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

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

абсорбщионной спектрометрии: МУК 4.1.2102—06	4
Определение массовой концентрации ванадия в пробах крови методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической	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	10
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2112—06	25
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (моча) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2113—06	37
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча)	49
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (кровь) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2115—06	62
Определение массовой концентрации стирола в пробах крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2116—061	

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 (Мп)

Атомная масса 54,94

Марганец — серебристо-белый металл, $T_{\text{пл.}}$ — 1 245 °C, $T_{\text{кип.}}$ — 2 080 °C, плотность — 7,44 г/см³. Медленно реагирует с холодной водой. Взаимодействует с кислотами. Относится ко 2 классу опасности [1].

Свинец (Pb)

Атомная масса 207,00

Свинец — мягкий серый металл, $T_{\text{пл.}} - 327,4$ °C, $T_{\text{кип.}} - 1744$ °C, 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, $T_{\text{пл.}} - 651$ °C, $T_{\text{кип.}} - 1\ 107$ °C, плотность – 1,737 г/см³, давление паров – 2,5 мм рт. ст. (651 °C). Нижний предел взрывоопасной концентрации магниевой пыли в воздухе – 10 г/м³ , $T_{\text{воспл.}} - 520$ °C. При 70 °C вступает в реакцию с водой с образованием Mg(OH)₂ и H₂. Химически активен.

Хлорид магния — бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл.}}$ — 708 °C, $T_{\text{кип.}}$ — 1 412 °C, плотность — 2,316 г/см³, растворимость в воде 54,6/100 г (20 °C).

Оксид магния — белый порошок, $T_{\text{п.п.}} - 2640$ —2800 °C, $T_{\text{кип.}} - 3600$ °C, плотность — 3.6—3.9 г/см³.

Легкая магнезия растворяется в кислотах, с водой образует ${\rm Mg}({\rm OH})_2$

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 атомноабсорбционной 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 C115-M, 2.851.034-04TO, Perkin Elmer 3110 либо спектрофотометры другого типа с характеристиками не хуже

Весы аналитические ВЛР-200	ΓΟCT 24104—01
Меры массы	ΓΟCT 7328—01
Колбы мерные емкостью 100, 200, 250, 500,	
$1000{\rm cm}^3$	ΓΟCT 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	OCT 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	

МУК 4.1.2105-06

Компрессор для получения сжатого воздуха марки «GAST», производства USA, с характеристиками давления 100 рsi, 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 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
Ацетилен
Перекись водорода
Спирт этиловый, 95,6 %
ОСТ 84006—86
Сульфат аммония, хч
ГОСТ 4461—77
ГОСТ 19433—88
ГОСТ 177—88
ГОСТ 9 51652—00
ОСТ 84006—86
ГОСТ 3769—78

3.5. Растворы

Азотная кислота (HNO₃), 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 °C.
- 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 HNO₃.

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: $8\ {\rm cm}^3$ концентрированной азотной кислоты смешивают с $512\ {\rm cm}^3$ очищенной бидистиллированной воды.
- 7.3.2. \hat{I} риготовление аттестованной смеси с содержанием анализируемых металлов 100 мкг/см³. Смесь готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см³. В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ ГСО и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором HNO₃. 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/см³. Смесь готовят из растворов с концентрацией 100 мкг/см³. В мерную колбу емкостью 100 см³ вносят 5 см³ раствора анализируемого металла с концентрацией 100 мкг/см³ и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором HNO₃. Раствор устойчив в течение 3 дней.
- 7.3.4. Рабочие аттестованные смеси анализируемых металлов с концентрацией 5 мкг/см³ 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 HNO₃.

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/см³) 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 см³ 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 НNO₃, 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 $-200~{\rm Mr}$. 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 °C в сушильном шкафу, затем в течение 1,5 ч при температуре 250 °C. После чего к пробе добавляют на кончике шпателя сульфат аммония и при температуре 430—450 °C 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 °C в течении 1.5 ч.

После остывания в эксикаторе к пробе добавляют $0.3-0.5 \, \mathrm{cm}^3$ концентрированной азотной кислоты $0.1 \, \mathrm{cm}^3$ и выпаривают до «влажных солей». Затем к охлажденному остатку приливают 5 см³ 1 %-го раствора HNO3 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 HNO₃ 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 HNO₃. 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:

$$X = \frac{\left(C - C'\right) \cdot V}{M}$$
, 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/см³.

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:

$$(\overline{X}\pm\Delta)$$
 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;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}$$
, 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 $P = 0.95$), $\pm 8.\%$
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

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

$$\left|\overline{X}_{1}-\overline{X}_{2}\right| \leq \frac{R_{\overline{X}\ell}}{100} \cdot \frac{\overline{X}_{1}+\overline{X}_{2}}{2}$$
, где

 \overline{X}_I — 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_{∂} (добавка должна составлять не

менее 40 % от содержания анализируемого металла в пробе) с нормативом точности \mathcal{K} .

Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \overline{X}' - \overline{X} - C_{\partial} \right|$$
, 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_{∂} – 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:

$$K_K \leq K$$

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).