пропеннитрил, винилцианид)-бесцветная, прозрачная, легко подвижная летучая жидкость со смешанным запахом хлороформа и синильной кислоты. Относится к опасным веществам.

Акрилонитрил вызывает снижение артериального давления, атрофические риниты, анемию, лейкопению с наклонностью к лимфоцитозу и моноцитозу.

Регистрационный номер CAS	107-13-14
Формула	CH_2=CHCN
Молекулярная масса	41,05
$T_{плавл}$, °C	–83,5±1
$T_{кип}$, °C	77,3
Плотность, г/см^3	0,8064
Растворимость при T = 20 °C, %	7,3
Давление насыщенных паров при T = 20 °C, кПа	11,3
Класс опасности	2

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

При соблюдении всех регламентированных условий и проведения анализа в точном соответствии с данной методикой значения погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведённых в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения точности (правильности и прецизионности) методики

Объект измерения	Диапазон измерений массовой концентрации акрилонитрила, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95), ± δ, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории), r, %
Кровь	От 0,007 до 0,07 вкл.	40	13	20	36
	Св. 0,07 до 1 вкл.	20	5	10	14

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 измерения

Выполнение измерений массовой концентрации акрилонитрила в пробе крови проводят методом капиллярной газовой хроматографии с термоионным детектором. Извлечение и концентрирование акрилонитрила из проб крови проводят методом анализа равновесной паровой фазы путем нагревания объекта.

Определению не мешают углеводороды, спирты. Длительность измерений – 10 мин.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

5.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с термоионным детектором и капиллярной колонкой	
Термометр жидкостный стеклянный	ГОСТ 28498
Секундомер	ТУ 25-1894.003—90
Микрошприцы серии МШ-10, диапазон дозируемого объема, мкл 1—10 с ценой деления 0,2 мкл, погрешность 1 %	ТУ 2.833.106—2000
Шприц газовый вместимостью 2 $см^3$	ГОСТ 22967—90
Весы лабораторные равноплечные второго класса точности; наибольший предел взвешивания 200 г, диапазон взвешивания по шкале мг от 0 до 100 мг, цена деления делительного устройства – 0,05 мг, погрешность взвешивания по шкале мг ± 0,15 мг	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1 000-2 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-го класса точности вместимостью 1-2-1-1, 1-2-1-2, 1-2-2-5 $см^3$	ГОСТ 29227—91

Дозаторы жидкости механические с погрешностью ± 0,1мм^3 объемом дозирования 1—5 см^3, 100—1 000 мм^3, 20—200 мм^3 с одноразовыми наконечниками	ГОСТ 28311—89

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

5.2. Реактивы

Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная)	ГОСТ 52501—05
Спирт этиловый ректифицированный	ГОСТ Р 51652—2000
Калий двухромовокислый (бихромат калия), чда	ГОСТ 4220—75
Серная кислота концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Акрилонитрил, хч, для хроматографии, содержание основного вещества не менее 99,9 %	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

5.3. Вспомогательные устройства и материалы

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,32 мм длиной 30 м и толщиной пленки 1,8 мкм	
Редуктор кислородный	ТУ 3645-032-00220531—97
Сушильный шкаф, обеспечивающий нагрев до 150 °С с погрешностью ± 5 °С	ТУ 16.531.743—83
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026—76
Пробирки вакуумные для забора крови с напылением гепарина вместимостью 6 см^3	
Пробирки из полипропилена конические градуированные на 15 см^3, ТС 15А	

Примечание. Допускается использование других вспомогательных устройств и материалов аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным.

6. Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1. При выполнении работ необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76.

6.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и соответствовать требованиям пожарной безопасности 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—2009 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с сосудами, работающими под давлением, необходимо соблюдать правила их устройства и безопасной эксплуатации в соответствии с ПБ 03-576-03.

6.5. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005—88, ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

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

6.7. При работе с биологическими средами соблюдают санитарно-эпидемиологические правила СП 1.3.2322—08.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика и опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения работ на газовом хроматографе.

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока (50 ± 10) Гц.

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- подготовка стеклянной посуды;
- подготовка хроматографической системы;
- приготовление градуировочных растворов;
- построение градуировочной характеристики;
- отбор проб.

9.1. Подготовка стеклянной посуды

В термостойкий стакан вместимостью 2 $дм^3$ помещают 50 г бихромата калия, осторожно приливают по палочке частями, тщательно перемешивая, 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты. Срок хранения 1 год.

Используемую посуду необходимо замочить в свежеприготовленном 3 %-м растворе бихромата калия в серной кислоте, промыть проточной водопроводной водой, ополоснуть дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

9.2. Подготовка хроматографической системы

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

9.2.1. 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 и проверяют стабильность нулевой линии при рабочей температуре термостата колонок. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

9.2.2. Условия хроматографирования

Устанавливают режим работы газового хроматографа в соответствии со следующими условиями:

температурный режим термостата колонки: 50 °С с выдержкой 1 мин, подъём со скоростью 5 °С/мин до 80 °С, подъём со скоростью 25 °С/мин до 200 °С;

поддув азота 20 $см^3$/мин;

режим испарителя: температура 200 °С; деление потока 1 : 14,3;
режим детектора: температура 320 °С; поддув азота 60 см^3/мин;
режим расхода газа-носителя (азота): постоянный поток – 1,4 см^3/мин;
время удерживания акрилонитрила: (6,17 ± 0,17) мин.

Записывают нулевую линию при установленных режимных параметрах. При отсутствии флуктуации приступают к работе.

9.3. Приготовление растворов для градуировки

9.3.1. Приготовление исходного раствора акрилонитрила (35,5 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 25 см^3 бидистиллированной воды, микрошприцем вводят 2,2 мм^3 (эквивалентно 1,773 мг) акрилонитрила, перемешивают, доводят до метки бидистиллированной водой и снова тщательно перемешивают. Массовую концентрацию акрилонитрила в основном растворе рассчитывают по формуле:

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

$C_{исх}$ – концентрация акрилонитрила в исходном растворе, мг/дм^3;
$m_{ан}$ – масса акрилонитрила, мг;
P – содержание основного вещества (1,001);
$V_{мк}$ – объём мерной колбы, см^3.

Концентрация исходного раствора акрилонитрила составляет 35,5 мг/дм^3. Срок хранения исходного раствора акрилонитрила – 12 ч.

9.3.2. Приготовление 1 %-го раствора серной кислоты. В термостойкий химический стакан помещают 99 см^3 бидистиллированной воды, при непрерывном помешивании приливают 1 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают. Срок хранения неограничен.

9.3.3. Приготовление градуировочных растворов. Перед приготовлением градуировочных растворов необходимо удостовериться, что применяемая кровь не содержит акрилонитрил.

Серию образцов для градуировки, состоящую из 5 аттестованных смесей, готовят в мерных пробирках вместимостью 5 см^3. Для этого в каждую мерную пробирку микрошприцем вводят исходный раствор акрилонитрила в соответствии с табл. 2 и доводят до метки 5 см^3 крови, не содержащей определяемый компонент. Кровь подкисляют 1 см^3 1 %-го раствора серной кислоты Срок хранения градуировочных растворов – 12 ч.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики

Градуировочный раствор	1	2	3	4	5
Объем исходного стандартного раствора (35,5 мг/дм^3), мм^3	1	10	20	30	150
Массовая концентрация акрилонитрила в градуировочном растворе, мг/дм^3	0,0071	0,071	0,142	0,213	1,065

9.4. Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика (Гц · с) от массовой концентрации акрилонитрила (мг/дм^3) в крови, устанавливают по 5 сериям измерений по 5 концентрациям вещества в каждой серии для каждого диапазона в соответствии с табл. 2.

Во флаконы из-под пенициллина помещают по 5 см^3 образца крови (акрилонитрил в исходной пробе крови отсутствует) с градуировочным раствором (табл. 2). Кровь подкисляют 1 см^3 1 %-го раствора серной кислоты. Флаконы закрывают резиновыми пробками и ставят в металлические цилиндры с просверленными в стенках отверстиями и навинчивающейся крышкой. Первый цилиндр с флаконом погружают на ⅔ высоты в кипящую водяную баню. По истечении 5 мин отбирают нагретым в термостате при $t = 60$ °С шприцем из флакона 2 см^3 парогазовой пробы и вводят ее в хроматографическую колонку через испаритель. Процедуру повторяют аналогично для каждого градуировочного раствора.

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

9.5. 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. 9.3).

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

$$|C_m - C| \le 0{,}13 \cdot C \text{, где} \qquad (2)$$

C – заданная массовая концентрация акрилонитрила в градуировочном растворе;

C_m – результат измерения массовой концентрации акрилонитрила в образце для градуировки.

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.

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

9.6. 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.

10. Выполнение измерений

В два флакона из-под пенициллина помещают по 5 $см^3$ крови и подкисляют 1 $см^3$ 1 %-го раствора серной кислоты до pH = 2—3, флаконы закрывают резиновыми пробками и ставят в металлические цилиндры с просверленными в стенках отверстиями и навинчивающейся крышкой. Первый цилиндр с флаконом погружают в кипящую водяную баню. По истечении 5 мин отбирают нагретым в термостате при t = 60 °С шприцем из флакона 2 $см^3$ парогазовой пробы и вводят ее в хроматографическую колонку через испаритель. Процедуру повторяют аналогично для второго образца и проводят выполнение измерений двух параллельных проб крови. Хроматографирование проводят в условиях в соответствии с п. 9.2.2. Определяемый компонент идентифицируют по абсолютному времени удерживания.

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки.

11. Обработка результатов измерений

11.1. На хроматограмме рассчитывают площадь пика и по градуировочному графику определяют массовую концентрацию акрилонитрила в крови (C, мг/дм^3).

11.2. За окончательный результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в пробе (C, мг/дм^3) принимают среднее арифметическое значение двух результатов двух параллельных определений C_1 и C_2, полученных в условиях повторяемости:

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2} \qquad (3)$$

для которых выполняется условие:

$$|C_1 - C_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot \frac{C_1 + C_2}{2}, \text{ где} \qquad (4)$$

r – предел повторяемости. Значения предела повторяемости приведены в табл. 3.

При невыполнении условия (4) необходимо получить еще два результата параллельных определений. За результат измерений принимают среднее арифметическое четырех результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, для которых выполняется условие:

$$|C_{max,4} - C_{min,4}| \le 0{,}01 \cdot CR_{0,95}(4) \cdot \frac{C_1 + C_2 + C_3 + C_4}{4}, \text{ где} \qquad (5)$$

$CR_{0,95}(4)$ – критический диапазон. Значения критического диапазона приведены в табл. 3.

Если при этом расхождение ($C_{max} - C_{min}$) результатов четырех параллельных определений равно или меньше критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех параллельных определений. Значение критического диапазона для четырех результатов параллельных определений рассчитано по формуле (4) и значение в относительных единицах приведено в табл. 3

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

$Q(0{,}95;4)$ – 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 ($C_{max} - C_{min}$) 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

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости), r, %	Критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между наибольшим и наименьшим четырех результатов измерений, полученных в одной лаборатории в условиях повторяемости), $CR_{0,95}(4)$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,007 до 0,07 вкл.	36	47	56
Св. 0,07 до 1 вкл.	14	18	28

11.3. 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—2002 и МИ 2881—2004.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде ($\overline{C} \pm \Delta$) мг/дм^3, где

$\overline{C}$ – результат измерений массовой концентрации акрилонитрила, мг/дм^3, полученный в соответствии с процедурами раздела 9.4;

Δ – абсолютная характеристика погрешности измерений массовой концентрации акрилонитрила, мг/дм^3 при $P = 0,95$, вычисляемая по формуле:

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

δ – относительное значение характеристики погрешности измерений массовой концентрации акрилонитрила по табл. 1, %.

13. Контроль качества результатов измерений

13.1. Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.2. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовых концентраций акрилонитрила из образцов крови с одинаковым содержанием акрилонитрила. Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\,\% \leq R_л\text{, где} \qquad (7)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовых концентраций акрилонитрила, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности.

При невыполнении условия (7) процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилибораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению. Значения предела внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами), $R_л$, %
От 0,007 до 0,07 вкл.	30
Св. 0,07 до 1 вкл.	20

13.3. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются образцы крови с внесенными в них добавками аттестованного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 9.3.3. Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация акрилонитрила соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций акрилонитрила в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля точности K.

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |\overline{C_i} - C_{am}|, \text{ где} \quad (8)$$

$\overline{C_i}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации акрилонитрила в образце для контроля – среднее арифметическое результатов параллельных определений, для которых выполняется условие (1);

C_{am} – аттестованное значение массовых концентраций акрилонитрила в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \pm \Delta_л, \text{ где} \quad (9)$$

$\pm \Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, и соответствующие аттестованному значению акрилонитрила в образце для контроля, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_{am}, \text{ где}$$

$\pm \delta_л$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

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

13.4. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, являются образцы крови с внесенными в них добавками аттестованного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 9.3.3.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовых концентраций акрилонитрила из образцов крови (специально подготовленные образцы крови с внесенными добавками аттестованного раствора акрилонитрила) с одинаковым содержанием акрилонитрила.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{\left|\bar{C}_1 - \bar{C}_2\right|}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)/2} \cdot 100\,\% \le R\text{, где} \qquad (11)$$

$\bar{C}_1$ и $\bar{C}_2$ – результаты измерений массовых концентраций акрилонитрила (средние арифметические параллельных определений), полученные в условиях воспроизводимости, т. е. в разных лабораториях;

R – предел воспроизводимости, значения предела воспроизводимости приведены в табл. 3.

При выполнении условия (11) результаты измерений, полученные в двух лабораториях, являются совместимыми и может быть рассчитано общее среднее арифметическое результатов измерений, полученных в двух лабораториях.

При невыполнении условия (11) могут быть проведены процедуры проверки приемлемости согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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

gost.e-ecolog.ru