

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

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

**УТВЕРЖДАЮ**

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

9 августа 2006 г.

Дата введения: 1 сентября 2006 г.

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

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

**Методические указания  
МУК 4.1.2105—06**

---

**1. Область применения**

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

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

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

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

Марганец (Mn)

Атомная масса 54,94

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

Свинец (Pb)

Атомная масса 207,00

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

Магний (Mg)

Атомная масса 24,32

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

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

Оксид магния – белый порошок,  $T_{пл.} - 2\,640\text{—}2\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{кип.} - 3\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плотность –  $3,6\text{—}3,9\text{ г/см}^3$ .

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

Тяжелая магнезия кислотостойка, в воде практически нерастворима.

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

## 2. Сущность метода

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

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

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

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

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

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

#### *3.1. Средства измерений*

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С115-М, 2.851.034-04ТО, Perkin Elmer 3110 либо спектрофотометры другого типа с характеристиками не хуже

Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Колбы мерные емкостью 100, 200, 250, 500, 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74
Пипетки емкостью 1, 5, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227—91
Государственные стандартные образцы:	
марганец	ГСО 7266—96
свинец	ГСО 7252—96
магний	ГСО 7767—2000

#### *3.2. Вспомогательные устройства*

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

Компрессор для получения сжатого воздуха марки «GAST», производства USA, с характеристиками давления 100 psi, 7 bar или другой компрессор с характеристиками не хуже представленного

Электроды с регулируемым диапазоном температуры типа ЭПТ 2-2,0/220

ГОСТ 14919—83

Пробирки с шлифованными пробками П 4-5-14/23

ГОСТ 1770—74

Воронки диаметром 2 и 5 см

ГОСТ 1770—74

Тигли фарфоровые

ГОСТ 9147—80

### **3.3. Материалы**

Баллон для ацетиленового газа

ГОСТ 949—73

Фильтры обеззоленные, белая лента

ТУ 6-09-1678—95

Таблетки «Део-Хлор»

ТУ 9392-001-26433370—02

Моющее средство

ТУ 2381-034-04643752—04

### **3.4. Реактивы**

Кислота азотная концентрированная, осч

ГОСТ 4461—77

Ацетилен

ГОСТ 19433—88

Перекись водорода

ГОСТ 177—88

Спирт этиловый, 95,6 %

ГОСТ Р 51652—00

Эфир диэтиловый, медицинский

ОСТ 84006—86

Сульфат аммония, хч

ГОСТ 3769—78

### **3.5. Растворы**

Азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), 1 %-я

Очищенная бидистиллированная вода,

(бидистиллированная вода, очищенная на приборе «Водолей»)

Смесь этилового спирта и диэтилового эфира в соотношении 1 : 1

Перекись водорода, 6 %-я

## **4. Требования безопасности**

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



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

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

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

### **5. Требования к квалификации оператора**

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

### **6. Условия измерений**

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

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

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

### **7. Подготовка к выполнению измерений**

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

### **7.1. Подготовка посуды**

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

### **7.2. Подготовка прибора к анализу**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр обеспечивают ацетиленом, сжатым воздухом, спектральными лампами для определения марганца, свинца и магния, растворами аттестованных смесей определяемых металлов. Включают необходимую для анализа спектральную лампу, прогревают не менее 20 мин и после соответствующей настройки прибора выводят на рабочий режим согласно инструкции. Для настройки прибора в качестве нулевого используют 1 %-й раствор  $\text{HNO}_3$ .

### **7.3. Приготовление аттестованных смесей для установки градуировочных характеристик**

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

7.3.1. *Приготовление 1 %-го раствора азотной кислоты:* 8 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты смешивают с 512 см<sup>3</sup> очищенной бидистиллированной воды.

7.3.2. *Приготовление аттестованной смеси с содержанием анализируемых металлов 100 мкг/см<sup>3</sup>.* Смесь готовят из ГСО с содержанием ионов металлов 1 мг/см<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> ГСО и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором  $\text{HNO}_3$ . Раствор устойчив при хранении в течение 1 месяца.

7.3.3. *Приготовление основного раствора аттестованной смеси определяемых металлов (марганца, магния или свинца) с концентрацией 5 мкг/см<sup>3</sup>.* Смесь готовят из растворов с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>. В мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup> вносят 5 см<sup>3</sup> раствора анализируемого металла с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором  $\text{HNO}_3$ . Раствор устойчив в течение 3 дней.

7.3.4. *Рабочие аттестованные смеси анализируемых металлов с концентрацией 5 мкг/см<sup>3</sup> используют для получения градуировочных растворов:* объем рабочей аттестованной смеси согласно табл. 1, 2, 3 вносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки 1 %-м раствором  $\text{HNO}_3$ .

Таблица 1

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

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем основного стандартного раствора (5 мкг/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,4	0,2	3,0	4,0
Содержание свинца, мкг/см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,16	0,30	0,60	1,60
Содержание марганца, мкг/см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	8,0	20,0	40,0	80,0
Содержание магния, мкг/см <sup>3</sup>	0,40	1,00	2,00	4,00

#### 7.4. Построение градуировочной характеристики

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

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

## 8. Отбор и обработка проб волос

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

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

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

После остывания в эксикаторе к пробе добавляют 0,3—0,5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты 0,1 см<sup>3</sup> и выпаривают до «влажных солей». Затем к охлажденному остатку приливают 5 см<sup>3</sup> 1 %-го раствора HNO<sub>3</sub> 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 озольения, в муфельную печь ставят чистые тигли из той же серии посуды, которая используется для анализа, и выполняют все этапы озольения 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  $\text{HNO}_3$  и определяют нулевую линию.

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

При высоком содержании определяемого компонента на верхней границе диапазона измерений аликвоту пробы разбавляют 1 %-м раствором  $\text{HNO}_3$ . Нормативы погрешности в этом случае не меняются. Коэффициент разбавления учитывают при расчете результата анализа. Уровень изменений концентраций магния при разбавлении учтен в диапазоне измерения МВИ.

## 10. Вычисление результатов измерений

Расчет содержания металлов в волосах проводят по формуле:

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

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

$V$  – общий объем минерализованной анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;

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

$C$  – концентрация металла, определяемая по градуировочному графику, мкг/см<sup>3</sup>;

$C'$  – среднее значение концентрации холостой пробы, мкг/см<sup>3</sup>.

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:

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

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

$\Delta$  – характеристика погрешности, мкг/г, при  $P = 0,95$ ;

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

$\delta$  – относительное значение характеристики погрешности, %.

### 11. Внутренний контроль качества результатов измерений

Внутренний контроль (ВКК) качества результатов измерений количественного химического анализа (повторяемость, внутрिलाбораторная 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), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm\delta$ , %
Марганец, от 0,20 до 2,00 вкл.	7,40	10,56	35,6
Свинец, от 0,50 до 5,00 вкл.	2,24	7,80	17,1
Магний, от 10,00 до 100,00 вкл.	2,27	4,57	10,4

Таблица 5

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

Наименование определяемого компонента и диапазон измерений, мкг/г	Предел повторяемости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r_n$ , %	Предел внутрилабораторной воспроизводимости (относительное значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории, но в разных условиях), $R_{\bar{X}_\ell}$ , %
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

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

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

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

$r_n$  – значение предела повторяемости, %.

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

### 11.3. Контроль воспроизводимости

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

Воспроизводимость результатов контрольных измерений признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq \frac{R_{\bar{X}_\ell}}{100} \cdot \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}, \text{ где}$$

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

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

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

Расхождение между результатами измерений  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ , полученных в разных условиях, не должно превышать значений показателя воспроизводимости  $R_{\bar{X}_\ell}$  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 ( $\bar{X}'$ ), в рабочей пробе без добавки ( $\bar{X}$ ) и величиной добавки  $C_o$  (добавка должна составлять не



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

Результат контрольной процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C_0 \right|, \text{ где}$$

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

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

$C_0$  – величина добавки к пробе, мкг/г.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

Значения  $\delta$  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 эопатологии (Т. С. Уланова, Г. Н. Суетина, Л. В. Плахова, Е. В. Стенно).